

**ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК Na<sub>2</sub>O И TiO<sub>2</sub> НА СВОЙСТВА БИОАКТИВНЫХ  
ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ  
СИСТЕМЫ SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaO**

Л.П. Борило  
Е.С. Лютова

borilo@mail.ru  
lyutova.tsu@mail.ru

**Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
Томск, Российская Федерация**

---

**Аннотация**

Золь-гель методом синтезированы тонкие пленки из спиртовых пленкообразующих растворов на основе тетраэтоксисилана, фосфорной кислоты, хлорида кальция, хлорида натрия, тетрабутоксититана. Тонкие пленки получены на подложках из монокристаллического кремния (модельная подложка) методом центрифугирования с последующей термической обработкой при температуре 60 °С в течение 20 мин и при температуре 600, 800 °С в течение 1 ч. В ходе эксперимента было установлено, что растворы для получения пленок пригодны от 2 до 7 сут с момента приготовления. По данным рентгенофазового анализа в образце при температуре 600 °С и выше фиксируются кристаллические формы SiO<sub>2</sub>, CaSiO<sub>3</sub>, Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, сложные фосфаты, анатаз. Изучены кислотно-основные свойства поверхности пленкообразующих растворов, высушенных при температуре 60 °С и отожженных при температуре 600 и 800 °С. Независимо от состава исходной системы на поверхности образцов, высушенных при температуре 60 °С, преобладают кислотные центры Бренстеда, для образцов, отожженных при температуре 600 и 800 °С, значение pH резко увеличивается и тонкодисперсный образец представляет собой основание Бренстеда. Биологическую активность полученных материалов оценили в среде SBF. Наличие оксида титана в системе приводит к увеличению биоактивности материала. Такой материал интенсивно обменивается ионами кальция и фосфат-ионами с раствором, силанольные группы связывают ионы кальция, способствуя формированию слоя аморфных фосфатов кальция, постепенно кристаллизующихся в ГА и другие фосфаты кальция

**Ключевые слова**

*Пленкообразующий раствор, тонкая пленка, композиционный материал, золь-гель синтез*

Поступила в редакцию 24.04.2017  
© МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2018

---

**Введение.** Современную медицину невозможно представить без использования биоматериалов для замещения поврежденных тканей и органов. Одна из ключевых задач регенеративной медицины — создание материалов-заменителей костной ткани с соответствующими механическими свойствами, микрострукту-

рой, способствующей прикреплению и росту клеток, образованию новой ткани [1–3]. Одним из решений этой задачи стало получение биоактивных материалов, костных цементов из гидроксиапатита и других фосфатов кальция [4].

Наиболее прогрессивным для решения задач регенеративной медицины является подход получения композиционных материалов на основе биосовместимых полимеров, неорганических наполнителей, кальций-фосфатных покрытий [5].

Известно, что кальций-фосфатные покрытия, используемые для замены поврежденной костной ткани, характеризуются высокой биосовместимостью и биоактивностью при соотношении  $\text{Ca/P}$  в диапазоне значений 1,0–1,67 [6]. Формирование кальций-фосфатного слоя на поверхности материала для системы  $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--CaO}$  представляет собой необходимое условие для регенерации костной ткани [7]. Для улучшения механических характеристик биоматериала используют титан в качестве подложки, который считается безвредным в контакте с человеческой тканью и применяется в качестве подложки для получения композиционных биологически активных материалов. Титан с кальций-фосфатным покрытием обеспечивает биологическую совместимость и способность к биоинтеграции имплантата в костную ткань [8]. При введении  $\text{TiO}_2$  усиливается химическая стойкость к деионизированной воде и жидкости организма вследствие присутствия, кроме связей  $\text{P--O--P}$ , связи  $\text{Ti--O--P}$ . Введение иона натрия в кальций-фосфатную систему оказывает благоприятное воздействие на свойства биоматериала [9].

В связи с этим был проведен золь-гель синтез тонкопленочных материалов на основе систем  $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--CaO}$ ,  $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--CaO--Na}_2\text{O}$  и  $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--CaO--TiO}_2$ . Изучены физико-химические и биоактивные свойства полученных материалов.

**Материалы и методы.** Для получения материалов на основе системы  $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--CaO}$  был приготовлен пленкообразующий раствор (ПОР) с содержанием  $\text{SiO}_2$  52 масс. %,  $\text{P}_2\text{O}_5$  18 масс. %,  $\text{CaO}$  30 масс. % (состав I). Для системы  $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--CaO--Na}_2\text{O}$  приготовлен ПОР с содержанием  $\text{SiO}_2$  52 масс. %,  $\text{P}_2\text{O}_5$  18 масс. %,  $\text{CaO}$  20 масс. %,  $\text{Na}_2\text{O}$  10 масс. % (состав II), для системы  $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--CaO--TiO}_2$  — ПОР с содержанием  $\text{SiO}_2$  52 масс. %,  $\text{P}_2\text{O}_5$  14 масс. %,  $\text{CaO}$  24 масс. %,  $\text{TiO}_2$  10 масс. % (состав III). В качестве исходных материалов использовали тетраэтоксисилан (о.с.ч.), хлорид кальция, хлорид натрия (ч.д.а.), ортофосфорную кислоту (о.с.ч.), этиловый спирт (96 масс. %), тетрабутоксититан (о.с.ч.), предварительно растворенный в бутиловом спирте. Общая концентрация ПОР 0,4 моль/л.

Для изучения пленкообразующей способности растворов измеряли их вязкость стеклянным вискозиметром (с диаметром капилляра 0,99 мм, при температуре 25 °С). С помощью рН-метра типа 673 М измеряли рН растворов. Знак заряда коллоидных частиц зольей определяли методом электрофореза.

Пленки получали на подложках из монокристаллического кремния (модельная подложка) методом центрифугирования со скоростью вращения центрифуги 3000 мин<sup>-1</sup>. Формирование пленок проводили в два этапа: на воздухе

при температуре 60 °С и в муфельной печи при температуре 600 и 800 °С. Инфракрасные спектры высушенных ПОР сняты на ИК-фурье-спектрометре *NICOLET 6700* в диапазоне частот 400...4000 см<sup>-1</sup>.

Фазовый состав термической деструкции ПОР исследован методом рентгенофазового анализа (РФА), который проведен на дифрактометре *XRD-6000* (CuK $\alpha$ -излучение) с использованием баз данных *PCPDFWIN*. Исследования биологических свойств материалов выполняли с помощью моделирующей жидкости тела (*SBF*) в соответствии с методикой, предложенной в работе [10]. Образцы погружались в раствор *SBF* на две недели при непрерывном термостатировании при температуре 37 °С, после чего морфологию поверхности полученных материалов исследовали на сканирующем электронном микроскопе *Hitachi TM-3000*. Элементный состав определяли методом локального рентгено-спектрального микроанализа на той же установке.

**Результаты и их обсуждение.** В качестве критерия пленкообразующей способности растворов может быть взята их вязкость (табл. 1).

Таблица 1

**Значения вязкости, рН и знак заряда коллоидной частицы в ПОР в зависимости от времени его хранения**

Параметр	Время хранения ПОР, сут		
	0	2	7
Вязкость, мм <sup>2</sup> /с, для состава:			
I	3,5	3,8	4,3
II	1,6	2,4	6,2
III	2,8	2,9	3,9
рН для состава:			
I	7,5	7,3	5,3
II	7,6	7,5	4,7
III	7,8	7,6	4,5
Знак коллоидной частицы для состава:			
I	+	+	-
II	+	+	-
III	+	+	-

Согласно исследованиям, вязкость растворов увеличивается с течением времени во всех системах за счет процессов гидролиза и поликонденсации. Для растворов на вторые сутки созревания рН находится в области 7,3–7,6. В этот период наблюдается высокая скорость растворения и непрерывный рост частиц. Катионы Ca<sup>2+</sup> и Na<sup>+</sup> способны к образованию малорастворимых соединений и дегидратации поверхностного слоя [11]. Введение электролитов приводит не только к ускорению поликонденсации, но и способствует уменьшению агрегативной устойчивости коллоидной системы, ускорению процесса перехода золь в гель. В процессе формирования ПОР важную роль играет реакция поли-

конденсации тетраэтоксисилана и тетрабутоксититана, которая приводит к формированию в растворе молекулярной сетки. Далее в ПОР формируется новая структура за счет процессов ориентационной поляризации при электростатическом взаимодействии растворенных веществ между собой и молекулами спирта. Ортофосфорная кислота увеличивает кислотность среды и приводит к ускорению процессов гидролиза и конденсации.

На вторые сутки созревания ПОР коллоидная частица во всех растворах имеет положительный заряд. Согласно работам Айлера [12], полимеризация растворов при pH около 7 в присутствии солей и при комнатной температуре содержит несконденсированные OH-группы.

На седьмые сутки созревания ПОР pH изменяется в пределах 4,5–5,3. В кислых растворах рост частиц замедляется и начинается столкновение частиц с образованием цепочек, а затем и сеток геля. В этот период коллоидная частица меняет знак на отрицательный, на этой стадии формируется анионный комплекс [11].

После семи суток созревания растворов pH продолжает уменьшаться, а вязкость стабилизируется. В этот период растворы уже не пригодны для получения пленок.

Для исследования большой интерес представляют составы высушенных ПОР, так как соответствуют составу закрепляемых на поверхности подложки пленкообразующих веществ, дальнейшая термическая обработка которых приводит к формированию пленок. Молекулы растворителя (этилового спирта) удаляются из растворов при температуре 60 °С, поэтому состав высушенных ПОР соответствует составу исследуемых растворов до термической обработки (высушивания).

Высушенные при температуре 60 °С ПОР исследованы методом ИК-спектроскопии (табл. 2). В сформированных образцах (60 °С) присутствуют адсорбированная вода и органический растворитель. При температуре 500 °С и более структура материала формируется кремний- и фосфоркислородными атомными группами. В образцах фиксируются химические связи, характеризующие валентные колебания P=O, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> групп с максимумом поглощения при 1108,2; 1069,4; 1063,4; 960,8; 947,1; 952,0 см<sup>-1</sup>. Частоты 790,1; 789,4; 790,1; 738,7; 680,7 см<sup>-1</sup> соответствуют колебаниям цепочек силоксанов δ (Si–O–Si). Колебания связи Si–O–Si указывают на формирование молекулярного каркаса, который, согласно литературным данным [7, 11], образуется в результате гидролиза и поликонденсации тетраэтоксисилана.

Валентные колебания связей кальция с кислородом фиксируются только в образце без оксида титана и соответствуют частоте 445,5 см<sup>-1</sup>. Связи Ti–O фиксируются только при температуре 800 °С.

Методом РФА установлено, что продуктами разложения для системы SiO<sub>2</sub>–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–CaO при комнатной температуре в образце фиксируются фазы CaClH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, аморфный SiO<sub>2</sub>, SiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Пирофосфат кремния не фиксируется при увеличении температуры до 600 °С, фаза SiO<sub>2</sub> присутствует до температуры 1300 °С. При температуре

Таблица 2

Результаты ИК-спектроскопии пленок, полученных из ПОР, при различных значениях температуры отжига

SiO <sub>2</sub> -P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -CaO		SiO <sub>2</sub> -P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -CaO-Na <sub>2</sub> O				SiO <sub>2</sub> -P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -CaO-TiO <sub>2</sub>				Колебания (тип)	
Наличие полос в ИК-спектрах, см <sup>-1</sup> , при различных значениях температуры, °С											
60	500	800	60	500	800	60	500	800	60	500	800
1634,0	-	-	-	-	1558,3	1628,2	1624,8	1636,6	1624,8	1624,8	1636,6
1467,9	-	-	1456,9	1456,2	1470,0	1398,3	1392,7	1411,2	1392,7	1392,7	1411,2
1069,4 947,1	1040,7 929,4	1078,0 965,5	1108,2 951,3	1083,0 960,8	1104,7 959,8	1063,4 952,0	1028,6 833,6	1020,4	1028,6 833,6	1028,6 833,6	1020,4
789,4 680,7	776,4 680,9	788,5 681,3	738,7	739,0	738,7	790,1	-	-	-	-	-
-	622,3 592,3	619,3 610,2	610,6	610,7	610,4	-	-	-	-	-	-
-	584,1 547,7 501,8	566,6 516,2 502,0	566,7	566,8	566,9	527,5	524,6	524,9	524,6	524,6	524,9
445,5	472,9 458,3	472,9 457,8	-	-	472,2	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	601,84	-	-	601,84

200 °С в образце обнаруживаются фазы Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и фиксируются до температуры 1300 °С. При температуре 440...1300 °С в образце обнаруживаются Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl и CaSiO<sub>3</sub>.

Для второго образца (при добавлении оксида натрия в систему) при температуре 60 °С фиксируются NaCl, CaCl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O. При температуре 600 °С определяются химические соединения Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl, NaCl, SiO<sub>2</sub>. Для третьего аморфного образца (при добавлении оксида титана в систему) при температуре 600 °С температурной обработки недостаточно для получения кристаллической фазы. При температуре 800 °С фиксируются фазы замещенных форм гидроксиапатита Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>5,52</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>0,15</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>0,33</sub>(OH)<sub>1,66</sub>O<sub>0,19</sub> и Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2,85</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>0,15</sub>O; CaSiO<sub>3</sub>–силикат кальция; TiO<sub>2</sub>–анатаз; Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>–трикальцийфосфат.

Биоактивные свойства зависят от заряда и пористости поверхности материала. В настоящей работе были изучены кислотно-основные свойства поверхности ПОР, высушенных при температуре 60 °С и отожженных при температуре 600 и 800 °С. Независимо от состава исходной системы на поверхности образцов, высушенных при температуре 60 °С, преобладают кислотные центры Бренстеда, характеризующиеся значением pH = 4, механизм адсорбции представлен на рис. 1. Для образцов, отожженных при температуре 600 и 800 °С, значение pH резко увеличивается до 10–12, что свидетельствует о том, что тонкодисперсный образец представляет собой основание Бренстеда (см. рис. 1). Этот поверхностный заряд влияет на распределение ионов возле него при погружении в SBF [13].

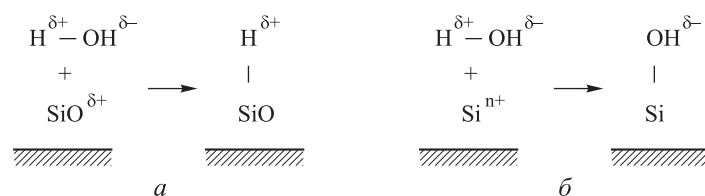


Рис. 1. Механизм взаимодействия молекул воды с различными центрами на поверхности материала при температуре 60 °С (а) и 600, 800 °С (б)

Для образцов оценили средний размер пор. Для системы SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaO образцы, высушенные при температуре 60 °С, имеют средний размер пор 5 нм, при добавлении оксида натрия в систему средний размер пор уменьшается до 2,41 нм, при добавлении в систему оксида титана средний размер пор увеличивается до 7,6 нм. Для образцов, отожженных при температуре 600 °С, средний размер пор составляет 20, 6,9, 26,3 нм. При температуре 800 °С средний размер пор 26,2, 8,1, 34,4 нм. Увеличение температуры обработки образца способствует росту среднего размера пор. Наличие большого числа пор в образцах благоприятно влияет на образование новой костной ткани.

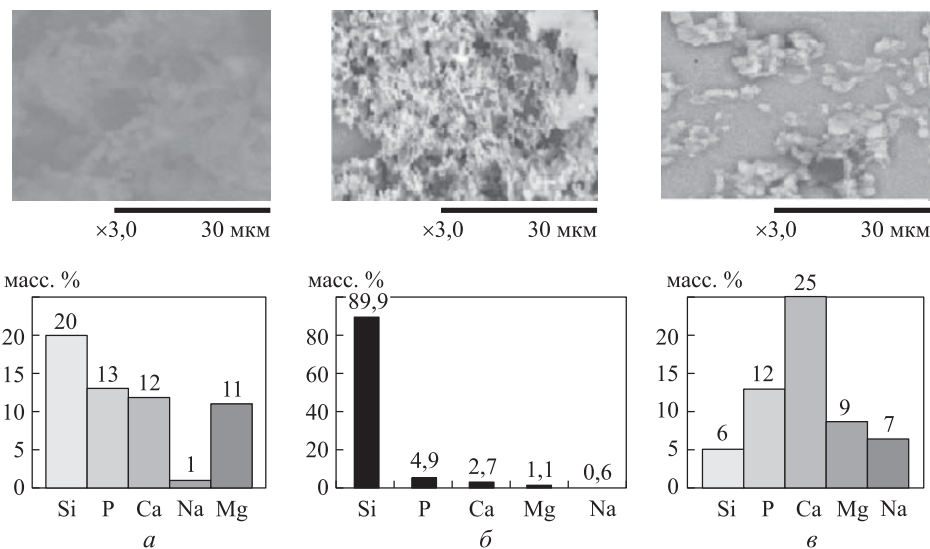
Оценка биоактивности полученных материалов изучена *in vitro* путем выдерживания образцов в бесклеточной имитации плазмы крови SBF в течение 14 сут.

Образцы помещали в модельную среду при постоянной температуре  $37 \pm 0,5$  °С, рН = 7,4. При этом раствор меняли каждые сутки в течение 14 дней. Состав раствора *SBF* описан в работе [10].

Биологическую активность исследовали в искусственных условиях, в среде *SBF* (раствор, имитирующий бесклеточную жидкость тела).

Поскольку кремниевая подложка не реагирует с раствором *SBF*, изменение массы связано с воздействием на пленочное покрытие ионов из раствора *SBF*. За 14 дней масса образцов для пленок, полученных из ПОР без оксида натрия, выросла на 3 %, а для образцов, содержащих оксид натрия, увеличилась на 23 %, в образце с оксидом титана масса выросла на 29 %.

С увеличением срока выдержки материала в растворе *SBF* происходит укрупнение частиц (рис. 2) и увеличивается содержание ионов кальция и фосфора на поверхности материала.



**Рис. 2.** Микрофотографии и элементный анализ по результатам рентгеноспектрального анализа после погружения в раствор *SBF* на 14 дней для первого (*а*), второго (*б*) и третьего (*в*) образцов

После выдержки покрытий в растворе *SBF* происходит минерализация и осаждение кристаллов кальций-фосфатных соединений на активных центрах поверхности покрытия, о чем свидетельствует большое количество Ca и P по результатам микрорентгеноспектрального анализа.

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 натрия способствует ускорению процесса восстановления костной ткани [14]. 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 [11].

Наличие титана в системе SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaO-TiO<sub>2</sub> благоприятно влияет на биоактивность материалов. В растворе SBF апатаз может заряжаться отрицательно и адсорбировать ионы Ca<sup>2+</sup> на поверхности покрытия, притягивая анионы OH<sup>-</sup>, фосфатные группы тем самым создают пресыщение фосфатом кальция в приповерхностном слое покрытия [14].

Важную роль играет как абсолютное содержание в покрытии фосфора и кальция, так и их соотношение. Согласно данным микрорентгеноспектрального анализа, в первом образце соотношение Ca/P равно 0,9, во втором — 0,5, а в третьем — 2,1.

**Выводы.** Золь-гель методом из пленкообразующих растворов получены пленки SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaO, SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaO-Na<sub>2</sub>O и SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaO-TiO<sub>2</sub> на подложках из монокристаллического кремния (модельная подложка). Показано, что пригодность ПОР для получения из них пленок ограничена значениями вязкости, которые находятся в пределах 3,9...4,3 мм<sup>2</sup>/с. Установлен фазовый состав и структура полученных пленок. При температуре 600 °С и более фиксируются кристаллические формы SiO<sub>2</sub>, CaSiO<sub>3</sub>, Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, сложные фосфаты. На поверхности подложки образуется однородное пленочное покрытие. Поверхность материала имеет большую пористость (до 7...20 нм), что способствует осаждению ионов из раствора SBF. Введение оксида титана в систему SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaO увеличивает биоактивность полученных материалов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Li H., Chang J. Stimulation of proangiogenesis by calcium silicate bioactive ceramic // Acta Biomaterialia. 2013. Vol. 9. Iss. 2. P. 5379–5389. DOI: 10.1016/j.actbio.2012.10.019
2. Sadat-Shojai M., Khorasani M., Dinpanah-Khoshdargi E., Jamshidi A. Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite diverse structures // Acta Biomaterialia. 2013. Vol. 9. Iss. 8. P. 7591–7621. DOI: 10.1016/j.actbio.2013.04.012
3. Abidi S.S.A., Murtaza Q. Synthesis and characterization of nano-hydroxyapatite powder using wet chemical precipitation reaction // Journal of Materials Science and Technology. 2014. Vol. 30. Iss. 4. P. 307–310. DOI: 10.1016/j.jmst.2013.10.011
4. Calcium phosphate cements for bone substitution: Chemistry, handling and mechanical properties / J. Zhang, W. Liu, V. Schnitzler, F. Tancret, J.M. Bouler // Acta Biomaterialia. 2014. Vol. 10. Iss. 3. P. 1035–1039. DOI: 10.1016/j.actbio.2013.11.001
5. Баринов С.М. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука, 2005. 204 p.
6. Skogareva L.S., Minaeva N.A., Filippova T.V. Synthesis, vibrational spectra, and structure of divalent metal peroxodisulfates // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2009. Vol. 54. Iss. 9. P. 1341–1349. DOI: 10.1134/S0036023609090010
7. Borilo L.P., Lyutova E.S., Spivakova L.N. Study of biological properties of thin-film materials on the basis of the SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaO system // Key Engineering Materials. 2016. Vol. 683. P. 427–432.



8. *Sol-gel* hybrid membranes loaded with meso/macroporous  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  and  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  materials with high proton conductivity / Y. Castro, J. Mosa, M. Aparicio, L.A. Pérez-Carrillo, et al. // *Materials Chemistry and Physics*. 2015. Vol. 149-150. P. 686–694. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2014.11.028
9. *Synthesis* and bioactive properties of macroporous nanoscale  $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$  bioactive glass / B. Lei, X. Chen, Y. Wang, N. Zhao, C. Du, L. Fang // *J. of Non-Crystalline Solids*. 2009. Vol. 355. Iss. 52-54. P. 2678–2681. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2009.09.029
10. Kokubo T., Kushitani H., Sakka S. Solutions able to reproduce *in vivo* surface-structure changes in bioactive glass-ceramic A-W<sup>3</sup> // *Journal of Biomedical Materials Research. Part A*. 1990. Vol. 24. Iss. 6. P. 721–734. DOI: 10.1002/jbm.820240607
11. Борило Л.П., Петровская Т.С., Лютова Е.С. Синтез и свойства тонких пленок на основе фаз системы  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO}$  // *Неорганические материалы*. 2014. Т. 50. № 8. С. 874–877. DOI: 10.7868/S0002337X14080053
12. Айлер Р.К. Химия кремнезема. М.: Мир. 1982. 416 с.
13. Voccacini A.R., Blaker J.J. Bioactive composite materials for tissue engineering scaffolds // *Expert Review of Medical Devices*. 2005. Vol. 2. No. 3. P. 303–317. DOI: 10.1586/17434440.2.3.303
14. Формирование и свойства биоактивных покрытий на титане / С.В. Гнеденков, Ю.П. Шаркеев, С.Л. Синябрюхов и др. // *Перспективные материалы*. 2011. № 2. С. 49–59.

**Борило Людмила Павловна** — д-р техн. наук, профессор химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (Российская Федерация, 634050, Томск, пр-т Ленина, д. 36).

**Лютова Екатерина Сергеевна** — канд. техн. наук, химический факультет Национального исследовательского Томского государственного университета (Российская Федерация, 634050, Томск, пр-т Ленина, д. 36).

**Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:**

Борило Л.П., Лютова Е.С. Влияние добавок  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{TiO}_2$  на свойства биоактивных тонкопленочных материалов на основе системы  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO}$  // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*. 2018. № 1. С. 104–114.  
DOI: 10.18698/1812-3368-2018-1-104-114

**INFLUENCE OF  $\text{Na}_2\text{O}$  AND  $\text{TiO}_2$  ADDITIVES ON PROPERTIES OF BIOACTIVE THIN FILM MATERIALS BASED ON  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO}$  SYSTEM**

L.P. Borilo  
E.S. Lyutova

borilo@mail.ru  
lyutova.tsu@mail.ru

**National Research Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation**

**Abstract**

The purpose of this study was to use the sol-gel method in synthesis of thin films of alcohol film-forming solutions based on tetraethoxysilane, phosphoric acid, calcium chloride,

**Keywords**

*Film-forming solution, thin film, composite material, sol-gel synthesis*

sodium chloride, tetrabutoxytitanium. We obtained thin films on single-crystal silicon substrates (model substrate) by centrifugation followed by heat treatment at 60 °C for 20 minutes and at 600, 800 °C for 1 hour. Findings of the research show that solutions for preparing the films could be used from 2 to 7 days from the date of preparation. According to the X-ray phase analysis in the sample at a temperature of 600 °C and above crystalline forms of SiO<sub>2</sub>, CaSiO<sub>3</sub>, Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, complex phosphates, anatase are fixed. Furthermore, we studied the acid-base properties of the surface of film-forming solutions dried at a temperature of 60 °C and annealed at 600 and 800 °C. Regardless of the composition of the initial system, the Brensted acid sites predominate on the surface of the samples dried at 60 °C; for samples annealed at 600 and 800 °C, the pH value increases sharply and the finely divided sample is the Brensted base. We evaluated the average pore size for the samples. For the SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaO system, samples dried at 60 °C have an average pore size of 5 nm, with the addition of sodium oxide to the system, the average pore size decreases to 2.41 nm, when the titanium oxide is added to the system, the average pore size increases to 7.6 nm. For the samples annealed at 600 °C, the average pore size is 20; 6.9; 26.3 nm respectively. At a temperature of 800 °C, the average pore size is 26.2; 8.1; 34.4 nm respectively. The biological activity of the resulting materials was evaluated in *SBF* medium. When introduced into the titanium oxide system, the material shows high bioactivity

Received 24.04.2017  
© BMSTU, 2018

## REFERENCES

- [1] Li H., Chang J. Stimulation of proangiogenesis by calcium silicate bioactive ceramic. *Acta Biomaterialia*, 2013, vol. 9, iss. 2, pp. 5379–5389. DOI: 10.1016/j.actbio.2012.10.019
- [2] Sadat-Shojai M., Khorasani M., Dinpanah-Khoshdargi E., Jamshidi A. Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite diverse structures. *Acta Biomaterialia*, 2013, vol. 9, iss. 8, pp. 7591–7621. DOI: 10.1016/j.actbio.2013.04.012
- [3] Abidi S.S.A., Murtaza Q. Synthesis and characterization of nano-hydroxyapatite powder using wet chemical precipitation reaction. *Journal of Materials Science and Technology*, 2014, vol. 30, iss. 4, pp. 307–310. DOI: 10.1016/j.jmst.2013.10.011
- [4] Zhang J., Liu W., Schnitzler V., Tancret F., Bouler J.M. Calcium phosphate cements for bone substitution: Chemistry, handling and mechanical properties. *Acta Biomaterialia*, 2014, vol. 10, iss. 3, pp. 1035–1039. DOI: 10.1016/j.actbio.2013.11.001
- [5] Barinov S.M. Biokeramika na osnove fosfatov kal'tsiya [Calcium phosphate bioceramics]. Moscow, Nauka Publ., 2005. 204 p.
- [6] Skogareva L.S., Minaeva N.A., Filippova T.V. Synthesis, vibrational spectra, and structure of divalent metal peroxodisulfates. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2009, vol. 54, iss. 9, pp. 1341–1349. DOI: 10.1134/S0036023609090010

- [7] Borilo L.P., Lyutova E.S., Spivakova L.N. Study of biological properties of thin-film materials on the basis of the  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SaO}$  system. *Key Engineering Materials*, 2016, vol. 683, pp. 427–432.
- [8] Castro Y., Mosa J., Aparicio M., Pérez-Carrillo L.A., Vílchez S., Esquena J., Durána A. Sol-gel hybrid membranes loaded with meso/macroporous  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  and  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  materials with high proton conductivity. *Materials Chemistry and Physics*, 2015, vol. 149–150, pp. 686–694. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2014.11.028
- [9] Lei B., Chen X., Wang Y., Zhao N., Du C., Fang L. Synthesis and bioactive properties of macroporous nanoscale  $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$  bioactive glass. *J. of Non-Crystalline Solids*, 2009, vol. 355, iss. 52-54, pp. 2678–2681. DOI: 10.1016/j.jnoncrsol.2009.09.029
- [10] Kokubo T., Kushitani H., Sakka S. Solutions able to reproduce *in vivo* surface-structure changes in bioactive glass-ceramic A-W<sup>3</sup>. *Journal of Biomedical Materials Research. Part A*, 1990, vol. 24, iss. 6, pp. 721–734. DOI: 10.1002/jbm.820240607
- [11] Borilo L.P., Petrovskaya T.S., Lyutova E.S. Synthesis and properties of thin  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO}$  films. *Inorganic Materials*, 2014, vol. 50, iss. 8, pp. 810–816. DOI: 10.1134/S0020168514080056
- [12] Iler R.K. The chemistry of silica: Solubility, polymerization, colloid and surface properties and biochemistry of silica. Wiley, 1979. 896 p.
- [13] Boccaccini A.R., Blaker J.J. Bioactive composite materials for tissue engineering scaffolds. *Expert Review of Medical Devices*, 2005, vol. 2, no. 3, pp. 303–317. DOI: 10.1586/17434440.2.3.303
- [14] Gnedenkov S.V., Sharkeev Yu.P., Sinebryukhov S.L., et al. Formation and properties of bioactive coatings on titanium. *Perspektivnye materialy*, 2011, no. 2, pp. 49–59 (in Russ.).

**Borilo L.I.** — Dr. Sc. (Eng.), Professor of Chemical Faculty, National Research Tomsk State University (Lenina prospekt 36, Tomsk, 634050 Russian Federation).

**Lyutova E.S.** — Cand. Sc. (Eng.), Chemical Faculty, National Research Tomsk State University (Lenina prospekt 36, Tomsk, 634050 Russian Federation).

**Please cite this article in English as:**

Borilo L.P., Lyutova E.S. Influence of  $\text{Na}_2\text{O}$  and  $\text{TiO}_2$  Additives on Properties of Bioactive Thin Film Materials Based  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO}$  System. *Vestn. Mosk. Gos. Tekh. Univ. im. N.E. Bauman, Estestv. Nauki* [Herald of the Bauman Moscow State Tech. Univ., Nat. Sci.], 2018, no. 1, pp. 104–114 (in Russ.). DOI: 10.18698/1812-3368-2018-1-104-114