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 7

ТВЕРЬ 2015

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

Рецензенты:
Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной физики Тверского государственного технического университета
А.Н. Болотов
Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики конденсированного состояния Тверского государственного университета
Н.Н. Большакова

Рецензирование осуществляется на основания 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, 2015. – Вып. 7. – 588 с.

ISBN 978-5-7609-1071-4
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 978-5-7609-1071-4
ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2015
© Тверской государственный университет, 2015

УДК 666:546′41 185

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ АПАТИТ-ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНА

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

Аннотация: Методом электрохимического осаждения при постоянной плотности тока $20-80$ мА/см^2 и комнатной температуре получены апатит-полимерные покрытия на титановых подложках в среде поливинилового спирта, содержащем электролит $CaCl_2 - NH_4H_2PO_4$. В состав апатит-полимерных покрытий в зависимости от условий осаждения входят брушит $CaHPO_4 \times 2H_2O$, портландит $Ca(OH)_2$, аморфный фосфат кальция $Ca_3(PO_4)_2 \times nH_2O$ и гидроксиапатит $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$.

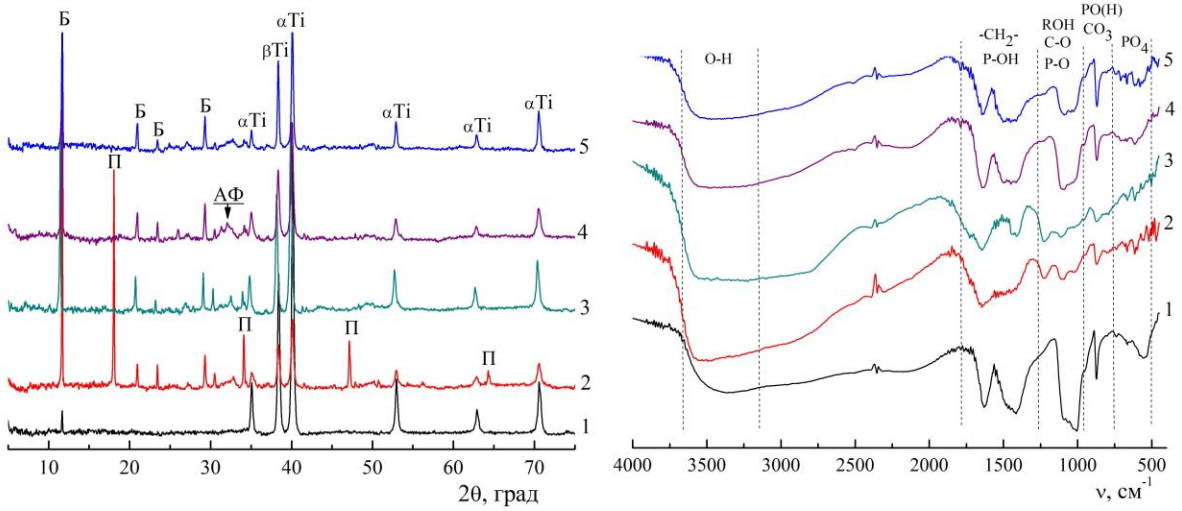
Ключевые слова: фосфаты кальция, поливиниловый спирт, электрохимическое осаждение, биосовместимые покрытия.

Создание кальцийфосфатных, преимущественно на основе гидроксиапатита, покрытий связано с необходимостью повышения биосовместимости имплантата, его сцепления с костной тканью, например при ее реконструкции или для имплантации в стоматологии и ортопедии. Степень биосовместимости имплантата с кальцийфосфатным покрытием во многом зависит от условий его получения [1-4]. В последнее время значительный интерес представляют электрохимические способы получения гибридных покрытий на основе фосфатов кальция и биосовместимых полимеров в среде вязкого электролита [5-10], в частности, поливинилового спирта (ПВС) [11-12]. Цель данной работы – получение апатит-полимерных покрытий на поверхности титановых подложек методом электрохимического осаждения в среде ПВС, установление состава и структуры формирующегося слоя.

Электрохимическое осаждение проводили при комнатной температуре и pH $3-5$ в электролите, содержащем $0{,}1-5{,}0\%$ ПВС, $0{,}3$ моль/л $CaCl_2$, $0{,}18$ моль/л $NH_4H_2PO_4$. В качестве анода и катода использовали титановые пластины ВТ 1-0, которые обрабатывали смесью азотной кислоты с пероксидом водорода, затем этиловым спиртом. Для электрохимического осаждения использовали источник тока «CONSORT NV» (Бельгия); процесс осуществляли в гальваностатических условиях при варьировании плотности тока от 20 до 80 мА/см^2 и времени осаждения $3-25$ мин при комнатной температуре. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker, Германия) на излучении $Cu_{Ka} = 1{,}5405$ Å; ИК спектры получали на Фурье ИК- спектрометре MIDAC 2000 (Midac Corporation, США); морфологию поверхности

покрытий изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO 1420 (Carl Zeiss Microscopy, Германия).

С целью электрохимического осаждения апатит-полимерных покрытий на титановых подложках использовали электролит с концентрацией компонентов обеспечивающей соотношение $Ca/P = 1,67$, типичное для образования гидроксиапатита, и pH $3-5$, при котором осадок фосфата кальция самопроизвольно не образуется. Осаждение апатит-полимерного слоя происходит вследствие локального увеличения pH в приэлектродной области [1]. Рентгенофазовым анализом установлено (см. рис. 1 а), что из электролита, содержащего 0,1% ПВС, при плотности тока 20 мА/см^2 и времени осаждения 3 мин на титановой подложке присутствует с невысокой интенсивностью основной пик брушита $CaHPO_4 \times 2H_2O$ (при $2\theta = 11,69°$) на фоне пиков $\alpha-$ и $\beta-$ фаз титана. Увеличение времени осаждения до 10 мин приводит к значительному повышению интенсивности пиков брушита и появлению выраженных пиков портландита $Ca(OH)_2$. При дальнейшем увеличении времени осаждения до 25 мин фаза портландита исчезает, интенсивность пиков брушита снижается и появляется гало аморфного фосфата кальция $Ca_3(PO_4)_2 \times nH_2O$, предшественника гидроксиапатита.



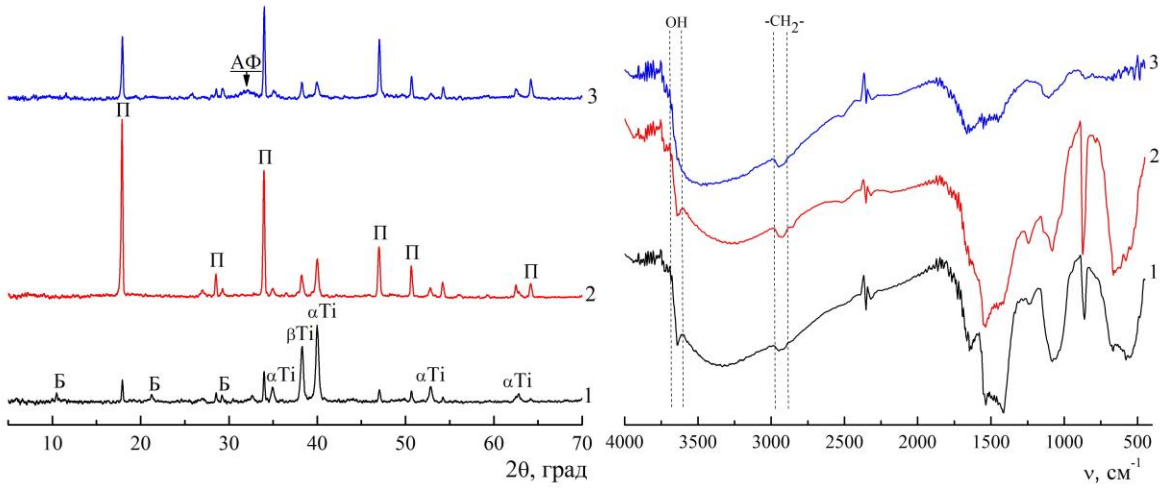
а б

Рис. 1. Рентгенограммы (а) и ИК спектры (б) апатит-полимерных покрытий, полученных из электролита, содержащего 0,1% ПВС, при плотности тока 20 мА/см^2 и времени осаждения, мин: 1 – 3, 2 – 10, 3 – 15, 4 – 20, 5 – 25 (Б – брушит, П – портландит, АФ – аморфный фосфат кальция).

На ИК спектрах апатит-полимерных покрытий (см. рис. 1 б) присутствуют: валентные и деформационные колебания воды при 3656 – 3040 см$^{-1}$ и 1640 см$^{-1}$; деформационные колебания $-CH_2-$ групп при

1480–1430 см$^{-1}$; валентные колебания связи $P-O$ при 1130–1010 см$^{-1}$ и деформационные колебания тетраэдров PO_4^{3-} при 670–540 см$^{-1}$, что согласуется с литературными данными [13-16]. Наличие полосы при 870 см$^{-1}$ характерно для ортофосфатных анионов HPO_4^{2-} и CO_3 групп [17]; при малых концентрациях ПВС (0,1%) полосы $C-H$ и $O-H$ колебаний выражены слабо. Уширение полос валентных и деформационным колебаний воды связано с наличием системы водородных связей и образованием гидратированных фосфатов кальция. При времени осаждения 3 мин все полосы соответствуют брушиту, что согласуется с данными рентгенофазового анализа. Увеличение времени осаждения до 25 мин приводит к изменению спектра в области тетраэдров PO_4^{3-}, обусловленное формированием аморфного фосфата кальция.

При электрохимическом осаждении из электролита, содержащего 1,0% ПВС, в течение 10 мин и плотности тока 20 мА/см^2 преимущественно осаждается портландит с примесью брушита (см. рис. 2 а); при 40 мА/см^2 в основном образуется портландит. Повышение плотности тока до 80 мА/см^2 приводит к уменьшению интенсивности пиков портландита и появлению гало аморфного фосфата кальция. При этом в более вязком электролите кислый фосфат кальция, брушит, практически не образуется.



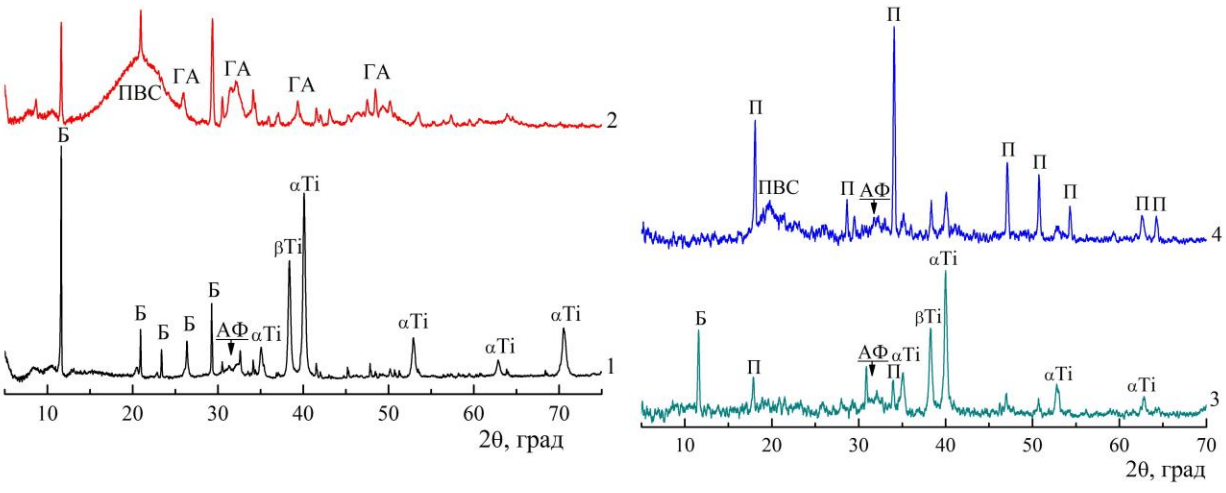
а б

Рис. 2. Рентгенограммы (а) и ИК спектры (б) апатит-полимерных покрытий, полученных из электролита, содержащего 1,0% ПВС, при времени осаждения 10 мин и плотности тока, мА/см^2: 1–20, 2–40, 3–80 (Б – брушит, П – портландит, АФ – аморфный фосфат кальция).

Данные ИК спектроскопии подтверждают образование портландита (см. рис. 2 б), так как появляется узкая полоса при 3650 см$^{-1}$ валентных колебаний свободной OH группы и четко выражена полоса при 860 см$^{-1}$ деформационных колебаний связанной OH группы. Кроме того, при

увеличении концентрации ПВС до $1{,}0\%$ появляется полоса поглощения при 2940 см$^{-1}$, соответствующая $-CH_2-$ группам ПВС. Для покрытия, содержащего аморфный фосфат кальция, полоса при 3650 см$^{-1}$ валентных колебаний свободной OH группы портландита исчезает и изменяется спектр в области тетраэдров PO_4^{3-}.

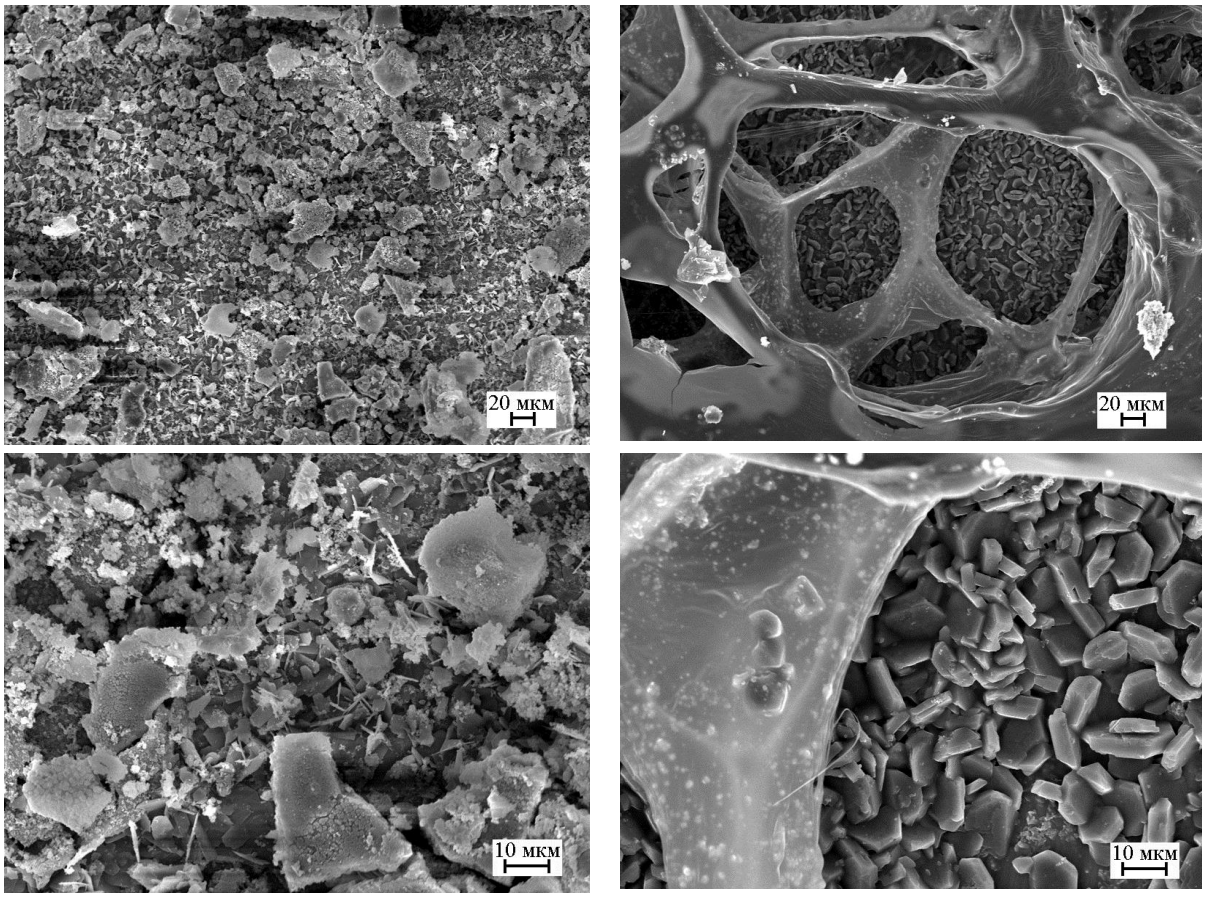
Увеличение концентрации ПВС до $5{,}0\%$ приводит к образованию неоднородного рыхлого слоя со слабой адгезией к подложке. На рентгенограмме апатит-полимерного покрытия, осажденного при плотности тока 20 мА/см^2 из электролита, содержащего $5{,}0\%$ ПВС, в течение 10 мин, с поверхности которого был удален рыхлый слой (см. рис. 3 а, рентгенограмма 1), присутствуют интенсивные пики брушита, что свидетельствует о недостаточно высоком значении pH в прикатодной области для формирования основных фосфатов кальция. На рентгенограмме порошка, полученного измельчением рыхлого апатит-полимерного слоя (см. рис. 3 а, рентгенограмма 2), присутствует широкий пик ПВС, менее интенсивные пики брушита и гидроксиапатита $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. Следовательно, образование гидроксиапатита в процессе осаждения происходит за счет постепенного повышения pH в прикатодной области. Адгезия апатит-полимерного покрытия к поверхности титана обеспечивается за счет тонкого слоя брушита, а ПВС распределяется на поверхности покрытия, модифицируя его структуру. Дальнейшее повышение плотности тока до $40-80$ мА/см^2 (см. рис. 3 б) приводит к образованию портландита и аморфного фосфата кальция.



а б

Рис. 3. Рентгенограммы апатит-полимерных покрытий, полученных из электролита, содержащего $5{,}0\%$ ПВС, при времени осаждения 10 мин и плотности тока, мА/см^2: $1-20$, $2-20$ (рыхлый слой), $3-40$, $4-80$ (Б – брушит, П – портландит, АФ – аморфный фосфат кальция, ГА – гидроксиапатит).

При понижении плотности тока до 20 мА/см^2 и небольшом времени осаждения ($3-10$ мин) происходит формирование апатит-полимерных покрытий, в состав которых входят брушит и портландит. Увеличение времени осаждения до 25 мин приводит к исчезновению фазы портландита, уменьшению количества брушита и образованию аморфного фосфата кальция. Образование портландита и аморфного фосфата кальция в апатит-полимерном покрытии может быть связано с увеличением скорости катодной реакции при увеличении плотности тока, что приводит к повышению концентрации OH^- ионов и диффузии ионов кальция и фосфат- ионов к поверхности катода. Повышение плотности тока до $60-80$ мА/см^2 приводит к изменению фазового состава покрытия: в электролитах с низкой концентрацией ПВС ($0{,}1\%$) преобладает фаза портландита, а с высокой концентрацией ПВС ($5{,}0\%$) может осаждаться гидроксиапатит. Кроме того, удельная масса покрытий увеличивается в $3{,}0-3{,}5$ раза при повышении концентрации ПВС в электролите.



а б

Рис. 4. СЭМ изображения апатит-полимерных покрытий электроосажденных на титане при плотности тока 60 мА/см^2 в течение 10 мин: а – $0{,}1\%$ ПВС, б – $5{,}0\%$ ПВС.

На СЭМ изображениях видно (см. рис. 4 а), что апатит-полимерные покрытия, полученные из электролита на основе 0,1% ПВС при плотности тока 60 мА/см^2 в течение 10 мин, представляют собой пористый слой пластинчатых кристаллов брушита, преимущественно ориентированных перпендикулярно подложке, и неправильной формы крупных кристаллов (20 – 40 мкм) аморфного фосфата кальция. В аналогичных условиях в электролите с 5,0% ПВС (см. рис. 4 б) апатит-полимерные покрытия представляют собой плотный нижний слой пластинчатых кристаллов брушита, над которым располагается рыхлый пористый слой ПВС с кристаллами аморфного фосфата кальция размером 10 – 30 мкм. При осаждении в условиях постоянной плотности тока с повышением вязкости электролита, плотности тока и времени осаждения происходит интенсивное выделение углекислого газа, за счет чего покрытие разрыхляется и снижается его адгезия к поверхности титана.

Таким образом, методом электрохимического осаждения на титановых подложках при комнатной температуре, плотности тока 20 – 80 мА/см^2 и времени осаждения 3 – 25 мин могут быть получены апатит- полимерные покрытия, в состав которых входят брушит, портландит, аморфный фосфат кальция и гидроксиапатит. При малом времени осаждения (3 – 10 мин) формируется однофазное брушитное покрытие, которое обеспечивает адгезию к поверхности титана. Осаждение однородных апатит- полимерных покрытий происходит при плотности тока 20 мА/см^2 в течение 3 – 10 мин из электролита с минимальной концентрацией ПВС (0,1%). Следует отметить, что для нанесения таких покрытий на имплантаты необходимо избегать образования портландита, который может вызывать лизис костной ткани. Поэтому предпочтительными для медицинских целей являются апатит-полимерные покрытия на основе брушита, аморфного фосфата кальция и гидроксиапатита.

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. **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.

3. **Zhitomirsky, I.** Cathodic electrodeposition of polymer films and organoceramic /

I. Zhitomirsky, A. Petric // Materials Science and Engineering: B. – 2000. – V. 78. – I. 2-3. – P. 125-130.
4. **Zhitomirsky, I.** Cathodic electrodeposition of ceramic and organoceramic materials. Fundamental aspects // Advances in Colloid and Interface Science. – 2002. – V. 97. – I. 1-3. – P. 279-317.
5. **Pang, X.** Electrodeposition of composite hydroxyapatite-chitosan films / X. Pang, I. Zhitomirsky // Materials Chemistry and Physics. – 2005. – V. 94. – I. 2-3. – P. 245-251.
6. **Cheong, M.** Electrodeposition of alginic acid and composite films / M. Cheong, I. Zhitomirsky // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2008. – V. 328. – I. 1-3. – P. 73-78
7. **Manara, S.** Electrochemically-assisted deposition of biomimetic hydroxyapatite–collagen coatings on titanium plate / S. Manara, F. Paolucci, B. Palazzo et al. // Inorganica Chimica Acta. – 2008. – V. 361. – I. 6. – P. 1634-1645.
8. **Lu, X.** Electrochemical deposition of octacalcium phosphate micro-fiber/chitosan composite coatings on titanium substrates / X. Lu, Y. Leng, Q. Zhang // Surface and Coatings Technology. – 2008. – V. 202. – I. 13. – P. 3142-3147.
9. **Wang, Z.** Electrodeposition of alginate/chitosan layer-by-layer composite coatings on titanium substrates / Z. Wang, X. Zhanga, J. Gub, H. Yanga, J. Niea, G. Ma // Carbohydrate Polymers. – 2014. – V. 103. – P. 38-45.
10. **He, Ch.** Calcium phosphate deposition rate, structure and osteoconductivity on electrospun poly(L-lactic acid) matrix using electrodeposition or simulated body fluid incubation / Ch. He, X. Jin, P.X. Ma // Acta Biomaterialia. – 2014. – V. 10. – I. 1. – P. 419-427.
11. **Jiang, Sh.** PVA hydrogel properties for biomedical application / Sh. Jiang, Sh. Liu, W. Feng // Journal of the mechanical behavior of biomedical materials. – 2011. – V. 4. – I. 7. – P. 1228-1233.
12. **Мусская, О.Н.** Пленочные композиционные материалы на основе гидроксиапатита и поливинилового спирта / О.Н. Мусская, А.И. Кулак, В.К. Крутько и др. // Журнал нано- та електронної фізики. – 2015 – Т. 7. – № 1. – С. 01022-1–01022-5.
13. **Mansur, H.S.** FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde / H.S. Mansur, C.M. Sadahira, A.N. Souza, A.A.P. Mansur // Materials Science and Engineering C. – 2008. – V. 28. – I. 4. – P. 539-548.
14. **Rajkumar, M.** In situ preparation of hydroxyapatite nanorod embedded poly (vinyl alcohol) composite and its characterization / M. Rajkumar, N. Meenakshi Sundaram, V. Rajendran // International Journal of Engineering Science and Technology. – 2010. – V. 2. – I. 6. – P. 2437-2444.
15. **Hossan, Y.** Fabrication and characterization of polyvinyl alcohol-hydroxyapatite biomimetic scaffold by freeze thawing in situ synthesized hybrid suspension for bone tissue engineering / Y. Hossan, A. Islam Molla, Sh. Islam, A. Alam Rana, A. Gafur, M.M. Karim // International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering. – 2012. – V. 2. – I. 12. – P. 696-701.
16. **Balgovaa, Z.** Preparation, characterization and in vitro bioactivityof polyvinyl alcohol-hydroxyapatite biphasique membranes / Z. Balgovaa, M. Paloua, J. Wasserbauera, G. Lutišanovab, J. Kozankovab // Acta Chimica Slovaca, – 2013. – V. 6. – I. 1. – P. 8-14.
17. **Жарский, И.М.** Свойства и методы идентификации веществ в неорганической технологии / И.М. Жарский, Н.И. Воробьев, Т.И. Мельникова и др. // Минск: Фонд фундаментальных исследований РБ, 1996. – 372 с.