

Формирование наноразмерных пленок оксида титана электрохимическим анодированием и исследование их гидрофильных свойств

К. А. Антипов, Н. Н. Стешиц, С. К. Лазарук, А. А. Ярмольчик, В. Н. Дударенко, В. В. Мазуров.
Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
г. Минск, Республика Беларусь

Биомедицинские имплантаты из наноструктурированного титана и его оксида нашли широкое применение в хирургии благодаря их развитой поверхности, которая способствует прорастанию костной ткани внутрь имплантата, что в свою очередь ускоряет процесс его вживления после хирургических операций. Оксид титана, обладающий отрицательным электростатическим зарядом, обеспечивает тромборезистивные свойства, что также способствует регенерации костной ткани на поверхности имплантатов. В данной работе представлены результаты исследования пленок оксида титана, обладающих гидрофильными свойствами.

Ключевые слова: титан, анодирование титана, гидрофильность.

В данном исследовании использовался титан в качестве основного материала, поскольку он — один из самых привлекательных материалов для огромного спектра современных технологий [1–3]. А все из-за того, что данный металл одновременно обладает рядом следующих свойств:

- 1) Легкий вес: титан на 40% легче стали, что делает его идеальным для изготовления легких конструкций [4].
- 2) Прочность и стойкость: титан имеет высокую прочность на растяжение и стойкость к различным типам коррозии, что делает его надежным и долговечным материалом [5].
- 3) Высокая устойчивость к коррозии: титан не реагирует с большинством химических веществ, что дает ему преимущество при использовании в условиях, где необходима высокая устойчивость к коррозии [6].
- 4) Биосовместимость: титан считается одним из самых биосовместимых металлов, что делает его идеальным для использования в медицине и стоматологии [7].
- 5) Удобство обработки: титан легко обрабатывается и можно создать из него сложные формы и конструкции [8].
- 6) Свойства светопропускания: титан имеет уникальные свойства, которые могут быть использованы для производства линз и других оптических приборов [9].
- 7) Экологически чистый: производство титана не требует большого количества энергии и не загрязняет окружающую среду, что делает его экологически чистым материалом [10].

Формирование оксидных плёнок титана с гидрофильными свойствами позволит создавать имплантаты, обладающие высоким остеоинтеграционным потенциалом — коэффициентом смачиваемости поверхности. Чем выше данный коэффициент, тем лучше происходит взаимодействие между поверхностью имплантата и биологическими тканями, что способствует более быстрому и качественному вживлению имплантата [11–13].

Установлено, что при определенных условиях анодирования титана в водных и безводных электролитах, содержащих ионы фтора, может происходить формирование оксидных пленок с образованием самоорганизованной нанотрубчатой структуры. В данном исследовании в качестве электролита выступал водный раствор хлорида натрия, поскольку он не является токсичным по сравнению с ионами фтора [13, 14].

Нанотрубки диоксида титана (TiO_2) вызывают большой интерес по ряду причин. Исследования показали, что нанотрубки TiO_2 имеют лучшие свойства по сравнению с

коллоидальной или любой другой формой диоксида титана для изготовления имплантатов. В добавок ко всему оксид титана является биоактивным, за счет чего имеет большое преимущество в биомедицине. А также наноструктурированный оксид титана показал высокую эффективность как в солнечных элементах, так и в газовых сенсорах и фотокаталитических устройствах [15, 16].

В ходе проведения научных исследований было рассмотрено и проанализировано множество методов электрохимического анодирования. Все исследования осуществлялись на установке, приведенной на рис. 1.

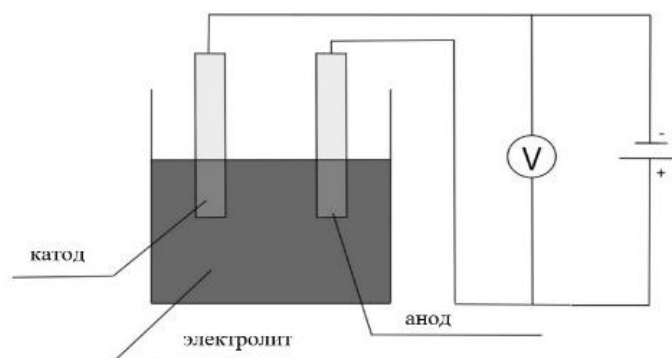


Рис. 1. Схема установки для проведения экспериментов

Были выбраны наиболее подходящие параметры анодирования для получения пленки на поверхности титана, обладающей гидрофильными свойствами. Эти параметры отбирались на основе необходимого результата анодирования для достижения угла смачиваемости менее 90° у оксидной пленки титана. Оксидные пленки должны обладать:

- нанотрубками необходимого размера, обладающих максимальной структуризацией по большей части поверхности;
- отрицательным зарядом, сохраняющим свою величину на наиболее долгий срок.

В результате было установлено, что для получения нанотрубок на поверхности оксидной пленки необходима плотность тока при анодировании не меньше 5 mA/cm^2 и концентрация раствора хлорида натрия (NaCl) не более 5%. Так же было выяснено, что получение нанотрубок малого размера возможно при сверхнизкой концентрации электролита (0,1%), что эквивалентно обычной водопроводной воде. На рис. 2 изображена получаемая оксидная пленка титана в растворе хлорида натрия концентрацией 5% и 0,1% соответственно.

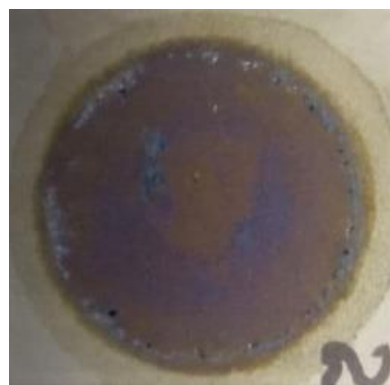


Рис. 2. Оксидная пленка на обработанной механическим путем поверхности титана, полученная в 5% растворе хлорида натрия и оксидная пленка на поверхности титана, полученная в 0,1% растворе хлорида натрия

Однако получаемые нанотрубки на поверхности локализованы, т.е. не обладают необходимой структуризацией, что видно на рис. 3 и, чтобы это исправить, было сделано предположение о температурной зависимости формирования трубок: при низкой температуре нанотрубки будут более распространены по поверхности и иметь одинаковую ориентацию. Так же степень распространения трубок по поверхности зависит и от механической обработки титана непосредственно перед самим процессом анодирования и ультрафиолетовая или температурная обработка поверхности после процесса.

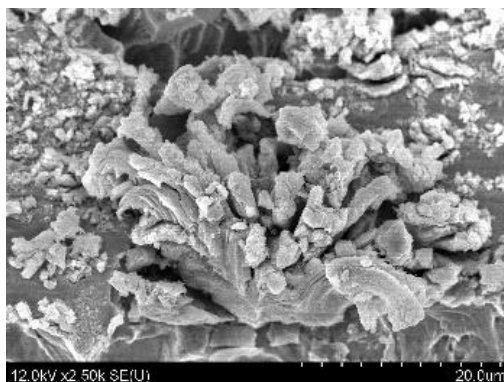


Рис. 3. Локализованные нанотрубки на поверхности оксида титана

Для получения необходимого отрицательного поверхностного заряда на пленке и дальнейшего его сохранения, после завершения процесса, необходимо проводить анодирование не менее 10 минут, так же этому способствует механическая и термическая обработка образца перед анодированием.

Отличительной особенностью проводимых экспериментов является то, что нанотрубки на поверхности титана можно получать на достаточно малом токе, а в качестве электролита использовать безвредный малопрцентный раствор хлорида натрия. На рис. 4 изображены трубчатые структуры оксида титана, полученные при помощи сканирующего электронного микроскопа.

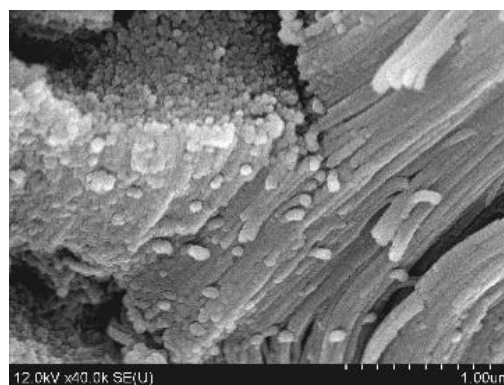
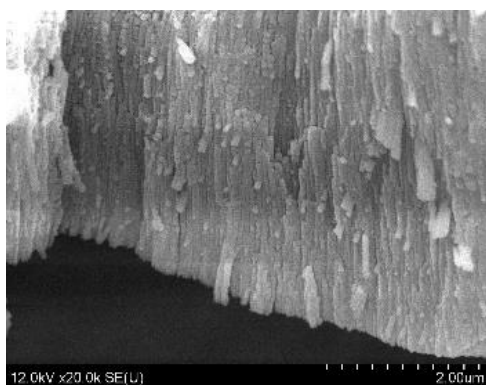


Рис. 4. Нанотрубки на поверхности оксида титана, полученные в 1 % растворе хлорида натрия, при плотности тока равной 25 mA/cm^2

В добавок ко всему получаемые данным способом нанотрубки имеют размер менее 50 нм и распространены по большей части поверхности материала. Это можно увидеть на рис. 5.

На данной поверхности удалось достичь угла смачиваемости порядка 38° , что соответствует термину «гидрофильная поверхность». На рис. 6 изображены капли воды на поверхности наноструктурированной оксидной пленки титана, полученной в 0,1 % растворе

хлорида натрия с послеанодной термической обработкой и в 0,1 % растворе хлорида натрия с предварительной механической обработкой и термической обработкой. При дальнейших исследованиях методика получения пленок оксида титана будет улучшаться, в результате планируется получить еще меньший угол смачивания поверхности.

Исходя из проведенного исследования, можно сделать вывод о том, что наноструктурированные пленки оксида титана, обладающие гидрофильными свойствами, представляют наибольший интерес в биомедицине и могут быть применены как покрытия медицинских имплантатов.

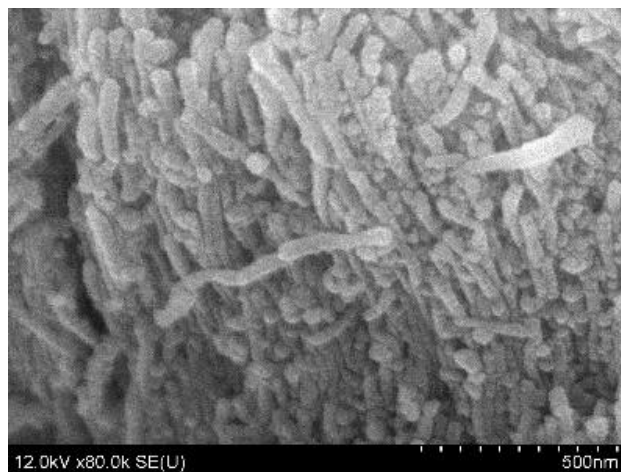
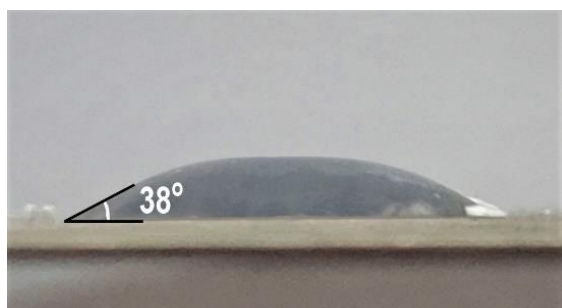


Рис. 5. Нанотрубки размером менее 50 нм, на поверхности оксида титана, полученной в 0,1 % растворе хлорида натрия



а) послеанодная термическая обработка



б) термическая и механическая обработка

Рис. 6. Углы смачивания гидрофильной наноструктурированной оксидной пленки титана, полученной в 0,1 % растворе хлорида натрия с послеанодной термической обработкой (а) и полученной в 0,1 % растворе хлорида натрия с предварительной термической и механической обработкой (б)

Список источников

- [1] **Косолапов, В.А.** Перспективы и проблемы нанофармакологии / В.А. Косолапов, А.А. Спасов // Вестник ВолГМУ. – 2009. – №4 (32). – С. 12–16.
- [2] **Зиганшин, А.У.** Наночастицы: фармакологические надежды и токсикологические проблемы / А.У. Зиганшин, Л.Е. Зиганшина // Казанский медицинский журнал. - 2008. - №1. – С. 1-7.
- [3] **Soares, S.** Nanomedicine: Principles, Properties, and Regulatory Issues / S. Soares, J. Sousa, A. Pais, C. Vitorino // *Frontiers in chemistry*. – 2018.- 6 360 – С. 12–14.
- [4] **Самсонова, М.В.** Наномедицина: перспективы развития / М.В. Самсонова // Практическая пульмонология. – 2008. – №1. – С. 13–17.
- [5] **Вихров, С.П.** Методы адресного введения наноконструкций для диагностики и терапии / С.П. Вихров, Т.А. Холомина // Биотехносфера. – 2010. – №5-6. – С. 59–68.

- [6] **Swami, N.** Titania Nanotubes: Novel Nanostructures for Improved Osseointegration / N. Swami, Z. Cui, L.S. Nair // *Journal of Heat Transfer*. - 2011. - 133(3). – С.
- [7] **Denyer, S.P.** Mechanism of action disinfectants / S.P. Denyer, G.S.A.B. Stewart // *International Biodeterioration & Biodegradation* – 1998. – 41. — С. 261—268.
- [8] **Леонтьев, В.К.** Антибактериальные эффекты наночастиц металлов / В.К. Леонтьев, Д.В. Кузнецов, Г.А. Фролов, И.П. Погорельский, Н.В. Латута, Я.Н. Карасенков // *Российский стоматологический журнал*. — 2017. — №6. – С. 304—307.
- [9] **Абдуллин, И.Ш.** Нанодисперсные материалы на основе оксида титана в микробиологической, медицинской и пищевой промышленности / И.Ш. Абдуллин, З.А. Канарская, А.А. Хубатхузин, Д.И. Калашников, Э.Б. Гатина // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2012. – №15(10). – С. 158–165.
- [10] **Ibanez, J.A.** Photocatalytic Bactericidal Effect of TiO₂ on Enterobactercloacae / J.A. Ibanez, M.I. Litter, R.A. Pizarro // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* – №157(1). – С 81– 85.
- [11] **Забелин, С.Ф.** Совершенствование технологии получения металлических имплантантов биомедицинского назначения / С.Ф. Забелин, А.А. Дорожков // *Учёные записки ЗабГУ. Серия: Физика, математика, техника, технология*. – 2011. - №3. – С. 85–92.
- [12] **Каркищенко, Н.Н.** Наноинженерные лекарства: новые биомедицинские инициативы в фармакологии / Н.Н Каркищенко // *Биомедицина*. – 2009. – №1(2). – С. 5-27.
- [13] **Алчинова, И. Б.** Взаимодействие наночастиц диоксида титана и сыворотки крови больных аутоиммунными заболеваниями / И.Б. Алчинова, Е.Н. Яковенко, А.Г. Санадзе, М.Ю. Карганов // *Клиническая лабораторная диагностика*. – 2016. - №7. – С. 401–404.
- [14] **Карганов, М.Ю.** Сравнительный анализ информативности радиоиммунологического исследования и лазерной корреляционной спектроскопии при миастении и миастенических синдромах / М.Ю. Карганов, О.И. Ковалева, А.Г. Санадзе, Д.В. Сиднев, В.В. Пивоваров, С.Б. Ланда // *Неврологический журнал*. – 2003. – №8. – С. 26—29.
- [15] **Карлов, А.В.** Влияние продуктов деградации титановых имплантатов с модифицированной поверхностью на активность щелочной и кислой фосфатаз в культуре клеток костного мозга / А.В. Карлов, И.В. Хлусов // *Гении ортопедии*. – 2002. – № 4. – С. 89–92.
- [16] **Мейснер, В.В.** Влияние ионно- и электронно-лучевой модификации поверхности на коррозионные свойства и биосовместимость никелид титана в экспериментах *in vivo* / В.В. Мейснер, И.В. Никонова // *Перспективные материалы*. – 2008. – № 3. – С. 15–27.

Formation of nanoscale titanium oxide films by electrochemical anodizing and study of their hydrophilic properties

K. A. Antipov, N. N. Stseshyts, S. K. Lazaruk, A. A. Yarmolchik, V. N. Dudarenko, V. V. Mazurov.
Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Republic of Belarus

Abstract. Biomedical implants made of nanostructured titanium and its oxide are widely used in surgery due to their developed surface, which promotes the growth of bone tissue into the implant, in turn accelerates the process of implantation after surgical operations. Titanium oxide has a negative electrostatic charge, provides thromboresistive properties, also promotes bone tissue regeneration on the implant surface. This article presents the results of a study of titanium oxide films with hydrophilic properties.

Key words: Titanium, Titanium anodizing, hydrophilicity.