

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ РЕЛЬЕФА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНОГО НАНОСЛОЯ НА ГРАНИЦЕ ПОЛИУРЕТАНОВОГО ИМПЛАНТАТА ПОСЛЕ ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ*

А.Л. Свистков, *Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермский государственный национальный исследовательский университет*

В.Н. Солодько, *Пермский государственный национальный исследовательский университет*

А.Ю. Беляев, *Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермский государственный национальный исследовательский университет*

Р.И. Изюмов, *Институт механики сплошных сред УрО РАН*

В.Н. Терпугов, *Пермский государственный национальный исследовательский университет*

И.В. Осоргина, *Пермский государственный национальный исследовательский университет*

А.В. Кондюрин, *Школа физики Университета Сиднея*

Работа посвящена экспериментальному исследованию и математическому моделированию особенностей строения карбонизированного слоя на поверхности полимерного имплантата. Такой слой создается с помощью ионно-плазменной обработки для обеспечения биосовместимости имплантата с тканями организма. Одна из задач проекта состояла в анализе геометрических особенностей создаваемой поверхности. Установлена зависимость между амплитудой и частотой волнообразной поверхности от энергии ионов, которыми обрабатывается поверхность полимерного материала. Обнаружены три типа трещин, появляющихся в карбонизированном слое.

Ключевые слова: биосовместимость, имплантат, полиуретан, карбонизированный слой, ионно-плазменная обработка.

Имплантаты, предназначенные для длительного использования внутри организма человека, нуждаются в полной химико-биологической совместимости, требуют тесной интеграции в ткани человека. Возможность получения биосовместимой поверхности с биоактивностью на клеточном уровне открылась с разработкой технологии создания карбонизированного слоя с активными свободными радикалами, которые обеспечивают ковалентное соединение белков организма с

поверхностью имплантата так, что сохраняются нативная (как в живом организме) конформация и биологическая функциональность адсорбированных белков. В этом случае адсорбированные белки маскируют поверхность имплантата и клетки иммунной системы организма «не видят» имплантат под слоем белков. Такие активные карбонизированные слои созданы с помощью ионно-плазменной обработки и проверены на ряде материалов и имплантатов [1–7].

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Министерства образования и науки Пермского края (грант № 13-01-96009 р_урал_a).

Одной из проблем, определяющих совместимость имплантата с мягкими тканями организма, является задача достижения биомеханической совместимости. Состоит она в следующем. Поведение имплантата под действием функциональных механических нагрузок должно быть таким, чтобы в тканях не появились механические повреждения, не было некроза (местной гибели ткани, разрушения клеток). Важными являются особенности рельефа поверхности, перестройки рельефа при деформировании имплантата и их влияние на ткани организма.

Теоретические расчеты показывают, что увеличение энергии ионов, с помощью которых происходит обработка полимера, приводит к увеличению толщины карбонизированного слоя. Более продолжительная обработка поверхности приводит к росту упругого модуля карбонизированного слоя. Для изучения были использованы образцы полиуретана. Исследования поверхности с помощью оптической микроскопии позволили наблюдать, как с ростом продолжительности обработки поверхности происходит увеличение амплитуды и уменьшение частоты возникающей волнообразной поверхности. Все «волны» имеют, как

правило, одинаковую ориентацию в границах, определенных трещинами материала. Растрескиваются, как правило, слои, полученные с более продолжительным временем обработки материала. Аналогичные картины можно увидеть при исследовании рельефа поверхности с помощью атомно-силовой микроскопии (рис. 1).

В данной статье все рисунки соответствуют обработке полиуретановых образцов ионами азота с энергией 20 кэВ. Показаны области с размерами 12×12 мкм. Для анализа особенностей состояния карбонизированного слоя использован метод наоиндентирования и специальный режим Peak Force Quantitative NanoMechanics атомно-силового микроскопа Dimension Icon. С его помощью получены карты распределения параметров состояния карбонизированного слоя. Наибольший интерес представил совместный анализ карт глубины проникновения зонда в материал при изменении силы, действующей на зонд от 0,3 до 2 нН на прямом ходе зонда (параметр «деформация») и высоты рельефа поверхности. Осуществлен анализ корреляций между полученными параметрами. Этот режим позволил получить заключение о состоянии берегов трещин в кар-

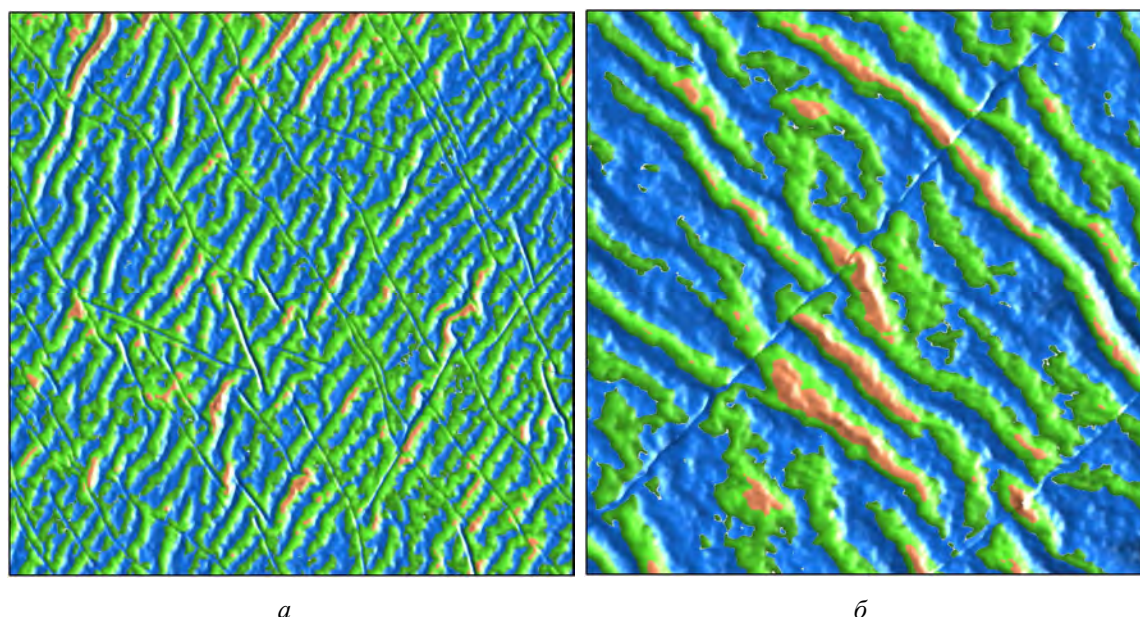


Рис. 1. Рельеф поверхности карбонизированного слоя, полученного при обработке полиуретана ионами азота с энергией 20 кэВ в течение 80 с (а) и 800 с (б)

бонизированном слое. Обнаружены три варианта трещин.

Первый тип трещин характеризуется малым параметром «деформация» при большой глубине трещины. Отличительной чертой второго типа является большое значение параметра «деформация» при малой глубине трещин (рис. 2, 3).

Вероятным объяснением такого поведения может служить представление о двух типах появления повреждений полиуретана около трещин. Это гипотеза об адгезионном и когезионном разрывах по-

лимера около берегов трещин (рис. 4).

Особенность третьего типа трещин состоит в том, что параметр «деформация» характеризуется большими значениями около одного берега трещины и малыми у другого (рис. 5).

Происходит это, когда части карбонизированного слоя на разных берегах трещины наползают друг на друга (рис. 6).

Полиуретан в этой области отрывается от углеродного слоя. При нажатии на часть слоя, которая располагается внизу, зонд глубоко проникает в материал. При нажатии на другую часть слоя (которая располагается сверху) требуется преодолеть сопротивление изгиба обеих частей и трение частей друг с другом. Зонд в этом случае проникает в материал на незначительную глубину.

По нашему мнению, отрицательное действие на биологические ткани могут оказывать трещины, у которых фрагменты слоя одного берега располагаются над фрагментами слоя другого берега. В этом случае может проявляться «эффект ножниц». При движении полимерного имплантата берега будут находить друг на друга и расходиться вновь. Это может повредить клетки биологической ткани. Минимизация «эффекта ножниц» возможна путем выбора времени ионно-плазменной обработки. На полимере дол-

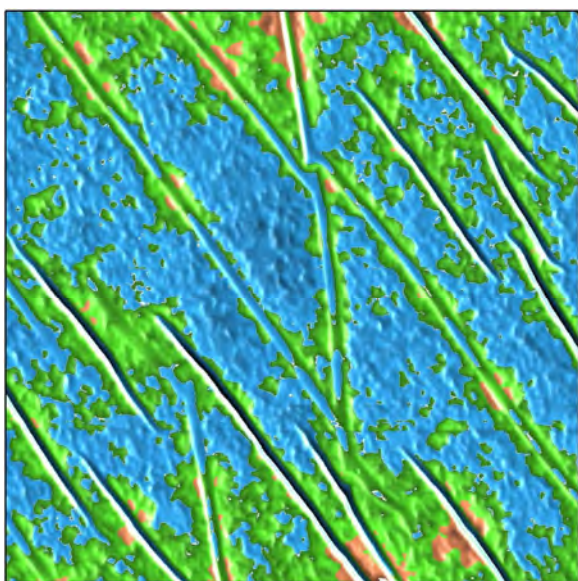


Рис. 2. Рельеф поверхности карбонизированного слоя с трещинами двух типов

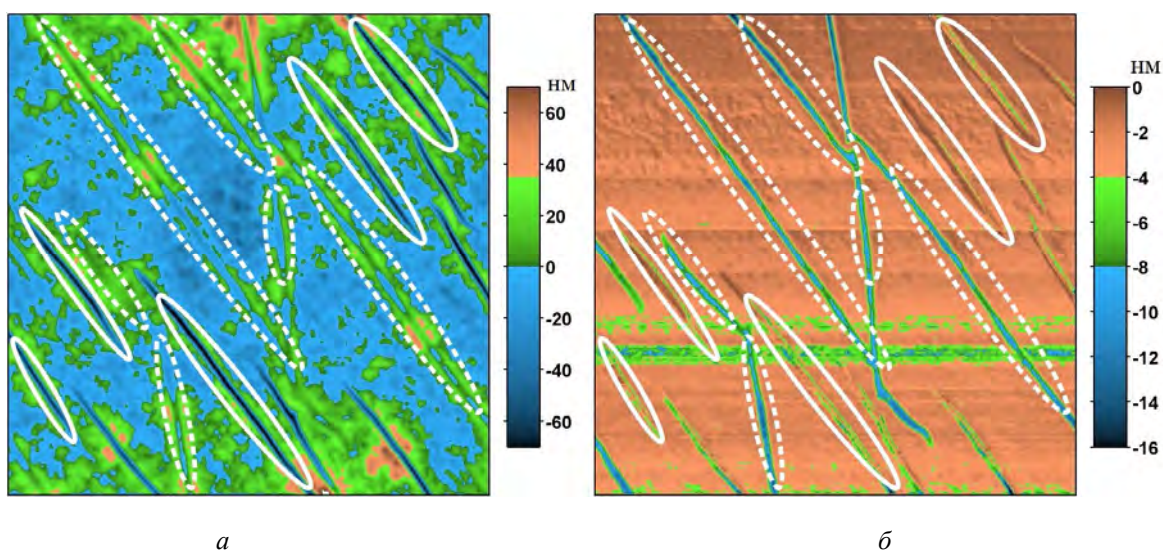


Рис. 3. Карты рельефа поверхности (а) и распределения параметра «деформация» (б), полученного при обработке материала в течение 400 с. Сплошными линиями обведены трещины первого типа; пунктирными – второго типа

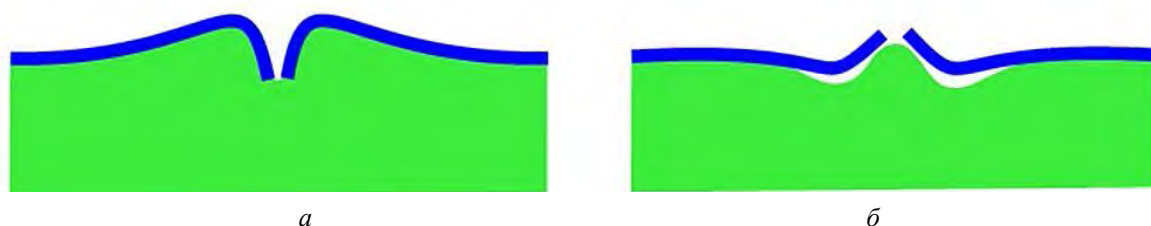


Рис. 4. Схемы, иллюстрирующие возможный механизм формирования трещин первого (а) и второго (б) типов в результате появления когезионных и адгезионных повреждений полиуретана около разлома карбонизированного слоя

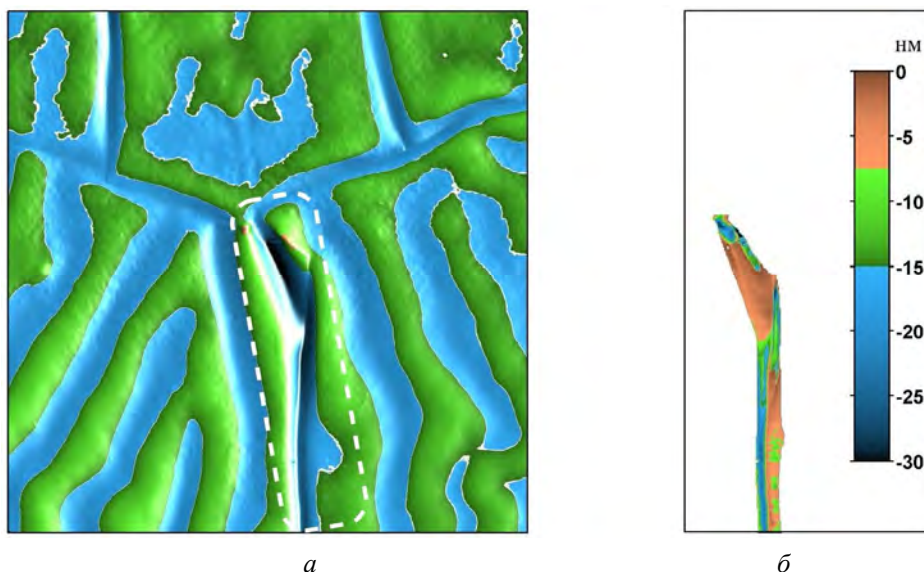


Рис. 5. Поверхность материала, полученная при обработке материала в течение 800 с (а) и распределение параметра «деформация» в трещине (б), выделенной на рис. (а) пунктирной линией



Рис. 6. Схема, иллюстрирующая возможный механизм формирования трещин третьего типа, в которых происходят адгезионный отрыв и наложение одного берега на другой

жен появиться углеродосодержащий слой. Но при этом нельзя допустить образования жестких пластин, способных двигаться относительно друг друга и отрываться от полимерного материала.

Авторы выражают благодарность В.С. Чудинову за помощь в изготовлении образцов и проведении исследований.

Библиографический список

1. Ashton J.H., Mertz J.A.M., Harper J.L., Slepian M.J., Mills J.L., McGrath D.V., Vande Geest J.P. Polymeric endoaortic paving: mechanical, thermoforming, and degradation properties of polycaprolactone/polyurethane blends for cardiovascular applications // Acta Biomaterialia. – 2011. – № 7. – P. 287–294.
2. Begishev V., Gavrilov N., Mesyats G., Klyachkin Yu., Kondyurina I., Kondyurin A., Osorgina I. Modification of polyurethane endoprosthesis surface by pulse ion beam // Proc. of 12th Intern. Conf. on High-Power Particle Beams. – 1998. – № 2. – P. 997–1000.
3. Kondyurin A., Bilek M.M.M. Ion beam treatment of Polymers. – Elsevier, 2014.
4. Kondyurin A., Romanova V., Begishev V., Kondyurina I., Guenzel R., Maitz M.F. Crosslinked Polyurethane Coating on Vascular Stents for Enhanced X-ray Contrast // J. of Bioactive and Compatible Polymers. – 2005. – № 20(1). – P. 77–93.

5. *Kondyurina I., Nechitailo G.S., Svistkov A.L., Kondyurin A., Bilek M.* Urinary catheter with polyurethane coating modified by ion implantation // Nucl. Instr. Methods B. – 2015. – № 342. – P. 39–46.
6. *Kurella A., Dahotre N.B.* Review paper: surface modification for bioimplants: the role of laser surface engineering // J. Biomater. Appl. – 2005. – Vol. 20. – P. 5–50.
7. *Suzuki Y., Kusakabe M., Lee J.S., Kaibara M., Iwaki M., Sasabe H.* Endothelial cell adhesion to ion implanted polymers // Nucl. Instr. Methods B. – 1992. – № 65. – P. 142–147.

INVESTIGATION OF THE PECULIARITIES OF THE SURFACE RELIEF OF CARBON NANOLAYER AT THE BOUNDARY OF POLYURETHANE IMPLANTS AFTER TREATMENT BY PLASMA-IMMERSION ION IMPLANTATION

A.L. Svistkov^{1,2}, V.N. Solodko², A.Yu. Belyaev^{1,2}, R.I. Izyumov¹,
V.N. Terpugov², I.V. Osorgina², A.V. Kondurin³

¹ *Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS*

² *Perm State National Research University*

³ *School of Physics, The University of Sydney*

The work was devoted to the experimental research and mathematical modeling of structural features of the carbonized layer on the polymer implant surface. Such a layer is created by ion-plasma treatment to ensure the biocompatibility of an implant with body tissues. One of the project objectives was to analyze the geometric features of the created surface. The dependence of the ion energy, by which the polymeric material surface was treated, on the amplitude and frequency of waves on the surface was established. Three types of cracks appearing in the carbonized layer were detected.

Keywords: biocompatibility, implant, polyurethane, carbonized layer, plasma-immersion ion implantation.

Сведения об авторах

Свистков Александр Львович, доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией микромеханики структурно-неоднородных сред, Институт механики сплошных сред УрО РАН – филиал Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН (ИМСС УрО РАН), 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 1; заведующий кафедрой механики сплошных сред и вычислительных технологий, Пермский государственный национальный исследовательский университет (ПГНИУ), 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15; e-mail: svistkov@icmm.ru

Солодько Владислав Николаевич, специалист, ПГНИУ; e-mail: vlad.solodko@gmail.com

Беляев Антон Юрьевич, младший научный сотрудник лаборатории микромеханики структурно-неоднородных сред, ИМСС УрО РАН; инженер, ПГНИУ; e-mail: belyaev@icmm.ru

Изыумов Роман Игоревич, младший научный сотрудник лаборатории микромеханики структурно-неоднородных сред, ИМСС УрО РАН; e-mail: izumov@icmm.ru

Терпугов Виктор Николаевич, кандидат технических наук, заместитель заведующего кафедрой механики сплошных сред и вычислительных технологий, ПГНИУ; e-mail: terpugov@psu.ru

Осоргина Ирина Викторовна, научный сотрудник, ПГНИУ; e-mail: osorgina@psu.ru

Кондюрин Алексей Викторович, кандидат технических наук, старший научный сотрудник отдела, Школа Физики, Университет Сиднея; e-mail: vit.tatiana@gmail.com

Материал поступил в редакцию 21.10.2016 г.