



ФОРМИРОВАНИЕ БИОСОВМЕСТИМЫХ ПОКРЫТИЙ С ЗАДААННЫМИ СВОЙСТВАМИ

**Игнатов В.П., Петровская Т.С., Верещагин В.И.,
Шахов В.П.**

Томский политехнический университет

ТИТАНОВЫЕ ИМПЛАНТАТЫ С ПЛОТНЫМ р/ам покрытием



Титановые имплантаты



Электрохимические методы формирования покрытий



- При безыскровом режиме формируется очень тонкий беспористый барьерный слой различной цветовой гаммы, характеризующей толщину покрытия.. Покрытие содержит оксид титана переменной валентности, с большим переходным электрическим сопротивлением по сравнению с самопассивирующимся титаном. Толщина покрытия составляет порядка 1мкм
- В искровом или микродуговом режиме покрытие приобретает темный цвет, с характерными для оксида титана оттенками, определяемыми элементами легирования титана. Фазовый состав покрытия изменяется от оксида титана до соединений взаимодействия оксида титана с электролитом. По структуре формируется слабопористое покрытие с размерами пор до 1мкм. и толщиной (5-7мкм.)
- Дуговой режим характеризуется мощным электрическим разрядом с большим тепловым эффектом, способствующим высокотемпературному синтезу соединений электролита и подложки. По толщине состав покрытия изменяется так же от оксида титана до высокотемпературных кальций-фосфатных соединений. В дуговом режиме образуется), пористое покрытие с характерными кратерообразными оплавленными порами размером до 5-7мкм. и толщиной (до 20-40мкм).



Вертебральные имплантаты с биоинертными бес пористым покрытиями

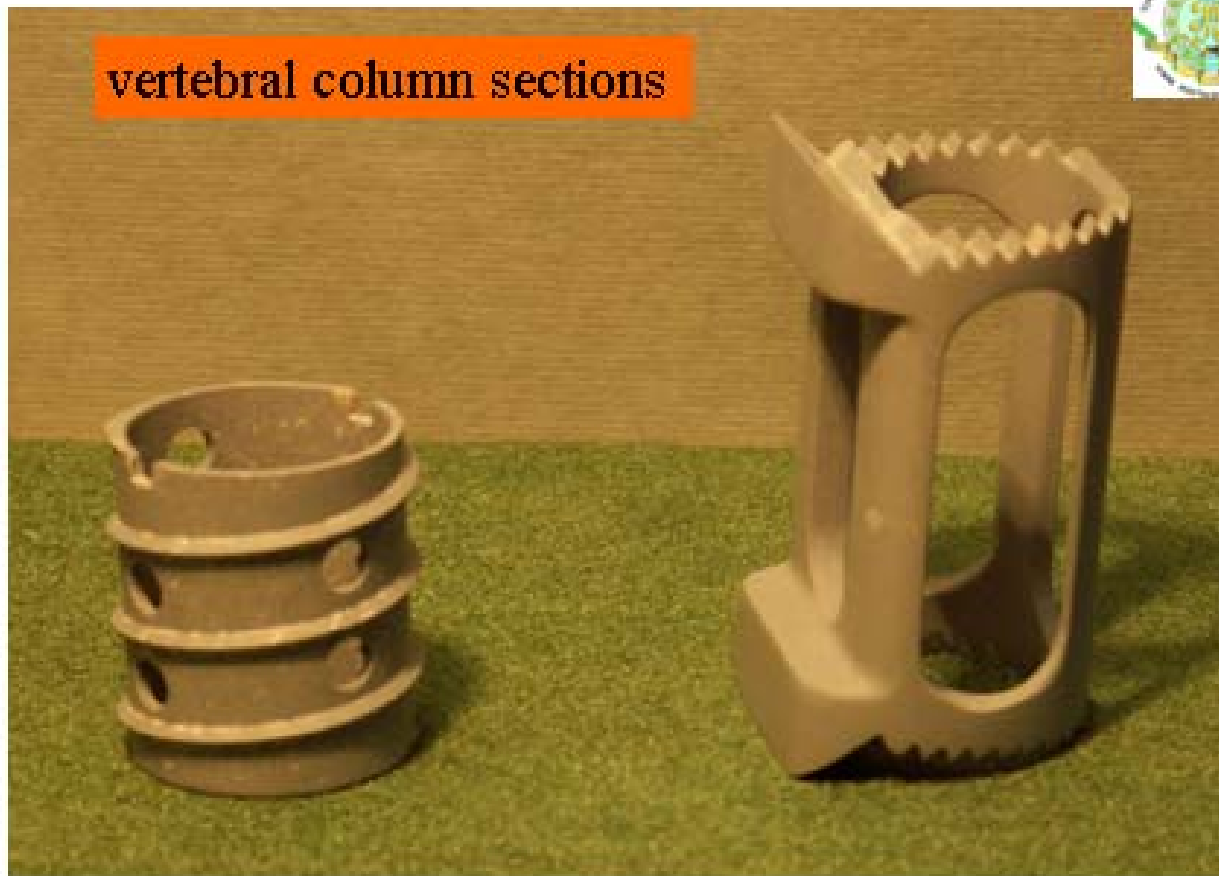


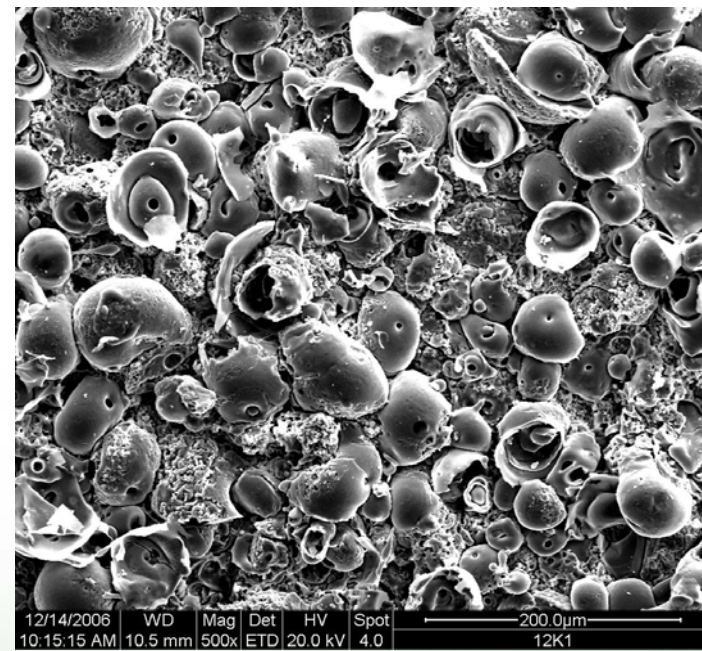
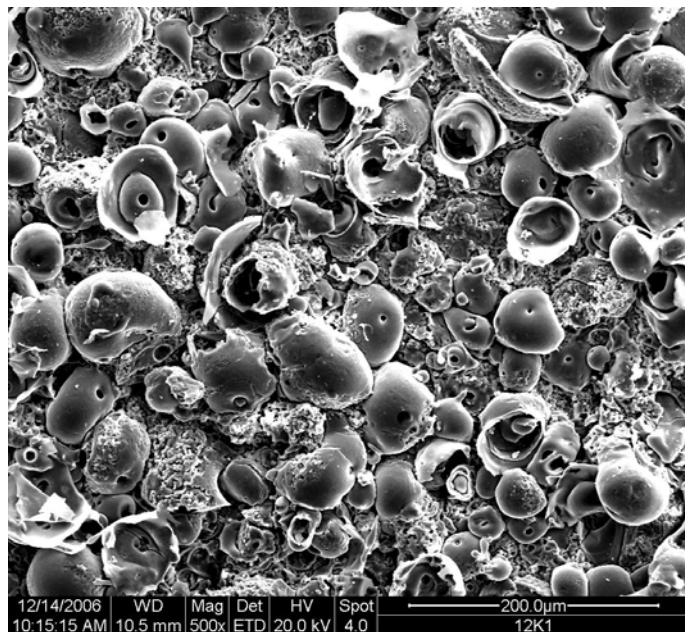
Титановые имплантаты с биоактивными покрытиями





vertebral column sections





СРАВНЕНИЕ ПОКРЫТИЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОСТАВА

ЭЛЕКТРОЛИТА



электролит	обозначение	Вид покрытия	Ti	Ca	P	Ca/P
НР		Плотное р/а	92.06	-	7.94	Черно серое
		Плотное кристалл.	95.85	-	4.15	черное
№1 НР+ГАр+ГАд	11а	Плотное р/а	66.64	4.92 Ca/P 0.17	38.43	Светло серое
	11к	Плотное кристалл.	71.62	9.72 Ca/P 0.52	18.67	черное
	12а	Пористое р/а	38.10	18.00 Ca/P 0.41	43.08	Серо кремовое
	12к	Пористое кристалл.	43.30	18.23 Ca/P 0.47	38.46	Белое
№2 НР+СаОр+ГАд	21а	Плотное р/а	67.69	9.61 Ca/P 0.43	22.19	Светло серое
	21к	Плотное кристалл.	62.79	13.21 Ca/P 0.55	24.00	черное
	22а	Пористое р/а	30.12	24.00 Ca/P 0.52	45.87	Серо кремовое
	22к	Пористое кристалл.	38.81	19.02 Ca/P 0.45	42.17	белое

Керамические методы формирования покрытий



- Шликерный метод

Керамические покрытия из композиции гидроксипатита и биостекла (системы: P_2O_5 - CaO - Na_2O - SiO_2 -) на оксидированной поверхности имплантата.

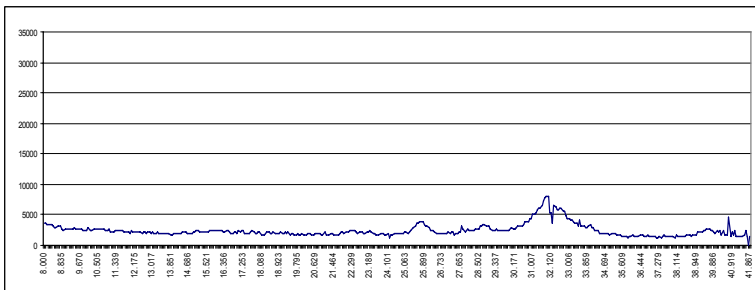
- Зол-гель технология

Титановый стержень биоинертный с биоактивной резьбой

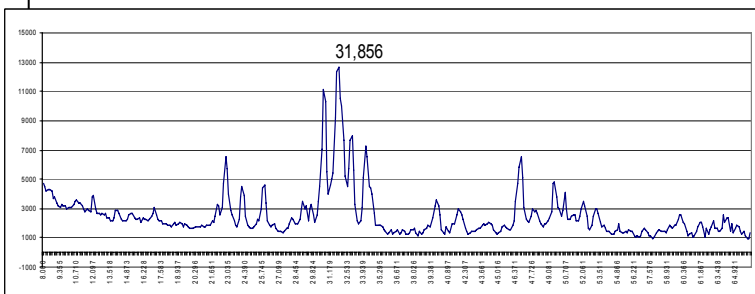


Керамическое шликерное покрытие из композиции гидроксиапатита и биостекла (системы: $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$) на предварительно оксидированной поверхности титанового имплантата с последующей термообработкой при 700-800град.

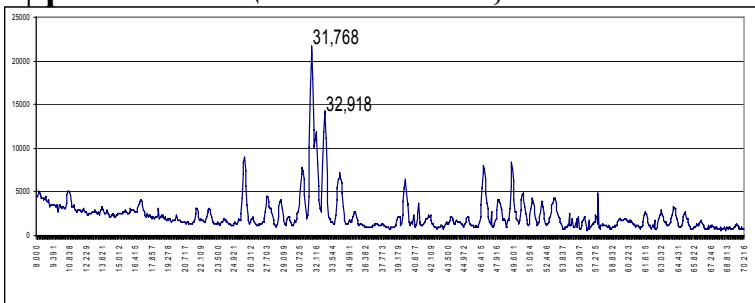
Керамическое покрытие по Золь-гель технологии



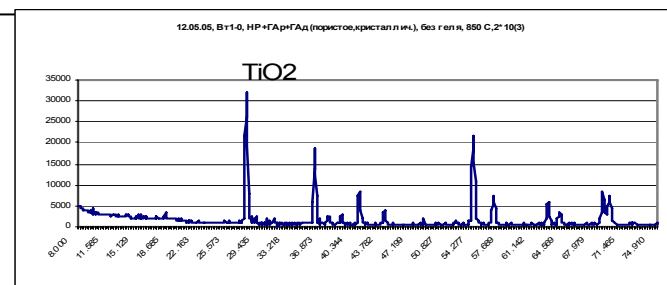
Образование геля гидроксиапатита (ГА)



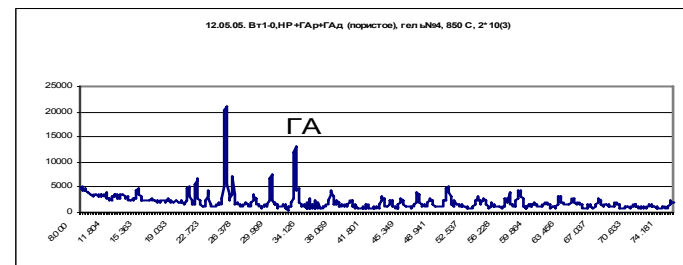
Кристаллизация ГА из геля, T=850 °C



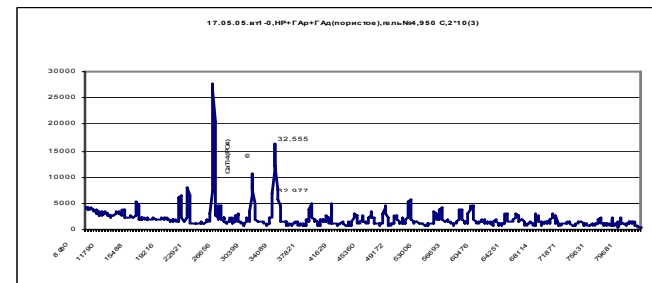
Кристаллизация ГА из геля, T=1100 °C



Биоактивное покрытие кристаллическое, T=850 °C



Образование ГА на биоактивном покрытии, T=850 °C

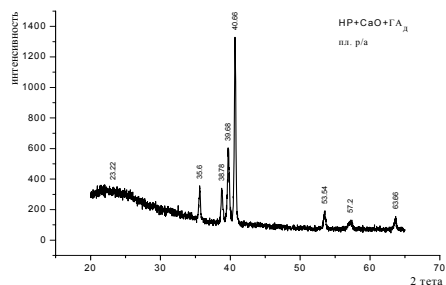


Образование ГА на биоактивном покрытии, T=950 °C

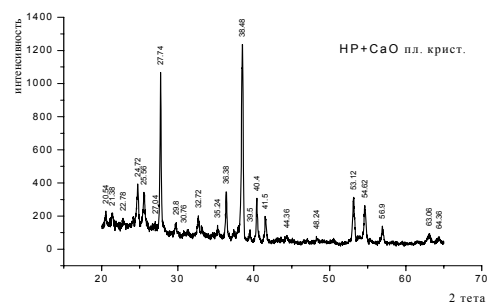
Свойства покрытий в зависимости от состава электролита



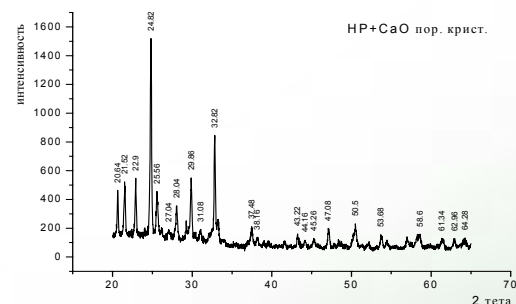
Состав электролита	Напряжение окисления, В	Изменение массы Δm , $\times 10^{-5}$, гр	$\Delta \delta$, мкм	Переходное сопротивление, Ом \times см ²	Маслоемкость (пористость, %)
5%НЗРО ₄	210	200-300	-	15,24	-
10%НЗРО₄	150	200-300	3-14	52,34	0,8-2,9
25%НЗРО ₄	120	200-300	3-7	69,0	2,7-3,9
5%НЗРО ₄ +1,5%СаО	190-200	450-500	-	20,25	-
10%НЗРО₄+2,5%СаО	140	940-1000	7-14	27,4	1,4-2,5
25%НЗРО ₄ +4,8%СаО	90	400-600	14-25	33,15	0,4-1,1
5%НЗРО ₄ +1,5%СаО+50 г/л ГА	190	800-850	-	21,43	-
10%НЗРО₄+2,5%СаО+50 г/л ГА	148	1200-1350	13-15	16,84	1,6-1,7
25%НЗРО ₄ +4,8%СаО+50 г/л ГА	110	1100-1300	10-14	18,02	1,0-2,1



- **HP+CaO Плотное рентгеноам.**
Ti[5-682] (2t-35.09; 38.44; 40.18)



- **HP+CaO плотное крист. 800°C**
Ti[5-682] (2t-38.44; 40.18; 53.06)
CaTi₂O₅[25-1450] (2t-25.48; 30.6036.38)
(TiO)₂P₂O₇[39-207] (2t-27.05; 27.77; 64.38)
Ca₃(PO₄)₂[29-359] (2t-22.78; 30.73; 35.26)



- **HP+CaO пористое кристал. 800°C**
CaTi₄(PO₄)₆[35-740] (2t-24.49; 50.6; 61.31)
CaP₂O₆[11-39] (2t-25.37; 27.97; 29.90)
CaTiO₃[34-145] (2t-29.83; 43.20; 45.20)

Фазовый состав покрытий



- Фазовая структура кальций фосфатных покрытий
- В зависимости от состава и дисперсности электролита – фазовый состав покрытия имеет сложный состав.
- 1. Фазовый состав после оксидирования – рентгеноаморфный со следами кристаллических частиц в наноструктурном состоянии.
- 2. Температура кристаллизации фазового состава покрытия лежит в пределах 720-780° гр. С.
- 3. Фазовый состав покрытия по толщине переменный: от оксида титана на границе с металлом до кальций фосфатов на границе с электролитом.
- 4. При поверхностном исследовании покрытия рентгеновским методом (ДРОН-3М) идентифицируются фазы по классификации ASTM:
 - Кальций титанат - CaTiO_3 [40-42], кальций титанофосфат - $\text{CaTi}_4(\text{PO}_4)_6$ [35-740], трикальций фосфат $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ [9-169], кальций фосфат – CaP_2O_6 [17-498].

КОСТНАЯ ТКАНЬ in vitro



Площадь костной ткани выросшей из костного мозга методом эктопического костеобразования в системе in vivo (остеокондукция) на мышах линии Balb/c на 35 сутки опыта

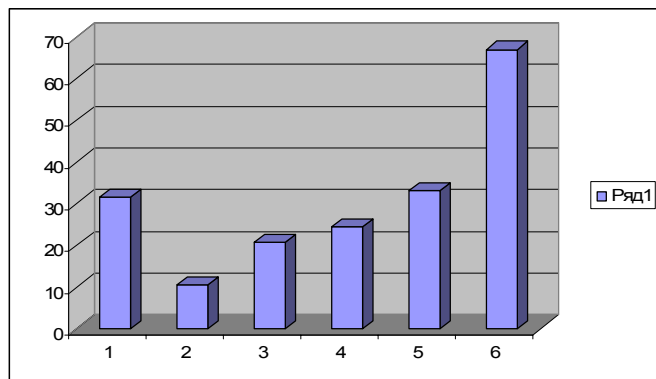
Образцы до опыта



после опыта, 35суток

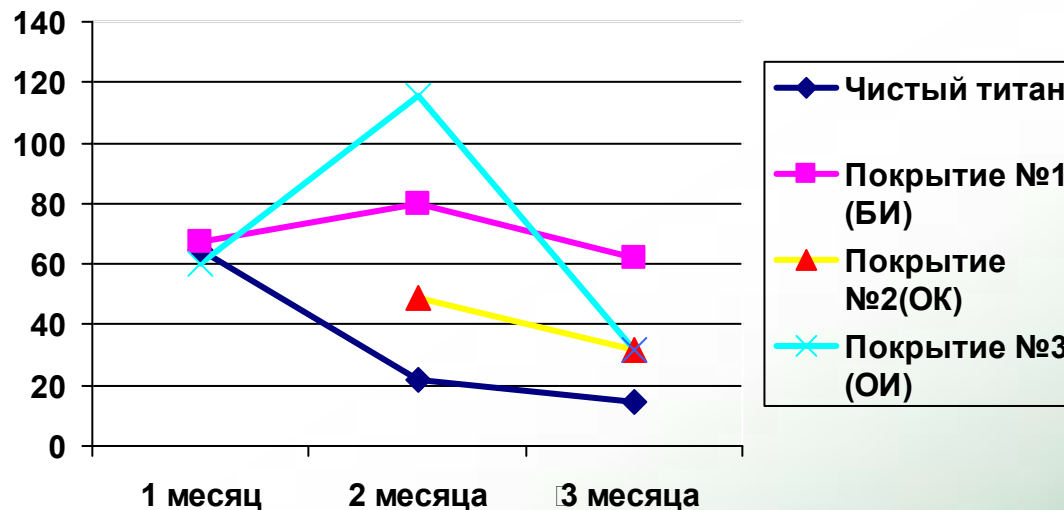


1 TiO₂ 2 12крист 3 21р/ам 4 21крист. 5 22р/ам 6 22крист

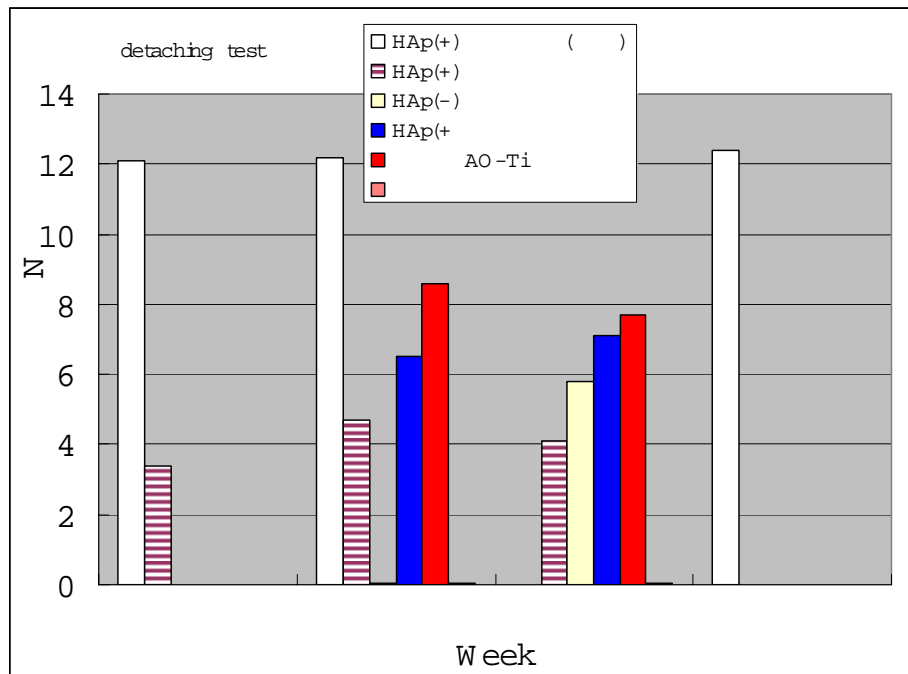


N/N образца	Тип покрытия на титане	Площадь костной ткани, в мм ²	Pt
1	Прототип TiO ₂	31,60±3,31	-
2	12 крист	10,6±1,77	<0,01
3	21аморфное	20,9±2,88	<0,05
4	21крист	24,4±7,55	>0,1
5	22аморфное	33,2±8,07	>0,5
6	22крист	67,0±5,92	<0,001



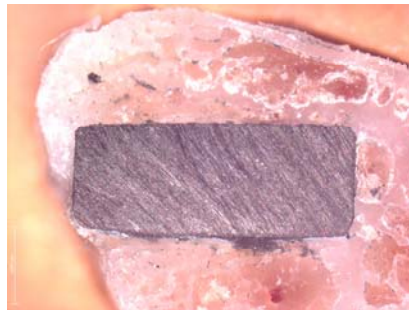
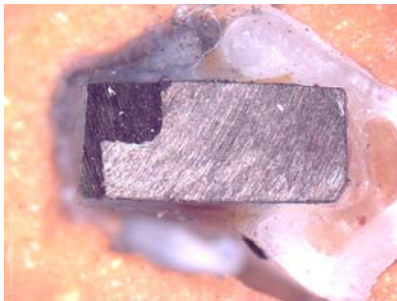


Сила извлечения (N) штифтов с различными типами покрытий (чистый титан, БИ, ОК и ОИ) из позвонков кролика, через 1,2 и 3 месяца после имплантации.



- HAp(+) Киндайі Материал 2 (трактат)
- (полосатый) HAp(+) Киндай Материал 2 (этот раз)
 - HAp(+) Puls Киндай
 - HAp(+) Puls Киндай Материал
 - Россия АО-Ti
 - Россия Sputtering

Шлиф костной ткани и имплантата с биопокрытием, 1 месяц



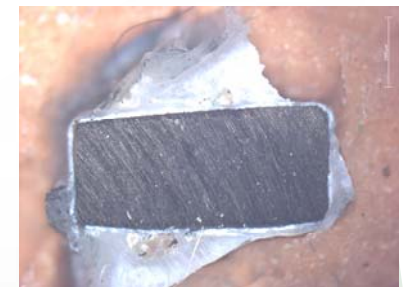
Плотное аморфное

Плотное кристаллическое

Пористое аморфное

Пористое
кристаллическое

Шлиф костной ткани и имплантата с биопокрытием, 3 месяца



Плотное аморфное

Плотное кристаллическое

Пористое аморфное

Пористое
кристаллическое



Общие выводы



- **Кальций фосфатные покрытия на титановых имплантатах обладают остеокондуктивными и остеоиндуктивными свойствами.**
- **Полноценная большеберцовая кость с развитым костномозговым каналом возникает вокруг титанового имплантата через 3 месяца опыта только с аморфным пористым покрытием.**
- **Кальций фосфатное кристаллическое плотное и пористое покрытие целесообразно применять на имплантатах, которые требуют длительного времени нахождения в организме с формированием прочной костной взаимосвязи.**
- **Работа была выполнена в Красноярском научно-стоматологическом центре**
- **проф. Старосветским С.И.**

Медицинские испытания имплантатов из титана с биоактивными кальций - фосфатными покрытиями



- **НАИМЕНОВАНИЕ ИЗДЕЛИЙ:** из наноструктурного титана и титановых сплавов (пластины, винты, стержни) с биоактивными покрытиями
- **НАЗНАЧЕНИЕ ИЗДЕЛИЙ:** травматология, ортопедия
- **ИЗДЕЛИЕ ПРЕДСТАВЛЕНО:**
- ВНИПИМИ г.Казань
- **ПОКРЫТИЕ:**
- ТПУ по патенту RU №2221904 от 16.07.2002г.
- **ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ ФГУ ВНИИИМТ г.МОСКВА №36-06 ОТ 10.02.06г**
- **КЛИНИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ:**
- Клиника Российского Университета Дружбы Народов г.Москва
- Городская клиническая больницы №1 им. Н.И.Пирогова, г.Москва,
- Центр «Восстановительной травматологии», г.Казань
- **РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ:**
- положительная консолидация переломов , отсутствие осложнений и рецидивов,
- полная костная регенерация, отсутствие образования ложного сустава.
- достаточная химическая стабильность,
- отсутствие раздражающего, сенсибилизирующего, общетоксического и мутагенного действия, повышенное костеобразование.
- использование пластин и винтов с биопокрытием вызывает избыточное костеобразование вокруг имплантатов.
- у молодых пациентов костеобразование вне зоны травмы избыточное,
- установлено особое преимущество имплантатов при лечении малоподвижных пациентов пожилого возраста.
- **ВЫВОДЫ:**
- изделия с биопокрытиями соответствуют требованиям, предъявляемым к изделиям, контактирующим с внутренней средой организма.
- **ЗАКЛЮЧЕНИЕ:**
- пластины, винты и стержни из наноструктурного титана и сплавов титана с анодно-оксидным биоактивным покрытием с использованием аппарата Е.Г. Илизарова для травматологии и ортопедии отвечают современным медицинским требованиям и рекомендуются для применения в медицинской практике на территории Российской Федерации.





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ЗАРОВОХРАНЕНИЯ
И СОЦИАЛЬНОГО РАЗВИТИЯ

РЕГИСТРАЦИОННОЕ УДОСТОВЕРЕНИЕ
№ ФСР 2009/05990

от 29 октября 2009 года Срок действия не ограничен.

Настоящее удостоверение выдано:

ГУПРТ "ВНИИМНИ", Россия, 420021, Республика Татарстан, г.Казань,
ул.К.Тимуркина, д.31

и подтверждает, что в сфере медицинского назначения
определенной медико-техникой:

**Имплантаты для травматологии из биометаллических сплавов
по ТУ 9438-031-47050839-2009 (см. приложение на 1 листе):**

применяются:

ГУПРТ "ВНИИМНИ", Россия, 420021, Республика Татарстан, г.Казань,
ул.К.Тимуркина, д.31

класс потеснения риска 2b ОКП 94 3810

хозяйствующее хозяйство регистрационной документации
КРД № 38921 от 11.08.2009

выдано Роспотребнадзором от 29 октября 2009 года № 0653-Пр-09
разрешено к производству, продаже и применению на территории Российской Федерации

Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере здравоохранения
и социального развития:  И.Л. Юрченко

009750

Томский политехнический университет



Спасибо за внимание

