

УДК 546.821;621.793

*Л.П. БОРИЛО, Е.С. ЛЮТОВА, З.А. АСАНХАНОВА***ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛА  
НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ  $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--CaO--Na}_2\text{O}$** 

Золь-гель-методом из пленкообразующего раствора получены тонкопленочные и дисперсные материалы, изучены их физико-химические свойства. Пленкообразующий раствор готовили на основе этилового спирта, тетроэтоксисилана, ортофосфорной кислоты, хлорида кальция, хлорида натрия (в пересчете на оксиды  $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--CaO--Na}_2\text{O}$  52–18–20–10 мас. %). С использованием термического и ИК-спектроскопического анализов установлены последовательные стадии формирования веществ: испарение физически адсорбированной воды и спирта, гидролиз и конденсация продуктов гидролиза, окисление этоксигрупп, разложение солей и удаление газообразных продуктов, сгорание органических остатков, процессы кристаллизации. По результатам рентгенофазового анализа были определены химические соединения в дисперсном материале после термической обработки. При 60 °С определяются фазы  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ , а при 600 °С –  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{SiO}_2$ . При оценке адсорбционных свойств поверхности дисперсного образца получено, что температура обработки материала влияет на средний размер пор и площадь удельной поверхности. При 60 °С средний размер пор увеличивается в 3 раза, а площадь удельной поверхности уменьшается от 227 до 2 м<sup>2</sup>/г.

**Ключевые слова:** тонкая пленка, золь-гель-метод, дисперсные материалы.

**Введение**

В последние годы для лечения травм и дефектов костной ткани человека используют материалы на основе фосфатов кальция, так как они являются основной минеральной составляющей костной ткани человека [1, 2]. Современную медицину невозможно представить без использования биоматериалов для замещения поврежденных тканей и органов, реконструкция которых с помощью имплантатов стали возможным не только благодаря мастерству хирургов, но и работе ученых [3, 4]. Проблема создания качественного и эффективного имплантата сложна и многогранна. Применение того или иного материала зависит как от медико-биологических характеристик костного дефекта, так и от конкретного случая.

В связи с этим существует ряд требований, предъявляемых к имплантатам: материал с высокой прочностью, предпочтительно пористый (с диаметром пор не менее 150 мкм, чтобы обеспечить прорастание костной ткани и быструю резорбцию) [5]. Материал должен быть биохимически совместимым с тканями организма и стимулировать восстановление кости. Поэтому у таких материалов на первое место выходят биологические и физико-химические свойства, которые существенно зависят от способа получения. Традиционно в медицине используют кальций-фосфатные покрытия. Введение натрия в систему способствует ускорению процесса регенерации костной ткани [6]. Наиболее перспективным методом получения таких материалов является золь-гель-технология, так как обеспечивает высокую степень гомонизации исходных компонентов, чистоту продуктов на всех стадиях синтеза и позволяет снизить энергозатраты [5]. В связи с этим актуальным является создание тонкопленочных материалов на основе малоизученной в тонкопленочном состоянии системы  $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--CaO--Na}_2\text{O}$ . В настоящее время в отечественной и зарубежной литературе еще недостаточно освещены вопросы, касающиеся процессов образования пленок из пленкообразующих растворов, на основе спиртовых растворов тетроэтоксисилана, ортофосфорной кислоты, хлоридов кальция и натрия, не установлено влияние условий формирования тройной системы на физико-химические свойства и структуру их пленок.

Работа посвящена получению и использованию материалов на основе системы  $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--CaO--Na}_2\text{O}$ , а также сравнению физико-химических характеристик материалов, синтезированных в различных условиях.

**Экспериментальная часть**

Для получения пленок использовали пленкообразующие растворы (ПОР), которые готовили на основе этилового спирта, тетроэтоксисилана, ортофосфорной кислоты, хлоридов кальция и натрия. Пленки получали на подложках из монокристаллического кремния методом центрифугирования со скоростью вращения центрифуги 3000 об/мин. Формирование пленок проводили в два

этапа: на воздухе при температуре 60 °С и в муфельной печи при температуре 600 °С. Для изучения физико-химических процессов формирования в тонкопленочном и дисперсном состоянии из ПОР применен комплекс исследований: термический, ИК-спектроскопический, рентгенофазовый методы анализа. Термический анализ порошков высушенных гидролизированных ПОР проведен на дериватографе Q-1500 (в интервале температур 25–900 °С, в качестве эталона использовали прокаленный  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , атмосфера – воздух). Инфракрасные спектры изучали для пленок на подложках из кремния, отожженных при разных температурах, и регистрировали в области частот 400–4000  $\text{см}^{-1}$  на спектрофотометре Perkin Elmer FTIR – Spectrometr. Фазовый состав синтезированных пленок устанавливали на дифрактометре XRD – 6000 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучении) с использованием баз данных PCPDFWIN.

Как известно, пленкообразующей способностью обладают вещества, способные образовывать в растворе макромолекулы или ассоциаты, которые при нанесении на подложку сцепляются с ее поверхностью и при улетучивании растворителя с повышением температуры разлагаются до оксидов. Для получения пленок, однородных по составу и достаточно прочно сцепляющихся с поверхностью подложки, ПОР должен содержать оптимальное соотношение исходного пленкообразующего вещества, растворителя. Это обеспечивает частичный гидролиз в растворе с сохранением образующихся продуктов гидролиза в виде золя и окончательный гидролиз в тонком слое при нанесении ПОР на подложку. Ранее была исследована система  $\text{SiO}_2$ – $\text{P}_2\text{O}_5$ – $\text{CaO}$  и выбран оптимальный состав для получения биоматериалов [7–9]. Введение натрия в систему ускоряет процесс восстановления костной ткани, но соотношение оксидов необходимо сохранять [6]. Поэтому для приготовления спиртового пленкообразующего раствора на основе тетраэтоксисилана, фосфорной кислоты, хлорида кальция, хлорида натрия был выбран состав в пересчете на содержание оксидов в исходном растворе:  $\text{SiO}_2$  – 52 мас. %,  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 18 мас.%,  $\text{CaO}$  – 20 мас. %,  $\text{Na}_2\text{O}$  – 10 мас. %.

Важной в технологическом плане является стабильность пленкообразующих растворов во времени, поэтому экспериментально найдена взаимосвязь между вязкостью растворов, временем и возможностью получения из них пленок. Пленки возможно получать от двух до пяти суток созревания раствора (рис. 1).

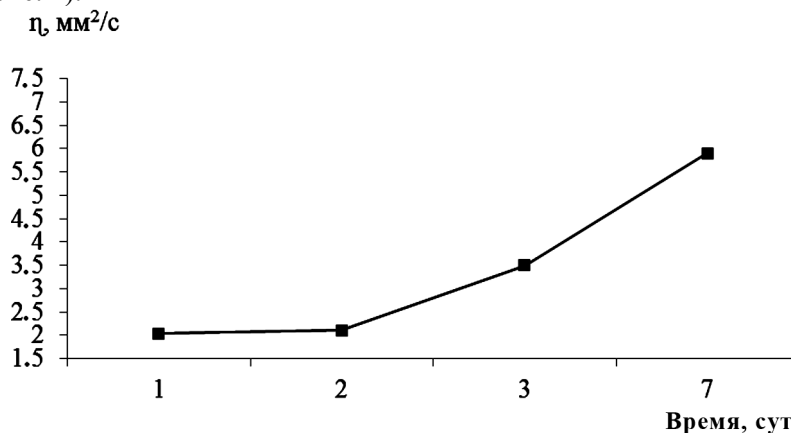
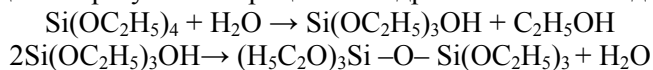


Рис. 1. График зависимости вязкости от времени для системы  $\text{SiO}_2$ – $\text{P}_2\text{O}_5$ – $\text{CaO}$ – $\text{Na}_2\text{O}$  (52–18–20–10 мас. %)

Для исследуемого состава вязкость в первые сутки меняется незначительно – от 2 до 2,3  $\text{мм}^2/\text{с}$ . С течением времени происходит непрерывный рост вязкости за счет укрупнения частиц и перехода истинного раствора в коллоидный. Это видно на графике, вязкость находится в пределах от 2,3 до 3,53  $\text{мм}^2/\text{с}$  со вторых по третьи сутки. На седьмые сутки вязкость сильно увеличивается, раствор переходит из золя в гель, изменение вязкости с третьих по седьмые сутки находится в интервале от 3,5 до 6  $\text{мм}^2/\text{с}$ .

Полученные закономерности изменения вязкости от времени позволяют условно выделить три стадии процессов в растворе [10].

Первая стадия, созревание раствора, протекает от момента приготовления раствора и в зависимости от состава продолжается до двух суток его хранения. Она обусловлена переходом истинного раствора в коллоидный в результате процессов гидролиза и поликонденсации:



Наличие в растворе  $\text{H}_3\text{PO}_4$  приводит к ускорению процессов гидролиза и конденсации за счет увеличения кислотности среды и формирует цепочки  $\equiv\text{Si} - \text{O} - \text{PO}_2 - \text{O} -$  [7, 8]. Катион кальция и натрия сшивают образовавшиеся цепочки и стабилизируют силикатный гель, формируя трехмерную структуру [9].

Вторая стадия ограничивается сроком, соответствующим достижению предельной величины вязкости, при которой еще возможно получение пленок. Предельное значение вязкости составляет около  $3.5 \text{ мм}^2/\text{с}$ , что установлено экспериментально для области исследованных составов и обусловлено, по-видимому, однородной структурой раствора, находящегося в состоянии золя.

На третьи сутки созревания ПОР рост частиц замедляется [7]. Растворы на этой стадии обладают текучестью, достаточной для равномерного смачивания подложки и формирования однородного по толщине слоя.

Третья стадия характеризуется процессом старения раствора и соответствует переходу систем из свобододисперсной системы в связнодисперсную: из состояния «золь» в состояние «гель». После четырех суток созревания растворы теряют пленкообразующую способность и остаются пригодными только для получения дисперсных систем.

Для исследуемого порошка проведен термический анализ. По данным термического анализа для исследуемой системы прослежены основные стадии формирования (рис. 2).

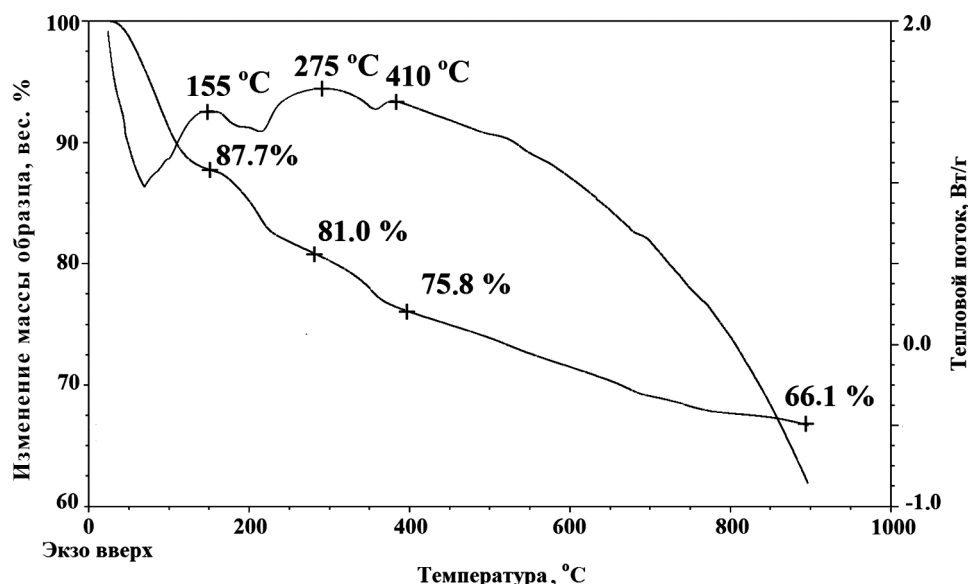


Рис. 2. Данные термического анализа высушенного ПОР для системы  $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--CaO--Na}_2\text{O}$

Первые эндотермические эффекты в области температур от 100 до 200 °C обусловлены удалением физически связанной воды. В области от 200 до 350 °C происходит удаление химически связанной воды, от 350 до 700 °C происходит сгорание спирта и продуктов термоокислительной деструкции этоксигрупп. При температуре выше 700 °C происходит переход аморфной модификации  $\text{SiO}_2$  в кристаллическую. В табл. 1 представлены значения энергии активации, рассчитанные по методу Метцера – Горовица.

Таблица 1

Кинетические параметры по данным термического анализа

| Порядковый номер пика на прямой ДТА | $T$ эффекта, °C | $E_a$ , кДж/моль | Порядок реакции |
|-------------------------------------|-----------------|------------------|-----------------|
| 1                                   | 125.2           | 20               | 0.5             |
| 2                                   | 236.8           | 32.8             | 0.5             |
| 3                                   | 370.5           | 52.3             | 0.5             |
| 4                                   | 802.8           | 146.1            | 1               |

Более низкие значения энергии активации для первых стадий от 20 до 52.3 кДж/моль позволяют предположить, что в это время происходит удаление физически адсорбированной воды и

растворителя, в то время как энергия активации последующих стадий 146 кДж/моль характерна для химических процессов, связанных с полиморфными превращениями  $\text{SiO}_2$ .

Это согласуется с результатами ИК-спектроскопических исследований, которые проведены для ПОР, полученных на кремневых подложках для исследуемого состава при различных температурах. Данные приведены на рис. 3 и в табл. 2.

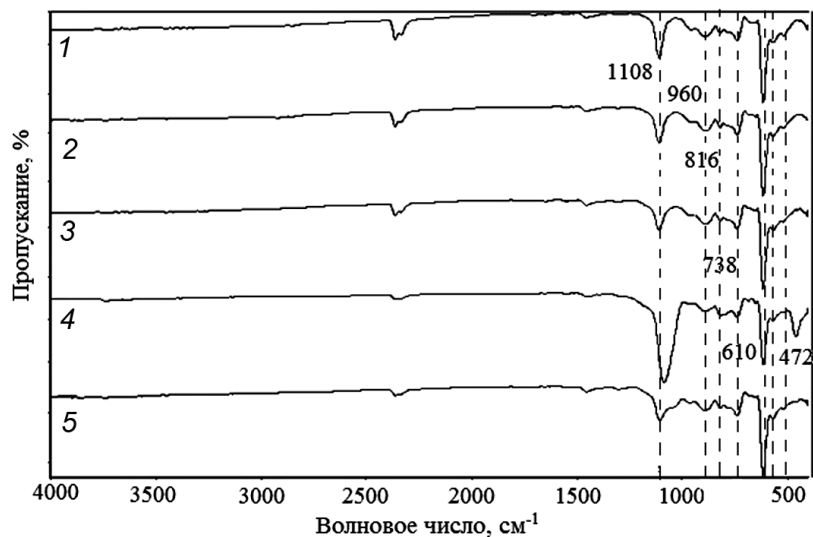


Рис. 3. ИК-спектры пленок, полученных из ПОР при различных температурах отжига, °С: кр. 1 – 25; кр. 2 – 60; кр. 3 – 150; кр. 4 – 500; кр. 5 – 800

Таблица 2

Отнесение полос ИК-спектров, полученных из ПОР при различных температурах отжига

| Области, $\text{см}^{-1}$ |        |        |        |        | Группы связи                                                     |
|---------------------------|--------|--------|--------|--------|------------------------------------------------------------------|
| 25 °С                     | 60 °С  | 150 °С | 500 °С | 800 °С |                                                                  |
| 1558.6                    | —      | 1558.7 | —      | 1558.3 | Деформац. $\text{H}_2\text{O}$                                   |
| 1540.8                    | —      | 1540.9 | —      | 1540.6 | Деформац. $\text{H}_2\text{O}$                                   |
| 1456.6                    | 1456.9 | 1456.9 | 1456.2 | 1470.0 | Деформац. колеб. $\text{CH}_3$ , $\text{CH}_2$                   |
| —                         | 1436.7 | 1436.5 | —      | 1436.8 | Деформац. колеб. $\text{CH}_3$ , $\text{CH}_2$                   |
| 1419.1                    | 1418.8 | 1419.1 | —      | —      | Колеб. $\text{C-H}$                                              |
| —                         | 1299.1 | 1298.0 | —      | 1299.4 | $\text{Si-OH}$                                                   |
| 1108.5                    | 1108.2 | 1107.8 | 1083.0 | 1104.7 | $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{HPO}_4^{2-}$                         |
| 953.3                     | 951.3  | 956.4  | 960.8  | 959.8  | Валент. колеб. $\text{P}=\text{O}$ , $-\text{PO}_4^{3-}$ -группа |
| 887.0                     | 886.6  | 885.5  | 894.2  | 893.1  | Деформац. колеб. $-\text{OH}$                                    |
| 817.3                     | 817.3  | 817.3  | 816.8  | 816.8  | Валент. колеб. $\text{Si-O-Si}$                                  |
| 739.4                     | 738.7  | 738.6  | 739.0  | 738.7  | Деформац. колеб. $(\text{Si-O-Si})$                              |
| 668.5                     | 671.4  | 667.9  | —      | 669.8  | Валент. колеб. $\text{SiO}$                                      |
| 610.5                     | 610.6  | 610.6  | 610.7  | 610.4  | $[\text{SiO}_4]$                                                 |
| 566.7                     | 566.7  | 566.7  | 566.8  | 566.9  | Деформац.колеб. $\text{SiO}$                                     |
| 513.9                     | 514.1  | 514.8  | 513.9  | 514.5  | Деформац. колеб. $\text{SiO}$                                    |
| 502.0                     | 501.7  | 502.1  | —      | 501.7  | Деформац. колеб. $\text{SiO}$                                    |
| 473.7                     | —      | 472.5  | —      | 472.2  | $[\text{CaO}_6]$                                                 |
| 459.1                     | 457.8  | —      | 455.1  | 457.9  | $\text{Si-O-Si}$                                                 |
| 424.9                     | 424.4  | 420.3  | 420.3  | 423.4  | $\text{O-Na}$                                                    |

Наличие полос 1558–1558, 1540–1540  $\text{см}^{-1}$  на ИК-спектрах доказывает присутствие воды в пленках вплоть до 800 °С и полное удаление органических соединений при термообработке до 500 °С, что подтверждается наличием полос 1418–1419, 1436–1436  $\text{см}^{-1}$ . Это объясняется тем, что из материала подложки выделяется адсорбированная вода и инициирует реакцию гидролиза полисилоксанов, находящихся на поверхности, при этом происходит выделение спирта.

При температуре 500 °С и выше структура пленок формируется кремнийкислородными и фосфоркислородными атомными группами, о чем свидетельствует присутствие в ИК-спектре полос 667–671, 815–816, 951–960 и 1104–1108  $\text{см}^{-1}$ , характерных для валентных колебаний  $\text{P}=\text{O}$ ,  $-\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Si--O--Si}$ ,  $\text{SiO}$ .

Группа полос в области 680–780  $\text{см}^{-1}$  отнесена к симметричным колебаниям мостиковых связей  $\text{Si--O--Si}$  в  $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдрах. Полосы поглощения в низкочастотной области 400–550  $\text{см}^{-1}$  связаны с деформационными колебаниями концевых связей  $\text{O--Si--O}$  и колебаниями связей кальция с кислородом в  $[\text{CaO}_6]$ -октаэдрах.

По результатам рентгенофазового анализа высушенных порошков были определены химические соединения при 60 °С –  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ . При 600 °С определяются химические соединения  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{SiO}_2$ .

При рассмотрении адсорбционных свойств поверхности высушенных образцов было получено, что при 60 °С среднее значение пор равно 2.41 нм, а площадь удельной поверхности 227  $\text{м}^2/\text{г}$ . С увеличением температурной обработки до 600 °С происходит увеличение размера пор до 6,9 нм, а площадь удельной поверхности равна 2  $\text{м}^2/\text{г}$ .

### Заключение

В пленкообразующем растворе на основе тетраэтоксисилана, ортофосфорной кислоты, хлоридов кальция и натрия в исследуемом составе в пересчете на оксиды ( $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--CaO--Na}_2\text{O}$  – 52–18–20–10 мас. %) формируется устойчивая коллоидная система при сроках хранения до 5 сут. Вязкость растворов в зависимости от времени изменяется от 2.3 до 6  $\text{мм}^2/\text{с}$ .

При хранении ПОР в исследуемых составах протекают химические (гидролиз, поликонденсация) и физические процессы, что приводит к изменению состояния: истинный раствор переходит в золь, а затем в гель. Пленкообразующая способность растворов определяется значениями вязкости и проявляется при 3.5  $\text{мм}^2/\text{с}$ .

Процесс формирования материала, независимо от того в дисперсном и тонкопленочном состоянии он находится, протекает через ряд последовательных стадий и включает: испарение физически адсорбированной воды и спирта, гидролиз и конденсацию продуктов гидролиза, окисление этоксигрупп, разложение солей и удаление газообразных продуктов, сгорание органических остатков, процессы кристаллизации.

По результатам рентгенофазового анализа были определены химические соединения при 60 °С  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ . При 600 °С определяются химические соединения  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{SiO}_2$ .

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арманд Н.А., Гуляев Ю.В., Гаврик А.Л. и др. // УФН. – 2010. – Т. 180. – № 5. – С. 34–40.
2. Jokinen M., Rahial H. // Relation between aggregation and heterogeneity of obtained structure in sol-gel derived  $\text{CaO--P}_2\text{O}_5\text{--SiO}_2$ . – Kluwer Academic Publishers, 1998. – P. 159–167.
3. Сафронов Т.В., Путляев В.И., Кузнецов А.В. // Стекло и керамика. – 2011. – № 4. – С. 30–35.
4. Вересов А.Г., Путляев В.И., Третьяков Ю.Д. // Рос. химич. журн. – 2004. – Т. XLVIII. – № 4. – С. 52–64.
5. Сафронова Т.В., Путляев В.И. // Стекло и керамика. – 2006. – № 3. – С. 30–33.
6. Kokubo T., Kushitani H., Sakka S. // Biomaterials. – 1990. – V. 24. – P. 721–734.
7. Борило Л.П., Петровская Т.С., Иванова Е.С., Спивакова Л.Н. // Изв. вузов. Физика. – 2010. – Т. 53. – № 11/3. – С. 29–33.
8. Борило Л.П., Козик В.В., Иванова Е.С., Борило Л.Н. // Изв. вузов. Физика. – 2009. – Т. 52. – № 12/2. – С. 26–31.
9. Борило Л.П., Петровская Т.С., Лютова Е.С., Спивакова Л.Н. // Известия Томского политехнического университета. Химия. – 2011. – Т. 319. – № 3. – С. 41–47.
10. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. – М.: Академкнига, 2006. – 301 с.

Борило Людмила Павловна, д.т.н., профессор;  
Лютова Екатерина Сергеевна, к.т.н.;  
Асанханова Зарина Айдаровна, студентка.

L.P. BORILO, E.S. LYUTOVA, Z.A. ASANHANOVA

## PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES OF MATERIALS BASED $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-Na}_2\text{O}$

The sol-gel method from a coating solution prepared by dispersing and thin film materials studied their physico-chemical properties. The film-forming solution was prepared based on ethyl alcohol tetraethoxysilane, phosphoric acid, calcium chloride solution (in terms of oxides  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-Na}_2\text{O}$  52–18–20–10 wt %). With the use of thermal and infrared - spectroscopic analysis showed formation of successive stages of substances physically adsorbed evaporation of water and an alcohol, hydrolysis and condensation products of hydrolysis, oxidation ethoxy decomposition of salts, and removing the gaseous products of the combustion of organic residues, crystallization processes. According to the results of X-ray analysis, the chemical compounds have been identified in the particulate material after the heat treatment. At 60 °C determined phase NaCl,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ , and at 600 °C  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ , NaCl,  $\text{SiO}_2$ . When evaluating the adsorption properties of the surface of the particulate sample is obtained that the processing temperature of the material affects the average pore size and specific surface area. At 60 °C, the average pore size increased 3-fold and the specific surface area is reduced from 227 to 2  $\text{m}^2/\text{g}$ .

**Keywords :** *thin film, sol- gel method , particulate materials.*

### REFERENCES

1. Armand N.A., Gulyaev Yu.V., Gavrik A.L., et al. // *Uspehi fizicheskikh nauk*, 2010, vol. 180, no. 5, pp. 34–40.
2. Jokinen M., Rahial H. *Relation between aggregation and heterogeneity of obtained structure in sol-gel derived  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$* . Kluwer Academic Publishers, 1998, pp. 159–1674.
3. Safronov T.V., Putlyaev V.I., Kuznetsov A.V. *Glass and Ceramics*, 2011, vol. 68, no. 3–4, pp. 131–135.
4. Veresov A.G., Putlyaev V.I., Tretyakov Y.D. *Ros. Chem. J.*, 2004, vol. 24, no. 3–4, pp. 52–64.
5. Safronova T.V., Putlyaev V.I. *Glass and Ceramics*, 2006, vol. 63, no. 3–4, pp. 99–102.
6. Kokubo T., Kushitani H., Sakka S. *Biomaterials*, 1990, vol. 24, pp. 721–734.
7. Borilo L.P., Petrovskaya T.S., Ivanova E.S., Spivakova L.N. *Izvestiya Vuzov. Fizika*, 2010, vol. 53, no. 11/3, pp. 29–33.
8. Borilo L.P., Kozik V.V., Ivanova E.S., Borilo L.N. *Izvestiya Vuzov. Fizika*, 2009, vol. 52, no. 12/2, pp. 26–31.
9. Borilo L.P., Petrovskaya T.S., Lyutova E.S., Spivakova L.N. *Izvestiya tomского politehnicheskogo universiteta*, 2011, vol. 319, no. 3, pp. 41–47.
10. Shabanova N.A., Popov V.V., Sarkisov P.D. *Himiya i tehnologiya nanodispersnyh oksidov*. Moscow, Akademkniga Publ., 2006, 301 p.