

Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 8

ТВЕРЬ 2016

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379
Ф50

Рецензент сборника:

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики конденсированного состояния Тверского государственного университета
Н.Н. Большакова

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения об рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

**Официальный сайт издания в сети Интернет:
www.physchemaspects.ru**

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2016. – Вып. 8. – 448 с.

ISBN 978-5-7609-1161-2

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1161-2

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2016
© Тверской государственной
университет, 2016

УДК 666:546'41 185

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ АПАТИТ-ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫМ ОБЛУЧЕНИЕМ

В.К. Крутько, А.И. Кулак, О.Н. Мусская, С.А. Уласевич
Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси
220072, Белоруссия, Минск, ул. Сурганова, д. 9/1
tsuber@igic.bas-net.by

Аннотация: Ультрафиолетовое облучение позволяет повышать степень гидрофильности апатит-полимерных покрытий на поверхности титана, электрохимически осажденных в среде поливинилового спирта при постоянной плотности тока 10–60 мА/см² и времени осаждения 10–30 мин.

Ключевые слова: апатит-полимерные покрытия, поливиниловый спирт, электроосаждение, ультрафиолетовое облучение, гидрофильность-гидрофобность.

Развитие современных технологий требует создания новых композитных материалов с контролируемыми свойствами, сочетающих свойства полимера и неорганических соединений. Нанесение на поверхность имплантатов кальцийфосфатных покрытий в матрице поливинилового спирта (ПВС) значительно повышает их биоактивность и остеокондуктивность [1-3]. В композитных покрытиях фосфаты кальция обеспечивают активные сайты для биоминерализации, а матрица ПВС повышает адгезию покрытия к подложке и создает благоприятные условия для закрепления клеток [4]. Известно, что ультрафиолетовое (УФ) облучение инициирует полимеризацию ПВС [5-7], оказывая влияние на пространственное расположение функциональных групп и изменение гидрофобно-гидрофильных свойств поверхности. В связи с этим, целью работы являлось изучение влияния УФ облучения на гидрофильно-гидрофобные свойства свежесаженных электрохимически апатит-полимерных покрытий на поверхности титана.

Электроосаждение проводили в электролите на основе 0,1–5,0 % ПВС, 0,3 моль/л $CaCl_2$, 0,18 моль/л $NH_4H_2PO_4$ при рН 3–5 и комнатной температуре. Поверхность титана (ВТ 1–0) обрабатывали смесью азотной кислоты с пероксидом водорода. Электроосаждение осуществляли в гальваностатических условиях при плотности тока 10–60 мА/см² в течение 10–30 мин; источник тока *CONSORT NV* (Бельгия). Свежесаженные покрытия облучали УФ-лампой среднего давления ДРШ-250 ($\lambda = 220$ нм) на расстоянии 10 см в течение 10 мин. Морфологию поверхности изучали на сканирующем электронном микроскопе *LEO 1420 Carl Zeiss* (Германия). Гидрофильно-гидрофобные свойства определяли методом контактного угла смачивания на приборе *Contact angle Measuring system G10*. Дифференциально-термический анализ проводили на термоанализаторе *NETZSCH STA 409 PC LUXX* (Германия); скорость нагрева 10 °С/мин.

Апатит-полимерные покрытия осаждались вследствие локального увеличения рН в приэлектродной области. Нами ранее установлено [2], что при плотности тока $10\text{--}60\text{ мА/см}^2$ в течение $10\text{--}30$ мин на титане формируются брушит $\text{CaHPO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ и аморфный фосфат кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \times n\text{H}_2\text{O}$; при низком содержании ПВС ($0,1\text{--}1,0\%$) и плотности тока $20\text{--}40\text{ мА/см}^2$ осаждаются брушит и портландит $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Апатит-полимерные покрытия, полученные при плотности тока $20\text{--}40\text{ мА/см}^2$ в течение 10 мин из электролита с $0,1\%$ ПВС, без УФ облучения представляют собой скопления кристаллов неправильной формы размером $10\text{--}30\text{ мкм}$ (см. рис. 1 а). С увеличением плотности тока повышается неоднородность покрытия и возрастает пористость, что может быть связано с образованием нескольких фаз фосфатов кальция с разной формой частиц. Наличие в покрытии мелких частиц размером $5\text{--}10\text{ нм}$ объясняется тем, что при высоких плотностях тока преобладает процесс зародышеобразования кристаллитов, а при низких – рост кристаллов.

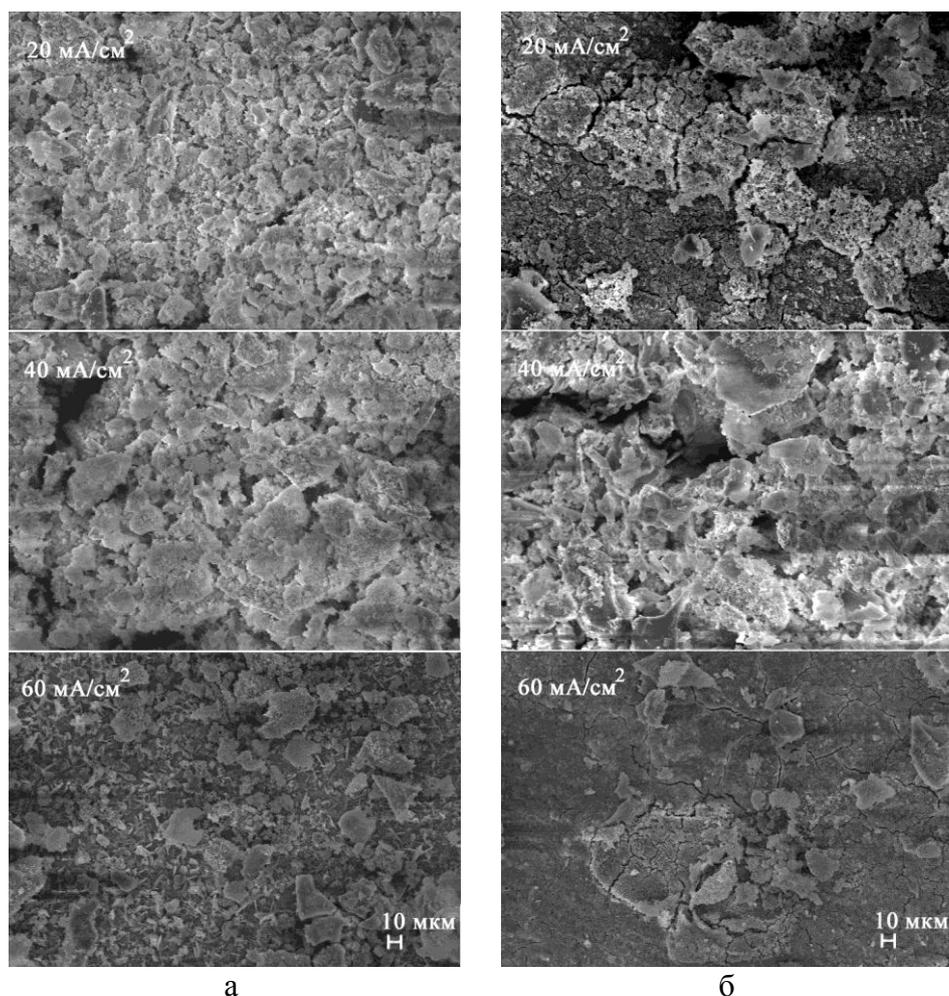


Рис. 1. СЭМ-изображения апатит-полимерных покрытий, полученных из электролита с $0,1\%$ ПВС в течение 10 мин: без (а) и после (б) УФ облучения в течение 10 мин.

После УФ облучения (см. рис. 1 б) повышается неоднородность апатит-полимерных покрытий, и образуются канальные поры, которые возникают при сшивании молекул ПВС в кластеры и частичной деструкции ПВС. Апатит-полимерные покрытия, полученные при невысокой плотности тока до 10 mA/cm^2 в течение 30 мин, представляют собой слой пластинчатых кристаллов брушита размерами $10\text{--}15 \text{ мкм}$ и толщиной 30 нм (см. рис. 2 а) ориентированных перпендикулярно подложке. Увеличение концентрации ПВС в электролите до 5 % приводит к уменьшению размеров кристаллов, их уплотнению и снижению пористости, что может быть связано с уменьшением подвижности ионов в вязком электролите при электроосаждении. После УФ облучения (см. рис. 2 б) кристаллы покрыты плотной пленкой ПВС, в которой присутствуют поры размером $1\text{--}3 \text{ мкм}$. После модификации поверхности апатит-полимерных покрытий УФ облучением морфология поверхности становится неоднородной, увеличивается шероховатость с образованием кластеров ПВС и пор, вследствие частичного разрушения слоя ПВС.

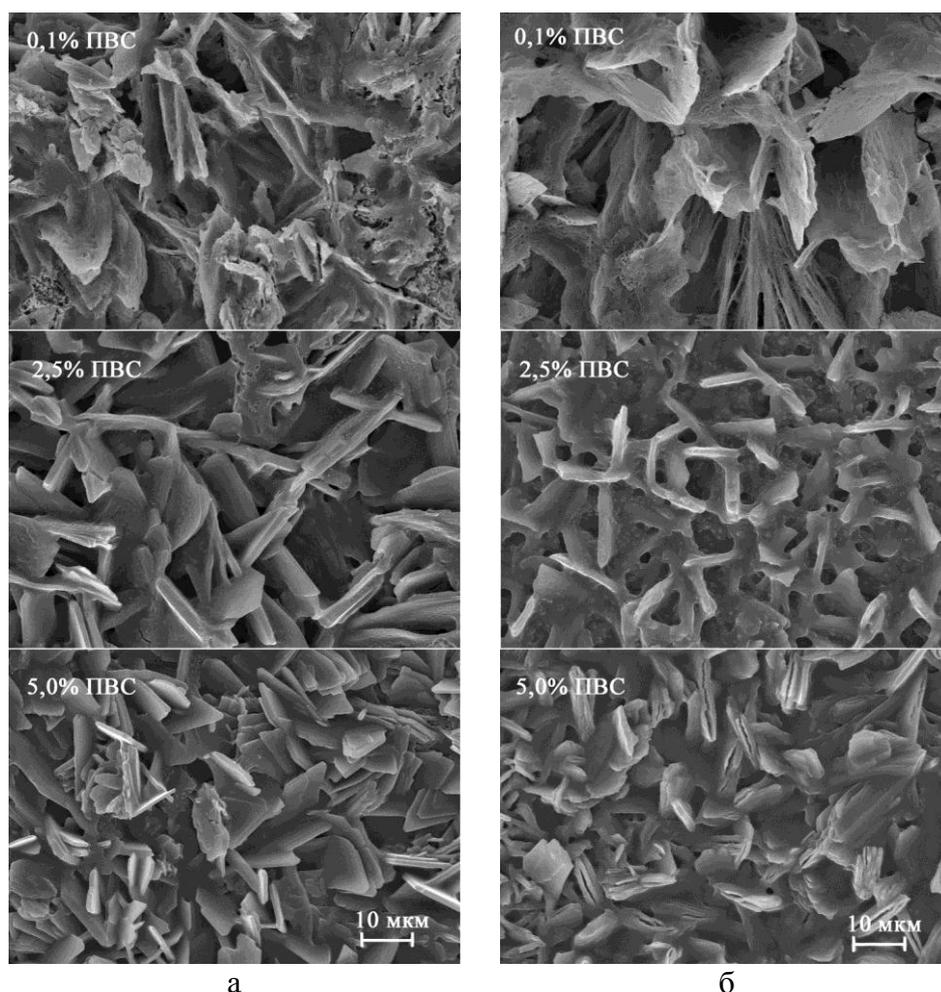


Рис. 2. СЭМ-изображения апатит-полимерных покрытий, полученных при плотности тока 10 mA/cm^2 в течение 30 мин: без (а) и после (б) УФ облучения в течение 10 мин.

Гидрофильно-гидрофобные свойства апатит-полимерных покрытий до и после УФ облучения изучали методом анализа контактного угла смачивания при нанесении капли воды на поверхность. Если угол контакта больше 90° , то покрытие считается гидрофобным, а если меньше 90° – гидрофильным. Известно, что ПВС является амфифильным и состоит из гидрофильных ($-ОН$) и гидрофобных ($-CH_2-$) групп с $\theta = 72,1^\circ \pm 1,1^\circ$ [6], а нановолокна ПВС являются супергидрофобными ($\theta = 171,2^\circ \pm 1,6^\circ$). На рис. 3 изображены формы капель на разных поверхностях, из которых видно, что контактные углы смачивания поверхности пленки ПВС и титана практически одинаковые и поверхности являются гидрофильными. Кальцийфосфатное покрытие на титане – супергидрофильное (см. рис. 3 в) из-за высокой адсорбирующей способности фосфатов кальция, а введение в кальцийфосфатное покрытие ПВС делает его гидрофобным (см. рис. 3 г).

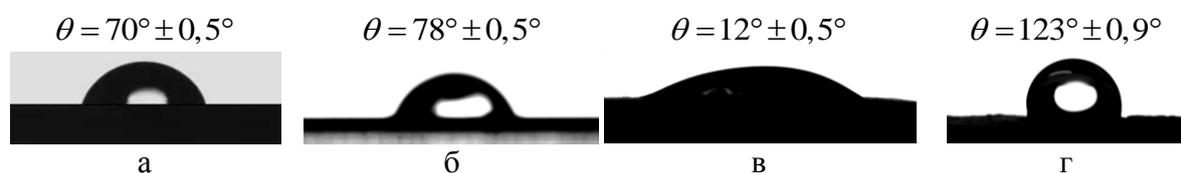


Рис. 3. Форма капли воды на разных поверхностях: а – пленка ПВС, б – титан; в – титан с кальцийфосфатным покрытием; г – титан с апатит-полимерным покрытием.

При осаждении апатит-полимерных покрытий из электролита с 0,1 % ПВС с увеличением плотности тока повышается степень гидрофобности (см. Таблицу 1), вследствие увеличения количества ПВС в покрытии. После УФ облучения такие покрытия становятся гидрофильными, и контактный угол смачивания значительно снижается. Предполагается, что при УФ облучении происходит сшивание молекул ПВС в кластеры и высвобождение кальцийфосфатной поверхности. Поэтому частичное разрушение пленки ПВС в апатит-полимерном покрытии приводит к повышению шероховатости, пористости и степени гидрофильности.

Таблица 1. Характеристика поверхности апатит-полимерных покрытий на титане, полученных из электролита с 0,1% ПВС в течение 10 мин при разной плотности тока

Плотность тока, mA/cm^2	Без УФ облучения		После УФ облучения в течение 10 мин	
	Форма капли	Контактный угол $\theta, ^\circ(\pm 0,9^\circ)$	Форма капли	Контактный угол $\theta, ^\circ(\pm 0,9^\circ)$
20		100		30
60		126		76

У апатит-полимерных покрытий, осажденных при плотности тока 10 мА/см² в течение 30 мин, при увеличении концентрации ПВС в электролите до 5,0 % значительно повышается угол смачивания поверхности (см. Таблицу 2) и степень гидрофобности. Покрытия, полученные из электролитов с 0,1–0,5 % ПВС, являются гидрофильными до и после УФ облучения. Однако, апатит-полимерные покрытия, полученные из электролитов с 1,0–5,0 % ПВС, до и после УФ облучения являются гидрофобными, что обусловлено увеличением количества ПВС в покрытии и не способностью УФ облучения разрушить толстые слои ПВС.

Таблица 2. Характеристика поверхности апатит-полимерных покрытий на титане, полученных при 10 мА/см², 30 мин из электролита с разной концентрацией ПВС

Концентрация ПВС, %	Без УФ облучения		После УФ облучения в течение 10 мин	
	Форма капли	Контактный угол θ , °(±0,5°)	Форма капли	Контактный угол θ , °(±0,5°)
0,1		72		38
0,5		85		80
1,0		102		92
2,5		126		120
5,0		152		126

По данным термического анализа пленки ПВС видно (см. рис. 4, кривая 1), что термопревращения происходят в несколько стадий. Ступенчатая дегидратация происходит до 445 °С, потеря основной массы составляет 75 %; полное сгорание ПВС происходит при 663 °С. В композите фосфат кальция / ПВС термические превращения также протекают ступенчато (см. рис. 4, кривая 2), но основные эффекты сдвинуты. Значительный эндо-эффект при 499 °С свидетельствует о разложении ПВС; дегидратация происходит до 579 °С; после 700 °С выгорают органические продукты разложения ПВС. Термические кривые композита фосфат кальция / ПВС после УФ облучения (см. рис. 4, кривая 3) имеют схожий вид с кривыми этого же композита без облучения, но дегидратация происходит с меньшей интенсивностью и полное сгорание ПВС происходит при более высокой температуре. Следовательно,

введение в пленку ПВС фосфатов кальция и последующее УФ облучение повышают ее термостойкость.

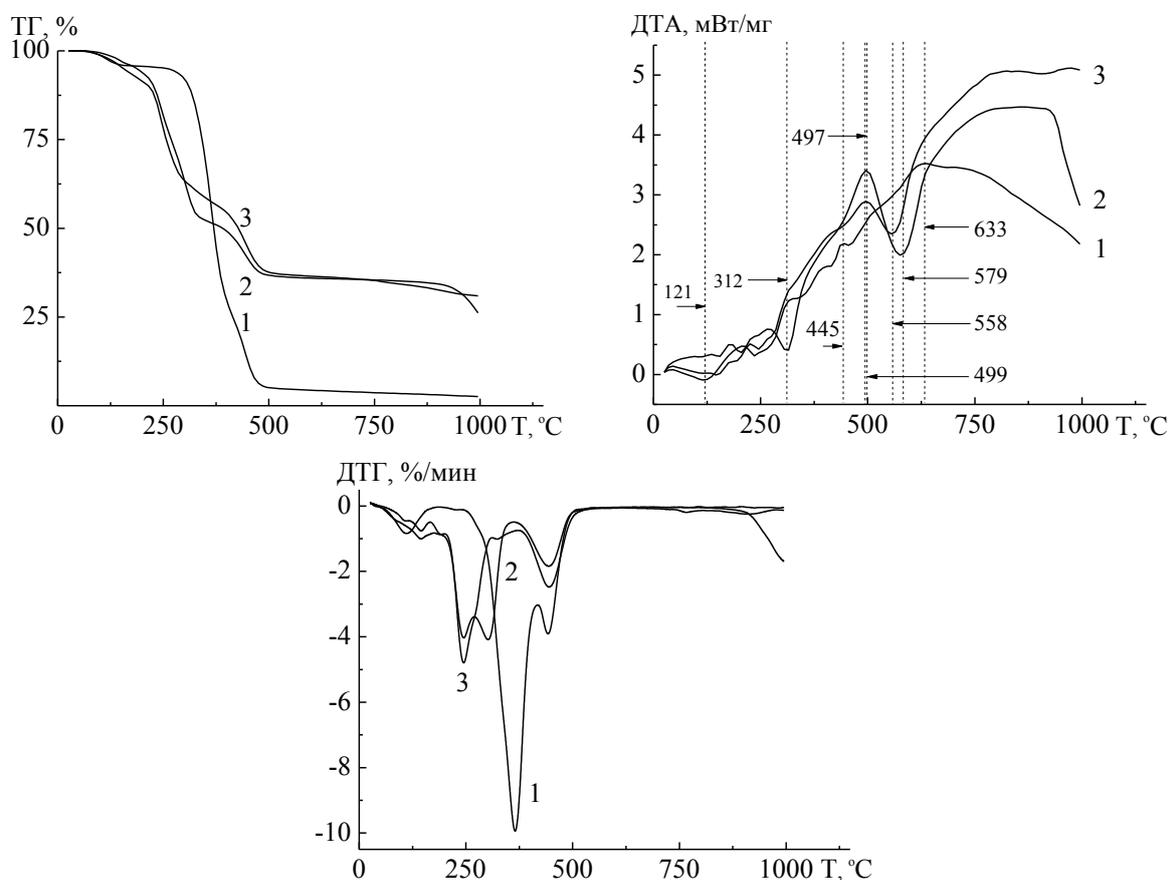


Рис. 4. ТГ, ДТА, ДТГ кривые пленок: 1 – ПВС; 2 – фосфат кальция / ПВС; 3 – фосфат кальция / ПВС после УФ облучения в течение 10 мин.

Таким образом, получены апатит-полимерные покрытия с различной морфологией поверхности, в которой после УФ облучения происходит реорганизация структуры за счет полимеризации-агрегации молекул ПВС. Облучение УФ в течение 10 мин позволяет регулировать гидрофильно-гидрофобные свойства поверхности апатит-полимерных покрытий и повышает их термостойкость, что может использоваться для стерилизации.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы ГПНИ «Химические технологии и материалы» (подпрограмма 2.1).

Библиографический список:

1. Крутько, В.К. Электрохимическое осаждение кальцийфосфатных покрытий на титановой и углеродных подложках / В.К. Крутько, А.И. Кулак, О.Н. Мусская и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. –

Тверь: Твер. гос. ун-т, 2014. – Вып. 6. – С. 214-219.

2. **Крутько, В.К.** Электрохимическое осаждение апатит-полимерных покрытий на поверхности титана / В.К. Крутько, А.И. Кулак, О.Н. Мусская // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2015. – Вып. 7. – С. 322-228.

3. **Мусская, О.Н.** Химическое и электрохимическое осаждение пленок на основе фосфатов кальция и поливинилового спирта / О.Н. Мусская, В.К. Крутько, А.И. Кулак и др. // Сборник статей «Свиридовские чтения»; под ред. Т.Н. Воробьевой. – Минск: БГУ. – 2015. – Вып. 11. – С. 87-94.

4. **Eliaz, N.** The effect of surface treatment on the surface texture and contact angle of electrochemically deposited hydroxyapatite coating and on its interaction with bone-forming cells / N. Eliaz, S. Shmueli, I. Shur et al. // Acta Biomaterialia. – 2009. – V. 5. – I. 8. – P. 3178-3191.

5. **Zhang, S.J.** Radiation-induced degradation of polyvinyl alcohol in aqueous solutions / S.J. Zhang, H.Q. Yu // Water Research. – 2004. – V. 38. – I. 2. – P. 309-316.

6. **Feng, L.** Creation of a superhydrophobic surface from an amphiphilic polymer / L. Feng, Y. Song, J. Zhai // Angewandte Chemie. – 2003. – V. 115. – I. 7. – P. 824-826.

7. **El-Brolossy, T.A.** Thermal properties stability of UV irradiated PVA nanohybrid composites / T.A. El-Brolossy, O. Saber // Polymers for Advanced Technologies. – 2013. – V. 24. – I. 2. – P. 164-167.