

**ВЛИЯНИЕ ОКСИДА ТИТАНА НА СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ
ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$**

Е.С.Лютова, Л.Н.Спивакова

Научный руководитель: профессор, д.т.н. Л.П.Борило

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр.Ленина, 36, 634050

E-mail: lyutova.tsu@mail.ru

**EFFECT OF TITANIUM OXIDE ON PROPERTIES OF MATERIALS, FILM-FORMING SOLUTION
OBTAINED FROM THE SYSTEM ON THE BASIS OF $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$**

E.S.Lyutova, L.N.Spivakova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. L.P.Borilo

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: lyutova.tsu@mail.ru

***Annotation.** The sol-gel derived film-forming solutions (ERP) system based on $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$. After cooking the solution viscosity has a value of 2,65–2,7 mm²/s. In the first two days of maturation ERP test solutions pH values vary between 7,8–7,7, and is positively charged colloidal particle according electrophoretic studies. Upon reaching values of solution viscosity of 3,8 mm²/s pH in the system is reduced to 4. A colloidal particle has a negative charge during this period. After five days, the solutions are no longer suitable for the preparation of these high-quality films. Thin films obtained from the film forming solutions (ERP) on a substrate of monocrystalline silicon (substrate model) by centrifugation with a centrifuge speed of 3000 rev/min, followed by heat treatment at 60–80 °C for 20 minutes and at 800 °C for 1 hour. With hydrodynamic traced main stages of oxide systems. For homogeneous material requires heat treatment at 800 °C. Biological activity was studied in vitro in the SBF medium. Increasing the titanium oxide in the system to 10 wt.%. Of the material is increased bioactivity.*

Введение. В последние годы ведутся активные исследования в области синтеза биоматериалов [1]. Это обусловлено широким спектром физико-химических и целевых свойств таких материалов, а так же увеличением потребностей современного рынка в новых материалах. Золь-гель метод синтеза является актуальным, т.к. обеспечивает высокую степень гомонизации исходных компонентов, чистоту продуктов на всех стадиях синтеза и позволяет снизить энергозатраты. Фосфатные материалы, как бинарные, так и поликомпонентные в последние десятилетия широкое применение находят в медицине, в качестве биоактивных материалов. Использование именно золь-гель методов при синтезе, в частности, биоматериалов, наряду с технологическими преимуществами оказывает значительное позитивное влияние на биоактивные свойства получаемых материалов. Известно, что материалы системы $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, используемые для замены поврежденной костной ткани, характеризуются высокой биосовместимостью и биоактивностью. Было доказано, что формирование кальций-фосфатного слоя на поверхности материала является необходимым условием для регенерации костной ткани [2].

Введение диоксида титана в систему $\text{SiO}_2\text{--CaO--P}_2\text{O}_5$ увеличивает биоактивность материала, т.к. на поверхности материала возникают помимо связей Si – OH связи Ti – OH. В связи с этим актуальным является создание тонкопленочных материалов на основе системы $\text{SiO}_2\text{--CaO--P}_2\text{O}_5\text{--TiO}_2$.

Экспериментальная часть. Для создания биоматериалов необходимо учитывать химический состав костной ткани. Известно, что биологическая совместимость имплантата тем выше, чем ближе химический состав его поверхности к составу минеральной составляющей костной ткани. Поэтому состав материалов для системы $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--CaO--TiO}_2$ выбран при соотношении $\text{Ca/P} = 1,6$, что соответствует следующему содержанию оксидов в системе: $\text{SiO}_2 - 52$; $\text{P}_2\text{O}_5 - 17$ и 14 ; $\text{CaO} - 29$ и 24 ; $\text{TiO}_2 - 10$ и 2 мас. %.

Пленкообразующие растворы выдерживали в термостате при температуре 25°C . Пленки получали на подложках из монокристаллического кремния (модельная подложка) методом центрифугирования со скоростью вращения центрифуги 3000 об/мин, с последующей термообработкой при 60°C в течении 20 мин и при 600°C в течении 1 ч. Для изучения пленкообразующей способности растворов измеряли их вязкость с помощью стеклянного вискозиметра (с диаметром капилляра $0,99$ мм, при температуре 25°C). При помощи рН-метра типа 673М измеряли рН растворов. Знак заряда коллоидных частиц зольей определяли методом электрофореза.

Так как для практики важна стабильность пленкообразующих растворов (ПОР) во времени. В качестве критерия пленкообразующей способности растворов была взята их вязкость.

После приготовления растворов вязкость имеет значение $2,65\text{--}2,7$ $\text{мм}^2/\text{с}$. По истечению суток в растворе с большим содержанием оксида титана в системе наблюдается резкий скачок вязкости до $3,8$ $\text{мм}^2/\text{с}$, в отличии от раствора с меньшим содержанием оксида титана где вязкость увеличилась до $2,9$ $\text{мм}^2/\text{с}$. Несмотря на разный ход кривых на первом этапе на третьи сутки вязкость стабилизируется и достигает значения на $3,6\text{--}3,9$ $\text{мм}^2/\text{с}$. При достижении значения вязкости $3,7$ $\text{мм}^2/\text{с}$ происходит формирование пленок при нанесении ПОР на поверхность подложки. На седьмые сутки созревания ПОР для первого состава достигает значения $4,3$ $\text{мм}^2/\text{с}$, для второго состава стабилизация растворов начинается на 4 сутки при значении вязкости $3,8$ $\text{мм}^2/\text{с}$. Это связано с большим количеством оксида титана в системе, который ускоряет процесс поликонденсации, формируя молекулярную сетку.

В первые двое суток созревания ПОР значения рН исследуемых растворов находятся в слабощелочной области и изменяются в диапазоне $7,8\text{--}7,7$, а коллоидная частица по данным электрофоретических исследований имеет положительный заряд. Согласно работам Айлера [3], полимеризация растворов при рН ~ 7 в присутствии солей при комнатной температуре содержит несконденсированные OH^- группы.

При достижении значений вязкости растворов $3,8$ $\text{мм}^2/\text{с}$ рН в системе уменьшается до 4 . Это обусловлено тем, что в кислых растворах рост частиц замедляется и начинается процесс образованием цепочек, а затем и сеток геля [3]. Коллоидная частица в этот период имеет отрицательный заряд. После пяти суток растворы уже становятся не пригодными для получения из них качественных пленок.

Данные ИК-спектроскопии показывают, что в сформированных образцах (60°C) присутствуют адсорбированная вода и органический растворитель. Фиксируются химические связи, характеризующиеся валентными колебаниями P=O , PO_4^{3-} групп, цепочек силоксанов δ (Si–O–Si), и валентными колебаниями связей кальция с кислородом. Колебания связи титан с кислородом при 601

см⁻¹ фиксируются только при 800°C. Характер ИК-спектров иллюстрирует процесс последовательного структурирования пленок в результате термообработки при температурах от 150 до 800 °C. При этом по данным ДТА в порошке кристаллизационных процессов не происходит до 700 °C.

Для изучения биоактивных свойств, образцы были погружены в раствор SBF на 14 суток. На рисунке 1 изображены микрофотографии поверхности образцов до и после погружения в раствор SBF.

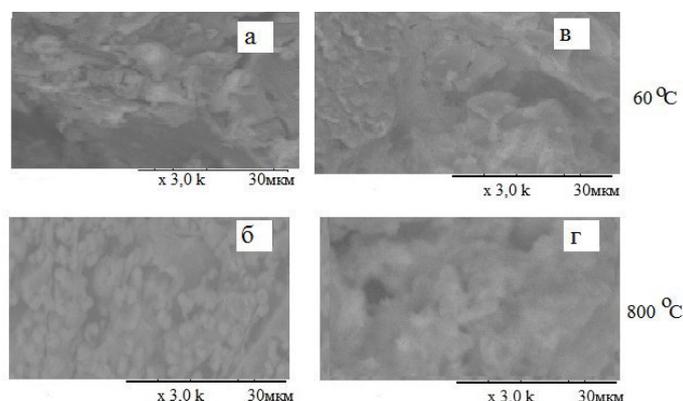


Рис. 1. Микрофотографии поверхности пленок для системы $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-TiO}_2$, где: а, б) 52–17–29–2; в, г) 52–14–24–10 (мас.% соответственно) до и после погружения в раствор SBF

Для образцов с большим содержанием оксида титана в системе на поверхности после погружения в раствор SBF образуются большие, рыхлые частицы с большим содержанием Ca и P на поверхности. Кальций и фосфор входят в состав костной ткани, приводит к высокой биологической активности, что способствует регенерации. Наличие магния и натрия на поверхности образцов после погружения в раствор SBF свидетельствует об осаждении компонентов раствора SBF на поверхность пленки, вследствие чего увеличивается масса образцов, и тем больше, чем длительнее время выдержки образца в растворе. Ион Na способствует ускорению процесса восстановления костной ткани. Ионы кремния улучшают процесс восстановления кости, так как кислородные мостики кремния помогают встраиваться ионам с поверхности материалов в межклеточную жидкость, способствуя сцеплению с костной тканью.

Заключение. Таким образом, золь-гель методом из ПОР синтезированы тонкопленочные материалы на основе системы $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$. Установлено, что растворы пригодны для получения пленок до 5 суток. Для получения однородного материала необходима температурная обработка при 800°C. При увеличении оксида титана в системе до 10 мас.% происходит увеличение биоактивности материала.

Работа выполнена в рамках государственного задания №10.2281.2017/ПЧ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Castro Y., Mosa J., Aparicio M. Sol-gel hybrid membranes loaded with meso/macroporous SiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ and $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ materials with high proton conductivity. // Materials Chemistry and Physics. – 2015. – № 149–150. P. 686–694.
 2. Borilo L. P., Lyutova E. S., Spivakova L. N. Study of biological properties of thin-film materials on the basis of the $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO}$ system. Key Engineering Materials. – 2016. – Vol. 683. – P. 427–432.
- Айлер Р.К. Химия кремнезема. М. Мир. 1982. – 416с.