

ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ ПОВЫШЕНИЯ ГИДРОФОБИЗАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ТИТАНА С ТИТАНОРГАНИЧЕСКИМИ НАНОСТРУКТУРАМИ ЩЕТОЧНОГО ТИПА НА ПОВЕРХНОСТИ

Е.Г. Земцова^{1*}, П.Е. Морозов¹, Р.З. Валиев^{1,2}, В.М. Смирнов¹

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,

г. Санкт-Петербург, 199034, Россия,

²Институт Физики Перспективных Материалов ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный авиационный
технический университет», г. Уфа, 450000, Россия

*e-mail: ezimtsova@yandex.ru

Аннотация. В работе рассмотрено регулирование структурных характеристик поверхности нового медицинского материала — нанотитана с помощью метода молекулярного наслаивания за счет нанесения наноструктурированного титанорганического покрытия щеточного типа с различной степенью гидрофобности. Регулирование степени гидрофильности или гидрофобности поверхности нанотитана с титанорганическими наноструктурами было реализовано за счёт варьирования условий синтеза концевых функциональных групп и их химического состава. В работе показана возможность регулирования поверхности нанотитана за счёт химического структурирования, а также найдены условия синтеза, позволяющие направлено изменять краевой угол смачивания в диапазоне 42° – 90° .

1. Введение

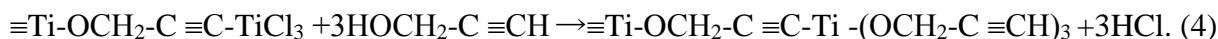
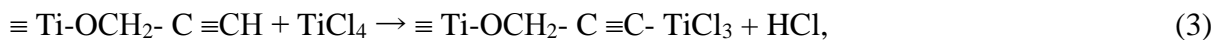
В настоящее время существенную роль в повышении качества и продолжительности жизни человека играют успехи в разработке и использовании новых биоматериалов, т.е. материалов, которые применяются в медицине для поддержания жизнедеятельности и нормального функционирования организма.

Увеличение средней продолжительности жизни, а также быстрый прогресс в современной хирургии требуют разработки нового (“третьего”) поколения клинически значимых металлических биоматериалов (биоактивные и биосовместимые металлы), обеспечивающих многофункциональные и регулируемые свойства [1, 2]. Современные имплантаты должны отвечать двум ключевым требованиям. Во-первых, они должны быть максимально прочными и лёгкими, чтобы не создавать физический дискомфорт человеку, это импланты, сделанные на основе титана и нанотитана. В то же время очень важно биохимическое поведение поверхности имплантата при соприкосновении с живыми тканями: как минимум оно не должно наносить вред организму, а желательно даже способствовать заживлению.

Приживляемость биоматериала большей частью зависит не от свойств объёмного материала, а от свойств поверхности и наличия биосовместимых покрытий.

В этой связи одной из важнейших задач современной науки – изготовление

использованы поверхностные химические реакции 1 – 4 [10, 11]:



С целью получения титанорганических групп продукты реакции №2 обрабатывались парами TiCl_4 при температуре $200\text{ }^\circ\text{C}$ по реакции №3. При этом после обработки продукта парами метилового или другого спирта на поверхности образовывались титанорганические группы. В случае необходимости синтеза образца с повышенной длиной титанорганических групп, продукт реакции №3 обрабатывали парами пропаргилового спирта по реакции №4 и затем снова парами TiCl_4 и спирта. Количество обработок парами TiCl_4 и пропаргилового спирта титанорганических групп и определяло длину синтезируемых одномерных наноструктур.

Основным инструментом изучения рельефа плоской поверхности нанотитана в данной работе является атомно-силовая микроскопия (АСМ).

Исследование зондом АСМ осуществляли в 4-5 точках поверхности образца. На рисунке 1 представлена топография поверхности нанотитана с синтезированными на ней титанорганическими наноструктурами с высотой до 100 нм (15 циклов МН наслаивания) по данным АСМ.

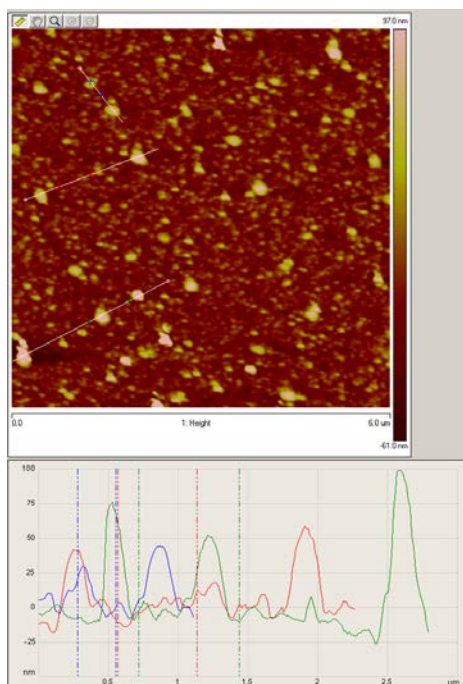


Рис. 1. АСМ исследование. Микро топография в двухмерном виде (2D); профиль линейного сканирования (реальная шероховатость), число циклов реакций 3 и 4 равно 15; температура подготовки поверхности нано титана – $300\text{ }^\circ\text{C}$.

Для определения размер титанорганических наноструктур на поверхности подложки и расстояние между наноструктурами синтезированные образцы были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Исследование синтезированных образцов показало, что при 15 циклах обработки подложек нанотитана подготовленных при температуре $300\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается полное перекрытие

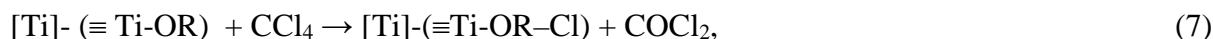
результате чего были получены три серии образцов с варьированием температуры и времени на отдельных стадиях. Серии образцов различались температурой обработки поверхности реагентом CCl_4 (T_{CCl_4}) и составляла для каждой серии 200, 300 и 400 °С, соответственно. В пределах каждой серии изменялись время и температура обработки метиловым спиртом CH_3OH ($\tau_{\text{CH}_3\text{OH}}$ и $T_{\text{CH}_3\text{OH}}$, соответственно). Условия химического взаимодействия представлены в табл. 1

Таким образом, были получены образцы имеющие следующую структуру: $[\text{Ti}](\equiv\text{Ti}-\text{OR}-\text{OCH}_3)$, где $[\text{Ti}]$ – подложка нанотитана, $\text{Ti}-\text{OR}$ – щеточные титанорганические наноструктуры, $(-\text{OCH}_3)$ – поверхностные метоксильные группы.

Таблица 1. Температурно-временной режим получения метоксильных $(-\text{OCH}_3)$ групп.

№ серии	τ_{CCl_4} , мин	$\tau_{\text{CH}_3\text{OH}}$, мин	T_{CCl_4} , °С	$T_{\text{CH}_3\text{OH}}$, °С
1	10	10	200	200
2	10	5	200	200
3	10	5	200	250
4	10	5	200	300
5	10	5	300	300
6	10	5	400	300

Получение $-\text{CH}_3$ (метильных) групп. Получение метильных групп на поверхности образца нанотитана с поверхностными титанорганическими группами, представляющих следующую структуру $[\text{Ti}](\equiv\text{Ti}-\text{OR})$ осуществляли на основе проведения поверхностного модифицирования, причем на поверхности структуры $[\text{Ti}](\equiv\text{Ti}-\text{OR})$ образуются новые функциональные группы органической природы, например, метильные группы $(-\text{CH}_3)$. Химические реакции присоединения метильных групп можно представить в следующем виде:



Обработка реагентами производилась в интервале температур 200-400 °С, в результате чего были получены три серии образцов с варьированием температуры и времени на отдельных стадиях. Серии образцов различались температурой обработки поверхности реагентом CCl_4 (T_{CCl_4}) и составляла для каждой серии 200, 300 и 400 °С, соответственно. В пределах каждой серии изменялись время и температура обработки метаном CH_4 (τ_{CH_4} и T_{CH_4} , соответственно). Режим химического взаимодействия представлен с табл. 2.

Таблица 2. Температурно-временной режим получения метильных групп.

№ серии	τ_{CCl_4} , мин	τ_{CH_4} , мин	T_{CCl_4} , °С	T_{CH_4} , °С
1	10	10	200	200
2	10	5	200	200
3	10	5	200	400
4	10	5	200	600
5	10	5	300	600
6	10	5	400	600

На рисунке 4 также представлены микрофотографии каплей воды на поверхности нанотитана с разным химическим составом поверхностного монослоя поверхностных функциональных групп ($-\text{OH}$ группы, $-\text{OCH}_3$ группы, $-\text{CH}_3$ группы).

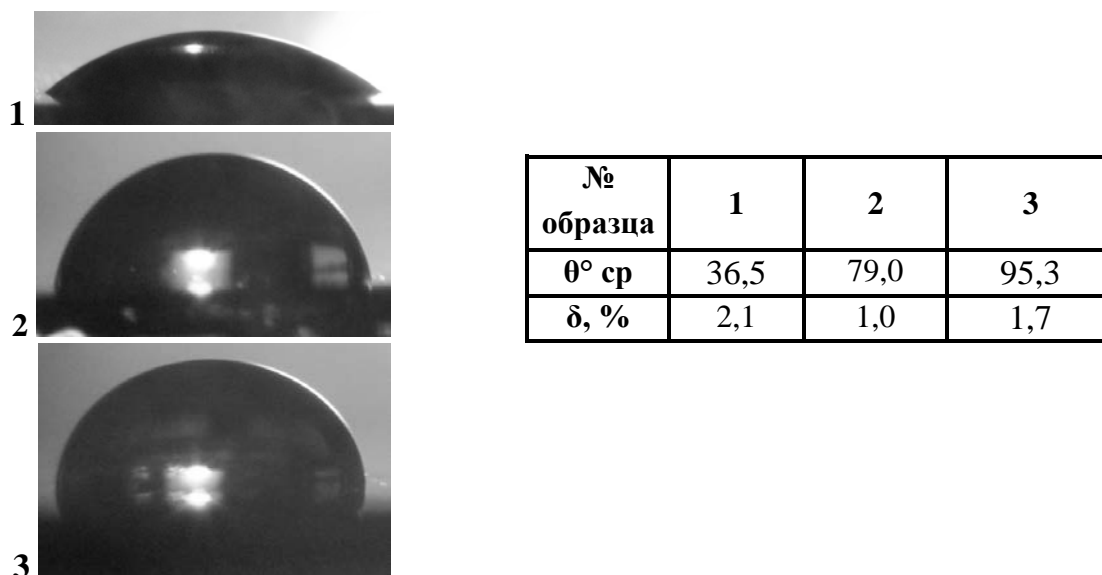


Рис. 4. Изменения краевых углов смачивания водой для образцов нанотитана с различными поверхностными группами:

1 – ($\equiv \text{Ti-OR OH}$ группами; 2 – ($\equiv \text{Ti-OR-OCH}_3$ группами; 3 – ($\equiv \text{Ti-OR-CH}_3$ группами).

По данным измерения краевых углов смачивания видно, что в процессе метилирования поверхности пластин нанотитана с покрытием повышается значение краевого угла смачивания, что говорит об увеличении гидрофобности поверхности по сравнению с исходной поверхностью. Если поверхность неподготовленной пластины нанотитана обладает краевым углом смачивания 37° , то после обработки поверхности метиловым спиртом он повышается до 79° . После обработки метаном две серии образцов показывают примерно одинаковые значения краевого угла смачивания $\sim 90^\circ$. Это можно объяснить одинаковой сплошностью покрытия поверхности метильными группами, которые повышают гидрофобность покрытия.

3. Выводы

При 15 циклах обработки подложек нанотитана подготовленных при температурах 300°C наблюдается полное перекрытие исходной поверхности синтезируемыми титанорганическими наноструктурами. Экспериментально установлено, что методом молекулярного наслаивания за счёт варьирования условий синтеза концевых функциональных групп и их химического состава можно регулировать степень гидрофобности поверхности титанорганических наноструктур щеточного типа. Экспериментально установлено, что регулирование поверхности нанотитана за счёт химического структурирования, позволяет направлено изменять краевой угол смачивания в диапазоне $42^\circ - 90^\circ$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках ФЦП “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы”, соглашение № 14.604.21.0084 (уникальный идентификационный номер RFMEFI 60414X0084).

STUDY OF CONDITIONS FOR THE INCREASE OF SURFACE HYDROPHOBIZATION OF NANOSTRUCTURED TITANIUM WITH TITANIUM ORGANIC NANOSTRUCTURES BRUSH TYPE ON THE SURFACE

E.G. Zemtsova^{1*}, P.E. Morozov¹, R.Z. Valiev^{1,2}, V.M. Smirnov¹

¹The laboratory of surface compounds chemistry and nanotechnology, Institute of Chemistry, St. Petersburg State University, Universitetskii pr. 26, St. Petersburg, 198504, Russia,

²Institute of Physics of advanced Materials, Federal State budgetary educational institution of higher professional education "Ufa state aviation technical University", Ufa, 450000, Russia

*e-mail: ezimtsova@yandex.ru

Abstract. The paper considers the regulation of the structural characteristics of the surface of the new medical material – nanotitanium using the method of molecular layering due to the application of nanostructured titaniumorganic coating brush type with a different degree of hydrophobicity. Regulation of the degree of hydrophilicity or hydrophobicity of the surface of nanotitanium with titaniumorganic nanostructures was realized by varying the conditions of synthesis of end functional groups and their chemical composition. The paper shows the possibility of controlling the surface nanotitanium by chemical structure, and found the conditions of synthesis, allowing aims to change contact angle in the range 42°–90°.

Acknowledgements

This work was supported by Russian Ministry of Education and Science in the framework of the Federal target program “Research and development on priority directions of development of scientific-technological complex of Russia for 2014-2020“ contract No. 14.604.21.0084/ (unique identifying number RFMEFI 60414X0084).

References

- [1] Larry L. Hench, Julian R. Jones (eds.), *Biomaterials, artificial organs and tissue engineering* (Woodhead publishing limited, Cambridge, England, 2005).
- [2] Qizhi Chen, George A. Thouas // *Materials Science and Engineering R* **87** (2015) 1.
- [3] J.C. Keller, C.M. Stanford, J.P. Wightman, R.A. Draghna, R. Zahariasl // *Journal of Biomedical Materials Research* **28** (1994) 939.
- [4] I.P. Grigal, A.M. Markeev, S.A. Gudkova, A.G. Chernikova, A.S. Mityaev, A.P. Alekhin // *Applied Surface Science* **258** (2012) 3415.
- [5] V.M. Smirnov // *Russian Journal of General Chemistry* **72** (2002) 590.
- [6] E.G. Zemtsova, A.Yu. Arbenin, A.F. Plotnikov, V.M. Smirnov // *Journal of Vacuum Science & Technology* **33** (2015) 021519.
- [7] R.L. Puurunen // *Chemical Vapor Deposition* **9(5)** (2003) 249.
- [8] R.Z. Valiev // *Nature Materials* **3** (2004) 511.
- [9] R.Z. Valiev, A.A. Nazarov, In: *Bulk Nanostructured Materials*, ed. by M.J. Zehetbauer and Y.T. Zhu (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009), pp. 21–48.

- [10] V.M. Smirnov, E.G. Zemtsova, P.E. Morozov, A.Y. Arbenin, A.S. Vinogradov // *Russian Journal of General Chemistry* **78** (2008) 2299.
- [11] V.M. Smirnov, E.G. Zemtsova, P.E. Morozov // *Reviews on Advanced Materials Science* **21** (2009) 205.
- [12] L.E. Ermakova, M.P. Sidorova, V.M. Smirnov // *Colloid Journal of the Russian Academy of Sciences (Kolloidnyi Zhurnal)* **59** (1997) 523.
- [13] V.M. Smirnov, N.P. Bobrysheva, M.G. Osmolowsky, V.G. Semenov, I.V. Murin // *Surface Review and Letters* **8** (2001) 295.
- [14] V.M. Smirnov, V.G. Povarov, G.P. Voronkov, V.G. Semenov, I.V. Murin, V.N. Gittsovich, B.M. Sinel'nikov // *Journal of Nanoparticle Research* **3** (2001) 83.
- [15] A.V. Monin, E.G. Zemtsova, N.B. Shveikina, V.M. Smirnov // *Nanotechnologies in Russia* **7** (2012) 152.