

УДК 544.744

DOI: 10.17223/24135542/2/10

**Л.П. Борило, Е.С. Лютова**

*Национальный исследовательский  
Томский государственный университет (г. Томск, Россия)*

## **Влияние добавки оксида титана на биосвойства силикатных материалов**

*Золь-гель методом получены биоактивные тонкопленочные силикатные материалы. Выявлено влияние оксида титана на биосвойства материалов, полученных на основе системы  $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--CaO}$ . При добавлении оксида титана в систему ПОР стабилизируются уже на 5-е сутки. По результатам рентгенофазового анализа определены продукты кристаллизации. При добавлении оксида титана в систему фиксируются фазы гидроксиапатита  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5,52}(\text{HPO}_4)_{0,15}(\text{SiO}_4)_{0,33}(\text{OH})_{1,66}\text{O}_{0,19}$ ,  $\text{CaSiO}_3$ , анатаз  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , силиката кальция  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_{2,85}(\text{SiO}_4)_{0,15}\text{O}$ , но необходимо повысить температуру обработки материала до  $800^\circ\text{C}$ . При изучении биоактивных свойств образцы были погружены в раствор SBF на 14 суток. Для образца, содержащего оксид титана в системе, за 14 сут масса выросла на 29%, а для образца без оксида титана – на 16%. Для образцов с содержанием оксида титана в системе на поверхности после погружения в раствор SBF образуются большие рыхлые частицы с высоким содержанием Ca и P на поверхности. Оксид титана увеличивает биоактивность материала и ускоряет процесс регенерации.*

**Ключевые слова:** *золь-гель метод; тонкая пленка; биоактивный материал; силикатная система; кальций-фосфатные покрытия.*

### **Введение**

Материалы на основе фосфатов кальция, такие как стекло с металлическими уплотнениями, низкотемпературные эмали для металлов, оптические элементы, узлы для радиоактивных отходов и биоматериалы, нашли значительное применение [1–3]. Одной из важных задач в области медицины, поставленных перед наукой, является получение биоматериала – заменителя костной ткани. Спрос на костные имплантаты, способные заменить костную ткань, неуклонно растет. Для того чтобы материалы могли применяться для этой цели, они должны быть биологически совместимыми, т.е. не вызывать отторжения у организма, не производить отравляющее действие. Материалы, полученные на основе силикатных систем, обладают биологической совместимостью, при имплантировании в живой организм не оказывают отрицательного воздействия на ткани, отторжение имплантата не происходит. Химическое и морфологическое соответствие биоматериала и костной ткани является одним из основных принципов, лежащих в основе формирования новых материалов. Разработано и изучено

много вариантов использования керамических материалов на основе фосфатов кальция в организме [2, 4]. Последние исследования фосфатных материалов показали, что полезный диапазон составов для получения биомедицинских материалов ограничен из-за высокой растворимости, которая наносит ущерб клеточной активности [5]. Биосовместимость тем выше, чем ближе состав материала к минеральной составляющей костной ткани, поэтому благоприятное соотношение Ca/P лежит в диапазоне от 1,0 до 1,67.

Франком и др. [6] показано, что материалы с содержанием  $P_2O_5$  до 30 масс. % показывают высокую биосовместимость как биоматериала. Диоксид титана считается безвредным в контакте с человеческой тканью, но его не должно быть более 10 масс. %.  $TiO_2$  используется в качестве зародышеобразователя [7, 8] и провоцирует кристаллизацию кальций-фосфатов на поверхности материала. Добавление  $TiO_2$  в силикатную систему усиливает химическую стойкость к деионизированной воде и к жидкости организма из-за присутствия Ti-O-P связей, а не P-O-P.

Основная цель для такого материала в естественных условиях состоит в объединении остеогенной деятельности, в реконструкции костной ткани с возможностью постепенно рассасываться.

Так как у таких материалов на первое место выходят биологические и физико-химические свойства, которые существенно зависят от способа получения [9], то наиболее перспективным методом получения является золь-гель технология, обеспечивающая высокую степень гомогенизации исходных компонентов, чистоту продуктов на всех стадиях синтеза и позволяющая снизить энергозатраты.

В связи с этим актуальным является создание тонкопленочных материалов на основе малоизученной в тонкопленочном состоянии системы  $SiO_2$ – $P_2O_5$ –CaO с добавлением оксида титана. Работа посвящена получению и изучению физико-химических характеристик материалов на основе системы  $SiO_2$ – $P_2O_5$ –CaO и влиянию оксида титана на биоактивность материала.

### **Экспериментальная часть**

Для получения тонкопленочных материалов на основе системы  $SiO_2$ – $P_2O_5$ –CaO был приготовлен пленкообразующий раствор с содержанием  $SiO_2$  – 52 масс. %;  $P_2O_5$  – 18 масс. %; CaO – 30 масс. %. Для системы  $SiO_2$ – $P_2O_5$ –CaO– $TiO_2$  был приготовлен пленкообразующий раствор с содержанием  $SiO_2$  – 52 масс. %;  $P_2O_5$  – 14 масс. %; CaO – 24 масс. %;  $TiO_2$  – 10 масс. %. В качестве исходных материалов использовали тетроэтоксисилан (о.с.ч.), хлорид кальция (ч.д.а.), ортофосфорную кислоту (о.с.ч.), этиловый спирт (96 масс. %) с общей концентрацией 0,4 моль/л и тетрабутоксититан (о.с.ч.) с концентрацией 0,3 моль/л, предварительно растворенный в бутиловом спирте.

Для изучения пленкообразующей способности растворов измеряли их вязкость с помощью стеклянного вискозиметра (диаметр капилляра

0,99 мм, температура 25°C). Пленки получали на кремниевой подложке методом вытягивания со скоростью 5 мм/с. Формирование пленок проводили в два этапа: на воздухе при температуре 60°C и в муфельной печи при температуре 600°C. Термический анализ исходных веществ и порошков высушенных гидролизированных ПОР проведен на дериватографе NETZSCH STA 499 (в интервале температур 25–1000°C, в качестве эталона использовали прокаленный  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, атмосфера – воздух). Для установления стадий, протекающих при нагревании пленок, был применен метод инфракрасной спектроскопии. Инфракрасные спектры изучали для пленок на подложках из кремния, отожженных при разных температурах, и регистрировали в области частот 400–4000 см<sup>-1</sup> на спектрофотометре Perkin Elmer FTIR – Spectrometer.

Фазовый состав термической деструкции ПОР исследован методом рентгенофазового анализа (РФА), который проведен на дифрактометре XRD-6000 (CuK $\alpha$ -излучения) с использованием баз данных PCPDFWIN. Исследования биологических свойств материалов проводили с использованием моделирующей жидкости тела (SBF) в соответствии с методикой [13]. Образцы погружались в раствор SBF на 2 недели при непрерывном термостатировании при температуре 37°C, после чего морфологию поверхности полученных материалов исследовали на сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM-3000. Элементный состав определяли методом локального рентгеноспектрального микроанализа на той же установке.

## **Результаты и обсуждение**

При получении тонких пленок из ПОР особое внимание уделяется выбору пленкообразующих веществ (ПОВ), которые должны отвечать требованиям [10]. Тетраэтоксисилан может быть использован в качестве ПОВ, так как хорошо растворим в 96 масс. % этиловом спирте и имеет склонность к гидролизу в присутствии небольшого количества воды. Одним из критериев оценки пленкообразующей способности растворов является их вязкость (рис. 1). Достижение пленкообразующей способности растворов во времени может идти за счет процессов гидролиза и поликонденсации, которые сопровождаются повышением вязкости систем [11, 12], а также за счет электростатического взаимодействия между растворенными ионами и молекулами растворителя, которые могут приводить к повышению значения вязкости.

При достижении значения вязкости 3,7 мм<sup>2</sup>/с происходит формирование пленок при нанесении ПОР на поверхность подложки. Затем вязкость раствора растет медленнее и на 7-е сутки созревания ПОР для первого состава достигает значения 4,3 мм<sup>2</sup>/с. Для второго состава стабилизация растворов начинается на 4-е сут при значении вязкости 3,85 мм<sup>2</sup>/с. Это связано с наличием в системе оксида титана, который ускоряет процесс поликонденсации, формируя молекулярную сетку. После 7 сут созревания раствор уже

становится непригодным для получения качественных пленок. Экспериментально установлено, что при вязкости пленкообразующих растворов выше  $4,4 \text{ мм}^2/\text{с}$  пленки получаются неравномерными и отслаиваются от поверхности подложки.

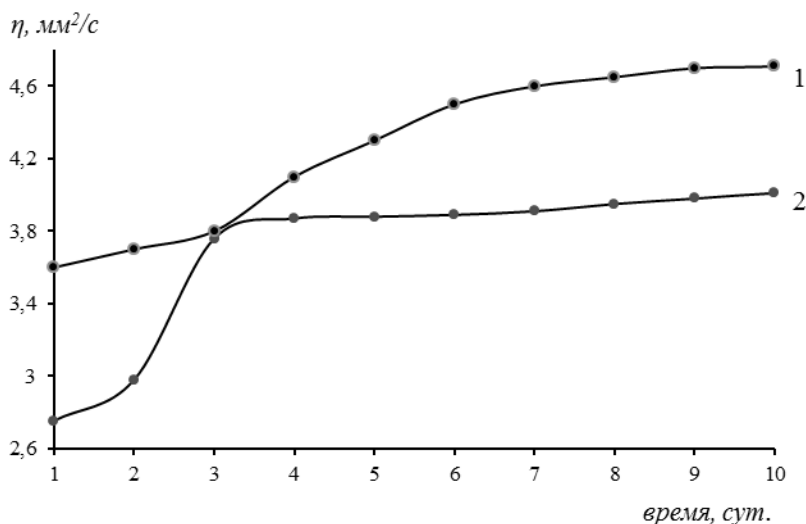


Рис. 1. Кривые изменения вязкости ПОР во времени:  
1 – система  $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--CaO}$ ; 2 – система  $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--CaO--TiO}_2$

На рис. 2 приведены данные термического анализа для исследуемых составов. Независимо от содержания оксидов в системе процесс получения тонкопленочных материалов происходит в три стадии. В области температур до  $400^\circ\text{C}$  происходит удаление физически связанной и химически связанной воды. Вторая стадия – в области температур  $400\text{--}600^\circ\text{C}$  – обусловлена сгоранием спирта и продуктов термоокислительной деструкции этокси-групп. Третья стадия развивается при температурах выше  $700^\circ\text{C}$  и связана с полиморфными превращениями  $\text{SiO}_2$ . Кинетические параметры процессов рассчитаны методом Метцера–Горовица. Относительно низкие значения энергии активации от 33 до  $57 \text{ кДж/моль}$  указывают на удаление физически адсорбированной воды и растворителя. Энергия активации последующих стадий от 120 до  $150 \text{ кДж/моль}$  характерна для химических процессов, связанных с полиморфными превращениями  $\text{SiO}_2$ .

Данные ИК-спектроскопии показывают (табл. 1), что в сформированных образцах ( $60^\circ\text{C}$ ) присутствуют адсорбированная вода и органический растворитель. Фиксируются химические связи, характеризующиеся валентными колебаниями  $\text{P=O}$ ,  $\text{--PO}_4^{3-}$  групп, цепочек силоксанов  $\delta(\text{Si--O--Si})$ , и валентными колебаниями связей кальция с кислородом. Колебания связи титана с кислородом при  $601 \text{ см}^{-1}$  фиксируются только при  $800^\circ\text{C}$ .

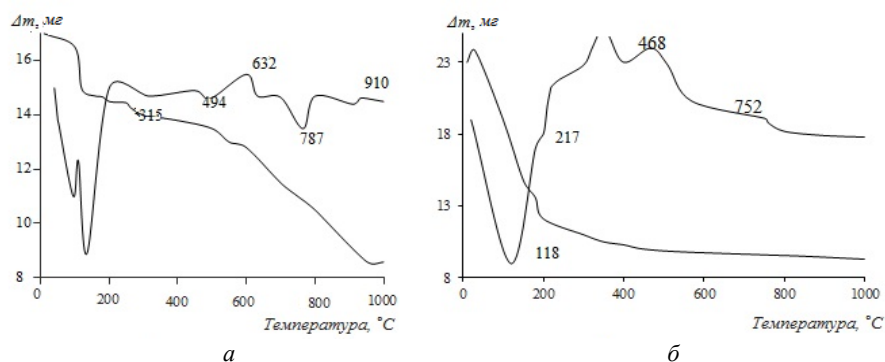


Рис. 2. Кинетические кривые по данным термогравиметрического анализа:  
а – система  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO}$ ; б – система  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-TiO}_2$

Таблица 1

Результаты ИК спектроскопии пленок, полученных из ПОР  
при различных температурах отжига

SiO <sub>2</sub> -P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -CaO				SiO <sub>2</sub> -P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -CaO-TiO <sub>2</sub>				Колебания (тип)
Наличие полос в ИК спектрах, см <sup>-1</sup> (при различных температурах, °C)				Наличие полос в ИК спектрах, см <sup>-1</sup> (при различных температурах, °C)				
60	150	500	800	60	150	500	800	
3458,6 3376,4	3389,2	—	—	3731,4 3386,7	3720,0 3413,13	3732,2 3396,1	3732,6 3401,4	Адсорбированная вода (валент. колебания OH)
2918,7 2849,7	2920,1 2847,5	—	—	2874,5 2630,7 2359,0	2855,1 2359,1 2153,2	2852,7 2359,0 2153,4	2359,1	Валентные колебания C—H
1634,0	1633,8	—	—	1628,2	1621,4	1624,8	1636,6	Деформационные колебания воды
1467,9	1427,3	—	—	1398,3	1397,8	1392,7	1411,2	Деформационные CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub>
1069,4 947,1	1070,0 947,8	1040,1 929,4	1078,0 965,5	1063,4 952,0	1061,7 808,8	1028,6 833,6	1020,4	Валентные колебания P=O, —PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> группа
789,4 680,7	773,6 680,7	776,4 680,9	788,5 681,3	790,1	—	—	—	δ(Si—O—Si)
—	—	622,3 592,3	619,3 610,2	—	—	—	—	[SiO <sub>4</sub> ]
—	—	584,1 547,7 501,8	566,6 516,2 502,0	527,5	526,8	524,6	524,9	Деформационные SiO-колебания
445,5	445,4	472,9 458,3	472,9 457,8	—	—	—	—	[CaO <sub>6</sub> ]
—	—	—	—	—	—	—	601,84	Ti—O

Характер ИК спектров иллюстрирует процесс последовательного структурирования пленок в результате термообработки при температурах от 150 до 800°C. При этом по данным ДТА в порошке кристаллизационных процессов не происходит до 700°C (рис. 2).

По результатам рентгенофазового анализа были определены основные продукты кристаллизации. Для первого образца при комнатной температуре фиксируются фазы  $\text{CaClH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , аморфный  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiP}_2\text{O}_7$ . Пирофосфат кремния не фиксируется при увеличении температуры до 660°C, фаза  $\text{SiO}_2$  присутствует до 1 000°C. При температуре 200°C в образце обнаруживаются фазы  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  и фиксируются до 1 000°C. При температуре от 440 до 1000°C в образце обнаруживаются  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  и  $\text{CaSiO}_3$ .

Для второго образца достаточно сложно определить фазовый состав продуктов с помощью этого метода. Тем не менее внешний вид наиболее интенсивного пика соответствует фазе  $\text{CaCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$  и  $\text{Ca}(\text{SiO}_3)$ . При увеличении температурной обработки до 800°C в образце с содержанием оксида титана 10 масс.% фиксируются фазы гидроксиапатита  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5,52}(\text{HPO}_4)_{0,15}(\text{SiO}_4)_{0,33}(\text{OH})_{1,66}\text{O}_{0,19}$ ,  $\text{CaSiO}_3$ , анатаз  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , силиката кальция  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_{2,85}(\text{SiO}_4)_{0,15}\text{O}$ .

Для изучения биоактивных свойств образцы были погружены в раствор SBF на 14 сут. Изменение массы образцов представлены на рис. 3.

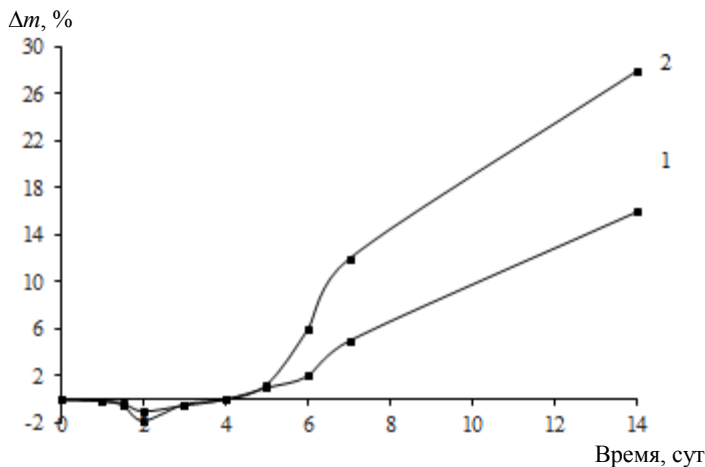


Рис. 3. Изменение массы образцов во время погружения в раствор SBF:  
1 – система  $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--CaO}$ ; 2 – система  $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--CaO--TiO}_2$

В первый день погружения в SBF массы образцов не меняются. По истечении суток начинается уменьшение массы на 1–1,6%, это свидетельствует о растворении покрытия в среде раствора SBF. После 2 сут выдержки в растворе начинается непрерывный рост массы образцов. Для образца,

содержащего оксид титана в системе, за 14 сут масса выросла на 29%, а для первого образца – на 16%.

На рис. 4 изображены микрофотографии и элементный анализ поверхности образцов после погружения в раствор SBF.

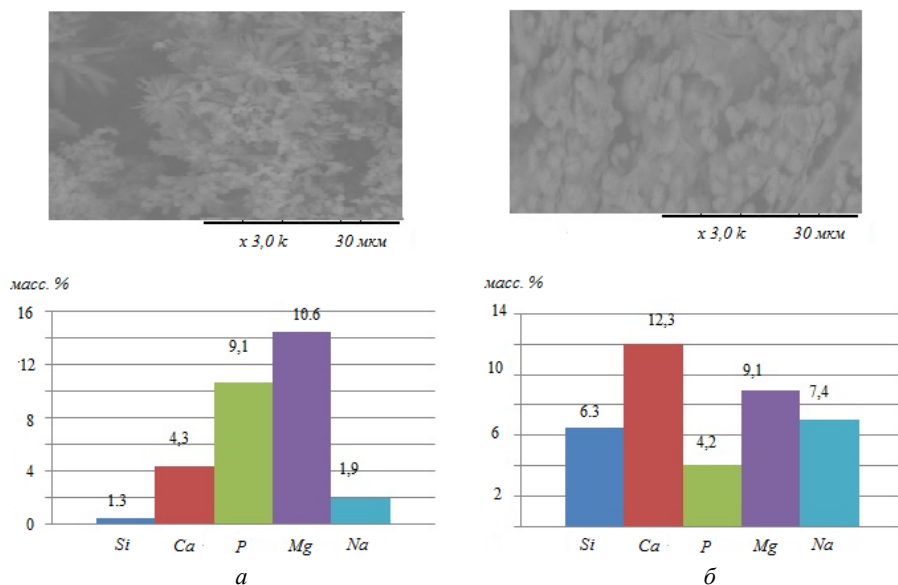


Рис. 4. Микрофотографии и микрорентгеноспектральный анализ поверхности пленок после погружения в раствор SBF:  
а – система  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO}$ ; б – система  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-TiO}_2$

Для образцов с содержанием оксида титана в системе на поверхности после погружения в раствор SBF образуются большие рыхлые частицы с большим содержанием Ca и P на поверхности. Кальций и фосфор входят в состав костной ткани, приводят к высокой биологической активности, что способствует регенерации костной ткани. Наличие магния и натрия на поверхности образцов после погружения в раствор SBF свидетельствует об осаждении компонентов раствора SBF на поверхность пленки, вследствие чего увеличивается масса образцов, и тем больше, чем длительнее время выдержки образца в растворе. Ион Na способствует ускорению процесса восстановления костной ткани. Ионы Si улучшают процесс восстановления кости, так как кислородные мостики кремния помогают встраиваться ионам с поверхности материалов в межклеточную жидкость, способствуя сцеплению с костной тканью.

## Заключение

Золь-гель методом получены биоактивные тонкопленочные силикатные материалы. Выявлено влияние оксида титана на биосвойства материалов,

полученных на основе системы  $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--CaO}$ . При добавлении оксида титана в систему ПОР стабилизируются уже на 5-е сут. По результатам рентгенофазового анализа определены продукты кристаллизации. При добавлении оксида титана в систему фиксируются фазы гидроксипатита  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5,52(\text{HPO}_4)_{0,15}(\text{SiO}_4)_{0,33}(\text{OH})_{1,66}\text{O}_{0,19}$ ,  $\text{CaSiO}_3$ , анатаз  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , силиката кальция  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2,85(\text{SiO}_4)_{0,15}\text{O}$ , но необходимо повысить температуру обработки до  $800^\circ\text{C}$  для получения более однородного материала с кристаллическими фазами. При изучении биоактивных свойств образцы были погружены в раствор SBF на 14 сут. Для образца, содержащего оксид титана в системе, за 14 суток масса выросла на 29%, а для образца без оксида титана – на 16%. Для образцов с содержанием оксида титана в системе на поверхности после погружения в раствор SBF образуются большие рыхлые частицы с большим содержанием Ca, P, Mg, Na на поверхности. Оксид титана увеличивает биоактивность материала и ускоряет процесс регенерации.

### Литература

1. 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.
2. Zhang J., Liu W., Schnitzler V., Tancrét F. Calcium phosphate cements for bone substitution: Chemistry, handling and mechanical properties // Acta Biomaterialia. 2014. Vol. 10. P. 1035–1039.
3. Nilsen E., Puputti J. Sol-Gel Derived Binder for Inorganic Composites // Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2003. Vol. 26. P. 1239–1242.
4. Шалухо Н.М., Кузьменков М.И., Богданович И.А. Стоматологические материалы для протезирования // Стекло и керамика. 2012. № 7. С. 33–37.
5. Letanef N., Lucas-Girot A., Oudadesse H., Dorbez-Sridi R., Boullay P. Investigation of the surfactant type effect on characteristics and bioactivity of new mesoporous bioactive glass in the ternary system  $\text{SiO}_2\text{--CaO--P}_2\text{O}_5$ : Structural, textural and reactivity studies // Acta Biomaterialia. 2014. Vol. 195. P. 109–111.
6. Sibte S.A.A., Murtaza Q. Synthesis and characterization of nano-hydroxyapatite powder using wet chemical precipitation reaction // Journal of Materials Science and Technology. 2014. Vol. 30. P. 307–310.
7. Castro Y., Mosa J., Aparicio M. Sol-gel hybrid membranes loaded with meso/macroporous  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$  and  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$  materials with high proton conductivity // Materials Chemistry and Physics. 2015. Vol. 149–150. P. 686–694.
8. Belov A.N., Gavrilin I.M., Gavrilov S.A., Dronov A.A. Specific features of the morphology of titanium oxide films prepared by pulling silicon substrates from a solution // Microelectronics technology. 2011. Vol. 45, is. 13. P. 1653–1655.
9. Pereira M.M., Clark A.E., Hench L.L. Homogeneity of bioactive sol-gel derived glasses in the system  $\text{CaO--P}_2\text{O}_5\text{--SiO}_2$  // J. Material Synthesis Proceedings. 1994. Vol. 2, is. 30. P. 189–196.
10. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. М.: Академкнига, 2006. 301 с.
11. Борило Л.П., Петровская Т.С., Лютова Е.С., Спивакова Л.Н. Синтез и физико-химические свойства тонкопленочных и дисперсных функциональных силикофосфатных материалов // Известия Томского политехнического университета. Химия. 2011. Т. 319, № 3. С. 41–47.
12. Петровская Т.С., Борило Л.П., Верещагин В.И., Козик В.В. Структура и свойства нанопродуктов системы  $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$  // Стекло и керамика. 2008. № 11. С. 29–33.

13. Kokubo T., Kushitani H., Sakka S. Solutions able to reproduce in vivo surface – structure changes in bioactive glass – ceramic // *Biomaterials*. 1990. Vol. 24. P. 721–73.

**Авторский коллектив:**

**Борило Людмила Павловна** – профессор кафедры неорганической химии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: borilo@mail.ru.

**Лютובה Екатерина Сергеевна** – инженер-исследователь отдела «Новые материалы для электротехнической и химической промышленности» Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: kattyaivanova@sibmail.com.

*Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2015, 2, 101-110. DOI: 10.17223/24135542/2/10

---

**L.P. Borilo, E.S. Lyutova**

*National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia)*

**Effect of additives on the biological properties  
of titanium oxide silicate materials**

*The sol-gel method derived bioactive silicate thin film materials synthesized from film-forming solutions based tetraethoxysilane, calcium chloride, phosphoric acid, ethanol in a total concentration of 0.4 mol/l and tetrabutyltitanium a concentration of 0.3 mol/l pre-dissolved in butanol. Thin films obtained from the film forming solutions (ERP) on a substrate of monocrystalline silicon (model substrate) by extrusion stretching with speed of 5 mm/s, followed by heat treatment at 60–80°C for 20 minutes and at 600°C for 1 hour. The influence of titanium oxide on bio properties of materials obtained on the basis of the system  $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--CaO}$  was revealed. When adding the titanium oxide in the ERP system has stabilized for 5 days. Upon reaching viscosity 3.7 mm<sup>2</sup>/s is the formation of films when applied surface pore substrate, the film-forming solution viscosity above 4.4 mm<sup>2</sup>/s, and the films are peeled off from the uneven surface of the substrate. With the use of thermal and IR - spectroscopic analysis traced the main stages of the formation of oxide systems. At temperatures up to 400 °C are removed physically bound and chemically bound water. The second step in the temperature range 400–600°C due to the combustion of the alcohol and the products of thermal degradation ethoxy. crystallization processes do not occur until 700°C. The third stage is developed at temperatures above 700°C and is associated with polymorphic transformations  $\text{SiO}_2$ . According to the results of X-ray analysis, the crystallization products were defined. When adding the titanium oxide in fixed phase hydroxyapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5.52}(\text{HPO}_4)_{0.15}(\text{SiO}_4)_{0.33}(\text{OH})_{1.66}\text{O}_{0.19}$ ,  $\text{CaSiO}_3$ , anatase  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , calcium silicate  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_{2.85}(\text{SiO}_4)_{0.15}\text{O}$ , but it is necessary to raise the processing temperature of the material to 800°C. In the study of the bioactive properties of the samples were immersed in the SBF solution for 14 days. For a sample containing titanium oxide in the system for 14 days the mass of the samples increased at 29 % and for the sample without the titanium oxide at 16%. For samples containing titanium oxide in the surface after immersion in SBF solution yields large, loose particles with a high content of Ca and P on the surface. Such material is extensively exchanged with calcium ions and phosphate ions with a solution of silanol groups bind calcium ions, contributing to the formation of a layer of amorphous calcium phosphates gradually crystallize into HA and other calcium phosphates. The presence of sodium and magnesium on the surface of the samples after immersion in SBF solution indicates deposition SBF solution components to the surface of the film. Titanium oxide increases the bioactivity of the material and accelerates the regeneration process.*

**Key words:** *sol-gel method; a thin film bioactive material; system silicate; calcium phosphate coating.*

### References

1. Jokinen, M., Rahial, H. et al. (1998) Relation between aggregation and heterogeneity of obtained structure in sol-gel derived  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ . *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 12(3). pp. 159-167. DOI: 10.1023/A:1008642117227
2. Zhang, J, Liu, W, Schnitzler, V. & Tancrét, F. (2014) Calcium phosphate cements for bone substitution: Chemistry, handling and mechanical properties. *Acta Biomaterialia*. 10. pp. 1035-1039. DOI: 10.1016/j.actbio.2013.11.001
3. Nilsen, E., Puputti, J., Linden, M., Le Bell, J., Perander, M. & Einarsrud, M.A. (2003) Sol-Gel Derived Binder for Inorganic Composites. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 26. pp. 1239-1242. DOI: 10.1023/A:1020780823598
4. Shalukho, N.M., Kuz'menkov, M.I. & Bogdanovich, I.A. (2012) Stomatologicheskie materialy dlya protezirovaniya [Dental materials for the prosthesis]. *Steklo i keramika*. 7. pp. 33-37.
5. Letaief, N., Lucas-Girot, A., Oudadesse, H., Dorbez-Sridi, R. & Boullay, P. (2014) Investigation of the surfactant type effect on characteristics and bioactivity of new mesoporous bioactive glass in the ternary system  $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$ : Structural, textural and reactivity studies. *Acta Biomaterialia*. 195. pp. 109-111. DOI: 10.1016/j.micromeso.2014.03.035
6. Sibte, S.A.A. & Murtaza, Q. (2014) Synthesis and characterization of nano-hydroxyapatite powder using wet chemical precipitation reaction. *Journal of Materials Science and Technology*. 30. pp. 307-310. DOI: 10.1016/j.jmst.2013.10.011
7. Castro, Y., Mosa, J., Aparicio, M., Perez-Carrillo, L., Maldonado, S.V. & Esquena, J. (2015) Sol-gel hybrid membranes loaded with meso/macroporous  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  and  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  materials with high proton conductivity. *Materials Chemistry and Physics*. 149-150. pp. 686-694. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2014.11.028
8. Belov, A.N., Gavrilin, I.M., Gavrilov, S.A. & Dronov, A.A. (2011) Specific features of the morphology of titanium oxide films prepared by pulling silicon substrates from a solution. *Microelectronics technology*. 45(13). pp. 1653-1655.
9. Pereira, M.M., Clark, A.E. & Hench, L.L. (1994) Homogeneity of bioactive sol-gel derived glasses in the system  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ . *Journal of Material Synthesis Proceedings*. 2(30). pp. 189-196.
10. Shabanova, N.A. & Popov, V.V. (2006) *Khimiya i tekhnologiya nanodispersnykh oksidov* [Chemistry and Technology of Oxide Nanoparticles]. Moscow: Akademkniga.
11. Borilo, L.P., Lyutova, E.S. & Spivakova, L.N. (2011) Sintez i fiziko-khimicheskie svoystva tonkoplenochnykh i dispersnykh funktsional'nykh silikofosfatnykh materialov [Synthesis and physico-chemical properties of thin-film and disperse silicophosphate functional materials]. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Khimiya – Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Chemistry*. 319(3). pp. 41-47.
12. Petrovskaya, T.S., Borilo, L.P., Vereshchagin, V.I. & Kozik, V.V. (2008) Struktura i svoystva nanoproduktov sistemy  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  [Structure and properties of nano  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ ]. *Steklo i keramika*. 11. pp. 29-33.
13. Kokubo, T., Kushitani, H., Sakka, S., Kitsugi, T. & Yamamuro, T. (1990) Solutions able to reproduce in vivo surface – structure changes in bioactive glass – ceramic. *Biomaterials*. 24. pp. 721-73. DOI: 10.1002/jbm.820240607

#### Information about the authors:

**Borilo Lyudmila P.**, Ph.D. in Engineering Science, Professor of the Department of Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, National Research Tomsk State University, Tomsk. E-mail: borilo@mail.ru.

**Lyutova Ekaterina S.**, Ph.D. in Engineering Science, Research Engineer, Department "New materials for the electrical and chemical industries", Department of Chemistry, National Research Tomsk State University, Tomsk. E-mail: katyaivanova@sibmail.com.