

**Министерство образования и науки Российской Федерации**  
 федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
 высшего образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
 ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт Физики Высоких Технологий  
 Направление подготовки – химическая технология  
 Кафедра технологии силикатов и наноматериалов

**БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА**

|   |
|---|
| Тема работы   |
| <b>Изучение процессов в пленкообразующем растворе на основе тетраэтоксисилана</b> |

УДК 661.728.858:667.8

Студент

| Группа | ФИО                          | Подпись | Дата     |
|--------|------------------------------|---------|----------|
| 4Г21   | Демидова Софья Александровна |         | 20.05.16 |

Руководитель

| Должность | ФИО                          | Ученая степень, звание | Подпись | Дата    |
|-----------|------------------------------|------------------------|---------|---------|
| Профессор | Петровская Татьяна Семеновна | Д. Т. Н.               |         | 6.06.16 |

**КОНСУЛЬТАНТЫ:**

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

| Должность | ФИО                          | Ученая степень, звание | Подпись | Дата         |
|-----------|------------------------------|------------------------|---------|--------------|
| Доцент    | Верховская Марина Витальевна | К. Э. Н.               |         | 01.06.2016г. |

По разделу «Социальная ответственность»

| Должность | ФИО                        | Ученая степень, звание | Подпись | Дата       |
|-----------|----------------------------|------------------------|---------|------------|
| Доцент    | Анищенко Юлия Владимировна | К. Т. Н.               |         | 31.05.2016 |

**ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:**

| Зав. кафедрой | ФИО                           | Ученая степень, звание | Подпись | Дата     |
|---------------|-------------------------------|------------------------|---------|----------|
| ТСН           | Погребенков Валерий Матвеевич | Д. Т. Н.               |         | 02.06.16 |

**ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ  
ПО ООП 18.03.01 (240100) ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ**

| Код результата                      | Результат обучения (выпускник должен быть готов)  | Требования ФГОС ВПО, критериев и/или заинтересованных сторон                             |
|-------------------------------------|---|--|
| <i>Профессиональные компетенции</i> |   |  |
| P1                                  | Применять базовые и специальные, математические, естественнонаучные, социально-экономические и профессиональные знания в профессиональной деятельности  | Требования ФГОС (ПК - 1, 2, 3, 19, 20), Критерий 5 АИОР (п.1.1)                          |
| P2                                  | Применять знания в области современных химических технологий для решения производственных задач   | Требования ФГОС (ПК - 7, 11, 17, 18, ОК - 8), Критерий 5 АИОР (пп.1.1,1.2)               |
| P3                                  | Ставить и решать задачи производственного анализа, связанные с созданием и переработкой материалов с использованием моделирования объектов и процессов химической технологии  | Требования ФГОС (ПК - 1, 5, 8, 9, ОК - 2,3), Критерий 5 АИОР (пп.1.2)                    |
| P4                                  | Разрабатывать технологические процессы, проектировать и использовать новое оборудование химической технологии   | Требования ФГОС (ПК - 11, 26, 27, 28), Критерий 5 АИОР (п.1.3)                           |
| P5                                  | Проводить теоретические и экспериментальные исследования в области современных химических технологий  | Требования ФГОС (ПК - 4, 21, 22, 23, 24, 25, ОК - 4,6), Критерий 5 АИОР (п.1.4)          |
| P6                                  | Внедрять, эксплуатировать и обслуживать современное высокотехнологичное оборудование, обеспечивать его высокую эффективность, соблюдать правила охраны здоровья и безопасности труда на химико-технологическом производстве, выполнять требования по защите окружающей среды. | Требования ФГОС (ПК - 6, 10, 12, 13, 14, 15, 16 ОК - 6, 13, 15), Критерий 5 АИОР (п.1.5) |
| <i>Общекультурные компетенции</i>   |   |  |
| P7                                  | Демонстрировать знания социальных, этических и культурных аспектов профессиональной деятельности.   | Требования ФГОС (ОК - 5, 9, 10, 11), Критерий 5 АИОР (пп.2.4, 2.5)                       |
| P8                                  | Самостоятельно учиться и непрерывно повышать квалификацию в течение всего периода профессиональной деятельности.  | Требования ФГОС (ОК - 1, 2, 7, 8, 12), Критерий 5 АИОР (2.6)                             |
| P9                                  | Активно владеть иностранным языком на уровне, позволяющем разрабатывать документацию, презентовать результаты профессиональной деятельности.  | Требования ФГОС (ОК - 14), Критерий 5 АИОР (п.2.2)                                       |
| P10                                 | Эффективно работать индивидуально и в коллективе, демонстрировать ответственность за результаты работы и готовность следовать корпоративной культуре организации.   | Требования ФГОС (ОК - 3, 4), Критерий 5 АИОР (пп.1.6, 2.3)                               |

**Министерство образования и науки Российской Федерации**  
 федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
 высшего образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
 ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт Физики Высоких Технологий  
 Направление подготовки (специальность) Химическая технология  
 Кафедра Технология Силикатов и Наноматериалов

УТВЕРЖДАЮ:  
 Зав. кафедрой

\_\_\_\_\_  
 (Подпись)      (Дата)      (Ф.И.О.)

**ЗАДАНИЕ**  
**на выполнение выпускной квалификационной работы**

В форме:

|                            |
|----------------------------|
| <b>Бакалаврской работы</b> |
|----------------------------|

(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

| Группа | ФИО                           |
|--------|-------------------------------|
| 4Г21   | Демидовой Софье Александровне |

Тема работы:

|   |                    |
|---|--------------------|
| <b>Изучение процессов в пленкообразующем растворе на основе тетраэтоксисилана</b> |                    |
| Утверждена приказом директора (дата, номер)                                       | 23.03.2016, 2267/с |

|  |            |
|--|------------|
| Срок сдачи студентом выполненной работы: | 08.06.2016 |
|--|------------|

**ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:**

|  |   |
|--|---|
| <p><b>Исходные данные к работе</b><br/> <i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i></p>        | <p>Исходными данными к работе являются данные литературного обзора.<br/>                 Объект исследования: тонкие пленки на основе тетраэтоксисилана.<br/>                 Процесс получения тонких пленок с использованием лабораторной центрифуги.</p>   |
| <p><b>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</b><br/> <i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i></p> | <p>Цель: Цель данной работы состоит в изучении физико-химических процессов, проходящих в пленкообразующих растворах (ПОР) на основе тетраэтоксисилана.<br/>                 Задачи работы:<br/>                 1. Освоение методики приготовления пленкообразующего раствора;<br/>                 2. Изучение зависимости вязкости ПОР заданного состава от времени хранения;</p> |

|  |  |
|--|--|
|  | 3. Изучение физико-химических процессов, проходящих в золь-гель системе при сушке и обжиге;<br>4. Подготовка подложек и нанесение пленок из ПОР;<br>5. Изучение структуры пленочных покрытий<br>6. Изучение перспектив продолжения работы. |
|--|--|

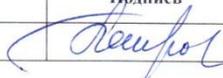
**Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы**

(с указанием разделов)

| Раздел   | Консультант     |
|--|-----------------|
| Литературный обзор;<br>Методы исследования;<br>Экспериментальная часть | Петровская Т.С. |
| Финансовый менеджмент,<br>ресурсоэффективность и<br>ресурсосбережение  | Верховская М.В. |
| Социальная ответственность   | Анищенко Ю.В.   |

|   |            |
|---|------------|
| <b>Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику</b> | 23.03.2016 |
|---|------------|

**Задание выдал руководитель:**

| Должность | ФИО             | Ученая степень,<br>звание | Подпись   | Дата       |
|-----------|-----------------|---------------------------|---|------------|
| Профессор | Петровская Т.С. | д.т.н.                    |  | 23.03.2016 |

**Задание принял к исполнению студент:**

| Группа | ФИО           | Подпись   | Дата       |
|--------|---------------|---|------------|
| 4Г21   | Демидова С.А. |  | 23.03.2016 |

## РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа содержит 90 с., 17 рис., 20 табл., 45 источников.

**Ключевые слова:** пленкообразующий раствор, золь-гель технология, тонкие пленки.

Объектом исследования являются пленкообразующие растворы на основе тетраэтоксисилана, для формирования тонких пленок методом вытягивания и центрифугирования.

**Цель работы** состоит в изучении физико-химических процессов, проходящих в пленкообразующих растворах (ПОР) на основе тетраэтоксисилана.

В процессе исследования проводились исследования по разработке состава пленкообразующего раствора, изучению физико-химических процессов в золь-гель системе, проводились эксперименты по получению покрытий из пленкообразующего раствора.

В результате исследования изучены физико-химические процессы, происходящие в пленкообразующем растворе, полученном по золь-гель технологии, а так же получены пленки и исследована их структура.

Степень внедрения: данные, полученные в ходе выполнения работы, планируется использовать для дальнейших исследований по данной теме.

Область применения: восстановительная медицина

Экономическая эффективность/значимость работы: с точки зрения ресурсопотребления, данный проект по интегральному показателю ресурсоэффективности является выгодным и перспективным.

В будущем планируется дальнейшее исследование составов растворов. Более глубокое изучение получаемых пленок и их свойств.

## Оглавление

|   |    |
|---|----|
| Введение.....   | 7  |
| 1 Обзор литературы .....  | 9  |
| 1.1 Современные биоматериалы.....                                   | 9  |
| 1.2 Требования, предъявляемые к биоматериалам.....                  | 18 |
| 1.3 Области применения керамических биоматериалов.....              | 21 |
| 1.4 Способы повышения биоактивности имплантатов.....                | 25 |
| 1.5 Тонкие пленки и практика их применения .....                    | 27 |
| 1.6 Золь-гель технология.....                                       | 28 |
| 1.7 Подложки и предъявляемые к ним требования.....                  | 28 |
| 2 Материалы и методы исследования.....                              | 36 |
| 2.1 Характеристика исходных материалов.....                         | 36 |
| 2.2 Приготовление пленкообразующих растворов .....                  | 36 |
| 2.3 Методы исследования пленкообразующего раствора .....            | 38 |
| 2.3.1 Метод вискозиметрии.....                                      | 38 |
| 2.3.2 Метод фотонной корреляционной спектроскопии.....              | 38 |
| 2.3.3 Метод электрофореза .....                                     | 39 |
| 2.4 Методика получения пленок из ПОР.....                           | 39 |
| 2.4.1 Методика нанесения пленок .....                               | 40 |
| 2.5 Методы исследования процессов формирования оксидных систем..... | 41 |
| 2.5.1 Метод термического анализа.....                               | 41 |
| 2.5.2 Метод рентгенофазового анализа .....                          | 42 |
| 2.5.3 Методы изучения морфологии поверхности пленок .....           | 42 |
| 3 Экспериментальная часть .....                                     | 44 |
| 3.1 Исследование вязкости пленкообразующего раствора.....           | 44 |
| 3.2 Исследование размера частиц .....                               | 46 |
| 3.3 Исследование ксерогеля.....                                     | 48 |
| 3.3.1 Термический анализ ксерогеля.....                             | 48 |
| 3.3.2 Рентгенофазовый анализ ксерогеля .....                        | 50 |

|         |  |    |
|---------|--|----|
| 3.4     | Получение пленки.....  | 52 |
| 3.5     | Изучение морфологии поверхности пленки .....   | 52 |
|         | Выводы по работе .....   | 52 |
| 4       | Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность<br>и<br>ресурсосбережение.....   | 56 |
| 4.1     | Планирование научно-исследовательских работ .....  | 56 |
| 4.1.1   | Структура работ в рамках научного исследования.....  | 56 |
| 4.1.2   | Определение трудоемкости работ.....  | 57 |
| 4.1.3   | Разработка графика проведения научного исследования....  | 58 |
| 4.1.4   | Бюджет научно-технического исследования (НТИ).....   | 63 |
| 4.1.4.1 | Расчет материальных затрат НТИ.....  | 63 |
| 4.1.4.2 | Расчет затрат на специальное оборудование для<br>экспериментальных работ.....  | 64 |
| 4.1.4.3 | Основная заработная плата исполнителей темы .....  | 65 |
| 4.1.4.4 | Отчисления во внебюджетные фонды (страховые<br>отчисления).....  | 67 |
| 4.1.4.5 | Накладные расходы .....  | 68 |
| 4.1.4.6 | Формирование бюджета затрат научно-<br>исследовательского проекта .....  | 68 |
| 4.2     | Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой,<br>бюджетной, социальной и экономической эффективности<br>исследования ..... | 69 |
| 5       | Социальная ответственность .....   | 73 |
|         | Введение .....   | 73 |
| 5.1     | Производственная безопасность .....  | 73 |
| 5.1.1   | Анализ вредных факторов при проведении исследований .  | 74 |
| 5.1.1.1 | Повышенная запыленность .....  | 74 |
| 5.1.1.2 | Повышенная температура воздуха рабочей зоны .....  | 76 |

|   |    |
|---|----|
| 5.1.1.3 Недостаточная освещенность.....   | 77 |
| 5.1.1.4 Повышенная концентрация вредных веществ в воздухе<br>рабочей зоны ..... | 77 |
| 5.1.2 Анализ опасных факторов при проведении исследований .                     | 78 |
| 5.1.2.1 Подвижные части производственного оборудования...                       | 78 |
| 5.1.2.2 Токсическое воздействие на организм человека.....                       | 78 |
| 5.1.2.3 Повышенная температура поверхностей оборудования и<br>материалов.....   | 79 |
| 5.2 Экологическая безопасность .....  | 79 |
| 5.2.1 Защита селитебной зоны.....   | 80 |
| 5.2.2 Защита атмосферы .....  | 80 |
| 5.2.3 Защита гидросферы .....   | 81 |
| 5.2.1 Защита литосферы .....  | 81 |
| 5.3 Безопасность в чрезвычайных ситуациях .....                                 | 81 |
| 5.4 Правовые и организационные вопросы обеспечения<br>безопасности.....         | 82 |
| Список публикаций студента .....  | 86 |
| Список использованных источников .....  | 87 |

## Введение

Тонкие пленки в последние 50 лет приобрели исключительное значение в самых разнообразных областях современной науки и техники. Эффект от применения тонких пленок в области медицинского материаловедения показан многими авторами [1]. Вещество в твердофазном тонкопленочном состоянии и материалы на основе тонких пленок находятся в особом состоянии, и свойства их отличны от свойств того же вещества в массивном состоянии. Свойства тонких пленок зависят от способа и условий получения, типа поверхности, на которую тонкая пленка нанесена, размерного фактора и структуры полученных пленок [2].

Получение новых композиционных материалов для применения в восстановительной медицине позволит модифицировать поверхность материала. Прежние исследования были связаны с получением пленок в системе  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  по золь-гель технологии.

Данная работа фокусируется на исследовании смежных областей составов в этой же системе. При этом, готовятся и исследуются пленкообразующие растворы (ПОР) с различными концентрациями. Исследуются физико-химические процессы, протекающие в растворе и ведущие впоследствии к формированию оксидной пленки.

В восстановительной медицине применяются разнообразные биоматериалы, они могут быть как биоактивными, так и биоинертными. Так как биоактивные материалы, введенные в организм, подвергаются воздействию биоактивной среды организма, особое влияние уделяется поверхностным свойствам материала.

Химические методы получения прозрачных тонких пленок, основанные школой И. В. Гребенщикова, и в частности Н. В. Суйковской, положили начало новой золь-гельной технологии получения не только тонкопленочных материалов, но и объемных композиционных материалов различного назначения.

Золь-гель метод находит широкое применение для получения полифункциональных материалов, как один из эффективных методов, позволяющих значительно расширить разнообразие составов и возможности управления их свойствами. Одним из существенных достоинств золь-гель метода является то, что реологические свойства золь и гелей позволяют применять их для получения покрытий и пленок, которые, в свою очередь, способны придавать особые свойства поверхности материалов, например биосовместимости биоактивности[2].

# 1. Биоматериалы и управление их свойствами

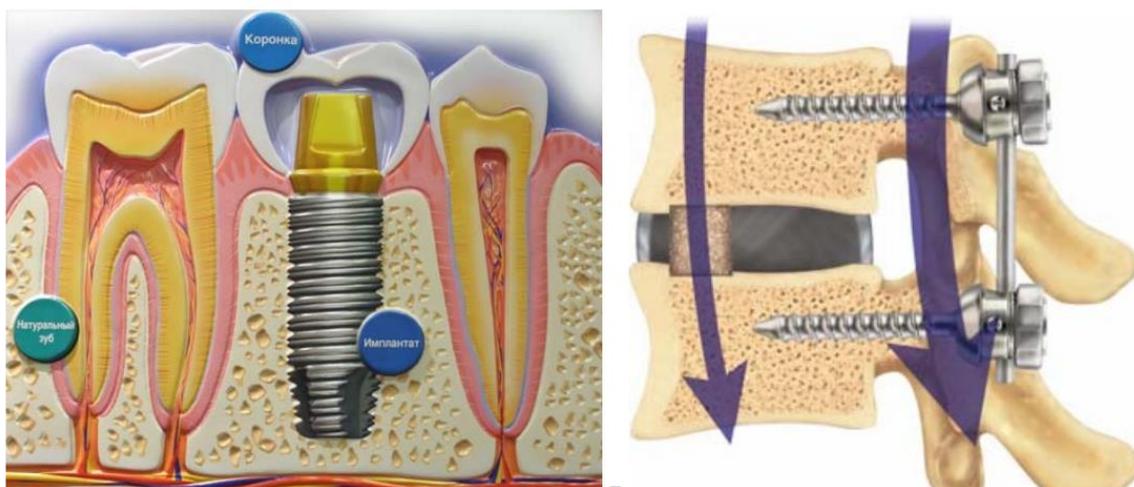
## 1.1 Современные биоматериалы.

Возрастающий интерес к улучшению качества жизни и увеличению продолжительности жизни является основной чертой нового тысячелетия. Для достижения таких целей необходимо, создание подходящих материалов для искусственных органов и тканей. За последние годы использовано более 40 различных материалов (керамика, металлы, полимеры) для лечения, восстановления и замены различных частей человеческого тела, включая кожные покровы, мышечную ткань, кровеносные сосуды, нервные волокна, костную ткань.

С 60-х годов 20-го века использование биомедицинских материалов для восстановления, замены или укрепления пораженных болезнью, поврежденных или изношенных частей организма, расширилось в огромной степени. Благодаря успешному развитию в сфере биоматериалов, а также изготавливаемых из них имплантатов, миллионы пациентов почувствовали ослабление боли, увеличение функциональности и улучшение качества жизни. Искусственные органы используются в повседневной практике для продления жизни и сохранения качества жизни для многих тысяч пациентов в тех случаях, когда трансплантация органов невозможна[3].

**Биоматериалы** – искусственные материалы, совместимые с клетками и тканями организма.

**Имплантаты** – это специально создаваемые конструкции, которые вживляются в организм человека в роли заменителей отсутствующих или поврежденных органов. Примеры имплантатов представлены на рисунке 1.1. Они изготавливаются из биоматериалов – особых материалов, «уживающихся» с клетками и тканями организма



**Рисунок 1.1** - Примеры имплантатов: А – дентальный имплантат; Б – костный имплантат (винты для фиксации позвоночника)

Динамика продвижения идеи на рынок биоматериалов имеет ряд особенностей, связанных с прохождением длительных тестов и сертификаций, в силу этого обстоятельства лишь немногие из рассматриваемых ниже материалов могут считаться рекомендованными к применению.

Материалы, используемые для изготовления имплантатов, могут быть как природного, так и искусственного происхождения. К ним относятся металлы, керамика, синтетические и естественные полимеры.

### Металлы

В настоящее время наиболее широко применяются металлические имплантаты. На рисунке 1.2 представлены металлические имплантаты зубов. По степени биохимической совместимости (отсутствию воспалительных реакций тканей) металлические материалы разделены на три группы[4]:

- «живые» (Ti и его сплавы, Zr, Nb, Ta, Pt), не оказывающие значительного воздействия на окружающие биологические ткани;
- «инкапсулируемые» (Al, Fe, Mo, Ag, Au, нержавеющие стали и CoCr- сплавы), от воздействия которых организм защищается, образуя «капсулу»;

- «токсичные» (Co, Ni, Cu, V), оказывающие резко негативное влияние на организм.



**Рисунок 1.2** – Металлические имплантаты зубов

Из указанных материалов наиболее высокими прочностными характеристиками обладают стали. Однако даже высоколегированные стали не удовлетворяют требованиям совместимости. Имплантаты, изготовленные из легированных сталей, включая коррозионно-стойкие, при взаимодействии с биологическими жидкостями зачастую вызывают воспалительную реакцию тканей. В некоторых случаях они могут оказывать токсическое и аллергическое действие на организм.

В настоящее время, среди современных металлических биоматериалов лидирующее положение занимает титан и создаваемые на его основе сплавы. Этот металл используется для изготовления протезов тазобедренных, коленных, челюстных суставов, пластин и спиц для костного сращивания, винтов для фиксации позвоночника.

Среди ценных свойств титана и его сплавов можно отметить следующие: высокая биосовместимость, хорошая коррозионная стойкость, отсутствие магнитных свойств, низкая теплопроводность, не очень большой удельный вес. Высокая коррозионная стойкость титана объясняется быстрым образованием на его поверхности оксидной пленки, прочно связанной с основным металлом. Такая пленка предотвращает непосредственный контакт металла с коррозионно-активной средой живого организма. В настоящее время для производства имплантатов чаще всего используется технически

чистый титан, а также титановые сплавы Ti-4Al-6V, Ti-5Al-2Sn и Ti-2,5Al-5Mo-5V и др. Однако своими механическими характеристиками титановые сплавы заметно уступают сталям. При этом большинство из перечисленных выше сплавов содержат токсичные для живого организма легирующие химические элементы (Ni, Al, V и др.) [4].

### **Керамика**

Инновационное применение специально спроектированных керамических материалов для замены и лечения больных или поврежденных частей тела привело к множеству открытий в области медицины.

Эту область современного материаловедения называют биокерамикой, она охватывает материалы для эндопротезов в травматологии и ортопедии, пломбировочные материалы в стоматологии, имплантаты в челюстно-лицевой хирургии, медико-косметические средства.

Биокерамикой называют такую керамику, которая может быть использована для изготовления имплантатов и может участвовать в регенерации пораженных заболеванием или поврежденных частей организма. Биокерамика главным образом используется для регенерации твердых тканей, таких как кости, суставы или зубы. Наиболее часто в медицинском материаловедении используют кальциофосфатную, циркониевую, корундовую керамику [1]. На рисунке 1.3 представлены имплантаты зубов из циркония.



**Рисунок 1.3** – Имплантаты из циркония

Для каждого отдельного случая применения выбор конкретного биокерамического материала будет зависеть от типа требуемого крепления биокерамического материала к ткани. Керамические материалы такие как  $Al_2O_3$  и  $ZrO_2$  - плотные, непористые, почти, прикрепляются в результате роста кости к шероховатостям поверхности путем цементирования устройства к ткани или путем впрессования в дефект (механическая фиксация). Если эти имплантаты имеют поры с диаметром более 100 мкм, может происходить вставка кости, обеспечивающая крепление кости к материалу (биологическая фиксация). У поверхностно реактивных керамических материалов, в частности таких, как гидроксилapatит и некоторые составы силикатного стекла и стеклокерамики, материалы прикрепляются с помощью химических связей с костью (биоактивная фиксация). Биоактивные керамические материалы также используются в качестве покрытий на металлических имплантатах. Поглощаемые керамические материалы и стекло навалом или в порошковом виде предназначены для поглощения в организме со скоростью, аналогичной скорости образования новой кости. Некоторые биоактивные стеклянные составы, в особенности в системе  $SiO_2$ -CaO- $Na_2O$ - $P_2O_5$ , также крепятся к мягким тканям. Поэтому биокерамика имеет большой потенциал использования в качестве пористых каркасов для целей инжиниринга тканей.

### **Полимеры**

Еще одной группой, достаточно широко используемой для медицинских устройств и имплантатов, являются полимеры [5]. Сегодня, мы используем полимеры повсеместно: из них состоят пакеты в супермаркетах и одноразовая посуда, оконные рамы, корпуса бытовой техники, автомобильные шины, канцелярские товары. Это важнейший материал, из которого сделано большинство постоянно используемых нами предметов. С другой же стороны, полимеры являются естественными компонентами всех живых организмов, в том числе и человека.

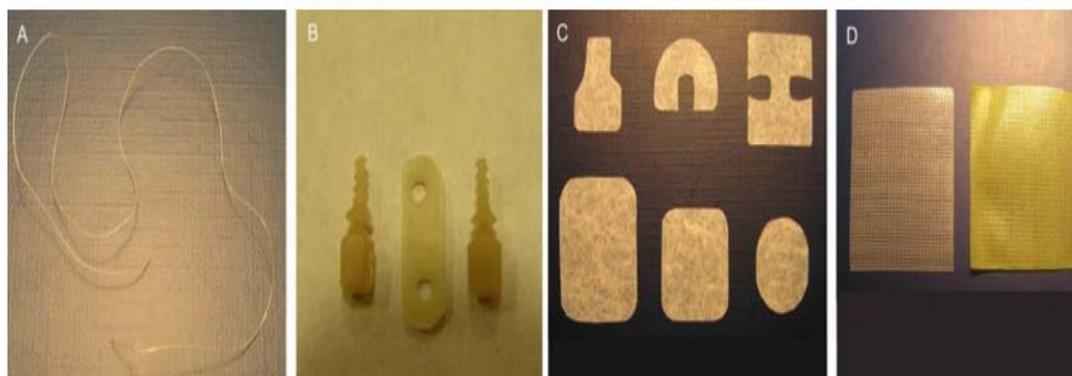
Полимеры в медицине могут применяться не только в качестве одноразовых шприцов и резиновых перчаток. Бурное развитие хирургии, трансплантологии и фармакологии привело к активному использованию полимеров как основы множества имплантируемых медицинских изделий: эндопротезов и шовных нитей в хирургии, искусственных тканей и органов в трансплантологии, материалов для стоматологии, матриц для тканевой инженерии, и лекарственных форм в фармацевтике. Имплантируемые полимерные изделия частично замещают органы и ткани человека, а полимерные материалы, из которых состоят эти изделия, выполняют функции биополимеров человеческого тела. Во всех этих случаях способность полимерного материала к биосовместимости и биodeградации имеет особое значение.

В последние годы для медицинских целей были специально синтезированы новые полимеры. В табл. 1.1 приводятся несколько общих примеров синтетических полимеров, используемых в здравоохранении, а также случаи их применения [3].

**Таблица 1.1** - Некоторые широко используемые полимеры и случаи их применения в здравоохранении

| <b>Наименование полимера</b>                         | <b>Область применения</b>   |
|--|---|
| <b>Полиметилметакрилат</b>                           | Твердые контактные линзы, внутриглазные линзы, костные цементы, основание зубных протезов   |
| <b>Полиэтилен с ультравысоким молекулярным весом</b> | Несущие поверхности в искусственных суставах  |
| <b>Полиэтилентерефталат</b>                          | Искусственные артерии   |
| <b>Полиуретан</b>                                    | Катетеры  |
| <b>Полигидроксилэтилметакрилат</b>                   | Мягкие контактные линзы, перевязочный материал, матрицы для выхода лекарственного препарата |
| <b>Полипропилен</b>                                  | Нить для сшивания ран, клапаны сердца, суставы пальцев                                      |

На рисунке 1.4 представлены эндопротезы из полиоксиалканоатов для фиксации костей.



**Рисунок 1.4** - Медицинские устройства на основе полиоксиалканоатов.

(А) биоразлагаемый хирургический шовный шнур; (В) биоразлагаемые винты и пластины для хряща и фиксации костей; (С) биоразлагаемые мембраны для лечения пародонта; (D) хирургические сетки с полиоксиалканоатовым покрытием для герниопластики хирургии

По функциональным свойствам изделия из полимерных материалов успешно конкурируют с аналогичными образцами из традиционных материалов – металлов, стекла, натурального каучука, значительно превосходя их по экономическим показателям. В некоторых случаях синтетические полимеры являются незаменимыми материалами, например, для изготовления эластичных прозрачных трубок для систем переливания крови, мембран для массообменных устройств. Основные достоинства полимерных материалов: высокая стойкость к агрессивным средам, атмосферным и радиационным воздействиям, ударным нагрузкам, низкая теплопроводность, высокая производительность и малая энергоёмкость методов получения и переработки, низкая стоимость, малая масса изделий, биоинертность. В зависимости от поведения при нагревании полимеры подразделяют на термопластичные (термопласты) и терморезистивные (реактопласты).

Термопласты обладают свойствами многократно размягчаться при нагревании, а при охлаждении затвердевать. Таким образом, после формирования изделия они сохраняют способность к повторной переработке.

Наиболее распространены термопласты, созданные на основе полиэтилена, поливинилхлорида, полистирола. Термопластом, например, является полиметилметакрилат. Свойствами термопласта обладает широко применяемый в лечебном протезировании поливик. Реактопласты при нагревании сначала размягчаются. Однако переработка их в изделие сопровождается необратимой химической реакцией, приводящей к образованию неплавкого и нерастворимого материала [6].

Таким образом, для применения полимерного материала в каком-либо изделии или конструкции важно выбрать полимер соответствующего химического строения, внести в него необходимые добавки и обеспечить получение в процессе переработки в изделие структуру, обеспечивающую необходимый комплекс свойств. Поведение полимерного материала или изделия из него во многом зависит и от условий эксплуатации, воздействия окружающей среды, нагрузок и других факторов.

### **Композиционные материалы**

На сегодняшний день в различных отраслях производства используется множество композиционных материалов. Согласно определению, композиты - это материалы, состоящие из двух и более компонентов (армирующих элементов, скрепляющей матрицы) и обладающие свойствами, отличными от суммарных свойств компонентов [7]. При этом предполагая, что компоненты, входящие в состав композита, должны быть хорошо совместимыми и не растворяться или иным способом поглощать друг друга [8].

Как правило, композитные материалы предназначены для того, чтобы обеспечивать сочетание свойств, которые не могут быть достигнуты с помощью материала, имеющего одну фазу.

В настоящее время отрасли науки, связанные с разработкой новых композиционных материалов, развиваются достаточно динамично. Разработано и исследовано большое количество композиционных материалов. В связи с этим, номенклатура данных материалов стремительно расширяется. Единой общепринятой классификации композиционных

материалов нет. Это объясняется тем, что композиционные материалы представляют собой самый широкий класс материалов, объединяющий металлы, полимеры, керамику. Наиболее часто используют классификацию, в основу которой положено деление композиционных материалов по материаловедческому признаку. На рисунке 1.5 приведен один из наиболее оптимальных вариантов разделения композитов по типу матричного материала, предложенная Портным К.И. и др. [9].



**Рисунок 1.5** - Классификация композиционных материалов

В соответствии с классификацией по структуре и расположению компонентов, композиционные материалы делятся на четыре группы:

1. С каркасной структурой;
2. С матричной структурой;
3. Со слоистой структурой;
4. С комбинированной структурой.

К композиционным материалам (КМ) с каркасной структурой относятся псевдосплавы, полученные методом пропитки. Матричную структуру имеют дисперсно-упрочненные и армированные КМ. К материалам со слоистой структурой относятся композиции, полученные из набора чередующихся фольг или листов различной природы или состава. Комбинированную структуру представляют материалы, содержащие комбинации первых трех групп [8].

При составлении необходимой композиции нужно учитывать индивидуальные свойства составляющих компонентов. Свойства любых композиционных материалов зависят от:

1. Состава компонентов;
2. Количественного соотношения;
3. Прочности связи между ними.

Манипулируя содержанием компонентов, можно получать композиционные материалы с необходимыми значениями прочности, жаропрочности, модуля упругости, абразивной стойкости. Так же создавать композиционные материалы с необходимыми магнитными, диэлектрическими, радиопоглощающими и другими специальными свойствами. Примеры композиционных материалов: пластик, армированный борными, углеродными, стеклянными волокнами, жгутами или тканями на их основе; алюминий, армированный нитями стали, бериллия [10].

Применение композитов в физиологической среде развивается достаточно широко. Благодаря потенциалу композиционных систем, создаются все новые и новые биокompозиты.

Наиболее успешные биокompозиты были разработаны исследовательской группой профессора У. Бонфильда в Лондонском университете для того, чтобы их характеристики соответствовали природным компонентам кости: 45% объема составляет гидроксилапатит и 55% объема — коллаген. В композите природный НА (гидроксилапатит) был заменен состоящим из микроскопических частиц НА, полученным по синтетической технологии. Коллаген был заменен полиэтиленом (PE). Полученный в результате материал был разработан в качестве аналога кости, а не в качестве несущего нагрузку ортопедического устройства и был назван HAPEX® [3].

## **1.2 Требования, предъявляемые к биоматериалам.**

Имплантаты ограничены по функции и выживаемости, потому что они не живые. Естественные живые ткани обладают генетически запрог-

раммированной способностью самовосстановления. Следовательно, естественные ткани могут адаптироваться к своей физиологической среде. Никакой искусственный материал не способен самовосстанавливаться или адаптироваться. Стык между протезом и тканью организма-хозяина особенно подвержен напряжению. Несовпадение как биохимических, так и биомеханических факторов может привести к межповерхностному разрушению и в конечном счете к отказу.

В связи с этим существуют требования, предъявляемые к биоматериалам.

Все биоматериалы должны обладать определенными химическими свойствами. К ним относятся: отсутствие нежелательных химических реакций с тканями и межтканевыми жидкостями, отсутствие коррозии.

Биоматериалы так же должны обладать следующими механическими характеристиками: прочность, стойкость к образованию трещин, сопротивление замедленному разрушению, износостойкость. А так же биологическими свойствами: отсутствие реакций со стороны иммунной системы, консолидация с костной тканью, стимулирование остеогенеза.

Биоматериалы, которые могут использоваться в качестве имплантатов, заменяющих участок кости, или в качестве временных фиксаторов для сломанной кости оценивают и по активности влияния на репаративную способность [11]. Материал должен быть биосовместимым и по возможности быть биodeградируемым.

**Биосовместимость (БС)** - это обеспечение желаемой реакции живых тканей на нежизнеспособные биоматериалы. Биосовместимым является материал, который способен отторгаться организмом и вырабатывать положительный отклик организма на данный материал. Следует пояснить, что биосовместимость - это не полное отсутствие токсичности или иных отрицательных свойств, а требование того, чтобы материал при имплантации вел себя адекватным образом, что позволяет выполнить поставленную задачу. В.И. Севастьянов, анализируя имеющуюся информацию, выделяет

следующие основные свойства биосовместимых материалов. Биоматериалы не должны вызывать местной воспалительной реакции, не должны оказывать токсического и аллергического действия на организм, не должны обладать канцерогенным действием, не должны провоцировать развитие инфекции, должны сохранять функциональные свойства в течение предусмотренного срока эксплуатации.

Биосовместимые материалы функционируют гармонично и согласованно при нахождении в организме или контакте с биологическими жидкостями, не вызывая заболеваний или болезненных реакций. Следует подчеркнуть, что никакой биоматериал, вероятно, за исключением того, который будет получен с помощью генной инженерии и клонирования, не может быть абсолютно биосовместимым.

Следовательно, реально существующая практика позволяет говорить лишь о существовании относительно биосовместимых и безопасных биоматериалов. Они могут находиться в организме в течение длительного периода времени, достаточного для выполнения своей функции, не вызывая в нем развития негативных реакций.

Для характеристики биоматериалов, имплантируемых в костную ткань, Osborn и Newesely предложили термины: биотолерантные, биоинертные и биоактивные. [12].

Биотолерантные материалы (нержавеющая сталь и кобальтохромовые сплавы) – поверхность таких имплантатов отделяется от смежной кости слоем фиброзной ткани, репаративная регенерация поврежденной кости происходит в обычные сроки и на некотором расстоянии от имплантата (дистантный остеогенез);

Биоинертные материалы (оксиды титана и алюминия) – не вызывают образования фиброзной ткани, слабо взаимодействуют с биологическими структурами и жидкостями.

Биоактивные материалы (кальций-фосфатная керамика и биостекло на основе кремния) – характеризуются образованием очень тесной химической

связи с костью (связующий остеогенез), усиливают реакции образования костной ткани начиная с поверхности имплантата и способствуют появлению непрерывной связи между тканью и его поверхностью[13].

### **1.3 Области применения керамических биоматериалов**

В настоящее время в травматологии и ортопедии существует постоянная необходимость в использовании костных имплантатов при повреждениях и заболеваниях костносуставной системы. Ежегодно в мире осуществляется около 4 миллионов операций с использованием костных имплантатов, при этом активно разрабатывается широкий спектр различных биоматериалов для клинического использования [14].

Сегодня биокерамика широко применяется в качестве протеза поврежденного или изношенного органа в таких областях медицины, как стоматология, ортопедия и челюстно-лицевая хирургия. В качестве примеров биокерамики можно назвать оксидную керамику, биокерамику на основе фосфатов кальция, стекло и стеклокерамику. Биокерамика широко применяется особенно при лечении таких болезней, как остеопороз у пожилых людей. Биостеклянные протезы также применяются вместо костей среднего уха у больных с проблемами слуха.

Применение того или иного материала находится в зависимости как от медико-биологических характеристик костного дефекта, так и, вероятно, от конкретного клинического случая. Следовательно, решение указанной задачи возможно лишь при наличии целого спектра биоматериалов. Выбор из них материала, максимально удовлетворяющего требованиям конкретного случая, – ключ к успеху.

Существует несколько видов керамических биоматериалов. Керамика может быть изготовлена на основе кальция и фосфора (кальций-фосфатная керамика), оксида алюминия (корундовая керамика) и “гибридная” керамика.

## **Корундовая керамика.**

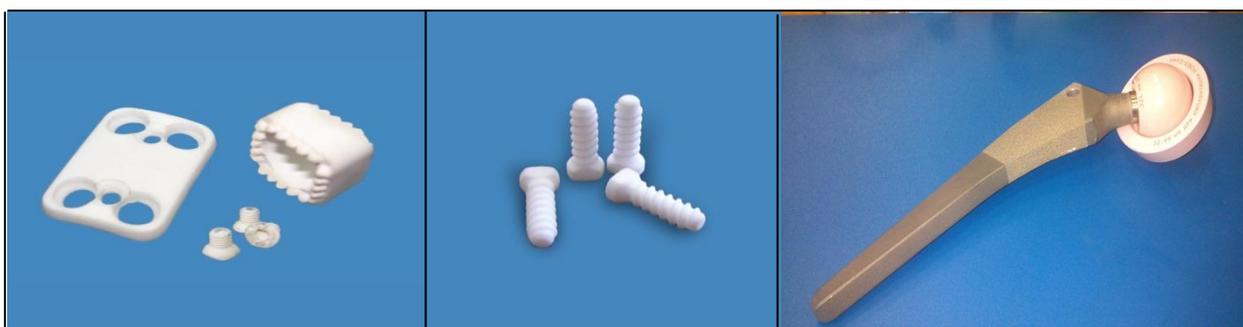
В результате экспериментов было доказано, что корундовая керамика соответствует основным требованиям, предъявляемым к биоматериалам, а именно – отсутствие токсичности и биологическая совместимость. Данный материал является биоинертным, то есть, способен в течении длительного времени сохранять постоянство своего состава и структуры благодаря отсутствию локального взаимодействия с тканями и системного влияния на организм, либо минимально выраженному химическому, электрохимическому и каталитическому проявлению на поверхности материала [15].

Уникальные физические и химические свойства корундовых материалов определяются характером химической связи в молекуле  $Al_2O_3$  и ее кристаллическим строением. Как известно, корундовая керамика обладает высокой стойкостью ко всем видам механических нагрузок. Предел прочности корундовой керамики при изгибе достигает  $3000 \text{ кг/см}^2$ , а при сжатии - более  $10000 \text{ кг/см}^2$ . Корундовая керамика не деформируется при ударе, нагреве, высоком давлении. Такая высокая прочность керамики объясняется большой энергией кристаллической решетки ( $3681 \text{ ккал/моль}$ ), которая определяет прочность связей в кристалле [16].

В настоящее время корундовая керамика широко используется для производства имплантатов. Так как она обладает высокой механической прочностью, биоинертностью, а так же не оказывает токсического влияния на организм. Из корундовой керамики легко изготавливать образцы эндопротезов любой величины и формы. Данные факты позволили широко использовать корундовую керамику в клинической практике. Наиболее широкое применение в медицине корундовые материалы нашли при замещении костей и суставов. В настоящее время керамические эндопротезы применяются практически во всех областях хирургической ортопедии: для пластики тазобедренного и других крупных суставов, протезирования крыши

вертлужной впадины, замещения костей кисти, замещения части и целых длинных трубчатых костей, для внутрикостного соединения костей.

Применение корундовой керамики в травматологии и ортопедии позволило в более короткие сроки восстанавливать целостность кости при самых тяжелых ее дефектах. С успехом в травматологии применяется корундовый материал монокристаллического строения (монокристаллический корунд, он же лейкосапфир), из него изготавливают внутрикостные штифты, которые не требуют дальнейшего удаления. В последние годы корундовая керамика успешно используется при оперативных вмешательствах на позвоночнике: для эндопротезирования межпозвонковых дисков и замещения дефектов позвонков. На рисунке 1.6 представлены имплантаты, применяемые в хирургии [16].



а

б

в

**Рисунок 1.6** - Керамические изделия, применяемы в медицине: а- имплантаты для позвоночника, б- шурупы, в- эндопротез тазобедренного сустава.

Так же, корундовая керамика применяется для пластики костей черепа, придаточных пазух и костей носа. В отоларингологии керамика применяется при операциях по улучшению слуха, для протезирования слуховых косточек.

В стоматологии корундовая керамика моно- и поликристаллического строения широко используется для пластики верхней и нижней челюстей и имплантации зубов.

### **Кальций-фосфатная керамика (КФК)**

В последние годы интенсивно изучается и применяется биоактивная керамика на основе кальция и фосфора. Отличительной особенностью

кальций-фосфатной керамики от корундовой является близость КФК по свойствам к естественному составу кости. В связи с этим, кальций-фосфатная керамика обладает следующими свойствами:

- Биоактивность
- Биodeградируемость
- Изоморфность

Биоактивность КФК подразумевает высокое сходство по структуре с костной тканью. Способность имплантата к растворению и рассасыванию характеризует биodeградируемость материала. Под изоморфностью следует понимать способность кальций-фосфатной керамики заменять ионы Са ионами Mg, Na, Al, Ag а также гидроксильных групп на ионы F и Cl, что придает материалу новые качества и свойства.

Материалы, обладающие биоактивными свойствами, способны к кинетической модификации поверхности и участию в образовании поверхностного реактивного слоя и химической связью с костной тканью. Таким образом, на поверхности кальций фосфатной керамики формируется связывающий слой из микрoкристаллов гидроксилкарбонатапатита, структурно и химически идентичному минеральному составу кости.

Важными свойствами КФК является остеоондуктивность (способность костной ткани расти на поверхности имплантата) и остеоинтеграция (взаимодействие макромолекул кости и керамики). В костном дефекте в послеоперационном периоде наблюдается снижение уровня pH, что также обеспечивает химическое растворение и уровень биodeградации имплантата [17].

Поскольку основными элементами кости являются кальций и фосфор, материалы на основе кальций-фосфатных соединений стали применяться для лечения дефектов костной ткани.

Дальнейшее развитие нанотехнологий в области биоматериалов, будет способствовать более глубокому пониманию взаимодействия клеток и

имплантатов, созданию синтетических кальций-фосфатных материалов с улучшенными остеоиндуктивными свойствами.

### **«Гибридные» биоматериалы**

Данные материалы обладают выраженными остеоиндуктивными свойствами, обеспечивающими стимуляцию собственных репаративных возможностей организма пациента. Это достигается посредством насыщения керамик биостимуляторами, к которым относятся костные морфогенетические белки или факторы роста, а также, сочетание керамики с культивируемыми стромальными клетками, повышающими регенерацию костной ткани. Достоинством керамических материалов с мезенхимальными клетками является способность последних секретировать специфические факторы роста.

Из всего вышесказанного можно сделать следующий вывод: синтетические биоматериалы на основе керамик широко используют при проведении реконструктивно-восстановительных операций на костной ткани. К преимуществам данных материалов относятся:

- Высокая тропность к костной ткани
- Способность формировать плотное костно-керамическое соединение

В будущем планируется создание композитных материалов с управляемыми качествами, а введение в состав корундовой керамики и КФК медикаментозных препаратов расширяет возможности их использования в костной онкологии [17].

## **1.4 Способы повышения биоактивности имплантатов**

Сегодня на рынке существует большое количество разнообразных материалов, которые обладают остеокондуктивными свойствами, но не стоит забывать, что до сих пор, не создан универсальный материал, который бы удовлетворял всем необходимым свойствам. Обладал биосовместимостью,

абсорбционной способностью, не допускал инфицирования организма, создавал подходящую микросреду для регенерации тканей.

Комбинирование достижений в производстве имплантатов, клеточной биологии и материаловедения привело к разработке новых биологических покрытий с повышенной остеоиндуктивностью, имитирующих естественную среду в растущей кости. Наноструктурированные покрытия, модифицирующие биокерамику специальными препаратами и биоактивными молекулами показали хорошие результаты по ускорению остеоинтеграции имплантатов в различных условиях, приближенных к среде организма [17-20].

Формирование биоактивных свойств материалов достигается за счет создания их определенного химического состава, молекулярного строения и фазово-структурного состояния. При этом поверхностным структурам материалов придается морфологическая гетерогенность и пористость, что увеличивает фактическую площадь контакта материала с биосредой и усиливает механический эффект сцепления в контактной зоне. Кроме этого, такая поверхность обладает повышенным запасом свободной энергии и, следовательно, уровнем химической активности, что ускоряет процесс деструкции материала и проникновения биоструктур в его поверхность [21].

В качестве потенциальных покрытий для ортопедических имплантатов был изучен широкий спектр биологически активных веществ. Их можно разделить на биокерамические покрытия на основе фосфата кальция, ионов металлов, инкорпорированных покрытий, компонентов на основе внеклеточных матриц и пептидов, титановых нанотрубок и покрытий, которые выступают в качестве усилителей для остеогенных факторов роста и препаратов.

Технологические методы получения биоактивных покрытий включают золь-гелевые процессы, нанесение пленок, прессование и спекание материалов, вакуумно-конденсационное и газотермическое напыление.

## 1.5 Тонкие пленки и практика их применения

Тонкие пленки – это слои вещества толщиной от нескольких долей нанометра до нескольких микрометров [22].

Пленка считается тонкой, если ее толщина менее 1 мкм. Если толщины достигает более 1 мкм такие слои называют толстыми пленками, покрытиями или фольгами. Пленки и покрытия обычно наносят на основу – подложку, а фольга – слой свободного конденсированного пластичного материала толщиной от 2 до 100 мкм. Соответственно, пленка без подложки – свободная пленка[23].

Наиболее точной классификации тонких пленок нет, но для удобства их систематизируют по толщине, агрегатному состоянию, кристаллической структуре, химической связи, химическим и физическим свойствам, технологии обработки.

### 1. По толщине:

Тонкие пленки делятся на три типа:

- А) Нанометровые (0,1 ÷ 100 нм);
- Б) Субмикронные (0,1 ÷ 1 мкм);
- В) Ультратонкие (0,1 ÷ 10 нм).

2. По агрегатному состоянию пленки находятся в твердом или жидком состоянии.

3. Пленки по структуре могут быть монокристаллическими, поликристаллическими, стеклообразными, аморфными и т.д..

4. По размерности пленки могут обладать обычной трехмерной структурой, могут быть слоистыми, могут обладать цепочечным строением, могут быть кластерного или островкового типа.

5. По однородности строения пленки могут быть сплошными и многосвязными – композитами, керамическими, гранулированными, пористыми, островковыми и т.д.

6. Химические связи внутри пленки также могут быть: металлическими, ковалентными, ионными, водородными и т.д.[23].

Основные методы формирования тонких пленок можно условно разделить на четыре категории.

1 . Физические способы – происходит напыление пленок в вакууме или в газовых средах, при этом практически не протекают химических реакций;

2. Химические способы – приготовление пленок при протекании химических реакций;

3. Механические способы – формирование образцов, связанное с механическим нанесением пленки на подложку;

4 . Керамические способы – приготовление пленок по керамической технологии (спекание порошков с формированием покрытия).

Рассмотрим подробнее химический способ получения тонких пленок по золь-гель технологии.

### 1.6 Золь-гель технология

Термином «Золь-гель технология» обозначают технологию получения технически ценных неорганических и органо-неорганических материалов на основе перехода гомогенного раствора в золь и затем в гель [24].

Можно проиллюстрировать процессы, происходящие в золь-гель системе, с помощью элементарной схемы (рис. 1.7).



Рисунок 1.7 - Схема перехода истинного раствора в золь и далее в гель

В золь-гель технологии прекурсор – это вещество, которое при определенных условиях может образовывать полимолекулы, полисольватированные группы, мицеллы, из которых будут формировать зародыши наночастиц золя. В качестве прекурсоров могут использоваться практически любые, как правило, гидролизующиеся соединения – алкоксиды кремния  $\text{Si}(\text{OR})_4$  и ряда других металлов, соли металлов. Для того чтобы осуществить процессы гидролиза и поликонденсации реакционную среду необходимо ввести воду. Для того чтобы запустить гидролиз и регулировать его скорость, добавляют различного рода катализаторы. К ним чаще всего относятся кислоты или щелочи.

Поэтому в золь-гель технологии гидролиз подразделяется на кислый и щелочной. Можно вводить в золи и модифицирующие добавки, которые придадут новые полезные свойства получаемым материалам и покрытиям. Это могут быть водо-спирторастворимые соли и кислоты, органические низко- и высокомолекулярные соединения. Первоначально, в момент смешивания исходных компонентов друг с другом, они, как правило, представляют собой истинные растворы. В результате гидролитической поликонденсации молекул прекурсора образуется наночастицы (твердая фаза), размер которых обычно находится в диапазоне 1-100 нм.

В золь-гель технологии, золь – это дисперсная система с жидкой дисперсионной средой и твердой нанодисперсной фазой. По мере «созревания» или старения золя начинается процесс агрегации частиц, который постепенно приводит к образованию трехмерной структуры – геля. Гель – это композиционный материал, структура которого представляет собой взаимопроникающие твердую и жидкую фазы.

Золь-гель метод достаточно популярный способ получения пленок, связано в первую очередь с тем, что получаемые материалы обладают рядом уникальных свойств [25].

1. Высокая химическая однородность получаемых продуктов, позволяющая существенно снизить температуру и продолжительность термообработки для получения функциональных материалов.

2. Возможность контролировать размер частиц и структуру пор материалов на разных стадиях синтеза (за счёт регулирования продолжительности реакции, температуры, концентрации и химического состава реагентов), изменять реологические свойства дисперсной системы в широких пределах [26-28].

3. Особенно важными для получения наноструктур с заданными характеристиками являются процессы образования конденсированных форм при гидролизе прекурсоров, эта стадия определяет морфологию и фазовый состав получаемых продуктов [29]. Так, при образовании золь-гелей распределение наночастиц по размерам определяется продолжительностью образования зародышей.

4. Золь-гель метод даёт возможность достаточно просто в одностадийном процессе получать композиционные материалы.

### **1.7 Подложки и предъявляемые к ним требования**

Подложка – объект, предназначенный для фиксации пленки. В идеальном случае подложка не взаимодействует с пленкой, но она обеспечивает механическую жесткость пленки и необходимую адгезию. Однако на практике подложка может оказывать заметное влияние на характеристики тонкой пленки [24]. Чаще всего подложки имеют форму прямоугольной или круглой пластины. В некоторых случаях они имеют форму цилиндров, прутков, лент и вообще могут обладать произвольной формой. К основным материалам подложек можно отнести: стеклянные, керамические, монокристаллические, металлические и полимерные подложки.

## **Свойства подложек**

Подложки обычно подбирают таким образом, чтобы их свойства позволяли получать пленку с необходимыми характеристиками. Во многих случаях необходимо, чтобы подложка не мешала обработке пленки или ее применению. В подложке должны отсутствовать дефекты, у нее должна быть атомно-гладкая поверхность. В целом можно отметить, что хотя большинство подложек достаточно хрупкие (например, стеклянные), но они обладают высокой твердостью, определенной стойкостью к воздействию механических и термических напряжений. Подложки из благородных металлов или полимерные подложки, как правило, обладают стойкостью к воздействию химических реагентов. Таким образом, свойства приготавливаемых пленок во многих случаях неразрывно связаны со свойствами подложек для них.

## **Требования, предъявляемые к подложкам**

Для того, чтобы использовать подложки для проведения исследований, они должны обладать определенными свойствами [24]:

1. Плоскостность. Свойство подложки, означающее наличие идеальной плоскости на ее лицевой стороне (на которую осаждают пленку), она должна быть строго параллельна тыльной поверхности. Это необходимо как для литографии, так и для уменьшения температурных градиентов во время термообработки пленки.

2. Отсутствие пор, трещин, впадин, углублений в подложке. Это требование является необходимым для исключения разрывов в приготовленной пленке, а также для избегания появления грязи и избыточного газовыделения из пор в вакууме.

3. Стойкость к воздействию химических реагентов. Это требование является необходимым при проведении химической обработки пленки.

4. Водоотталкивание, или гидрофобия. Необходимо для того, чтобы на поверхности подложки не было молекул воды. Невыполнение этого

требования может привести к плохой адгезии пленки и к избыточному выделению паров воды с поверхности подложки.

5. Высокие значения температур рекристаллизации и плавления. Это требование необходимо для приготовления стабильных пленок при высоких температурах. Также это необходимо для того, чтобы в пленках не было фазовых и структурных превращений по вине подложки.

6. Близость значений коэффициентов термического расширения пленки и подложки. Это необходимо для того, чтобы избежать появления термических напряжений в пленке и ее повреждения при нагреве или обжиге.

7. Стойкость к механическим воздействиям необходима для сохранения целостности подложки при изгибе, кручении, изломе и т.д.

8. Низкая стоимость и доступность необходимы для серийного производства большого количества образцов.

Необходимо знать, что поверхность подложек должна быть оптически гладкой с минимальной шероховатостью, минимальной волнистостью и идеальной плоскостностью. Для того, чтобы поверхность подложки была пригодна для нанесения пленки, ее необходимо подготовить [24].

## Выводы

Существует множество материалов для получения имплантатов. К ним предъявляются определенные требования, которые должны выполняться для того, чтобы имплантат выполнял свою функцию и не отторгался организмом. В то же время ведется множество разработок, так как не существует идеального имплантата для всех практических задач лечения или замены биологической кости. Одним из перспективных методов повышения качества и обеспечения функциональности является нанесение покрытия или тонкой пленки. Эффективным способом получения тонких пленок является золь-гель метод.

Как уже было сказано, тонкие пленки представляют собой уникальные микроструктурные объекты. Они могут создаваться в виде монокристаллических, поликристаллических или аморфных слоев. Их микроструктура существенным образом зависит от подложки, на которую нанесена пленка, и условий получения. Управляя химическим составом и процессом изготовления, можно получать разные микроструктуры тонких пленок, обладающих разными свойствами.

Цель данной работы состоит в изучении физико-химических процессов, проходящих в пленкообразующих растворах (ПОР) на основе тетраэтоксисилана.

Задачи работы:

1. Освоение методики приготовления пленкообразующего раствора;
2. Изучение зависимости вязкости ПОР заданного состава от времени хранения;
3. Изучение физико-химических процессов, проходящих в золь-гель системе при сушке и обжиге;
4. Подготовка подложек и нанесение пленок из ПОР;
5. Изучение морфологии пленочных покрытий.

## 2. Материалы и методы исследования

### 2.1 Материалы

Пленкообразующие растворы (ПОР) для синтеза тонкопленочных и дисперсных материалов  $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  готовили на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС), хлорида кальция ( $\text{CaCl}_2$ ), ортофосфорной кислоты ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) и этанола ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) - в качестве растворителя.

Тetraэтоксисилан  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  - прозрачная бесцветная жидкость со специфическим запахом, легко растворимая во многих органических жидкостях.

Хлорида кальция ( $\text{CaCl}_2$ )- представляет собой белые кристаллы, обладает высокой гигроскопической способностью.

Ортофосфорной кислоты ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) - бесцветная сиропообразная жидкость без запаха, растворима также в этаноле и других растворителях.

Этанол ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) - летучая, горючая, бесцветная прозрачная жидкость со специфическим запахом.

**Таблица 2.1** – Характеристика исходных веществ, используемых при приготовлении пленкообразующего раствора

| Название, марка          | Формула                              | Мг,<br>г/моль | $\rho$ ,<br>г/мл | $T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$ | $T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$ |
|--------------------------|--------------------------------------|---------------|------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| Тetraэтоксисилан (ос.ч.) | $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ | 208           | 0,9335           | 168,5                            | –                               |
| Хлорид кальция           | $\text{CaCl}_2$                      | 111,08        | 2,15             | 1935                             | 772                             |
| Ортофосфорная кислота    | $\text{H}_3\text{PO}_4$              | 98            | 1,685            | 158                              | 42,35                           |
| Этанол                   | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$      | 46,069        | 0,7893           | 78,4                             | -114,3                          |

### 2.2 Приготовление пленкообразующих растворов

Для приготовления ПОР были рассчитаны составы, используя ряд формул. Исходными данными для расчета являются общая концентрация ПОР и его объем. Ранее установлено, что концентрация раствора для получения пленок находится в диапазон  $C_m = 0.2\text{-}0.4$  моль/л[2]:

а) Расчет количества соли проводится по формуле:

$$m(\text{CaCl}_2)_{\text{соли}} = 2M_{\text{соли}} M_{\text{SiO}_2} C_m V_{\text{P}} / M_{\text{CaO}} * 100 \text{ г} \quad (2.1),$$

где  $m$  – определяемая масса соли, г,

$M_{CaCl_2}$  – молярная масса  $CaCl_2$ , равная 111 г/моль

$M_{CaO}$  – молярная масса  $CaO$ , равная 56 г/моль

$P$  – заданное содержание  $CaO$  в пленке, мас. %,

$C_m = 0,4$  моль/л,

$V = 0,05$  л (или заданный объем раствора)

$M_{SiO_2}$  – молярная масса оксида кремния, равная 60 г/моль

б) Расчет объема ТЭОС проводится по формуле:

$$V_{ТЭОС} = M_{ТЭОС} C_m V P / d * 100 \text{ л} \quad (2.2),$$

где  $M_{ТЭОС}$  – молярная масса тетраэтоксисилана, равная 208 г/моль

$M_{H_3PO_4}$  – молярная масса ортофосфорной кислоты, равная 98 г/моль

$C_m = 0,4$  моль/л,

$V = 0,05$  л (или заданный объем раствора)

$P$  – содержание оксида  $SiO_2$  в пленочной системе, мас. %,

$d$  – плотность тетраэтоксисилана, равная 0,94 г/см<sup>3</sup>

в) Расчет объема  $H_3PO_4$  проводится по формуле:

$$V_{H_3PO_4} = M_{H_3PO_4} C_m V P / d * 100 \text{ л} \quad (2.3),$$

где  $M_{H_3PO_4}$  – молярная масса ортофосфорной кислоты,

$C_m = 0,4$  моль/л,

$V = 0,05$  л (или заданный объем)

$P$  – содержание оксида  $P_2O_5$  в пленочной системе, мас. %,

$d$  – плотность ортофосфорной кислоты, равная 1,68 г/см<sup>3</sup>

Используя предложенную методику расчетов, рассчитан состав для приготовления ПОР.

Пленкообразующие растворы готовили в соответствии с методикой:

1. В сухую мерную колбу на 15 мл (или на другой заданный объем) налить 8 мл спирта (примерно половину заданного объема ПОР);
2. Высыпать навеску хлорида кальция и тщательно перемешивать в течение 2-х минут;
3. После полного растворения хлорида кальция прилить рассчитанные объемы ТЭОС и ортофосфорной кислоты.

4. Содержимое колбы тщательно перемешать, после чего довести до метки спиртом и снова перемешать в течении 2-х минут.

## **2.3 Методы исследования пленкообразующего раствора**

### **2.3.1 Метод вискозиметрии**

Для определения вязкости пленкообразующего раствора используется метод капиллярной вискозиметрии. Данный метод основан на изучении изменения вязкости растворов во времени. Кинематическая вязкость ПОР определена в капиллярных вискозиметрах (типа ВПЖ-2) по времени истечения определенного объема жидкости в капиллярной трубке с  $d_{внутр.} = 0,99$  мм, с допущением, что режим течения ламинарный. Измерение вязкости ПОР проведено при температуре 20 °С. Значение кинематической вязкости рассчитано по уравнению 1 [30]:

$$\eta = \left( \frac{g}{9.807} \right) \cdot \tau \cdot K \quad (2.4),$$

где  $\eta$  – кинематическая вязкость жидкости,  $\text{мм}^2/\text{с}$ ;  $\tau$  – время истечения жидкости, с;  $g$  – ускорение свободного падения,  $\text{м}/\text{с}^2$ ;  $K$  – постоянная вискозиметра,  $\text{мм}^2/\text{с}^2$ .

### **2.3.1 Метод фотонной корреляционной спектроскопии (ФКС).**

Для измерения размеров наночастиц пленкообразующего раствора используется метод динамического рассеяния света (ДРС). Данный метод позволяет определить коэффициент диффузии дисперсных частиц в жидкости путем анализа характерного времени флуктуаций интенсивности рассеянного света. Далее, из коэффициента диффузии рассчитывается радиус наночастиц [31].

Эксперимент проводился на фотонном корреляционном спектрометре UNICOR – SP в режиме гомодинного детектирования: монохроматическое излучение He – Ne лазера (ЛГ-38, мощность излучения ~ 50 мВт,  $\lambda = 655$  нм), проходя через кювету с образцом, рассеивалось частицами дисперсной фазы

и фиксировалось фотодетектором, работающим в системе счета фотонов (ФЭУ-136,  $f_{\max} = 35$  МГц, уровень шума 10 – 40 имп/с), сигнал с которого поступал на многоканальный цифровой коррелятор PhotoCor-Sp.

Информация о рассеянном излучении обрабатывалась с помощью специальной компьютерной программы PhotoCor. Средний радиус частиц рассчитывался из коэффициента диффузии по формуле Стокса-Эйнштейна:  $D = kT/6\pi\eta r$ , где  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура,  $\eta$  – вязкость растворителя (этанол). Коэффициент диффузии определялся спектром рассеянного света:  $\Gamma = Dq^2$ ,  $q$  – модуль рассеивания волнового вектора.

### **2.3.3 Метод электрофореза.**

Электрофорез — это процесс направленного движения частиц, диспергированных в жидкости в постоянном электрическом поле. Частицы одного и того же вещества несут одинаковые по знаку заряды. В электрическом поле положительно заряженные частицы перемещаются к отрицательному электроду — катоду, отрицательно заряженные частицы к положительному электроду — аноду. Движение частиц к катоду иногда называют катафорезом, к аноду — анафорезом. Скорость движения зависит от массы частиц, и их заряда в данных условиях, благодаря чему электрофорез позволяет разделять смеси веществ на составляющие их компоненты [32].

Пленкообразующий раствор помещали в U-образную трубку и наблюдали за направлением перемещения границы раздела – под действием приложенной к раствору разности потенциалов.

### **2.3.4 Методика получения пленок из ПОР**

#### **Выбор и подготовка подложек для нанесения пленок**

Выбор подложек очень важный этап в данной работе. Подложки должны отвечать всем требованиям, указанным ранее. Самым подходящим вариантом для данных исследования являются подложки из

монокристаллического кремния. Монокристаллические подложки имеют лучшие характеристики, но и более высокую стоимость. Кристаллический кремний имеет упорядоченную кристаллическую структуру, в которой каждый атом находится в точно определенном месте. Поведение кристаллического кремния хорошо предсказуемо, однако, из-за медленности и сложности процесса производства он является самым дорогостоящим видом кремния.

Из-за упорядоченной структуры, подложки из кремния имеют гладкую поверхность, не имеют шероховатостей. Качество подложки важный показатель, так как именно на поверхности происходит взаимодействие пленки и подложки.

Для того чтобы подготовить подложки к нанесению пленок необходимо:

1. Подложки из кремния выдерживать в 20% NaOH в течение 1 суток;
2. Из раствора NaOH подложки поместить в  $C_2H_5OH$  и отмывать в нем в течение 5 минут;
3. Высушивать при помощи бязи.

### 2.3.5 Методика нанесения пленок

**Метод центрифугирования** основан на том, что на подложку наносится капля раствора во время быстрого вращения, приводящего к испарению растворителя и образованию тонкой пленки.

В результате на вид пленки получаются однородными, от подложки не отслаиваются, почти прозрачные.

**Метод вытягивания** основан на том, что пленка наносится на поверхность образца, имеющего форму пластины путем погружения образца в раствор. Образец извлекают из раствора со скоростью вытягивания 5мм/с, сушат и затем помещают в печь для термообработки.

## **2.4 Методы исследования процессов формирования оксидных систем**

### **2.4.1 Метод термического анализа**

Метод термического анализа используется для регистрации фазовых превращений, происходящих при нагревании или охлаждении в образце и исследования их параметров. Использование метода синхронного термического анализа, объединяющего термогравиметрию (ТГ) и дифференциально-сканирующую калориметрию (ДСК), позволяет одновременно следить за изменениями теплового потока и веса образца как функциями от температуры в контролируемой атмосфере.

Термическими методами называется группа методов физико-химического анализа, в которых измеряется какой-либо физический параметр системы в зависимости от температуры. Калориметрия и термогравиметрия относятся к термическим методам анализа. В термогравиметрии измеряемым параметром является масса вещества, в калориметрии – теплота. Дифференциальный термический анализ (ДТА) основан на регистрации разности температур исследуемого вещества и инертного образца сравнения при их одновременном нагревании или охлаждении. При изменении температуры в образце могут протекать процессы с изменением энтальпии, как например, плавление, перестройка кристаллической структуры, испарение, реакции дегидротации, диссоциации или разложения, окисление или восстановление. Такие превращения сопровождаются поглощением или выделением тепла, благодаря чему температура образца и эталона начинают различаться. Этим методом удается зафиксировать даже малые изменения температуры образца, благодаря конструкции прибора, а именно тому, что регистрирующие термопары от образца и эталона соединены навстречу друг другу. Повышенная чувствительность дифференциального метода позволяет исследовать образцы малого веса (до нескольких мг) [33].

## 2.4.2 Метод рентгенофазового анализа

Для определения фазового состава ксерогеля применяется метод рентгенофазового анализа. Состав твердой фазы пленкообразующего раствора определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Rigaku Miniflex 600 с использованием  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучения в интервале  $10^\circ\text{--}70^\circ$  ( $2\theta$ ) с шагом  $0,02^\circ$  и скоростью съемки  $2^\circ/\text{мин}$ . Идентификацию дифракционных максимумов проводили с использованием базы данных JSPDS. Расчёт области когерентного рассеивания, по которой оценивался размер кристаллита, проводили по уравнению Шеррера, которое связывает ширину интегральной линии с размерами кристаллита:

$$\Delta(2\theta)_{\text{инт}} = \frac{K\lambda}{L\cos\theta_0} \quad (2.5),$$

где  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения,  $\theta$  – брэгговский угол,  $L$  – размер кристаллического блока,  $k$  – поправочный коэффициент,  $\Delta(2\theta)_{\text{инт}}$  – интегральная ширина линии.

## 2.4.3 Методы изучения морфологии поверхности пленок

Морфология поверхности образцов исследована методами сканирующей электронной микроскопией.



**Рисунок 2.4** – Растровый электронный микроскоп JEOL JSM 6000

При помощи электронной микроскопии изучается форма, молекулярная организация поверхности, а также можно исследовать внутреннее строение и состав пленок.

Оптическая схема электронного микроскопа близка к схеме светового. Катод, представляющий собой вольфрамовую проволоку, при накаливании испускает электроны [34]. В результате разности потенциалов между катодом и анодом, равной нескольким десяткам киловольт, электроны со значительной скоростью движутся к аноду и проходят через отверстие с магнитную линзу. Линза фокусирует пучок электронов в плоскости объекта.

Электроны, прошедшие сквозь объект, попадают во вторую магнитную линзу, которая создает в плоскости увеличенное изображение объекта. Чтобы сделать это электронное изображение видимым, в данной плоскости устанавливают флуоресцирующий экран [34]. Получаемое видимое изображение объекта называют промежуточным. Часть электронов, несущих определенную часть общего изображения, проходит через отверстие в центре экрана и при помощи третьей магнитной линзы фокусируется в увеличенном виде на плоскости детектора, преобразующего его в цифровой формат. Общее увеличение микроскопа равно произведению увеличений, даваемых линзами.

**Задание для раздела  
«Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»**

Студенту:

|                       |   |
|-----------------------|---|
| <b>Группа</b><br>4Г21 | <b>ФИО</b><br>Демидовой Софье Александровне |
|-----------------------|---|

|  |                            |   |   |
|--|----------------------------|---|---|
| <b>Институт</b><br>Уровень образования | <b>ИФВТ</b><br>Бакалавриат | <b>Кафедра</b><br>Направление/специальность | <b>ТСН</b><br>240100 – Химическая<br>технология |
|--|----------------------------|---|---|

**Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:**

|  |  |
|--|--|
| 1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих | Расчет стоимости исходного сырья, материалов, спецоборудования, комплектующих изделий и покупных полуфабрикатов    |
| 2. Нормы и нормативы расходования ресурсов   | Расчетные величины материалов, сырья и оборудования научно-технического проекта                                    |
| 3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования                                  | Премиальный коэффициент, районный коэффициент, коэффициент доплат и надбавок, заработная плата по тарифной ставке. |

**Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:**

|   |  |
|---|--|
| 1. Планирование и формирование бюджета научных исследований   | Планирование структуры работ, их трудоемкость, разработка графика проведения исследования, расчет бюджета исследования: затраты на сырье, оборудование, заработную плату, отчисления во внебюджетные фонды и накладные расходы |
| 2. Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования | Расчет интегрального показателя эффективности: определение финансовой эффективности и ресурсоэффективности; сравнение эффективности разработки с аналогами   |

**Перечень графического материала:**

|  |
|--|
| 1. График проведения и бюджет НИ                                 |
| 2. Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НИ |

**Дата выдачи задания для раздела по линейному графику**

**Задание выдал консультант:**

|                  |                              |                               |   |              |
|------------------|------------------------------|-------------------------------|---|--------------|
| <b>Должность</b> | <b>ФИО</b>                   | <b>Ученая степень, звание</b> | <b>Подпись</b>  | <b>Дата</b>  |
| Доцент           | Верховская Марина Витальевна | К. Э. Н.                      |  | 23.03.2016г. |

**Задание принял к исполнению студент:**

|                       |  |   |                         |
|-----------------------|--|---|-------------------------|
| <b>Группа</b><br>4Г21 | <b>ФИО</b><br>Демидова Софья Александровна | <b>Подпись</b><br> | <b>Дата</b><br>23.03.16 |
|-----------------------|--|---|-------------------------|

### 3. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

#### 3.1. Планирование научно-исследовательских работ

##### 3.1.1. Структура работ в рамках научного исследования

Для выполнения научных исследований формируется рабочая группа, в чей состав входят: бакалавр, научный руководитель, консультант по части социальной ответственности (СО) и консультант по экономической части (ЭЧ) выпускной квалификационной работы.

Планирование комплекса предполагаемых работ осуществляется в следующем порядке:

- определение структуры работ в рамках научного исследования;
- определение участников каждой работы;
- установление продолжительности работ;
- построение графика проведения научных исследований.

Порядок этапов работ и распределение исполнителей для данной научно-исследовательской работы приведен в таблице 3.1.

Таблица 3.1. Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

| Основные этапы                                 | №раб | Содержание работ                                | Должность исполнителя   |
|--|------|---|-------------------------|
| Разработка технического задания                | 1    | Составление и утверждение технического задания  | Руководитель, бакалавр  |
| Выбор направления исследований                 | 2    | Выбор направления исследований                  | Руководитель, бакалавр  |
|  | 3    | Подбор и изучение материалов по теме            | Руководитель, бакалавр, |
|  | 4    | Календарное планирование работ по теме          | Руководитель, бакалавр  |
| Теоретические и экспериментальные исследования | 5    | Проведение теоретических расчетов и обоснований | Бакалавр                |
|  | 6    | Проведение экспериментов                        | Бакалавр                |

| Основные этапы                                       | №раб | Содержание работ  | Должность исполнителя  |
|--|------|---|------------------------|
|  | 7    | Сопоставление результатов экспериментов с теоретическими исследованиями | Руководитель, бакалавр |
| Обобщение и оценка результатов                       | 8    | Оценка полученных результатов   | Руководитель, бакалавр |
|  | 9    | Определение целесообразности проведения ВКР                             | Руководитель, бакалавр |
| <b>Проведение ВКР</b>                                |      |   |                        |
| Разработка технической документации и проектирование | 10   | Разработка технологии получения керамзита.                              | Бакалавр               |
| Изготовление и испытание опытного образца            | 11   | Получение опытных образцов  | Бакалавр, руководитель |
|  | 12   | Лабораторные испытания опытных образцов                                 | Бакалавр, руководитель |
| Оформление комплекта документации по ВКР             | 13   | Составление пояснительной записки                                       | Бакалавр               |

### 3.1.2. Определение трудоемкости выполнения работ

Определение ожидаемой (средней) трудоемкости выполнения:

$$t_{\text{ож}i} = \frac{3t_{\text{мин}i} + 2t_{\text{макс}i}}{5}, \quad (1)$$

где  $t_{\text{ож}i}$  – наиболее вероятное время в течение, которого должна быть выполнена работа, чел-дни;  $t_{\text{мин}i}$  – минимальное время для выполнения данного этапа при благоприятном стечении обстоятельств, чел-дни;  $t_{\text{макс}i}$  –

максимальное время для выполнения данного этапа при неблагоприятном стечении обстоятельств, чел-дни.

Исходя из ожидаемой трудоемкости, рассчитывается продолжительность каждой работы в рабочих днях:

$$T_{pi} = \frac{t_{ожі}}{Ч_i}, \quad (2)$$

где  $T_{pi}$  – продолжительность одной работы, раб. дней;  $t_{ожі}$  – ожидаемая трудоемкость выполнения одной работы, чел-дни;  $Ч_i$  – численность исполнителей, выполняющих одновременно одну и ту же работу на данном этапе, чел.

### 3.1.3 Разработка графика проведения научного исследования

Для перевода длительности каждого этапа из рабочих в календарные дни, необходимо воспользоваться формулой:

$$T_{ki} = T_{pi} \cdot k_{кал} \quad (3)$$

где  $T_{ki}$  – продолжительность выполнения  $i$ -й работы в календарных днях;  $T_{pi}$  – продолжительность выполнения  $i$ -й работы в рабочих днях;  $k_{кал}$  – коэффициент календарности.

Коэффициент календарности определяется по следующей формуле:

$$k_{кал} = \frac{T_{кал}}{T_{кал} - T_{вых} - T_{пр}} \quad (4)$$

где  $T_{кал}$  – количество календарных дней в году;  $T_{вых}$  – количество выходных дней в году;  $T_{пр}$  – количество праздничных дней в году.

В 2016 году 366 календарных дней, из них 105 выходных для и 14 праздничных дней. Тогда коэффициент календарности равен:

$$k_{кал} = \frac{365}{365 - 105 - 14} = 1,48.$$

В таблице 3.2 представлены временные показатели проведения научно-исследовательской работы.

Таблица 3.2 – Временные показатели проведения научного исследования

| №  | Название работ   | Трудоёмкость работ            |       |                               |       |                               |          | Исполнитель<br>и | Т <sub>р</sub> , раб.<br>дн. |          | Т <sub>кi</sub> , кал.<br>дн. |       |
|----|--|-------------------------------|-------|-------------------------------|-------|-------------------------------|----------|------------------|------------------------------|----------|-------------------------------|-------|
|    |  | t <sub>min</sub> ,<br>чел-дн. |       | t <sub>max</sub> ,<br>чел-дн. |       | t <sub>ож</sub> , чел-<br>дн. |          |                  | Исп.1                        | Исп.2    | Исп.1                         | Исп.2 |
|    |  | Исп.1                         | Исп.2 | Исп.1                         | Исп.2 | Исп.1                         | Исп.2    |                  |                              |          |                               |       |
| 1  | Составление<br>технического<br>задания                                     | 0,2                           | 0,2   | 1                             | 1     | 0,5<br>2                      | 0,5<br>2 | Р                | 0,2<br>6                     | 0,2<br>6 | 0,4                           | 0,4   |
|    |  | 0,2                           | 0,2   | 1                             | 1     | 0,5<br>2                      | 0,5<br>2 | Б                | 0,2<br>6                     | 0,2<br>6 | 0,4                           | 0,4   |
| 2  | Выбор<br>направления<br>исследований                                       | 0,5                           | 0,5   | 2                             | 2     | 1,1                           | 1,1      | Р                | 0,5<br>5                     | 0,5<br>5 | 0,8                           | 0,8   |
|    |  | 0,5                           | 0,5   | 2                             | 2     | 1,1                           | 1,1      | Б                | 0,5<br>5                     | 0,5<br>5 | 0,8                           | 0,8   |
| 3  | Подбор и<br>изучение<br>материалов   | 5                             | 5     | 11                            | 11    | 7,4                           | 7,4      | Р                | 3,7                          | 3,7      | 5,5                           | 5,5   |
|    |  | 5                             | 5     | 11                            | 11    | 7,4                           | 7,4      | Б                | 3,7                          | 3,7      | 5,5                           | 5,5   |
| 4  | Календарное<br>планирование<br>работ по теме                               | 1                             | 1     | 2                             | 2     | 1,4                           | 1,4      | Р                | 0,7                          | 0,7      | 1,0                           | 1,0   |
|    |  | 1                             | 1     | 2                             | 2     | 1,4                           | 1,4      | Б                | 0,7                          | 0,7      | 1,0                           | 1,0   |
| 5  | Проведение<br>теоретических<br>расчетов и<br>обоснований                   | 3                             | 3     | 5                             | 5     | 3,8                           | 3,8      | Б                | 1,9                          | 1,9      | 2,8                           | 2,8   |
| 6  | Проведение<br>экспериментов  | 6                             | 6     | 8                             | 8     | 6,8                           | 6,8      | Б                | 3,4                          | 3,4      | 5,0                           | 5,0   |
| 7  | Сопоставление<br>результатов с<br>теоретическим<br>и<br>исследованиям<br>и | 2                             | 2     | 3                             | 3     | 2,4                           | 2,4      | Р                | 1,2                          | 1,2      | 1,8                           | 1,8   |
|    |  | 3                             | 3     | 5                             | 5     | 3,8                           | 3,8      | Б                | 1,9                          | 1,9      | 2,8                           | 2,8   |
| 8  | Оценка<br>полученных<br>результатов  | 2                             | 2     | 4                             | 4     | 2,8                           | 2,8      | Р                | 1,4                          | 1,4      | 2,1                           | 2,1   |
|    |  | 4                             | 4     | 6                             | 6     | 4,8                           | 4,8      | Б                | 2,4                          | 2,4      | 3,6                           | 3,6   |
| 9  | Определение<br>целесообразнос<br>ти проведения<br>ВКР                      | 3                             | 3     | 7                             | 7     | 4,6                           | 4,6      | Р                | 2,3                          | 2,3      | 3,4                           | 3,4   |
|    |  | 3                             | 3     | 7                             | 7     | 4,6                           | 4,6      | Б                | 2,3                          | 2,3      | 3,4                           | 3,4   |
| 10 | Разработка<br>технологии   | 2                             | 2     | 3                             | 3     | 2,4                           | 2,4      | Б                | 1,2                          | 1,2      | 1,8                           | 1,8   |

| №  | Название работ                          | Трудоёмкость работ            |       |                               |       |                               |          | Исполнитель<br>и | Т <sub>р</sub> , раб.<br>дн. |       | Т <sub>кi</sub> , кал.<br>дн. |          |
|----|---|-------------------------------|-------|-------------------------------|-------|-------------------------------|----------|------------------|------------------------------|-------|-------------------------------|----------|
|    |   | t <sub>min</sub> ,<br>чел-дн. |       | t <sub>max</sub> ,<br>чел-дн. |       | t <sub>ож</sub> , чел-<br>дн. |          |                  | Исп.1                        | Исп.2 | Исп.1                         | Исп.2    |
|    |   | Исп.1                         | Исп.2 | Исп.1                         | Исп.2 | Исп.1                         | Исп.2    |                  |                              |       |                               |          |
| 11 | Приготовление<br>опытных<br>образцов    | 3                             | 3     | 4                             | 4     | 3,4                           | 3,4      | Р                | 1,7                          | 1,7   | 2,5                           | 2,5      |
|    |   | 14                            | 14    | 28                            | 28    | 19,<br>6                      | 19,<br>6 | Б                | 9,8                          | 9,8   | 14,<br>5                      | 14,<br>5 |
| 12 | Испытания<br>опытных<br>образцов        | 2                             | 2     | 4                             | 4     | 2,8                           | 2,8      | Р                | 1,4                          | 1,4   | 2,1                           | 2,1      |
|    |   | 5                             | 5     | 7                             | 7     | 5,8                           | 5,8      | Б                | 2,9                          | 2,9   | 4,3                           | 4,3      |
| 13 | Составление<br>пояснительной<br>записки | 13                            | 13    | 16                            | 16    | 14,<br>2                      | 14,<br>2 | Б                | 7,1                          | 7,1   | 10,<br>5                      | 10,<br>5 |

Р – руководитель; Б – бакалавр.

На основе таблицы 3.2 был построен календарный план-график в виде диаграммы Ганта.

| Вид работы  | Исполнители            | $T_{ki}$ ,<br>дней |         |   |      |   |   |        |   |   |     |   |  |  |
|---|------------------------|--------------------|---------|---|------|---|---|--------|---|---|-----|---|--|--|
|   |                        |                    | февраль |   | март |   |   | апрель |   |   | май |   |  |  |
|   |                        |                    | 2       | 3 | 1    | 2 | 3 | 1      | 2 | 3 | 1   | 2 |  |  |
| Составление технического задания  | Руководитель, бакалавр | 1                  |         |   |      |   |   |        |   |   |     |   |  |  |
| Выбор направления исследований  | Руководитель, бакалавр | 0,8                |         |   |      |   |   |        |   |   |     |   |  |  |
| Подбор и изучение материалов  | Руководитель, бакалавр | 5,5                |         |   |      |   |   |        |   |   |     |   |  |  |
| Календарное планирование работ  | Руководитель, бакалавр | 1,0                |         |   |      |   |   |        |   |   |     |   |  |  |
| Проведение теоретических расчетов и обоснований                         | Руководитель, бакалавр | 2,8                |         |   |      |   |   |        |   |   |     |   |  |  |
| Проведение экспериментов  | Бакалавр               | 5,0                |         |   |      |   |   |        |   |   |     |   |  |  |
| Сопоставление результатов экспериментов с теоретическими исследованиями | Бакалавр               | 3,8                |         |   |      |   |   |        |   |   |     |   |  |  |
| Оценка полученных результатов   | Руководитель, бакалавр | 4,6                |         |   |      |   |   |        |   |   |     |   |  |  |

| Вид работы                                  | Исполнители            | $T_{ki}$ , дней |         |   |      |   |   |        |   |   |     |   |  |  |  |
|---|------------------------|-----------------|---------|---|------|---|---|--------|---|---|-----|---|--|--|--|
|   |                        |                 | февраль |   | март |   |   | апрель |   |   | май |   |  |  |  |
|   |                        |                 | 2       | 3 | 1    | 2 | 3 | 1      | 2 | 3 | 1   | 2 |  |  |  |
| Определение целесообразности проведения ВКР | Руководитель, бакалавр | 3,4             |         |   |      |   |   |        |   |   |     |   |  |  |  |
| Разработка технологии                       | Бакалавр               | 1,8             |         |   |      |   |   |        |   |   |     |   |  |  |  |
| Приготовление опытных образцов              | Руководитель, бакалавр | 14,5            |         |   |      |   |   |        |   |   |     |   |  |  |  |
| Испытания опытных образцов                  | Руководитель, бакалавр | 4,3             |         |   |      |   |   |        |   |   |     |   |  |  |  |
| Составление пояснительной записки           | Бакалавр               | 10,5            |         |   |      |   |   |        |   |   |     |   |  |  |  |

| Руководитель  | Бакалавр  |
|---|---|
|  |  |

### 3.1.4. Бюджет научно-технического исследования (НТИ)

#### 3.1.4.1. Материальные затраты

Результаты расчета затрат на сырье в процессе проведения НИР представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Затраты на материалы

| Наименование            | Единица измерения | Количество | Цена за ед., руб. | Затраты на материалы, $Z_m$ , руб. |
|-------------------------|-------------------|------------|-------------------|------------------------------------|
| Этанол (96%)            | л                 | 1          | 170               | 170                                |
| Кальций хлористый       | кг                | 0,5        | 40                | 20                                 |
| Ортофосфорная кислота   | л                 | 1          | 80                | 80                                 |
| Тетраэтоксисилан (ТЭОС) | л                 | 1          | 7500              | 7500                               |
| Итого                   |                   |            |                   | 7770                               |

#### 3.1.4.2. Расчет затрат на оборудование для научно-экспериментальных работ

Расчет сводится к определению амортизационных отчислений, так как оборудование было приобретено до начала выполнения данной работы и эксплуатировалось ранее, поэтому при расчете затрат на оборудовании учитываем только рабочие дни по данной теме. Амортизация оборудования рассчитывается по формуле:

$$A = \frac{C_n \cdot H_a \cdot n}{100 \cdot k} \quad (5)$$

Где  $C_n$  – первоначальная стоимость оборудования;

$H_a$  – норма амортизации, %;

$n$  – число проработанных месяцев;

$k$  – количество месяцев в году.

Число проработанных месяцев  $n$  берем из расчета того, что на НТИ инженером было затрачено 1248 ч = 1,73 месяца.

Таблица 3.5 - Расчет амортизации оборудования

| Наименование оборудования         | С <sub>п</sub> , руб | Н <sub>а</sub> , % | А, руб |
|-----------------------------------|----------------------|--------------------|--------|
| Весы аналитические Веста В153     | 15000                | 10                 | 216    |
| РФА- установка ДРОН-3М            | 180000               | 12                 | 3114   |
| ДТА- установка STA 449 F3 Jupiter | 3000000              | 12                 | 51900  |
| Печь камерная                     | 70000                | 12                 | 1211   |
| Итого                             |                      |                    | 56441  |

### 3.1.4.3. Основная заработная плата исполнителей темы

Статья включает основную заработную плату и дополнительную заработную плату. Также включается премия, выплачиваемая ежемесячно из фонда заработной платы в размере 20 – 30 % от тарифа или оклада:

$$Z_{зп} = Z_{осн} + Z_{доп}, \quad (6)$$

где  $Z_{осн}$  – основная заработная плата;

$Z_{доп}$  – дополнительная заработная плата (12 – 20 % от  $Z_{осн}$ ).

Основная заработная плата ( $Z_{осн}$ ) руководителя от предприятия рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_p, \quad (7)$$

где  $Z_{осн}$  – основная заработная плата одного работника;

$Z_{дн}$  – среднедневная заработная плата работника, руб;

$T_p$  – продолжительность работ, выполняемых научно – техническим работником, раб. дн. (табл.10).

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{дн} = \frac{Z_m \cdot M}{F_d}, \quad (8)$$

где  $Z_m$  – месячный должностной оклад работника, руб.;

$M$  – количество месяцев работы без отпуска в течение года;

$F_d$  – действительный годовой фонд рабочего времени научно – технического персонала, раб. дн.

В таблице 3.6 приведен баланс рабочего времени каждого работника НТИ.

Таблица 3.6 – Баланс рабочего времени

| Показатели рабочего времени                  | Руководитель | Бакалавр |
|--|--------------|----------|
| Календарное число дней                       | 140          | 140      |
| Количество нерабочих дней                    |              |          |
| выходные дни:                                | 16           | 16       |
| праздничные дни:                             | 6            | 6        |
| Потери рабочего времени                      |              |          |
| отпуск:                                      | 0            | 0        |
| невыходы по болезни:                         | 0            | 0        |
| Действительный годовой фонд рабочего времени | 118          | 118      |

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_m = Z_{тс} \cdot (1 + k_{пр} + k_d) \cdot k_p, \quad (9)$$

где  $Z_{тс}$  – заработная плата по тарифной ставке, руб.;

$k_{пр}$  – премиальный коэффициент, равный 0,3 (т.е. 30% от  $Z_{мс}$ );

$k_d$  – коэффициент доплат и надбавок составляет примерно 0,2 – 0,5;

$k_p$  – районный коэффициент, для Томска равный 1,3.

Расчет основной заработной платы приведен в таблице 3.7.

Таблица 3.7. Расчет основной заработной платы

| Исполнители     | Категория         | $k_T$ | $Z_{тс}$ , руб. | $k_{пр}$ | $k_d$ | $k_p$ | $Z_m$ , руб. | $Z_{дн}$ , руб. | $T_p$ , раб. Дн. | $Z_{осн}$ , руб. |
|-----------------|-------------------|-------|-----------------|----------|-------|-------|--------------|-----------------|------------------|------------------|
| Руководитель    | Профессор, д.т.н. | 0,3   | 23264           | 0,3      | 0,2   | 1,3   | 45366        | 1604            | 32,5             | 52156            |
| Бакалавр        | Лаборант          | 0,3   | 14874           | 0,3      | 0,2   | 1,3   | 25524        | 945             | 62               | 58614            |
| Итого $Z_{осн}$ |                   |       |                 |          |       |       |              |                 |                  | 110770           |

Общая заработная исполнителей работы представлена в таблице 3.8.

Таблица 3.8 - Общая заработная плата исполнителей

| Исполнитель  | $Z_{осн}$ , руб. | $Z_{доп}$ , руб. | $Z_{зп}$ , руб. |
|--------------|------------------|------------------|-----------------|
| Руководитель | 52156            | 3801,0           | 55957           |
| Бакалавр     | 58614,8          | 4103,0           | 62717,8         |

#### 3.1.4.4. Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)

Величина отчислений во внебюджетные фонды рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{внеб} = k_{внеб} \cdot (Z_{осн} + Z_{доп}), \quad (10)$$

где  $k_{внеб}$  – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды.

Таблица 3.9 – Отчисления во внебюджетные фонды

| Исполнитель                                  | Основная заработная плата, руб. | Дополнительная заработная плата, руб. |
|--|---------------------------------|---------------------------------------|
| Руководитель проекта                         | 52156                           | 3801,0                                |
| Бакалавр                                     | 58614,8                         | 4103,0                                |
| Коэффициент отчислений во внебюджетные фонды | 0,305                           |                                       |
| Итого:                                       | 36195,8                         |                                       |

#### 3.1.4.5. Накладные расходы

Накладные расходы включают в себя следующие расходы: печать и ксерокопирование материалов исследования, размножение материалов и т.д.

Величина накладных расходов определяется по формуле:

$$Z_{накл} = (\text{сумма статей } 1 \div 4) \cdot k_{нр}, \quad (11)$$

где  $k_{нр}$  – коэффициент, учитывающий накладные расходы (16%).

$$Z_{накл} = 2580135 \cdot 0,16 = 41282 \text{руб}$$

#### 3.1.4.6. Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта

Расчет бюджета затрат на научно-исследовательский проект приведен в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Расчет бюджета затрат НИИ

| Наименование статьи  | Сумма, руб. |         | Примечание            |
|--|-------------|---------|-----------------------|
|  | Исп.1       | Исп.2   |                       |
| 1. Материальные затраты НТИ  | 7770        |         | табл. 3.4             |
| 2. Затраты на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ | 56441       |         | табл. 3.5             |
| 3. Затраты по основной заработной плате исполнителей темы                    | 52156       | 58614,8 | табл. 3.7             |
| 4. Затраты по дополнительной заработной плате исполнителей темы              | 3801,0      | 4103    | табл. 3.8             |
| 5. Отчисления во внебюджетные фонды  | 36195,8     |         | табл. 3.9             |
| 6. Накладные расходы   | 41282       |         | 16 % от суммы ст. 1-5 |
| 7. Бюджет затрат НТИ   | 224168      |         | Сумма ст. 1-6         |

Как видно из таблицы 3.10 основные затраты НТИ приходятся на основную заработную плату исполнителей темы.

### 3.2. Определение ресурсной, финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования

Интегральный финансовый показатель разработки рассчитывается

$$\text{как: } I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\text{max}}}, \quad (12)$$

где  $I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i}$  – интегральный финансовый показатель разработки;

$\Phi_{pi}$  – стоимость  $i$ -го варианта исполнения;

$\Phi_{\text{max}}$  – максимальная стоимость исполнения.

Интегральный показатель ресурсоэффективности рассчитывается как:

$$I_{pi} = \sum a_i \cdot b_i \quad (13)$$

где  $I_{pi}$  – интегральный показатель ресурсоэффективности;

$a_i$  – весовой коэффициент  $i$ -го варианта исполнения разработки;

$b_i$  – бальная оценка  $i$ -го варианта исполнения разработки.

Таблица 3.11 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

| Критерии \ Объект исследования | Весовой коэффициент параметра | Текущий проект | Исп.2 | Исп.3 |
|--------------------------------|-------------------------------|----------------|-------|-------|
| 1. Сложность технологии        | 0,10                          | 3              | 3     | 3     |
| 2. Диэлектрические свойства    | 0,25                          | 4              | 5     | 5     |
| 3. Теплофизические свойства    | 0,15                          | 4              | 5     | 4     |
| 4. Энергосбережение            | 0,25                          | 5              | 5     | 5     |
| 5. Материалоемкость            | 0,25                          | 5              | 3     | 3     |
| Итого                          | 1                             |                |       |       |

Таблица 3.12 - Сравнительная эффективность разработки

| Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки | Текущий проект | Исп.2 | Исп.3 |
|---|----------------|-------|-------|
|   | 4,40           | 4,30  | 4,15  |

Из расчетов выявлено, что текущий проект по интегральному показателю ресурсоэффективности вариантов является выгодным и превосходит аналоги. Так как данный проект является только научной разработкой и началом исследования, то интегральный финансовый показатель разработки рассчитать не представляется возможным.

В целом, данный проект является перспективным с точки зрения ресурсопотребления, так как в отличие от аналогов в проекте предусмотрены меньшие затраты на себестоимость будущей продукции за счет использования местных недорогих сырьевых материалов и возможное достижение требуемых характеристик.

## Список публикаций студента

1. Демидова С.А., Куаха К. Процессы золе- и гелеобразования в коллоидных растворах на основе тетраэтоксисилана // Материалы и технологии новых поколений: XXI Международная научная конференция «Современные техника и технологии». – Томск: Изд-во ТПУ, 2015 – С. 343-345.
2. Демидова С.А, Куаха К. Исследование физико-химических процессов в силикофосфатных растворах // Наноматериалы и нанотехнологии: проблемы и перспективы: сборник материалов IV Международной научной конференции для молодых ученых, студентов и школьников. 25 февраля – 15 мая 2015 г. – Москва:Прондо, 2015. – С. 17-21.