

Академия наук Республики Татарстан
Министерство образования и науки Республики Татарстан
Казанский федеральный университет
Казанский национальный исследовательский
технологический университет
Казанский национальный исследовательский
технический университет им. А.Н. Туполева-КАИ
Федеральный исследовательский центр
«Казанский научный центр Российской академии наук»



**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПЛАЗМА
В ПРОЦЕССАХ НАНЕСЕНИЯ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ
IX ВСЕРОССИЙСКАЯ
(С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ)
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ**

СБОРНИК СТАТЕЙ

Казань 2018

НАНЕСЕНИЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ
НА ДЕНТАЛЬНЫЕ ИМПЛАНТАТЫ ДУГОВЫМИ ПЛАЗМОТРОНАМИ
ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

П.А. Тополянский¹, С.В. Новиков², С.А. Ермаков¹, А.П. Тополянский³

¹Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

²Первый Санкт-Петербургский государственный медицинский университет

им. акад. А.П. Павлова

³ООО «Плазмацентр»

E-mail: info@plasmacentre.ru

Аннотация. Рассмотрена новая технология нанесения биоактивных стеклокерамических нанопокрытий на основе соединений кремния на дентальные имплантаты с исходным параметром шероховатости $R_a \leq 0,5$ мкм с одновременной их плазменной стерилизацией при использовании атмосферной плазмы. Приведен анализ выбора наносимых покрытий на основе соединений кремния системы SiOCN и с добавками серебра системы Ag-SiOCN. Перспективность использования рассмотренных покрытий определяется их диэлектрическими свойствами, аморфным состоянием (способствующим заливанию микротрещин поверхности слоя), образованием поверхности с улучшенными гидрофильтровыми свойствами, оптимальными физико-механическими характеристиками. Оборудование для нанесения покрытий на основе соединений кремния характеризуется малогабаритностью и низкой энергоемкостью и может использоваться в клинических условиях непосредственно перед установкой имплантатов, а также абатментов.

Ключевые слова: PACVD, плазменная стерилизация, дентальный имплантат, обработка поверхности, цитотоксические исследования, покрытия SiOCN, Ag-SiOCN.

Современные тенденции в дентальной имплантологии направлены на ускорение реабилитации жевательно-речевого аппарата пациентов, успех которой зависит не только от мануальных навыков хирурга, но и от свойств материала инсталлируемого дентального имплантата. Титановые имплантаты первого поколения с минимальной шероховатостью уже более 50 лет находятся в клиническом использовании. Имплантаты второго поколения, ускоряющие остеointеграцию, с шероховатыми поверхностями активно изготавливаются с начала 2000-х г. При этом основное внимание уделяется топографической модификации и, в меньшей степени, изменению химического состава поверхностного слоя. Разработка и создание новых технологий и функциональных покрытий микронной толщины, которые за счет биосовместимости, биоактивности и антибактерицидности способны эффективно решать проблемы остеоинтеграции, связанные с имплантатами уже нового поколения с минимальной исходной шероховатостью. Эти технологии и покрытия способны минимизировать одну

из центральных проблем негативных последствий имплантации – бактериальную инфекцию из-за загрязнений.

На основании проведенного независимой международной экспертной группой ученых анализа 62 видов дентальных имплантатов разных производителей было выявлено, что более 80 % имплантатов имеют не удаляемые загрязнения, связанные с многостадийностью их изготовления и сложностью контроля за исходными технологическими материалами (даже при использовании максимально эффективных методов очистки) [1]. Учеными был сделан вывод, что применение большинства имплантатов значительно повышает риск ранней его утраты за счет развития периимплантита.

С учетом этой проблемы, для минимизации загрязненности дентальных имплантатов, разработан новый подход к их производству, который состоит в нанесении биоактивного стеклокерамического нанопокрытия с одновременной их плазменной стерилизацией. Покрытие наносится на титановые имплантаты с минимальной шероховатостью (параметр $R_a \leq 0,5$ мкм) и не ухудшает исходную шероховатость поверхности. При этом процесс нанесения покрытия и плазменная стерилизация осуществляется атмосферными плазменными струями дугового разряда. Применение данной технологии возможно не только в производственных, но и в клинических условиях, непосредственно перед установкой имплантата, что также представляет собой новизну.

Разработка новой технологии основывалась на использовании процесса, обеспечивающего нанесение покрытий с сохранением на дентальных имплантатах исходного параметра шероховатости и залечивание микродефектов поверхностного слоя. Выполнение данного условия должно способствовать минимизации их загрязненности. В соответствии с этим подходом разработан безвакуумный PACVD процесс с использованием паров жидких прекурсоров и одновременной плазменной стерилизацией атмосферными плазменными струями [2]. При этом применяется малогабаритное, низкоэнергоемкое, практически настольное оборудование (рис. 1).



Рис. 1. Установки для нанесения биоактивных стеклокерамических нанопокрытий



Рис. 2. Процесс нанесения биоактивного стеклокерамического нанопокрытия

На поверхность дентальных имплантатов наносится биоактивное стекло-керамическое нанопокрытие на основе соединений кремния (рис. 2). При выборе данного материала покрытия основное внимание уделялось:

- бионертным свойствам к окружающей среде керамических материалов (так как керамика является практически единственным материалом, не вызывающим аллергических реакций);
- возможности осаждения покрытий в аморфном состоянии (так как использование «замороженной жидкости» позволяет наиболее эффективно заполнить впадины шероховатой поверхности, залечивать микродефекты и трещины поверхностного слоя, тем самым минимизируя возможность концентрирования бактерий и их зарождение в сложно очищаемых полостях);
- образованию сжимающих технологических напряжений на поверхности имплантатов, обеспечивающих увеличение их усталостной прочности;
- физико-механическим свойствам материала покрытия, которые должны иметь повышенную твердость при низком модуле упругости, увеличенное значение упругого восстановления и близость модулей упругости покрытия и материала имплантата;
- повышенной адгезии к поверхности титановых имплантатов и к оксидной пленке на их поверхности при осаждении покрытий при атмосферном давлении;
- повышенной гидрофильности и смазочной способности, которые характеризуют максимальные показатели остеointеграции;
- диэлектрическим свойствам покрытий, так как это создает возможность их электризации с формированием характеристик отрицательно-монополярного электрета, что придает покрытиям способность к адсорбции протеинов, стимулирующую остеоинтеграцию, а также антитромбогенные свойства;
- повышенным трибологическим характеристикам и износостойкости в условиях микроабразивного изнашивания.

Для нанесения методом PACVD были выбраны покрытия системы SiOCN и Ag-SiOCN с добавками серебра. Биопокрытия на основе соединений кремния получили известность после широкомасштабных зарубежных исследований последних лет [3], хотя, например, покрытие на основе аморфного гидрогенизированного карбида кремния (a-SiC:H), осаждаемого методом PACVD, уже много лет применяется для улучшения биосовместимости искусственных клапанов сердца [4]. Исследования тонкопленочных покрытий системы SiOC на титановых дентальных имплантатах доказали их высокие барьерные свойства с повышенным эффектом адсорбции фибронектина на ранней стадии. В Пермском государственном медицинском университете было апробировано применения кремнийорганического оксидно-карбидного покрытия толщиной 1 мкм, наносимого методом PACVD с активацией холодной атмосферной плазмой с целью предупреждения попадания ионов металла в полость рта для исключения токсических реакций на металлы, коррозии литой металлической штифтовой культивевой вкладки, электрогальванического синдрома и обеспечения надежности протезирования [5]. В Московском государственном медико-стоматологическом университете им. А.И. Евдокимова эффективно использу-

ется покрытие на основе карбида кремния, наносимое в вакууме. Считается, что ключевым элементом, который обеспечивает высокую активность биостекол, используемых в стоматологии, является кремний. Гидролиз биостекла в межтканевой жидкости приводит к образованию тонкого желеобразного слоя (геля) кремниевой кислоты – $\text{SiO}_2\text{xH}_2\text{O}$ на поверхности имплантата. Отрицательно заряженные гидроксильные группы поверхности слоя кремниевой кислоты притягивают из окружающего раствора межтканевой жидкости ионы Ca^{2+} , заряд поверхности становится положительным, затем на поверхность осаждаются фосфат-ионы – происходит рост слоя гидроксиапатита. Таким образом, покрытия на основе соединений кремния, в частности, карбида кремния, окси-карбида кремния, которые находят применение в медицине, могут использоваться и для нанесения на дентальные имплантаты.

Разработанная технология и оборудование для нанесения биоактивных стеклокерамических нанопокрытий на дентальные имплантаты с одновременной плазменной стерилизацией, обеспечивающей их повышенную долговечность и вживляемость, с использованием атмосферных плазменных струй, может также использоваться и для повышения надежности абдентментов (особенно их резьбовых поверхностей), устанавливаемых на дентальные имплантаты.

Перспективность использования разработанной технологии и покрытий на основе соединений кремния определяется их аморфным состоянием, гидрофильтыми свойствами, оптимальными физико-механическими и диэлектрическими характеристиками, созданием сжимающих напряжений на поверхности, снижением параметров шероховатости.

В связи с получением сжимающих напряжений на поверхности имплантатов и нанесением покрытий в аморфном состоянии происходит залечивание практически всех дефектов и трещин (глубоких и узких впадин профиля) поверхностного слоя, образованных от предшествующих операций формообразования имплантатов. Это способствует повышению усталостной прочности имплантата, а также их повышенным бактерицидным свойствам.

Анализ результатов наноиндентирования выявил, что с повышением нагрузки и, соответственно, с увеличением контактной глубины твердость уменьшается, что характеризует наносимые покрытия как градиентные. В пределах одной нагрузки твердость изменяется от 14 ГПа до 23 ГПа, что свойственно многокомпонентным покрытиям. Усредненные свойства покрытий: нанотвердость – 20 ГПа, модуль Юнга – 127 ГПа, упругое восстановление – 87 %. На рис. 3 представлена нанотопография покрытия системы SiOCN.

При определении краевого угла смачивания исходного материала ВТ6 без покрытия и с покрытием при исследовании с разными жидкими материалами (рис. 4) было доказано, что покрытие системы SiOCN обеспечивает более гидрофильтные свойства поверхности (имеет меньший угол смачивания).

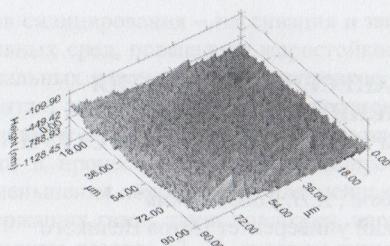


Рис. 3. Нанотопография покрытия системы SiOCN (TI 750Ubi, Hysitron, США)

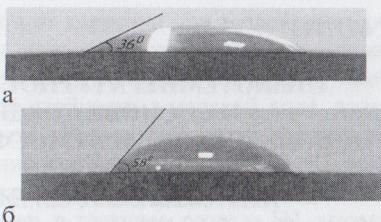


Рис. 4. Краевой угол смачивания:
а) без покрытия, б) с покрытием системы
SiOCN (OCA 15EC,
DataPhysics Instruments GmbH, Германия)

При исследовании электрических свойств наносимых покрытий определено его удельное электрическое сопротивление, которое составляет порядка 10^6 Ом·м. Данные диэлектрические характеристики покрытий должны обеспечивать отсутствие электрогальванических эффектов в полости рта.

Цитотоксическими исследованиями установлено, что покрытия системы SiOCN и Ag-SiOCN, нанесенные с использованием безвакуумного PACVD процесса с одновременной плазменной стерилизацией, практически не действуют на клетки фибробластов соединительной ткани легкого эмбриона человека.

Литература

1. URL: www.poseido.info/publication/volume-2-2014/issue-1.html.
2. Соснин Н.А. Плазменные технологии. Руководство для инженеров / Н.А. Соснин, С.А. Ермаков, П.А. Тополянский. – СПб.: Изд-во Политехнического ун-та, 2013. – 406 с.
3. Saddow S.E. Silicon carbide biotechnology. A biocompatible semiconductor for advanced biomedical devices and applications / S.E. Saddow. – Amsterdam: Elsevier, 2016. – 356 p.
4. Bolz A. Artificial heart valves: improved blood compatibility by PECVD a-SiC:H coating / A. Bolz, M. Schaldach // Artificial Organs. – 1990. – Vol. 14. – Iss. 4. – P. 260–269.
5. Летягин Е.В. Способ протезирования при отсутствии коронковой части зуба / Е.В. Летягин, Р.А. Летягина, А.М. Ханов. – Патент на изобретение RU 2284794 C2; МПК A61C13/30 (2006.01); заявка № 2005100392/14, 11.01.2005; опубл. 10.10.2006.