

ботки. Значительное отличие - к восьмидесятой минуте в системах с многоатомным спиртом.

Несмотря на свидетельства газохроматографического исследования об отсутствии взаимодействия избытка лимонной кислоты с промежуточными продуктами синтеза, её присутствие способствует увеличению вязкости системы с избытком лимонной кислоты и наличием этиленгликоля, тогда как вязкость системы со стехиометрическим соотношением реагентов сопоставима со значениями вязкости растворов, не содержащих этиленгликоль. К моменту израсходования полимеризующего агента ход кривых изменения вязкости значительно меняется и этиленгликоль в системе со стехиометрическим количеством лимонной кислоты сильно ускоряет реакцию полимеризации, тогда как избыток лимонной кислоты препятствует гелеобразованию и снижает вязкость.

Практические исследования показали, что время созревания геля влияет на морфологию конечного продукта. Для исследования этой зависимости изучали процесс гелеобразования, параллельно проводили анализ поверхности отожженного образца. Полученные результаты свидетельствуют о лучшей сформированности частиц в том случае, когда обработку прекурсора проводили в день достижения точки гелеобразования. В целом,

наблюдается тенденция к уменьшению размера частиц с увеличением времени старения геля.

Пошаговая термическая обработка и ИК спектроскопическое исследование промежуточных продуктов синтеза позволили заключить, что при низких температурах происходит удаление растворителя из объема образца, а также разложение нитратов с выделением кислорода и диоксида азота, на что указывает появление полос поглощения в ИК спектрах при 1385, 1744, 829 см^{-1} , соответствующих нитрат-иону, которые исчезают к 273 °С и снижение интенсивности полос при 3600–3100 и 1360 см^{-1} , принадлежащих адсорбированной и кристаллизационной воде.

Идентификация конечного продукта выполнена при помощи рентгеноструктурного анализа. После прокаливании при 1000 °С продукт на 100 % состоит из моноклинного CaAl_2O_4 о чем свидетельствуют параметры кристаллической решетки. Дифракционные картины содержат четкие и узкие пики, имеющие высокую интенсивность, что в совокупности с незначительной долей аморфной фазы, свидетельствует о достаточной степени совершенства кристаллической структуры целевого продукта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Douy, A. Crystallization of Amorphous Precursors in the Calcia–Alumina System: a Differential Scanning Calorimetry Study / A. Douy, M. Gervais // J. Am. Ceram. Soc., 2000. – V. 83 – P. 70–76.
2. Накамото, К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: Пер. с англ. – М.: Мир, 1991. – 536 с.
3. P. N. M. dos Anjos. Study of structure and optical properties of rare-earth-doped aluminate particles prepared by an amorphous citrate sol-gel process/ P.N.M. dos Anjos, E.C. Pereira, Y. G. Gobato // J. of Alloys and Compd. – 2005. V. 391. – P. 277.

□ Авторы статьи:

Селюнина
Лилия Александровна,
аспирант Национального исследовательского
Томского государственного университета,
e-mail: SeluninaL@sibmail.com

Мишенина
Людмила Николаевна,
доцент Национального исследовательского
Томского государственного университета,
e-mail: SeluninaL@sibmail.com

УДК 546.05:533.9.082.74

Л.А. Рассказова, Н.М. Коротченко

СРАВНЕНИЕ СВОЙСТВ РАЗЛИЧНЫХ ИОНЗАМЕЩЕННЫХ ГИДРОКСИАПАТИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПО СВЧ-ТЕХНОЛОГИИ

Задача создания биологически активных материалов, способных заменить костную и зубную ткани, весьма актуальна в последние годы, что связано с прогрессирующим ростом числа заболеваний опорно-двигательного аппарата и проблемами стоматологии. На сегодняшний момент наиболее распространенными биоматериалами являются различные фосфаты кальция, к главным из которых относятся апатиты кальция –

$\text{Ca}_{10}(\text{ZO}_4)_6\text{X}_2$ (ZO_4 – 1-3-хвалентные анионы PO_4^{3-} , SiO_4^{4-} , SO_4^{2-} и др.; X – 1-2-хвалентные анионы F^- , Cl^- , OH^- , CO_3^{2-} и др.) [1] и композиты на их основе [2]. Известно, что минеральные фазы природной костной ткани, дентина и эмали содержат значительное количество биологически важных элементов, так как катионные и анионные замещения в гидроксипатите (ГА) оказывают значительное влияние на его взаимодействие с протеинами,

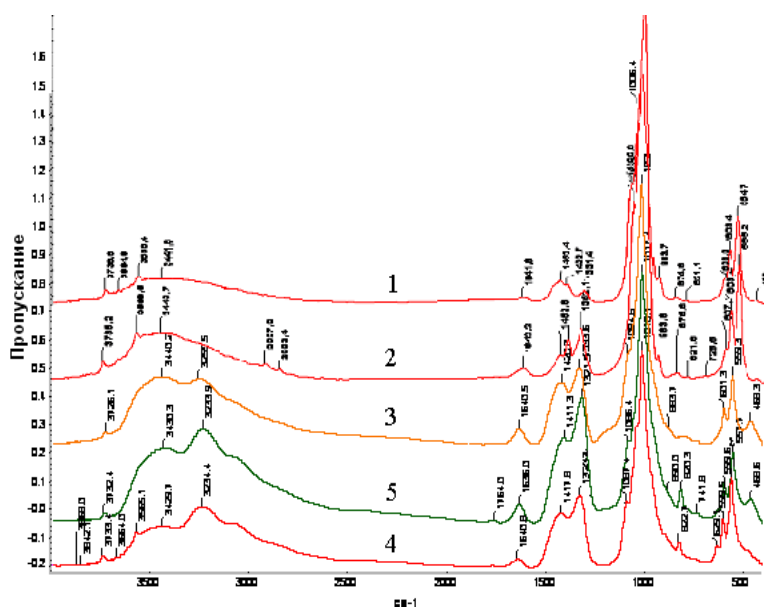


Рис. 1. ИК спектры образцов гидроксиапатита 1–5

клетками и внеклеточными жидкостями организма [3]. При синтезе частично замещенных ГА специально вводят в его структуру некоторые ионы с целью либо компенсации заряда, либо для регулирования физико-химических свойств (например, растворимости). Таким образом, вопрос об изоморфных замещениях в гидроксиапатитах представляется весьма актуальным.

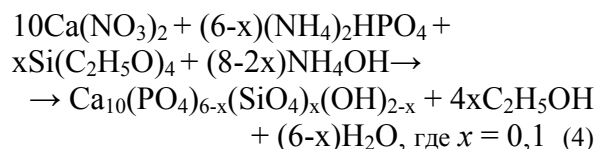
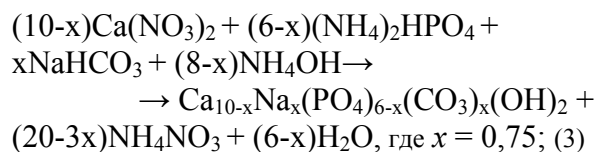
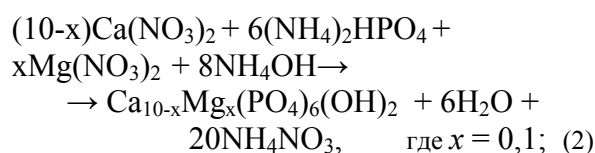
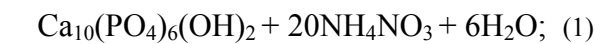
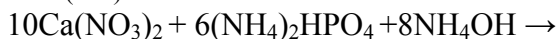
В связи с этим целью данной работы является синтез и исследование свойств ионзамещенных ГА. Были выбраны следующие гидроксиапатиты:

– магнийзамещенный (МГА). Магний играет важнейшую роль в физиологических процессах. Доказано, что МГА проявляет высокую остеокондуктивность и резорбцию (растворение) с течением времени [4];

– карбонатзамещенный (КГА). Карбонат-ион – это один из ионов, содержащихся в кости в наибольшем количестве (от 2,3 % до 8 % в зависимости от возраста кости). Установлено, что при использовании КГА увеличивается скорость биорезорбции и остеиндукции (стимулирования образования новой кости) в организме [5];

– кремнийзамещенный (КрГА). Силикатные группы в ГА существенно повышают скорость остеогенеза *in vivo* при имплантировании керамики, при этом частичное замещение фосфатных групп силикатными уменьшает размер зерна и изменяет структуру границ зерен ГА-керамики, повышает скорость ее растворения в жидкостях организма, ускоряя тем самым процесс ремоделирования по механизму осаждения ГА из внеклеточных жидкостей [6].

Синтез всех образцов ГА, МГА, КГА и КрГА проводился по жидкофазной методике с использованием СВЧ-излучения при pH 11 согласно уравнениям (1–4):



и 0,33 (второе значение соответствует предельно возможному содержанию силикат-иона в ГА при условии сохранения электронейтральности).

По методике жидкофазного осаждения исходные реагенты смешивались в стехиометрических соотношениях, далее подвергались СВЧ-обработке и высушивались на воздухе при 90 °С до постоянной массы. Таким образом, получен ряд образцов 1–5 (табл. 1) ионзамещенных ГА.

Таблица 1. Условные обозначения синтезированных образцов незамещенного и ионзамещенных гидроксиапатитов

Образец гидроксиапатита	Условное обозначение
Незамещенный	Образец 1
Магнийзамещенный, $x = 0,10$	Образец 2
Карбонатзамещенный, $x = 0,75$	Образец 3
Кремнийзамещенный, $x = 0,10$	Образец 4
Кремнийзамещенный, $x = 0,33$	Образец 5

ИК спектры поглощения оригинальных образ-

цов (без дополнительной обработки) регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700 в диапазоне 4000–400 см^{-1} . Морфологию поверхности образцов и дисперсность определяли по микрофотографиям, полученным на энергодисперсионном микроанализаторе QUANTEX-70 при увеличении в 3000 раз. Растворимость порошков определяли методом трилонометрического титрования иона кальция в присутствии индикатора эриохрома черного Т с аммиачным буфером.

В ИК спектрах всех образцов 1–5 (рис.1) определены полосы, соответствующие валентным ν_1 , ν_3 и ν_4 колебаниям фосфатных групп в интервалах волновых чисел соответственно 955–962, 1020–1080 и 520–660 см^{-1} . Полосы колебаний OH^- групп при 3440–3570 см^{-1} соответствуют адсорбированной воде. Также имеются полосы в интервале 1300–1650 см^{-1} , относящиеся к колебаниям связей $\text{C}=\text{O}$ в карбонатных группах. Наличие карбонатных групп в структуре образцов 1, 2, 4 и 5 связано с адсорбцией углекислого газа из атмосферы воздуха в процессе синтеза. В ИК-спектрах образцов 4 и 5 имеется полоса, относящаяся к колебаниям SiO_4^{4-} -групп при 888 см^{-1} , но ее интенсивность низка. Видно, что при введении силикат-иона в структуру ГА увеличивается пик, соответствующий колебаниям $\text{O}-\text{H}$, что может быть связано с хорошей способностью силикат-ионов к гидратации.

Дисперсность синтезированных порошков определяли по микрофотографиям методом секущей при помощи программы Adobe Photoshop CS5. Образцы ГА представляют собой порошкообразную смесь агломератов размером до 500 мкм, состоящих из зерен размером около 0,5–1 мкм. Распределение частиц для всех образцов гидроксиапатита является одномодальным; пики локализованы во всех образцах в области 0,5–1 мкм. Анализ найденных значений дисперсности порошков

ГА позволяет сделать вывод о том, что модифицирование его структуры биологически активными ионами не оказывает существенного влияния на дисперсность выделенных порошков.

Рассчитанные значения растворимости (ПР), а также средние рассчитанные (из трех параллельных) значения рПР и доверительные интервалы для них с надежностью 95 % приведены в табл. 2.

Таблица 2. Значения растворимости образцов 1–5 в воде при pH 7, T = 20 °C, I = 0,1

Образец ГА	ПР	рПР
Образец 1	$2,4 \cdot 10^{-61}$	$60,8 \pm 3,5$
Образец 2	$2,1 \cdot 10^{-48}$	$47,8 \pm 4,4$
Образец 3	$4,2 \cdot 10^{-58}$	$57,4 \pm 3,2$
Образец 4	$3,4 \cdot 10^{-51}$	$50,3 \pm 6,1$
Образец 5	$3,9 \cdot 10^{-53}$	$52,4 \pm 5,3$

Видно, что модифицирование гидроксиапатита различными ионами значительно (на 3–13 порядков) увеличивает растворимость порошка в воде, что, по-видимому, связано с микронапряжениями и деформациями, возникающими в кристаллической решетке ГА при введении иона с большим или меньшим радиусом.

ВЫВОДЫ

Проведен жидкофазный синтез ион-(магний-, карбонат-, кремний-) замещенных порошков гидроксиапатита с использованием СВЧ-излучения. Определены морфология, дисперсность, растворимость и характер связей в структуре порошков ГА. Методом ИК-спектроскопии установлено, что синтезированные образцы имеют все связи, характерные для природного гидроксиапатита. Показано, что введение биологически активных ионов значительно увеличивает растворимость порошков в воде при pH 7 и $I = 0,1$, но при этом не оказывает особого влияния на величину их дисперсности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Данильченко, С.Н. Структура и свойства фосфатов кальция с точки зрения биоминералогии и биоматериаловедения // Вісник СумДУ. Серія Фізика. Математика. 56 механіка, 2007. – № 2. – С. 103–110.
2. Баринов, С.М. Керамические и композиционные материалы на основе фосфатов кальция для медицины // Успехи химии, 2010. – №79. – С. 15–32.
3. Бакунова, Н.В., Фомин, А.С., Фадеева, И.В., Баринов, С.М. Нанопорошки кремнийсодержащих гидроксиапатитов // Журн. неорганической химии, 2007. – Т. 52, № 10. – С. 1594–1599.
4. Фадеева И.В., Шворнева Л.И., Баринов С.М., Орловский В.П. Синтез и структура магнийсодержащих гидроксиапатитов // Неорганические материалы, 2003. – Т.39, №9. – С.1102–1105.
5. Филиппов, Я.Ю., Климашина, Е.С., Путляев, В.И. и др. Получение композиционных материалов на основе карбонатзамещенного гидроксиапатита // Перспективные материалы, 2011. – Т.12. – С.224–231.
6. Porter, A.E. Nanoscale characterization of the interface between bone and hydroxyapatite implants and the effect of silicon on bone apposition // J. Micron, 2006. – № 37. – P. 681–688.

□ Авторы статьи:

Рассказова
Людмила Алексеевна,
аспирант Национального исследовательского
Томского гос. университета
e-mail: ly_2207@mail.ru

Коротченко
Наталья Михайловна
к.х.н., доцент каф. неорганической
химии Национального исследовательского
Томского гос. университета,
e-mail: korotch@mail.ru