



**Ústav skla a keramiky  
Fakulta chemické technologie  
VŠCHT Praha**

# **FUNKČNÍ POVRCHOVÉ VRSTVY**

- I. Oxidické sol-gel vrstvy na sklech a jejich vlastnosti**
- II. Vrstvy pro dentální a chirurgické implantáty na Ti-substrátech**

**NPV II projekt 2A-1TP1/063**

**Josef Matoušek, Aleš Helebrant, P. Bezdička (ÚACH AVČR)  
Dana Rohanová, Diana Horkavcová, Helena Hradecká,  
Lenka Šormová, Zuzana Cílová, Ludvík Šanda, Lukáš Brázda, M. Touš,  
E. Borshcheva,**

# I. OXIDICKÉ SOL-GEL VRSTVY

## 1. Složení vrstev

jednosložkové ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ )

dvojsložkové (  $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$  )

na bázi  $\text{SiO}_2$  nebo  $\text{TiO}_2$  s příměsí jedné nebo více přísad ( Fe, Mn, Cr, V, Cu, Au, Ag, PDMS)

## 2. Problematika přípravy vrstev

- výběr prekurzorů ( tetraethoxysilan -TEOS, tetra-n-butyl orthotitanát - TiBu) pro přípravu solů
- výběr rozpouštědla, katalyzátoru a dalších složek solů
- určení vhodného poměru složek solů
- postup při míchání složek solů
- výběr způsobu a podmínek při nanášení gelu na substrát
- určení podmínek pro sušení a výpal vrstev
- optimalizace podmínek přípravy vrstev s ohledem na požadované vlastnosti

### **3. Metody kontroly průběhu přípravy vrstev a stanovení vlastností vrstev**

- **Optická a elektronová spektroskopie**
- **RTG analýza**
- **Thermogravimetrické metody**
- **UV/VIS spektroskopie**
- **IČ spektroskopie**
- **Sledování koroze vrstev vodnými roztoky**
- **Měření adheze, tvrdosti a tloušťky vrstev**
- **Měření úhlu smáčení povrchu vrstev vodou.**
- **Posouzení fotodegradačních schopností vrstev**
- **Stanovení baktericidních vlastností vrstev**

# Základní charakteristika vrstev SiO<sub>2</sub> a TiO<sub>2</sub>

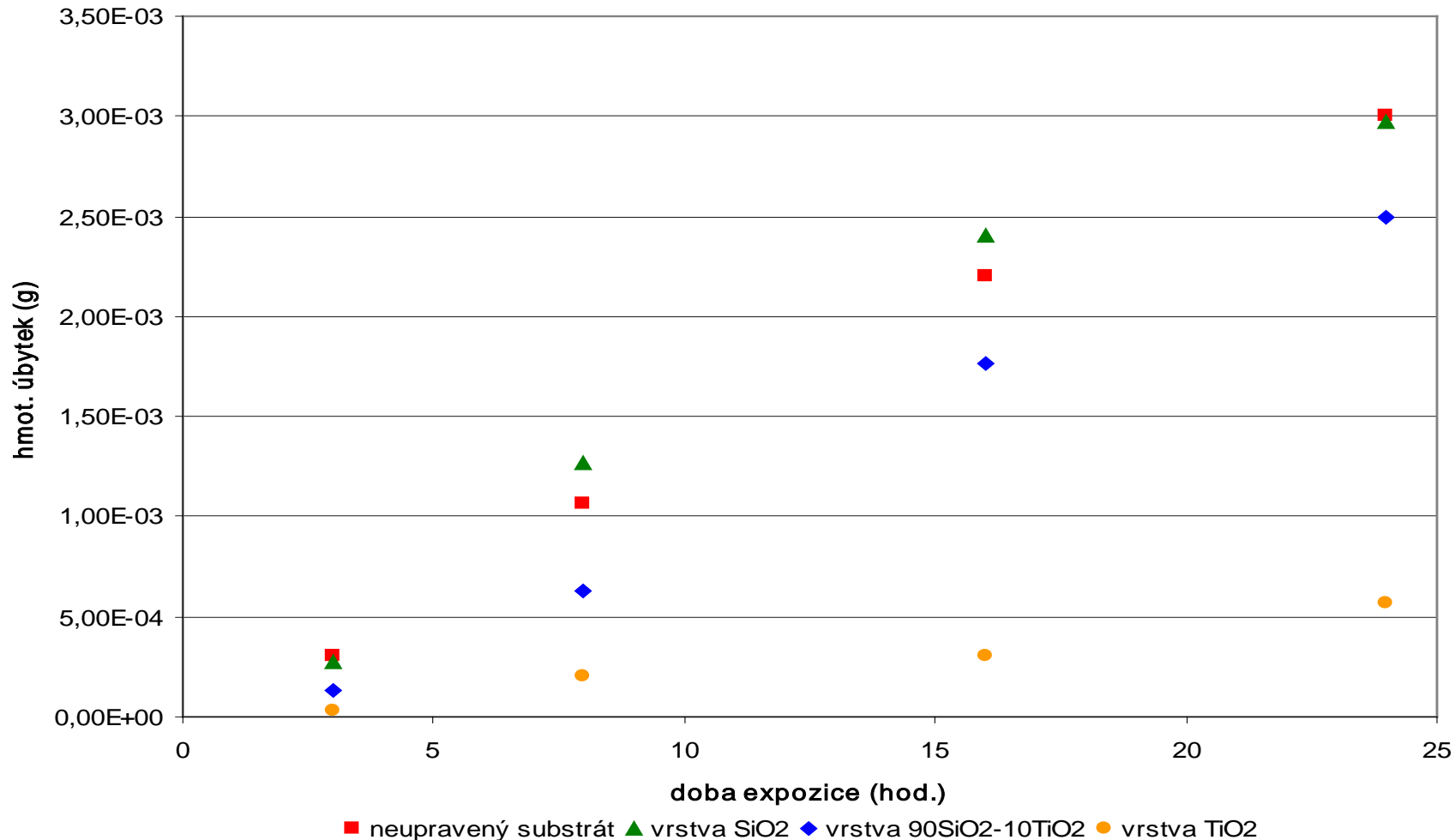
- Fázové složení
- Tloušťka
- Porozita
- Chemické složení (u vícesložkových vrstev)
- Specifické vlastnosti

## 4. Funkční vlastnosti vrstev na bázi $\text{SiO}_2$ a $\text{TiO}_2$

- **antikorozní**
- **optické** ( absorbance světla – barevnost, antireflexní, reflexní)
- **fotodegradační**
- **hydrofilita – hydrofobita**
- **antibakteriální účinek**

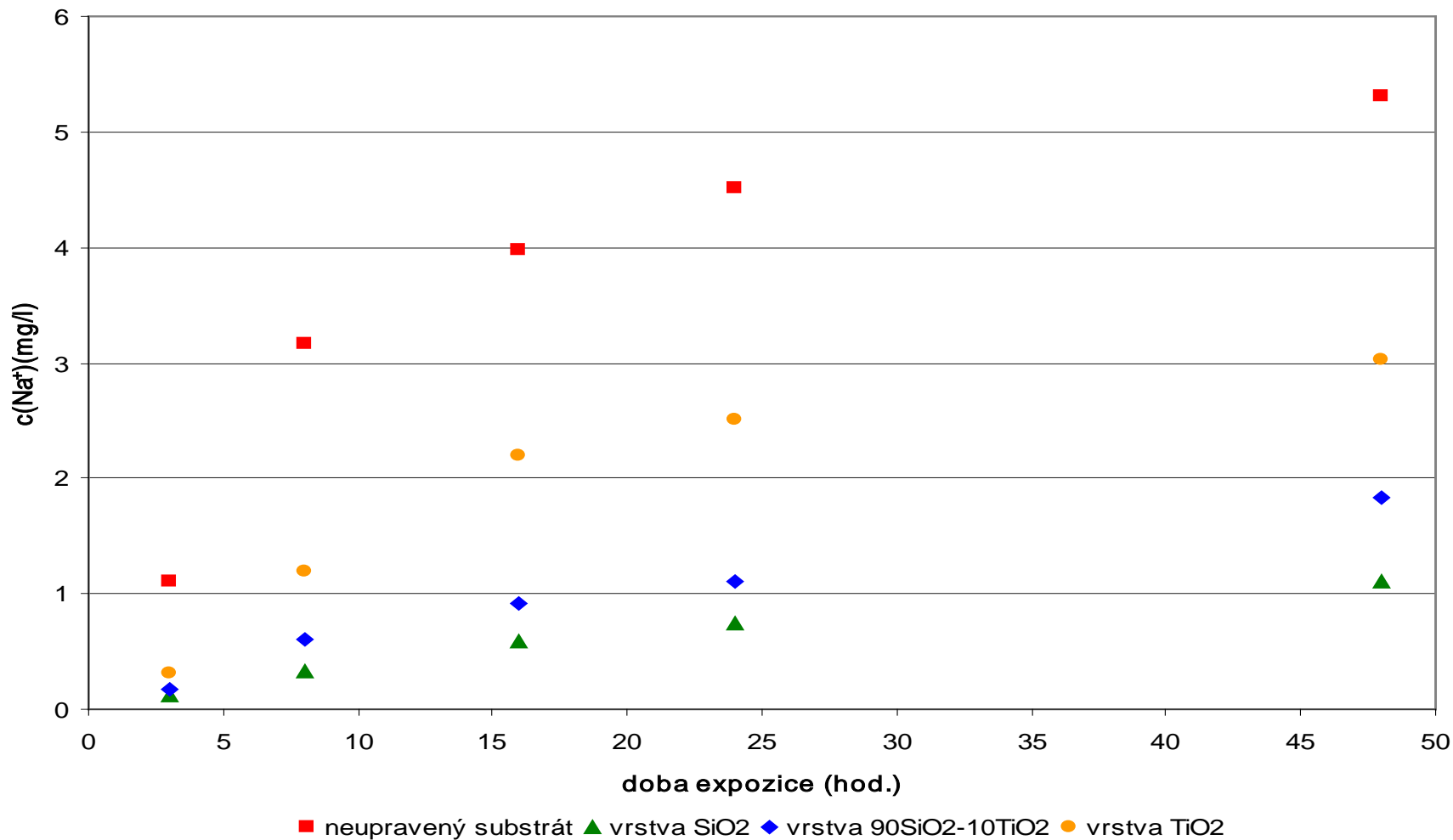
# Chemická odolnost vrstev a ochrana povrchu skla proti korozi alkalickými vodnými roztoky

Hmotnostní úbytky vzorků při pH = 12,5 a t = 60°C

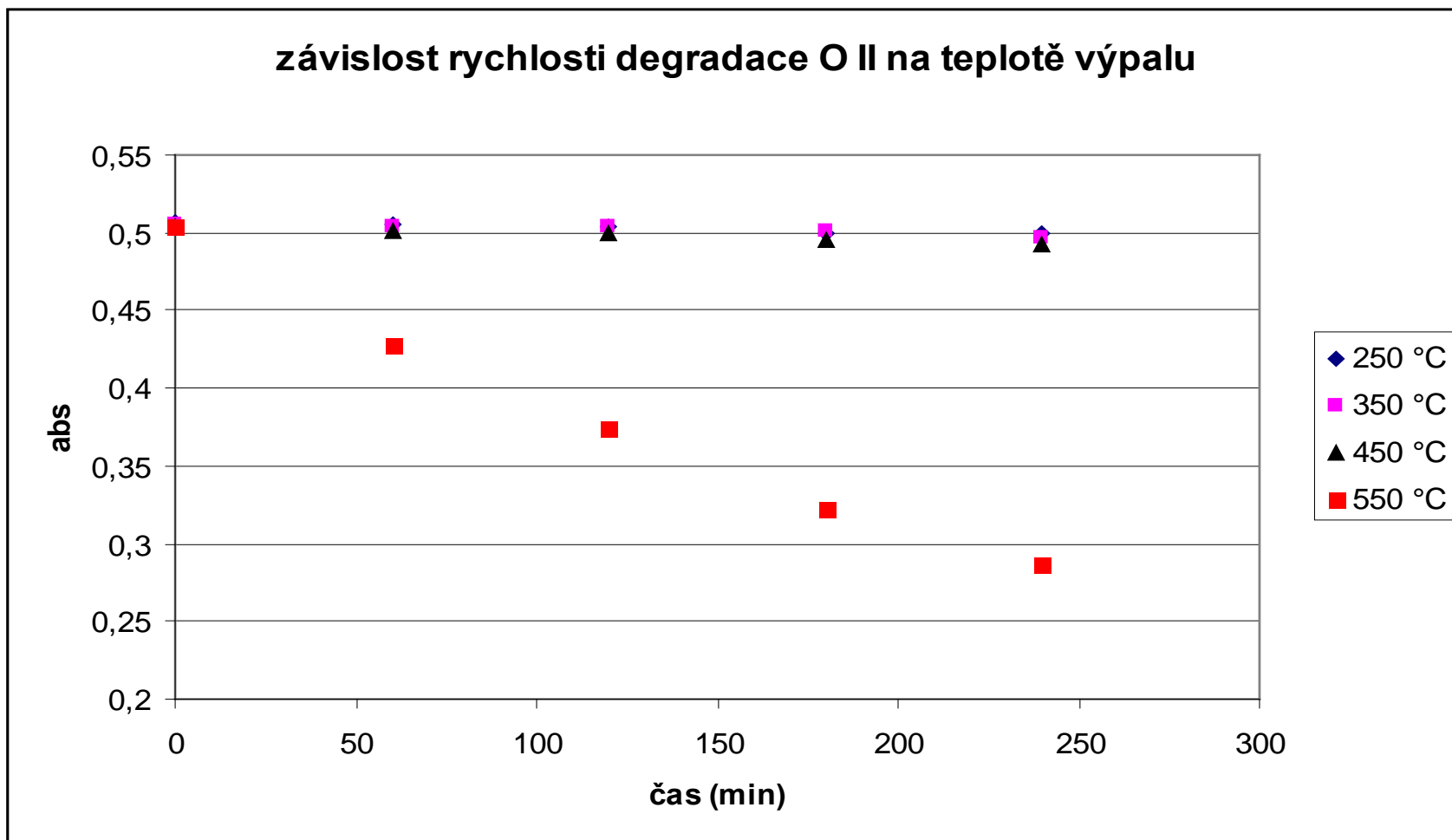


# Chemická odolnost vrstev a ochrana povrchu skla proti korozi kyselými vodnými roztoky

Závislost  $c(\text{Na}^+)$  na době expozice při pH = 2,2

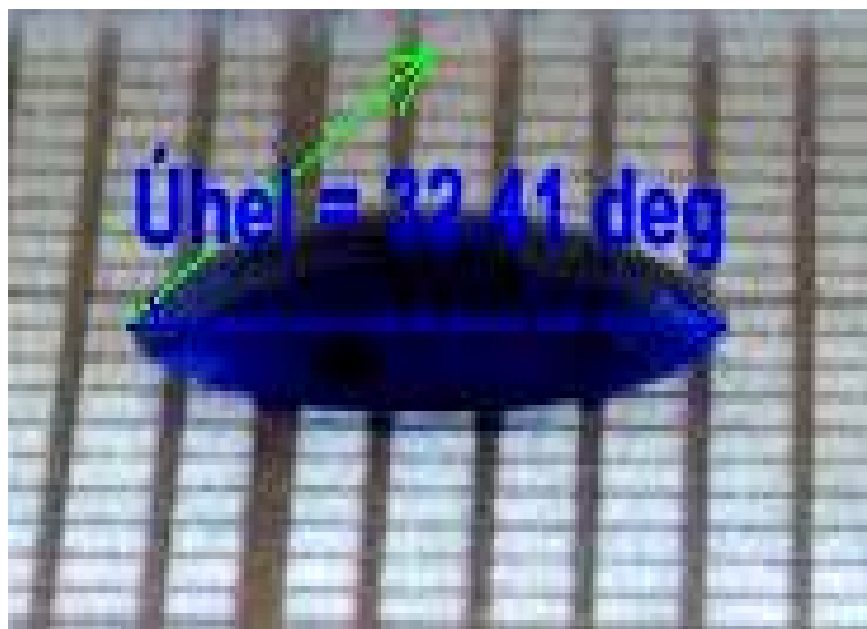


# Fotodegradační účinek vrstev TiO<sub>2</sub>

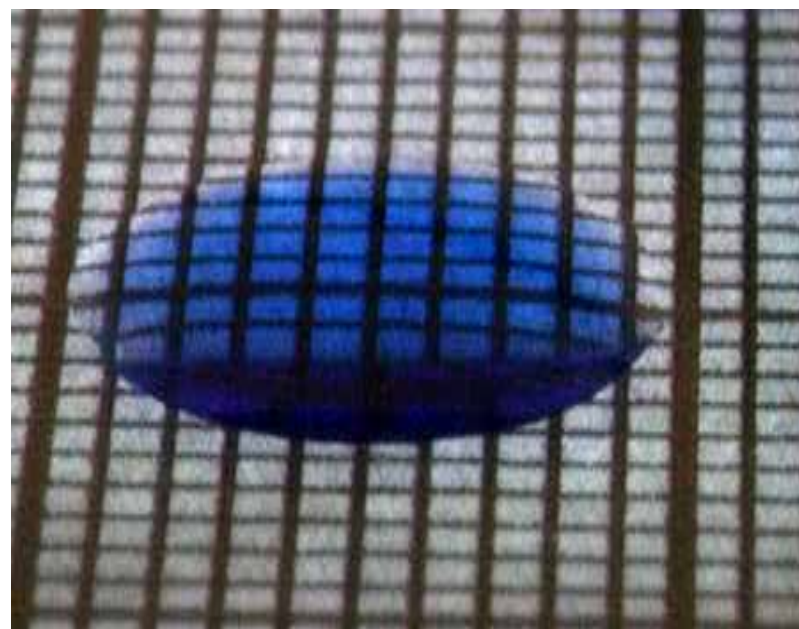


## Úhel smáčení vodou na povrchu vrstvy $\text{TiO}_2$

A – před ozářením UV paprsky, B – po ozáření UV paprsky (1h)



A

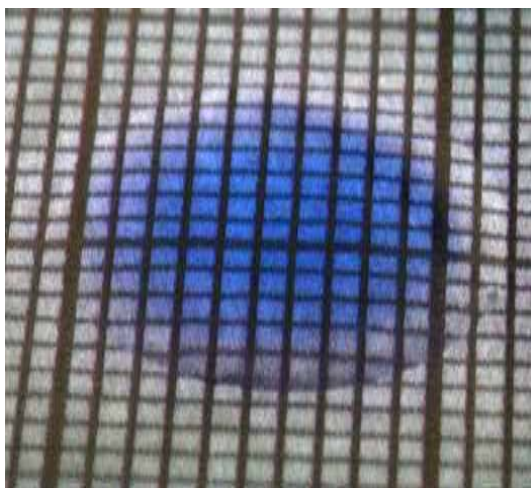


B

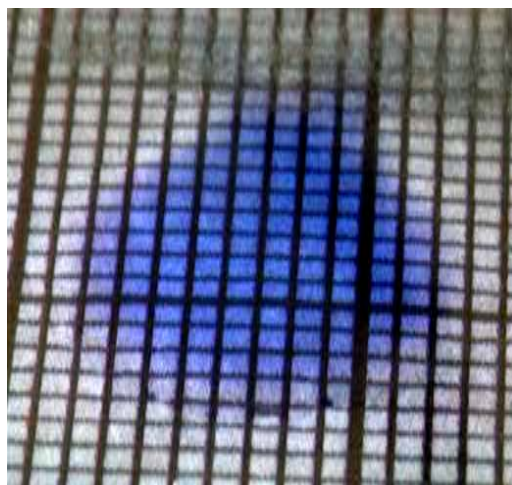
## Smáčivost povrchu vrstev $\text{TiO}_2$ s přísadou kovů bez ozáření UV paprsky (smáčecí úhel neměřitelný – superhydrofilita)

A – vrstva s přísadou 0,5 hmot.% Au, B – vrstva s přísadou 1 hmot.% Cu, C – vrstva s přísadou 2 hmot.% Ag

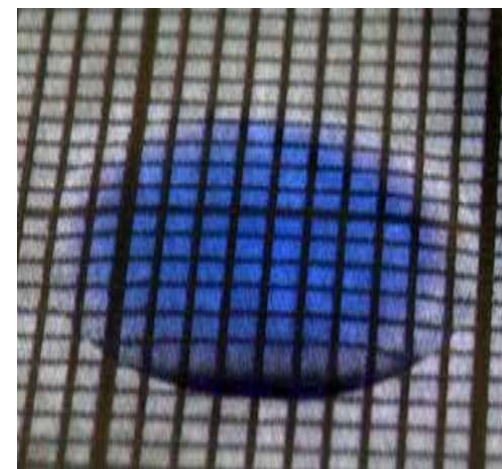
A



B

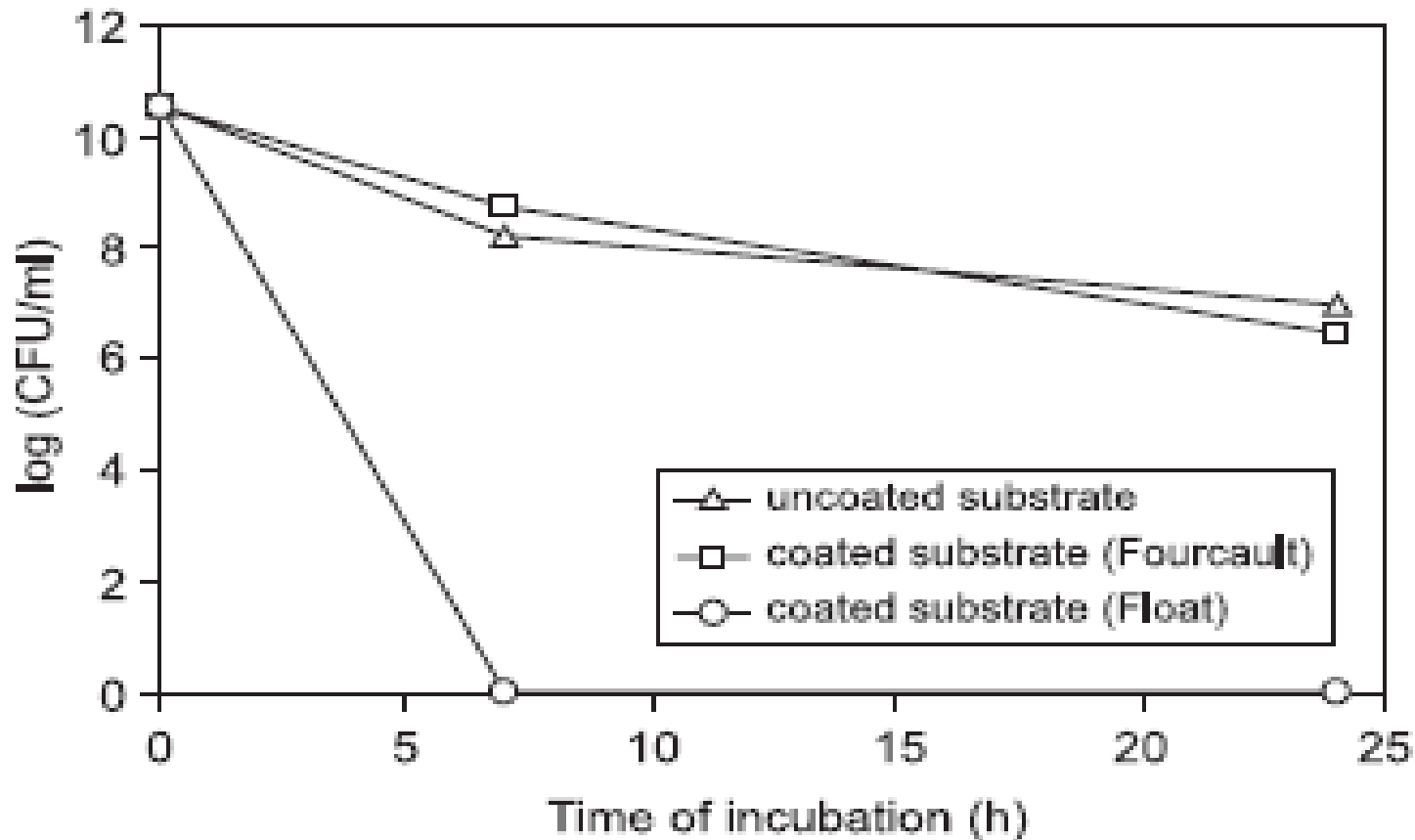


C



# Antibakteriální vlastnosti vrstev $\text{SiO}_2$ s přísadou Ag (výpal $500\text{ }^\circ\text{C}$ )

Závislost log koncentrace bakterií E-coli na čase inkubace pro  
vrstvy na skle Fourcault a Float, ( $S/V=0,71\text{ cm}^{-1}$ )



# Antibakteriální vlastnosti vrstev $\text{TiO}_2$

(výpal 400 °C, kolonie E.coli)

vrstva  $\text{TiO}_2$  (a),

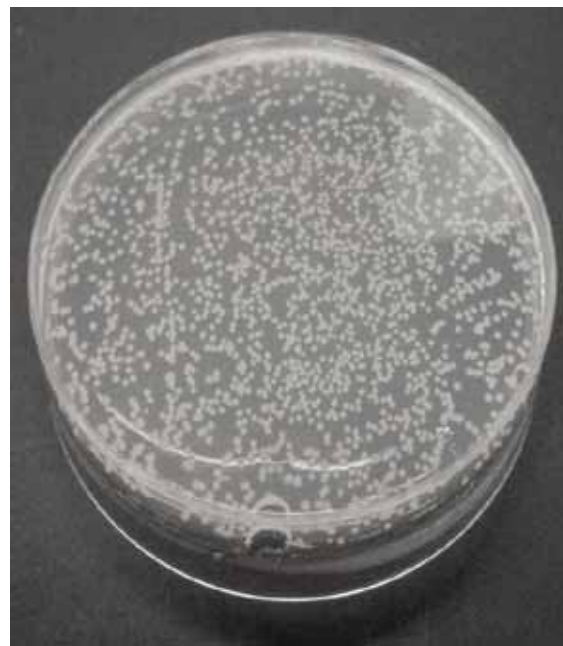
$\text{TiO}_2+\text{Ag}$  (vodný roztok) (b)

$\text{TiO}_2+\text{Ag}(\text{AcAc})$  (c)

a

b

c



# **SHRNUTÍ**

## **Oxidické sol-gel vrstvy na sklech a jejich vlastnosti**

**Za použití metody sol-gel jsme vypracovali metody přípravy vrstev na sklech na bázi  $\text{SiO}_2$  a  $\text{TiO}_2$ , které mohou :**

- zlepšit chemickou odolnost skla**
- vytvořit barevnou vrstvu na povrchu skla**
- ovlivnit reflexi světelného záření na povrchu skla**
- ovlivnit smáčivost povrchu skla**
- rozkládat organické nečistoty ve vodě a vodných roztocích**
- dodat povrchu skla antibakteriální vlastnosti**

**Pro dosažení uvedených vlastností je nezbytné použít specifické postupy a podmínky přípravy vrstev.**

## II. Příprava vrstev na Ti substrátu pro dentální a chirurgické implantáty

- **II.a Antibakteriální a bioaktivní vrstvy připravené metodou sol-gel s obsahem prášků**

- **SiO<sub>2</sub> vrstvy s přísadou Ag a prášků brushitu / monetitu - CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O / CaHPO<sub>4</sub>**
- **TiO<sub>2</sub> vrstvy s přísadou Ag a prášku TCP - Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>**

### **II.b Bioaktivní vrstvy připravené srážením z prekalcifikačních roztoků**

- precipitace za statických podmínek
- precipitace s využitím ultrazvuku

## **II.a SiO<sub>2</sub> a TiO<sub>2</sub> vrstvy s Ag částicemi a s Ca - P práškem připravené metodou sol-gel na kovovém substrátu**

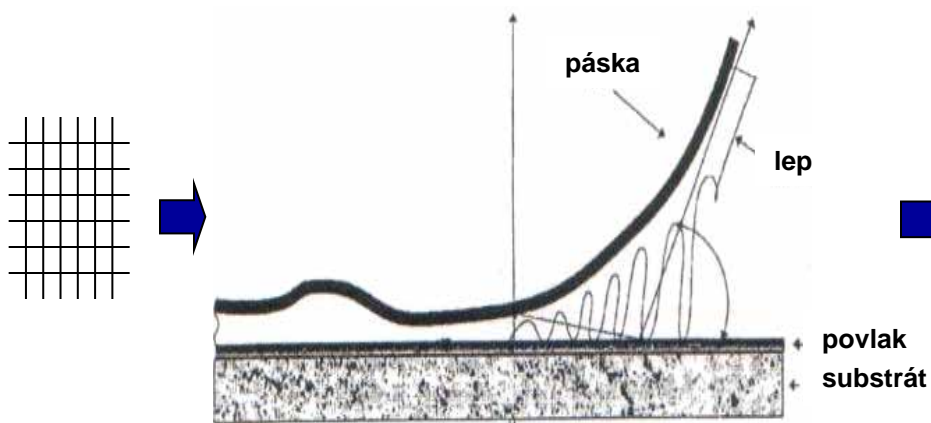
### **Složení solů:**

**SiO<sub>2</sub> vrstvy:** TEOS, ethanol, 1M HNO<sub>3</sub>, voda, AgNO<sub>3</sub>,  
prášek: brushit, monetit

**TiO<sub>2</sub> vrstvy:** TiBu, ethanol, acetylaceton, 1M HNO<sub>3</sub>,  
voda, zahuštěný Ag roztok, prášek: TCP

# Měření vybraných vlastností sol-gel vrstev na kovovém substrátu

## 1. Měření adheze lepící páskou (ASTM D 3359)



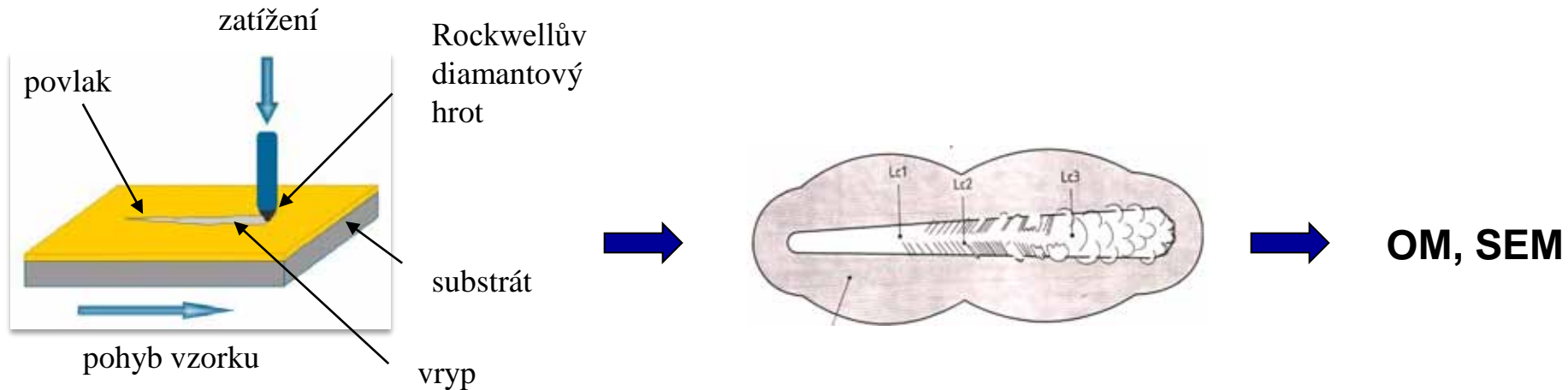
klasifikace	5B	4B	3B	2B	1B	0B
odloupnutá plocha (%)	0	5	5-15	15-35	35-65	nad 65
povrch mřížky						

Výhody: snadné provedení a vyhodnocení

Nevýhody: jenom orientační, vliv lepidla

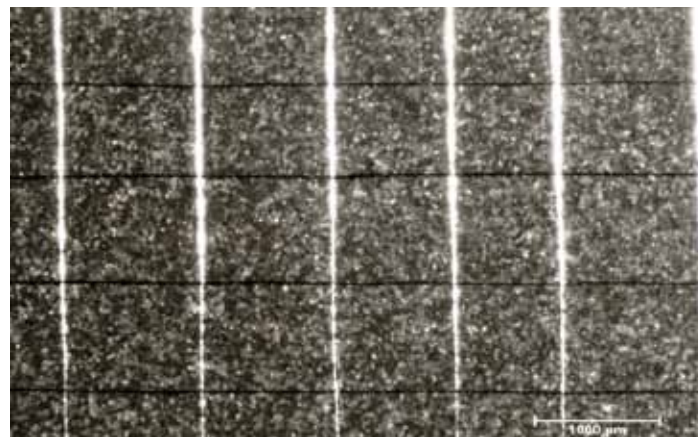
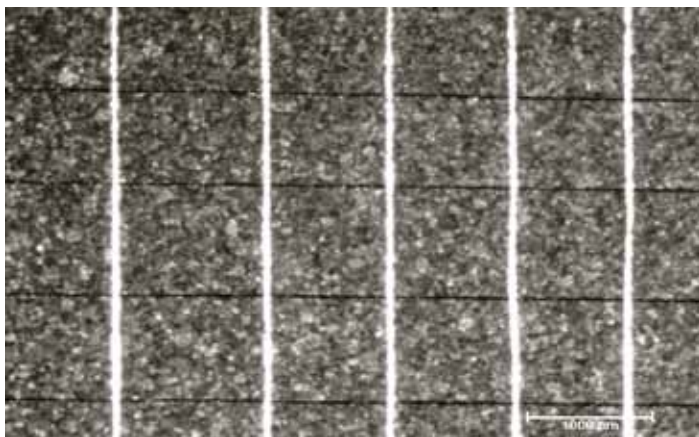
## 2. Měření adheze vrypovou zkouškou EN 1071-3

- **Nevýhody: obtížněji proveditelný test – nutné přístrojové vybavení**
- **Výhody: tvorba vrypu přístrojem za stejných podmínek**



# Charakterizace $\text{SiO}_2$ sol-gel vrstev po *tape* a *scratch* testu

## PO TAPE TESTU



1. Ti substrát s  $\text{SiO}_2$  -Ag-monetit povlakem

2. Ti substrát s  $\text{SiO}_2$  -Ag-brushit povlakem

## PO SCRATCH TESTU



0N

40N

80N

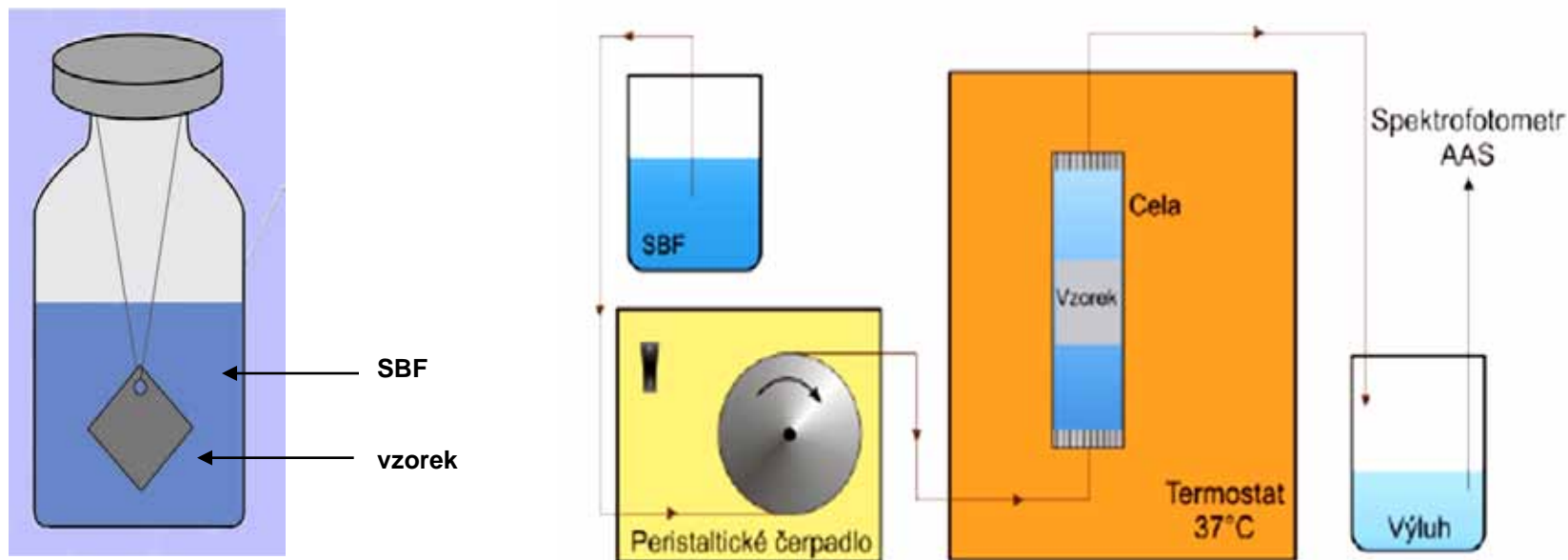
Směr tvorby vrypu a nárůst zatížení

# 3. Testování bioaktivity *in vitro* (v simulované tělní tekutině)

## Statické a dynamické uspořádání

### Podmínky testování *in vitro*:

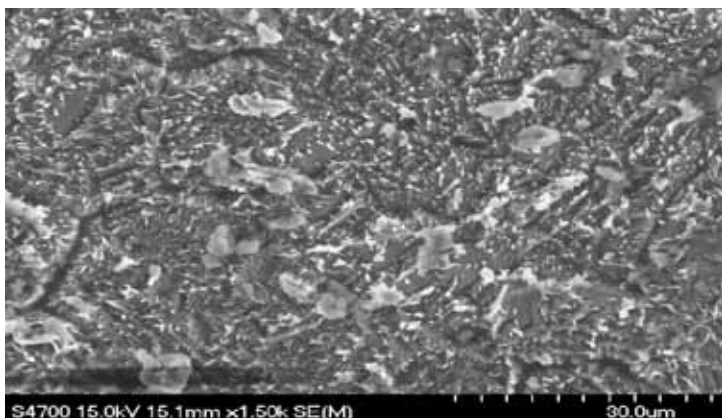
t = 37°C, termostat, doba expozice = 7 až 30 dnů, průtok: 48 ml/ 24 hod



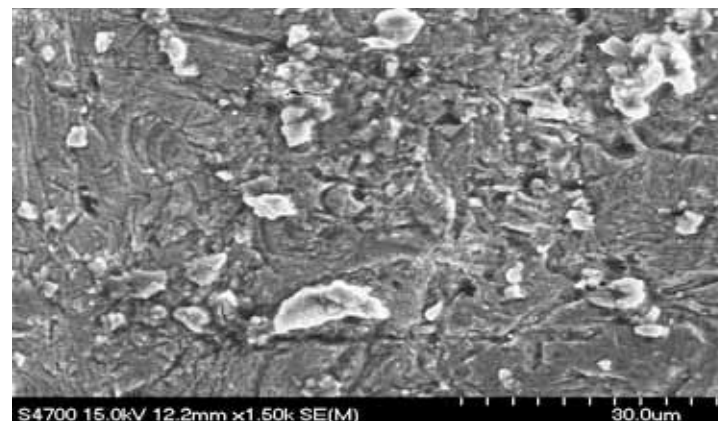
**Sledování:** - změny povrchu vrstev, hmotnost, celistvost  
- analýza výluhů roztoků SBF

# Charakterizace $\text{SiO}_2$ sol-gel vrstev po výpalu a statickém *in vitro* testu

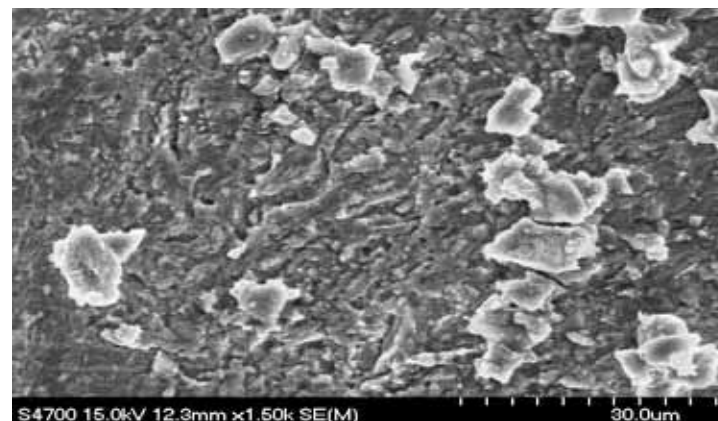
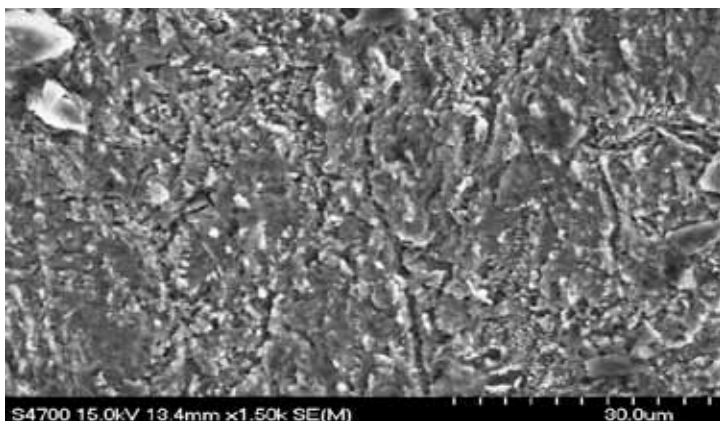
**PO VÝPALU**



**PO IN VITRO TESTU**



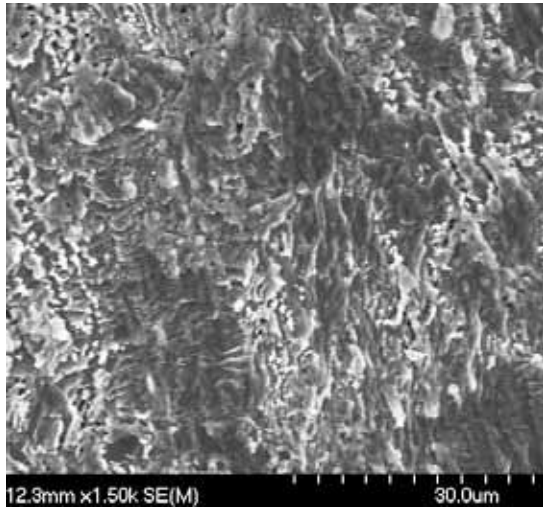
**1. Ti substrát s  $\text{SiO}_2$ -Ag-monetit povlakem**



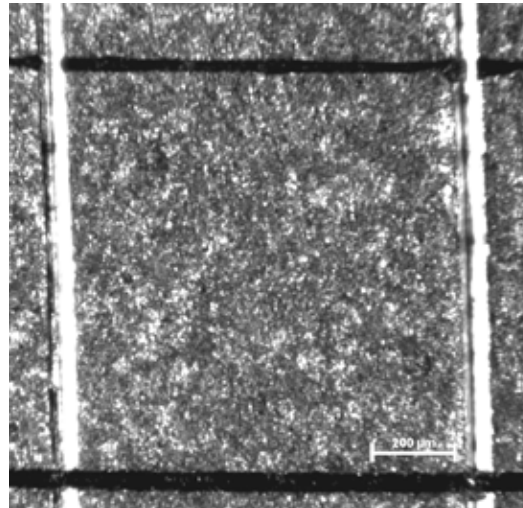
**2. Ti substrát s  $\text{SiO}_2$ -Ag-brushit povlakem**

# Charakterizace povrchů TiO<sub>2</sub> sol-gel vrstev

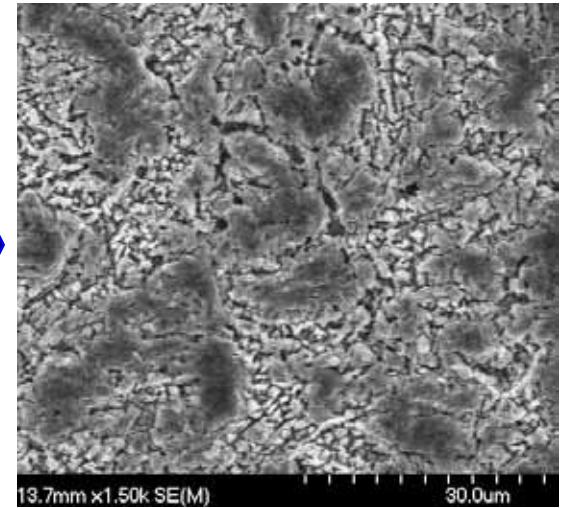
*po výpalu*



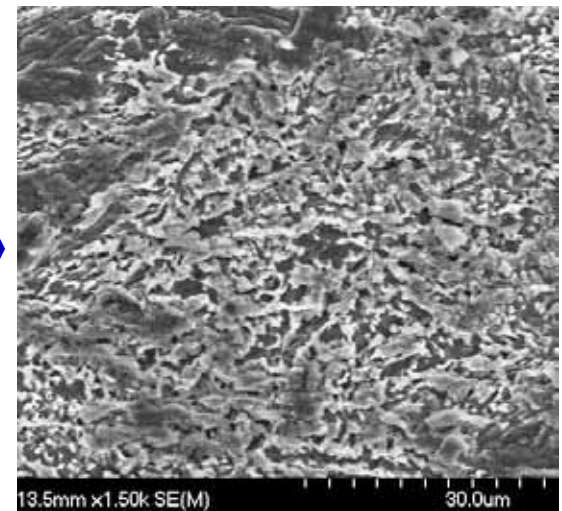
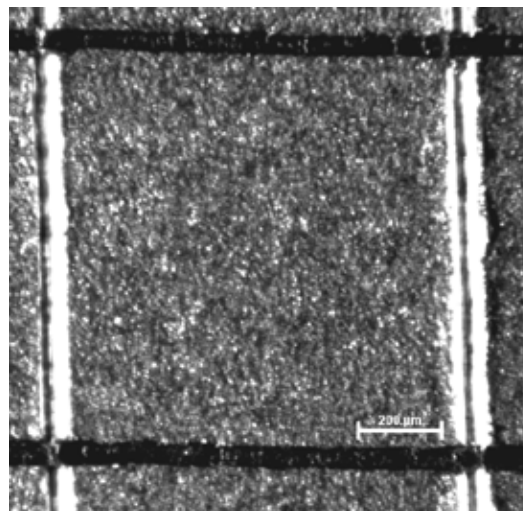
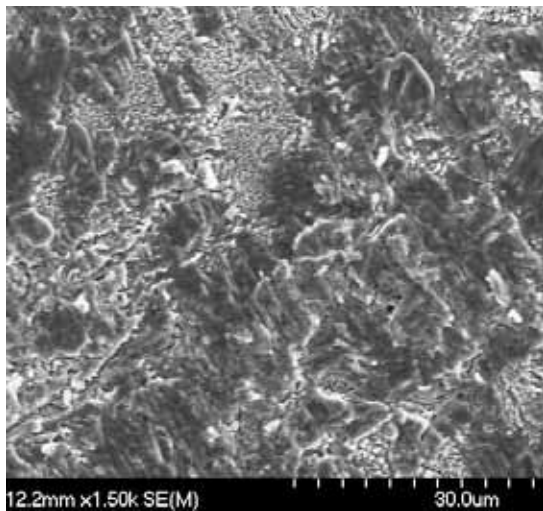
*po tape testu*



*po statickém in vitro testu*



**3. Ti substrát s TiO<sub>2</sub> -Ag-TCP povlakem a NaOH úpravou**



**4. Ti substrát s TiO<sub>2</sub> -Ag-TCP povlakem bez NaOH úpravy**

# Hodnocení baktericidních vlastností $\text{SiO}_2$ sol-gel vrstev

TEST: 2 hod

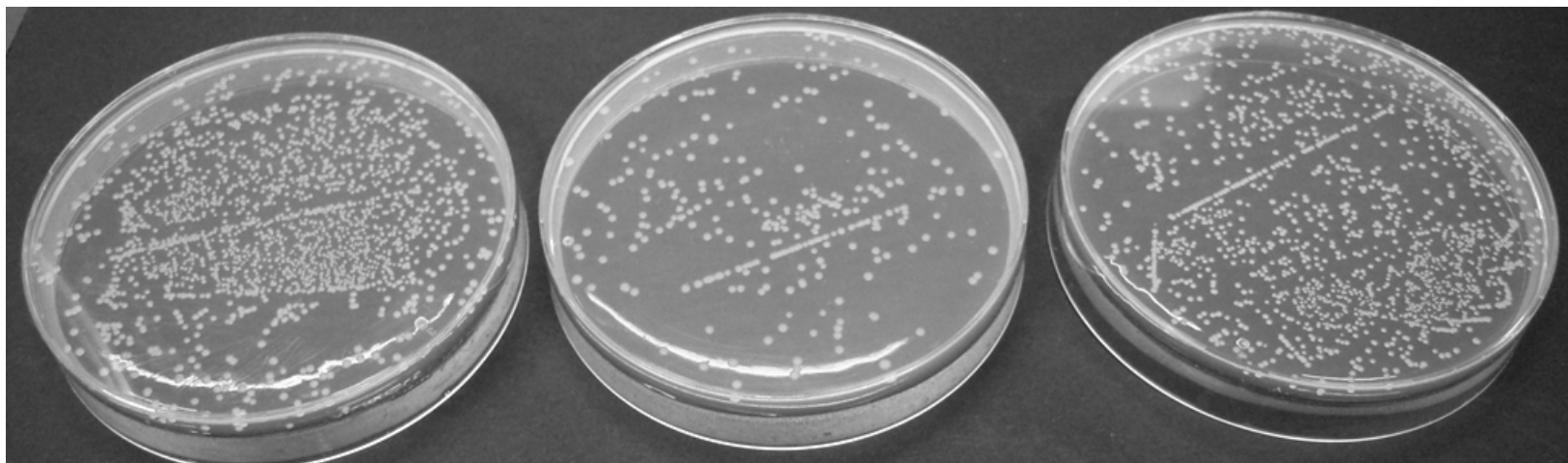


vrstva:  $\text{SiO}_2$

$\text{SiO}_2$  - Ag - brushit

$\text{SiO}_2$  - Ag - monetit

TEST: 4 hod



vrstva:  $\text{SiO}_2$

$\text{SiO}_2$  - Ag - brushit

$\text{SiO}_2$  - Ag - monetit

# Sol-gel vrstvy - závěry

- **Nalezena vhodná metoda pro měření adheze – tape test dle ASTM**
- **Připraveny vrstvy s dostatečnou adhezí**
- **Bioaktivitu sol-gel vrstev bude třeba zvýšit úpravou nanosených vrstev v NaOH**
- **Antibakteriální vlastnosti vrstev SiO<sub>2</sub> lepší při použití brushitu**

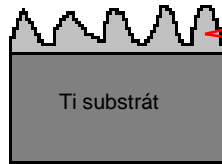
## II.B Příprava bioaktivních vrstev prekalcifikační povrchu Ti

- Použitý prekalcifikační roztok SCS 2 :

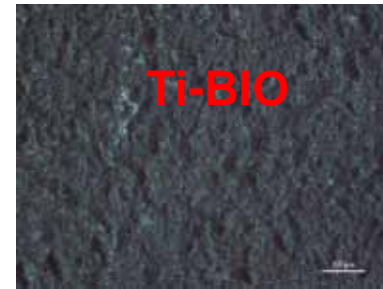
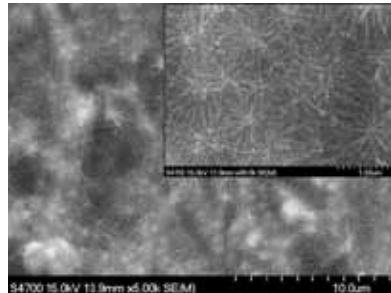
SCS2	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
mmol.l <sup>-1</sup>	4,0	5,0	10,0	2,5	1,5

- Uspořádání experimentu a podmínky:
  - statické a UTZ uspořádání
  - čerstvý roztok SCS
  - laboratorní podmínky (lab.teplota/40°C v UTZ)
  - poměr S/V = 0,1 cm<sup>-1</sup>
  - roztok SCS2
  - pH cca 6,5 (lab.tep.)

# Mechanická a chemická úprava povrchu Ti

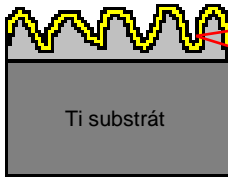


Mechanická úprava + leptání HCl + loužení NaOH = Ti-Bio

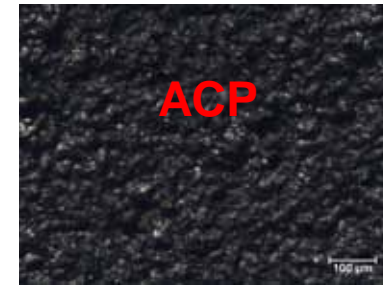
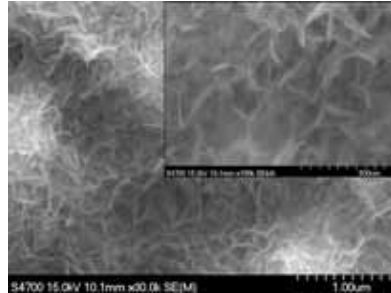


Provedeno firmou  
Lasak s.r.o

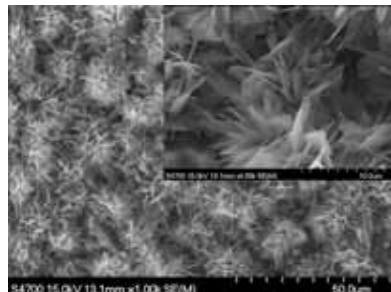
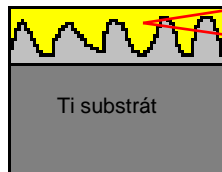
## PREKALCIFIKACE



Ti-Bio + ultrazvuková prekalifikace 1hod v SCS



Ti-Bio + statická prekalifikace 24 hod v SCS



# Charakterizace povrchů, adheze vrstev

- RTG- difrakční mikroanalýza:
  - krystaly OCP v případě 24 hod v SCS
  - Amorfni Ca/P fáze při kratších expozicích i ultrazvuku (6 hod v SCS a 1hod v UTZ)

## •Tape test adheze:

24hod v SCS



1hod v UTZ

- Pro tyto povrchy je metoda testu adheze nevhodná, nelze provést

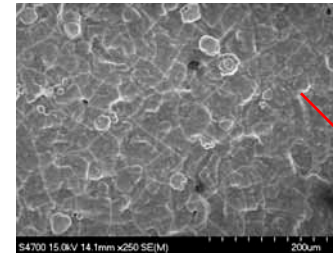
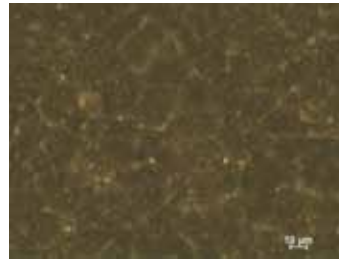
# In vitro test v SBF

Studium povrchů:

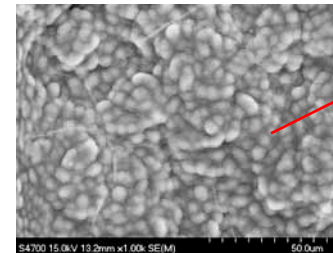
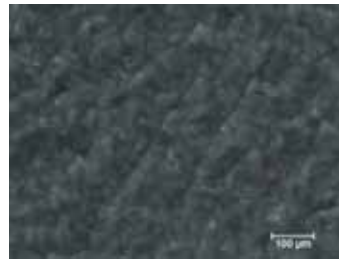
OM

SEM

1hod UTZ  
(po 14 dnech v SBF)



24hod SCS  
(po 14 dnech v SBF)



HAp fáze  
(RTG)

Hmotnostní přírůstky po dynamickém testu *in vitro*:

Předchozí úprava	Rychlost růstu [mg.cm <sup>-2</sup> .den <sup>-1</sup> ]
0hod v SCS (Ti-Bio)	0,0134
6hod v SCS	0,1301
24hod v SCS	0,1148
1hod v UTZ	0,1110

- téměř shodné chování vzorků prekalifikovaných 1hod v UTZ a 24hod staticky v SCS

# Prekalcifikace - závěry

- Ultrazvukově připravená vrstva dokonale kopíruje povrch substrátu (Ti-Bio), dochází k inkorporaci fosforečnanů vápenatých (ACP) do struktury  $\text{TiO}_2$ -gelu
- Staticky připravená vrstva 24hod v SCS vykazuje 100% adhezi k povrchu
- *In vitro* testy za dynamických podmínek prokázaly možnou bioaktivitu všech prekalcifikovaných vrstev (vznik HAp) a velmi podobné chování vzorků 24-SCS a 1-UTZ při *in vitro* testu
- Ultrazvuková příprava výrazně zkrátí čas přípravy kalcifikační vrstvy, nedochází k rozměrovým změnám
- Prekalcifikace řádově urychluje precipitaci HAp
- Vrstvy jsou kostními buňkami tolerovány, pouze vrstva 24-SCS s krystaly OCP na povrchu byla lehce toxická



# Děkuji za pozornost a těšíme se na spolupráci



[www.usk.cz](http://www.usk.cz)

**Děk za finanční podporu výzkumu v rámci NPV II patří MPO a Lasak spol. s r.o.**