

УДК 620.22:621:539.3

## СРАВНЕНИЕ СВОЙСТВ НЕМОДИФИЦИРОВАННОГО И КРЕМНИЙМОДИФИЦИРОВАННОГО ГИДРОКСИАПАТИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ МИКРОВОЛНОВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Л. А. Рассказова, Н. М. Коротченко, В.В. Гузеев\*

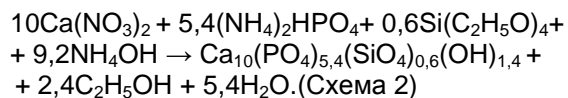
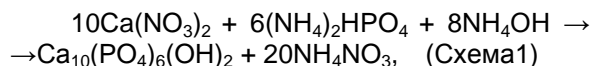
*Методом жидкофазного осаждения с использованием микроволнового воздействия получены образцы незамещенного и кремнийзамещенного гидроксиапатитов. Проведено сравнение свойств фазового состава, растворимости, размеров кристаллитов по методу Шеррера, удельной поверхности, а также термической стабильности.*

*Ключевые слова: гидроксиапатит, кремниймодифицированный гидроксиапатит, синтез, СВЧ-излучение.*

Являясь синтетическим аналогом природному, гидроксиапатит (ГА),  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , активно применяется в медицине. Материалы и композиты на его основе широко используются в качестве керамики, гранул, покрытий на имплантаты и др. Учеными доказано, что незамещенный ГА проявляет низкую скорость биорезорбции (растворение в жидкостях организма с образованием новой костной ткани), относительно слабую остеоиндукцию (стимулирование образования новой кости) [1]. Поэтому в структуру ГА специально вводят биологически активные ионы (карбонат-, силикат-, магний-ион и др.), содержащиеся в природном гидроксиапатите, с целью улучшения свойств [2]. Известно, что частичное замещение фосфатных групп силикатными весьма положительно изменяет свойства ГА, в частности, уменьшает размер зерна, повышая скорость ее растворения в жидкостях организма [3].

В связи с этим целями данной работы являлись СВЧ-синтез и исследование физико-химических свойств немодифицированного и кремниймодифицированного (КрГА) гидроксиапатитов в сравнении.

Проведен жидкофазный синтез образцов ГА и КрГА с использованием СВЧ-излучения при pH 11 согласно уравнению реакций (схема 1) и (схема 2) соответственно:



Рентгенофазовый анализ (РФА) выделенных порошков выполняли на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD 6000 с излучением  $\text{CuK}\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$ . Фазы идентифицировали с помощью базы данных PCPDF WIN-

1.3. ИК-спектры поглощения оригинальных образцов (без дополнительной обработки) регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700 в диапазоне  $4000-400 \text{ см}^{-1}$ . Идентификацию полос поглощения производили по таблицам характеристических частот на основании литературных и справочных данных [4]. Растворимость порошков определяли методом трилонометрического титрования иона кальция в присутствии индикатора эриохрома черного Т с аммиачным буфером. Удельную поверхность ( $S_{уд}$ ), объем и размер пор порошков измеряли методом адсорбции азота на приборе TriStar II Micromeritics (по методу БЭТ). Термическую стабильность и основные стадии термолитического разложения образцов устанавливали по результатам термогравиметрического анализа, выполненного на приборе NETZSCH STA 449С, в инертной среде аргона, в интервале температур  $25-1000 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Методом РФА в выделенных соединениях обнаружена апатитоподобная фаза  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2\text{гекс}}/\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}_{\text{монокл}}$ . Дифрактограммы порошков ГА для интервалов углов  $2\Theta$  приведены на рис.1. Сравнивая рентгенограммы незамещенного и кремнийзамещенного гидроксиапатитов, можно наблюдать заметное уширение пиков при введении силикат-ионов, что свидетельствует об увеличении содержания аморфной фазы.

Средние рассчитанные (из трех параллельных) значения размеров кристаллитов (ОКР) и доверительные интервалы для них с надежностью 90 % для немодифицированного ГА и КрГА составили  $(14,67 \pm 2,05) \text{ нм}$  и  $(8,29 \pm 1,01) \text{ нм}$  соответственно. Известно, что уменьшение размера кристаллита связано с увеличением содержания аморфной фазы. Это позволяет сделать вывод о том, что введение силикат-иона в структуру ГА способствует формированию аморфной фазы.

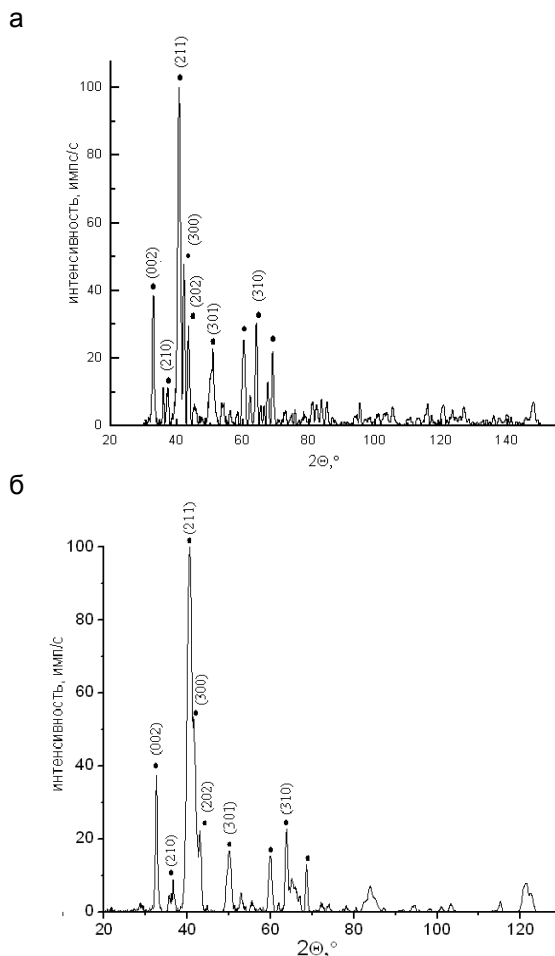


Рисунок 1 - Рентгенограммы образцов немодифицированного (а) и кремниймодифицированного (б) гидроксиапатитов

В ИК-спектрах образцов (рис. 2) определены полосы, соответствующие  $\nu_1$ ,  $\nu_3$  и  $\nu_4$  модам колебаний фосфатных групп в интервалах волновых чисел соответственно 955-962, 1020-1080 и 520-660  $\text{см}^{-1}$ . Широкая полоса при 3440-3570  $\text{см}^{-1}$  соответствует деформационным колебаниям  $\text{OH}^-$ -групп и валентным колебаниям адсорбированной воде. Усиление интенсивности этого пика у КрГА связано с тем, что  $\text{SiO}_4^{4-}$ -ионы имеют высокое сродство к молекулам воды и хорошо гидратируются. Незначительные колебания, соответствующие полосам в интервалах 870-875  $\text{см}^{-1}$  и 1300-1650  $\text{см}^{-1}$  относятся к связям  $\text{C}=\text{O}$  в карбонатных группах. Наличие карбонатных групп в структуре полученных образцов связано с адсорбцией углекислого газа из атмосферы воздуха в процессе синтеза. В ИК-спектре образца КрГА имеется полоса, отно-

сящая к колебаниям  $\text{SiO}_4^{4-}$ -групп при 888  $\text{см}^{-1}$ , но ее интенсивность низка.

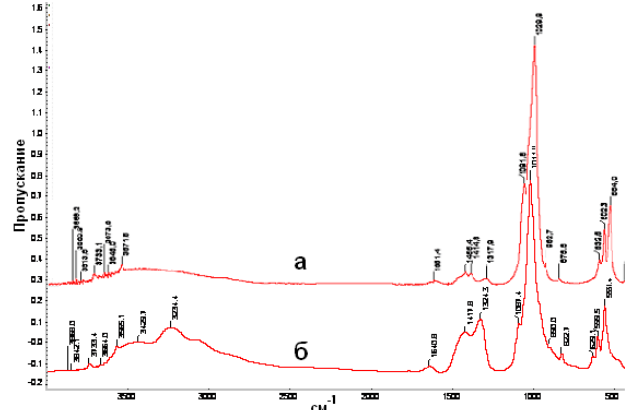


Таблица 2 - Оценка параметров пористой структуры и удельной поверхности образцов немодифицированного и кремниймодифицированного гидроксиапатитов

Образец	$S_{уд(БЕТ)}$ , м <sup>2</sup> /г	Суммарный объем пор, см <sup>3</sup> /г	Средний размер пор, нм
ГА	106,0	0,5	20
КрГА	84,0	0,3	12

Термическую стабильность и основные стадии термолитиза образцов устанавливали по результатам их термогравиметрического анализа (ТГ) (рис. 2) в условиях неизотермического нагрева в среде аргона.

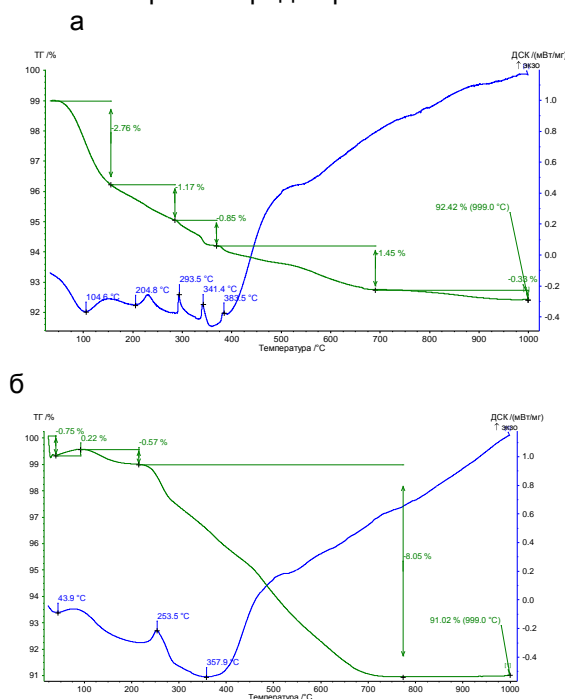


Рисунок 3 - Термограммы образцов немодифицированного (а) и кремниймодифицированного (б) гидроксиапатитов. Скорость нагрева 10 град/мин, среда – аргон

В интервале температур 20-1000 °С наблюдается уменьшение массы: у ГА ~ 2-4 %, у КрГА ~ 7-9 %, сопровождающееся соответствующими тепловыми эффектами. Уменьшение массы образцов связано с удалением адсорбированной воды и углекислого газа. Большая потеря массы у КрГА связана с большим содержанием адсорбированной и кристаллизационной воды в образце, что хорошо согласуется с данными ИК-спектроскопии.

По полученным термограммам с использованием интегрального аппроксимационного метода Горовица-Метцгера [5] рассчитаны кажущиеся энергии активации ( $E_a$ ) основных стадий разложения (для значения порядка реакции  $n = 1$ ). Основные стадии выбирались по участкам ТГ-кривых с максимальным изменением массы и соответствующими им эндо- и экзоэффектами, а также с помощью ДТГ-кривых (по скачку).

Таблица 3 - Энергии активации основных стадий термолитиза немодифицированного и кремниймодифицированного гидроксиапатитов, рассчитанные по методу Горовица-Метцгера

Образец	Температурный интервал, °С	$E_a$ , кДж
ГА	85-110	20,4
КрГА	300-400	58,7

Относительно небольшие величины энергий активации – менее 80 кДж – позволяют отнести выбранные процессы к физико-химическим (десорбция молекул воды и углекислого газа с поверхности порошков).

Выводы:

Проведен жидкофазный синтез порошков незамещенного и кремнийзамещенного гидроксиапатита с использованием микроволнового излучения. Определены и проанализированы их фазовый состав, характер связей в структуре порошков, растворимость, а также термическая стабильность; выделены основные стадии неизотермического разложения образцов.

Методом ИК-спектроскопии и РФА установлено, что синтезированные образцы имеют все связи и фазы, характерные для природного гидроксиапатита. При этом доля аморфной фазы у КрГА больше, что видно по уширению пиков и рассчитанным значениям ОКР. Показано, что введение силикат-ионов ~ на 10 порядков увеличивает растворимость порошков в воде при рН 7 и  $l = 0,1$ . Установлено, что немодифицированный ГА обладает более развитыми удельной поверхностью и пористостью. Рассчитанные по методу Горовица-Метцгера значения энергии активации стадий дегидратации и потере диоксида углерода составили 20,4 кДж для ГА и 58,7 кДж для КрГА.

Оценка параметров пористой структуры и удельной поверхности образцов выполнена с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования сорбционных и каталитических исследований ТГУ.

*Работа выполнена при поддержке гранта У.М.Н.И.К. № 9/14278 от 1.02.2012.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. E.S. Thian, J. Huang, S.M. Best. Silicon-substituted hydroxyapatite: The next generation of bioactive coatings // J. Mater. Sci. and Eng. 2007. Vol. 27. P. 251-256.  
 2. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. – М.: Наука. 2005. – 204 с.

3. Porter A.E.. Nanoscale characterization of the interface between bone and hydroxyapatite implants and the effect of silicon on bone apposition // J. Micron. 2006. Vol. 37. P. 681–688.  
 4. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: Пер. с англ. / Под ред. Ю.А. Пентина. – М.: Мир. 1965. – 216 с.  
 6. Фиалко М.Б. Неизотермическая кинетика в термическом анализе. –Томск: Изд-во Томск. Унта. 1980. – 110 с.

УДК 620.22:621:539.3

**ПОЛУЧЕНИЕ СОРБЕНТОВ С ПРИВИТЫМИ СЛОЯМИ ХЕЛАТОВ АЦЕТОУКСУСНОГО И МАЛОНОВОГО ЭФИРОВ ДЛЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

Е.А. Пахнута, Ю.Г. Слизов, Г.Л. Рыжова

*Синтезированы хелатсодержащие хроматографические сорбенты с привитыми слоями никель - малонового и ацетоуксусного эфиров методом последовательной сборки на поверхности носителя через стадию хлорирования силикагеля. Исследованы их структурные и хроматографические характеристики физико-химическими методами. Показано, что полученные сорбенты могут применяться в газовой хроматографии для разделения легких олефиновых, ароматических, насыщенных углеводородов, а также спиртов, альдегидов и кетонов.*

*Ключевые слова: газовая хроматография, ацетоуксусный эфир, малоновый эфир.*

**ВВЕДЕНИЕ**

Комплексообразовательная газовая хроматография является одним из методов разделения веществ, основные направления развития которой связаны с разработкой методов направленного синтеза сорбентов с заданным набором структурно-сорбционных свойств, а также способов модифицирования их поверхности.

Комплексные соединения хелатного типа используют для модифицирования минеральных хроматографических сорбентов с целью повышения их разделяющей способности, селективности и эффективности, а также улучшения ряда других важных хроматографических характеристик [1].

Варьирование природы модифицирующего комплекса за счет центрального атома металла или смены лигандов и использование носителей с различными структурно-сорбционными свойствами поверхности позволяет изменять хроматографическую емкость, полярность и селективность в широком диапазоне значений, благодаря чему расширяется круг аналитических возможностей

разделения сложных смесей органических соединений [2,3].

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

В качестве матрицы использовали силикагель отечественного производства марки Силипор 200. Поверхность Силипора покрыта гидроксильными группами, что обуславливает его способность к целенаправленному модифицированию. Активацию поверхности сорбента проводили кипячением в разбавленной азотной кислоте в течение 2 часов с последующей сушкой при 200 °С в течение 6 часов [4]. После этого поверхность Силипора подвергали хлорированию при комнатной температуре и постоянном перемешивании с использованием тионилхлорида в растворе хлористого метилена, предварительно осушенного хлористым кальцием с последующей перегонкой при нагревании на водяной бане. Избыток растворителя удаляли при пониженном давлении [5].

В качестве лигандов - модификаторов использовали ацетоуксусный (АУЭ) и малоновый (МЭ) эфиры, при этом для проведения