

УДК 616.728.2–089.844–77:546.824–31

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОЙ ТИТАНОВОЙ ВСТАВКИ ЭНДОПРОТЕЗА ТАЗОБЕДРЕННОГО СУСТАВА

А.В. Руцкий<sup>1</sup>, академик НАН РБ, профессор; А.И. Кулак<sup>2</sup>, д.х.н.;А.П. Маслов<sup>3</sup>, к.м.н., доцент<sup>1</sup> ГУО «Белорусская медицинская академия последипломного образования»<sup>2</sup> ГНУ «Институт общей и неорганической химии» НАН Беларуси<sup>3</sup> УЗ «Минская областная клиническая больница»

Бесцементные титановые эндопротезы тазобедренного сустава находят широкое применение в лечебной практике. Использование специальных пористых вставок в проксимальной части ножки протеза и нанесение на поверхность эндопротеза слоя диоксида титана обеспечивает эффективную остеоинтеграцию имплантата. С целью поиска путей дальнейшего совершенствования протезов данного типа, в настоящем исследовании обобщено применение методов электрохимии для диагностики функциональных свойств диоксид-титановых покрытий. Установлено, что двукратное нанесение диоксид-титанового покрытия на поверхность пористых вставок титановых эндопротезов системы SLPS позволяет значительно снизить скорость анодных процессов и улучшить защитные свойства покрытия.

**Ключевые слова:** эндопротез, диоксид титана, пористая вставка, электродный потенциал, фотопотенциал

*Cementless titanium hip endoprostheses are widespread in clinical practice. Usage of the special titanium porous inserts in the proximal part of the prosthetic stem and coating of the implants with titanium dioxide layer provides enhanced osseointegration of the implants. In order to improve the quality of the implants application of the electrochemical methods for diagnostics of the titanium dioxide layer functional properties is recommended. Double coating of porous titanium insert's surface of SLPS hip implants with titanium-dioxide allows to significantly decrease the speed of anodic processes and improve protective qualities of the covering layer.*

**Key words:** endoprosthesis, titanium dioxide, porous insert, electrode potential, photopotential.

### Введение

Бесцементные титановые эндопротезы тазобедренного сустава, с поверхностью, созданной по принципу избирательной пористости (система SLPS), находят широкое применение при лечении ряда заболеваний, таких как деформирующий коксартроз, асептический некроз головки бедренной кости, ревматоидный артрит и др. [2]. Применение специальных пористых вставок с размерами пор 150–350 мкм в проксимальной части ножки и в сферическом сегменте чашки эндопротеза обеспечивает врастание губчатой кости на необходимую глубину без нарушения ее питания. Нанесение на поверхность эндопротеза, включая пористые вставки, слоя диоксида титана (TiO<sub>2</sub>), способствует существенному повышению уровня биосовместимости и, в итоге, обеспечивает эффективную остеоинтеграцию имплантата [3, 4, 5].

Кроме того, ранее было показано, что слой диоксида титана на поверхности имплантата способствует значительному – более, чем четырехкратному снижению разности потенциалов гальванической пары, возникающей на контакте стальной головки и титановой части протеза [1, 3, 5].

С целью поиска путей дальнейшего совершенствования протезов данного типа, в рамках настоящего исследования путём применения методов электрохимии изучены функциональные свойства диоксид-титановых покрытий на поверхности титановых имплантатов.

### Материал и методы исследования

Объектом исследования служили пористые титановые вставки бесцементного протеза тазобедренного сустава SLPS производства ЗАО «Алтимед», Беларусь. Вставки были изготовлены методом порошковой металлургии из титана марки ВТ-1-0; диоксид-титановое покрытие, нанесенное методом магнетронного катодного распыления, имело толщину около 3–4 мкм при однократном и 6–7 мкм при двукратном осаждении.

Хронопотенциометрические и поляризационные

потенциодинамические кривые получены при комнатной температуре с помощью потенциостата ПИ-50.1, снабженного программируемым задатчиком потенциала ПР-8 и двухкоординатным потенциометром Endim 4-002. Использовалась трехэлектродная кварцевая ячейка с объемом электролита 150 мл; вспомогательным электродом служила платиновая проволока, диаметром 1 мм и длиной 1 см, а электродом сравнения – насыщенный хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1М. Все значения потенциалов приведены по отношению к данному электроду сравнения. Геометрическая площадь погруженной части пористой вставки составляла 4 см<sup>2</sup>. В качестве источника УФ излучения для фотоэлектрохимических измерений служила ртутно-кварцевая лампа ДРШ-120.

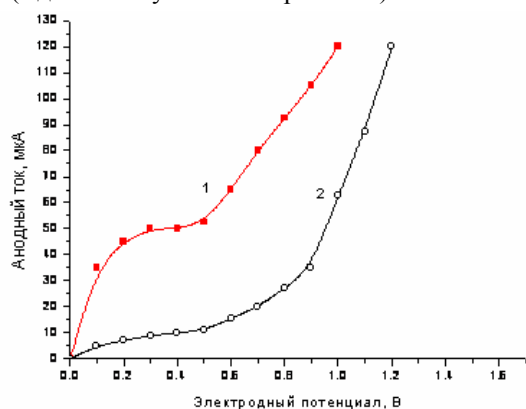
Непосредственно перед проведением измерений исследуемая поверхность обезжиривалась моющим средством на основе ПАВ, затем обрабатывалась ацетоном и высушивалась. В качестве электролита использовался раствор искусственной плазмы крови человека, содержащий (ммоль/л): Na<sup>+</sup> 142.0; K<sup>+</sup> 5.0; Ca<sup>2+</sup> 2.5; Mg<sup>2+</sup> 1.5; Cl<sup>-</sup> 148.3; HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 4.2; HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 1.0; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 0.5; pH 7.25–7.40.

### Результаты и их обсуждение

Согласно данным хронопотенциометрических измерений, электродный потенциал пористой вставки с однократно напыленным слоем TiO<sub>2</sub> после выдерживания в растворе искусственной плазмы крови в течение 15–20 мин принимает квазистационарное значение на уровне –60 мВ, в то время как вставка с двукратным нанесением TiO<sub>2</sub> характеризуется несколько менее отрицательным электродным потенциалом –20 мВ. Направление сдвига электродного потенциала соответствует усилению барьерной функции оксидного покрытия, поскольку квазистационарный потенциал чистой титановой поверхности в данных условиях является заметно более отрицательным – около –90 мВ [3]. Следует, однако, отметить, что приведенные выше абсолютные значения электродных потенциалов хотя и являются важными характеристика-

ми контакта поверхности с электролитом, но их нельзя принимать в качестве количественных критериев коррозионно-электрохимического состояния поверхности, ввиду достаточно высокой их чувствительности к ряду трудно контролируемых факторов – концентрации растворенного кислорода в электролите, наличия механических дефектов покрытия (царапин, неоднородностей) и др.

Более объективно о влиянии диоксид-титанового покрытия на электрохимические свойства имплантатов можно судить по их поляризационным потенциодинамическим характеристикам, полученных при достаточной низкой скорости развертки потенциала, что обеспечивает условия, близкие к стационарным (потенциостатическим). Как следует из анодных поляризационных кривых, приведенных на рис. 1, значения токов для пористых вставок с однократным  $\text{TiO}_2$  покрытием существенно выше, чем с двукратным. Так, в области небольших потенциалов (0–0,5 В), наиболее важной для оценки электрохимических свойств электродов, анодные токи для вставок с одно- и двукратно нанесенным оксидом различаются приблизительно в 4–5 раз. Учитывая, что анодный ток в данном интервале потенциалов связан, преимущественно с окислением титановой подложки посредством проникновения ионов электролита, молекул воды и растворенного кислорода сквозь  $\text{TiO}_2$  покрытие, можно заключить, что двойное нанесение оксидного слоя обеспечивает примерно 4–5-кратное снижение эффективности участия титановой основы имплантата в электрохимическом взаимодействии ее с реакционной средой (в данном случае с электролитом).



**Рисунок 1** – Поляризационные потенциодинамические кривые, полученные в растворе искусственной плазмы крови на электроде из пористой титановой вставки с однократным (1) и двукратным (2) напылением диоксид-титанового покрытия. Скорость развертки потенциала 2 мВ/с

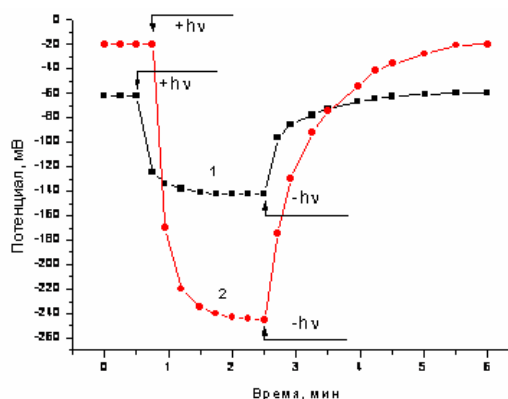
Подобная тенденция сохраняется при варьировании pH и температуры электролита, скорости развертки потенциала, и, что особенно существенно, при переходе от окислительных к восстановительным (катодным) процессам. Компенсация анодных токов катодными в области потенциалов, близких к равновесным, является причиной того, что при переходе от вставок с однократным к вставкам с двукратным нанесением слоя  $\text{TiO}_2$  сдвиг электродных потенциалов относительно небольшой – в пределах десятков мВ, при том, что значения токов меняются в 4–5 раз.

Таким образом, значения анодных токов оказываются принципиально более чувствительными к качеству диоксид-титанового покрытия, чем значения потенциалов. При использовании поляризационных кривых (рис. 1) для диагностики качества покрытия следует огра-

ничиваться анализом кривых в области невысоких анодных потенциалов – от 0 до 0,4 В, поскольку при более высоких их значениях природа электрохимических реакций сильно отличается от реализуемой в биологических средах. Величина тока в области 0–0,4 В обусловлена преимущественно доокислением поверхности титановой основы имплантата при параллельном окислении донорных дефектов в  $\text{TiO}_2$  покрытии. Логично ожидать, что именно эти процессы являются доминантными и при длительном нахождении имплантата в организме – в условиях «мягкого» окислительного пассивационного процесса.

Важной особенностью диоксида титана является наличие у него выраженных полупроводниковых свойств, что не только оказывает влияние на его поверхностные (включая электрохимические) свойства, но и позволяет расширить возможности изучения этих свойств фотоэлектрохимическими методами. С этой целью можно использовать как методы измерения фотопотенциалов, так и поляризационных зависимостей фототоков, генерированных в диоксиде титана за счет возбуждения неравновесных носителей зарядов в нем действием УФ излучения.

Как видно из рис. 2, действие УФ излучения на пористую вставку с нанесенным одним либо двумя слоями  $\text{TiO}_2$  вызывает резкое смещение электродного потенциала в сторону отрицательных значений.

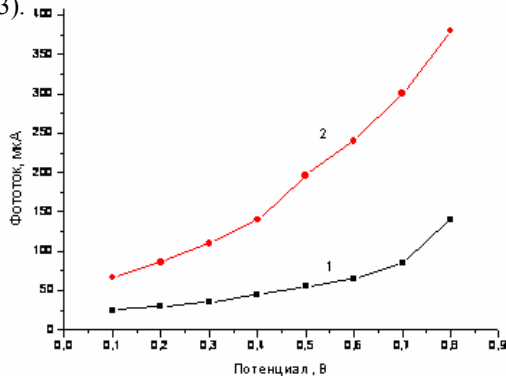


**Рисунок 2** – Изменение электродного потенциала пористой вставки с однократным (1) и двукратным (2) напылением диоксид-титанового покрытия, в контакте с раствором искусственной плазмы крови при включении (+hv) и выключении (-hv) УФ облучения

Обращает на себя внимание факт существенно более высоких значений фотопотенциала (разницы между «темновым» – исходным потенциалом и его значением при облучении) для пористых вставок с двукратным напылением по сравнению с однократным. Учитывая, что толщина слоя оксида даже при однократном напылении значительно выше, чем глубина проникновения УФ излучения в оксид, различия в величинах фотопотенциалов практически однозначно можно связать с различиями в выраженности полупроводниковых свойств и с влиянием шунтирующего действия дефектов покрытия на генерацию фотопотенциала. Таким образом, измерения фотопотенциала можно рассматривать как источник дополнительной информации о свойствах диоксид-титановых покрытий, наряду с данными, традиционно получаемыми из хронопотенциометрических измерений. Сканируя поверхность имплантата фокусированным (точечным) источником УФ излучения, можно получать сведения о локализации макродефектов в покрытии, наличии неоднородностей, прежде всего, касающихся полупровод-

никовых свойств покрытия. Следует отметить, что для проведения измерений фотопотенциалов, генерируемых диоксид-титановым покрытием, не требуются дорогостоящие сложные приборы, а может использоваться стандартное электрометрическое оборудование, предназначенное для измерений электродных потенциалов, дополнительно снабженное лампой УФ излучения.

Весомым дополнением к определениям значений фотопотенциалов  $\text{TiO}_2$  покрытий является измерение фототоков как функции электродного потенциала (рис. 3).



**Рисунок 3** – Поляризационные кривые фототока, полученные в растворе искусственной плазмы крови на электроде из пористой титановой вставки с однократным (1) и двукратным (2) напылением диоксид-титанового покрытия. Скорость развертки потенциала 2 мВ/с

Значения фототока, приведенные на данном рисунке как функция электродного потенциала, определялись в виде разности между величиной тока при действии УФ облучения и в его отсутствие. Как видно из этих кривых, фототок, генерируемый при УФ облучении пористой вставки с двукратно нанесенным  $\text{TiO}_2$  покрытием, значительно (в 2,5-3 раза) выше, чем для вставки с однократным покрытием. Этот факт подтверждает сделанный на основе измерений фотопотенциалов вывод о заметно более выраженных полупроводниковых свойствах двойного покрытия по сравнению с однократно нанесенным.

### Заключение

1. Регистрация тока методом потенциостатических поляризационных кривых позволяет осуществлять экспресс-контроль за состоянием электрохимических и защитно-коррозионных свойств диоксид-титановых покрытий, в то время как регистрация фототока и фотопотенциала – анализировать полупроводниковые свойства покрытий на поверхности титановых имплантатов.

2. Методом потенциостатических поляризационных кривых установлено, что двукратное нанесение диоксид-титанового покрытия на поверхность пористых вставок титановых эндопротезов системы SLPS позволяет в 4-5 раз снизить скорость анодных процессов по сравнению с однократным нанесением.

3. С использованием методов фотоэлектрохимии показано, что двукратно нанесенные диоксид-титановые покрытия характеризуются существенно более выраженными полупроводниковыми свойствами по сравнению с нанесенными однократно.

### Литература

1. Лукьяненко, В.В. Нивелирование гальванических процессов на металлических имплантатах с помощью покрытий / В.В. Лукьяненко, Е.К. Севидова, И.И. Степанова // Укр. журнал мед. техніки і технології. – 2007. – №1. – С. 8-11.
2. Маслов, А.П. Опыт эндопротезирования больных с заболеваниями и повреждениями тазобедренного сустава с применением эндопротеза бесцементной фиксации / А.П. Маслов // Новости хирургии. – 2009. – №3. – Т. 17. – С. 103-111.
3. Руцкий, А.В. Электродный потенциал эндопротеза тазобедренного сустава в модельной биологической жидкости / А.В. Руцкий, А.И. Кулак, А.П. Маслов // Медицинские новости. – 2006. – №1. – С. 116-120.
4. Филиппенко, В.А. Роль материалов и биоимплантационных покрытий в развитии проблемы эндопротезирования / В.А. Филиппенко, Л.А. Кладченко, И.Б. Тимченко // Ортопед. травма-тол. – 1998. – №3. – С. 47-52.
5. Ratner BD. A perspective on titanium biocompatibility. In: Brunette DM, Tengvall P, Textor M, Thomsen P, edit. Titanium in Medicine. – Berlin: Springer, 2001. – P. 1-12.

Поступила 12.03.10