

УДК 546.185:541.18

Е.В. Цыгановкина*¹, М.А. Орлов²¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская площадь, дом 9²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
119991, Москва, Ленинский проспект, 31* e-mail: cyganovkina_zhenka@mail.ru**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КАРБОНАТЗАМЕЩЕННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА КАЛЬЦИЯ**

В ходе синтеза композиционных материалов (КМ) на основе карбонат замещенного гидроксиапатита кальция (КГА) из водных растворов разработан метод направленного синтеза биосовместимых материалов. Проведена оценка влияния ионов карбоната на характеристики ГА с использованием методов физико-химического анализа (химического, РФА, ИКС, ТДГ, СЭМ, ПЭМ) проведена оценка влияния условий синтеза и состава КМ на размеры и морфологию кристаллов ГА. В условиях *in vitro* определена растворимость ГА-КМ и проанализированы возможные последствия взаимодействия карбоната и КМ с нативными тканями.

Ключевые слова: карбонатгидроксиапатит, композиционные материалы, кость, фосфаты кальция, растворимость

Проблема создания новых перспективных материалов для тканевой инженерии особенно актуальна в последнее время, поскольку население мира стремительно стареет, а большинство проблем со здоровьем проявляются у человека на рубеже 60-летнего возраста [1]. На сегодняшний момент наиболее распространенными биоматериалами являются различные фосфаты кальция, к главным из которых относятся апатиты кальция $\text{Ca}_{10}(\text{ZO}_4)_X_2(\text{ZO}_4)$ – 1-3-валентные анионы PO_4^{3-} , SiO_4^{4-} , SiO_4^{2-} и др.; X – 1-2-валентные анионы F^- , Cl^- , OH^- , CO_3^{2-} и др.) и композиты на их основе [2]. Способность к замещениям в анионной и катионной подрешетках апатитов и происходящая из этого изменчивость структурных характеристик и физико-химических свойств является объектом многочисленных исследований. Таким образом, целью настоящей работы является синтез и изучение свойств карбонатзамещенных ГА. Карбонат-ион – один из ионов, содержащихся в кости в наибольшем

количестве (от 2,3 % до 8 % в зависимости от возраста кости) [3].

Синтез композиционных материалов проводился осаждением из водного раствора в системе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – CaCO_3 – H_3PO_4 – H_2O при 37°C. Для анализа свойств полученных КМ были использованы методы физико-химического анализа и измерение растворимости ГА, входящего в состав КМ.

На основании РФА показано, что образуются композиты на основе ГА и карбоната кальция с размерами кристаллов, приведенными в таблице 1. Показано, что с увеличением содержания карбоната кальция, размеры кристаллов уменьшаются (рис.1).

Результаты РФА КГА свидетельствуют об образовании в процессе синтеза стехиометрического ГА гексагональной сингонии. Рассчитанные параметры элементарной ячейки ГА близки к значениям для эталонного стехиометрического ГА (по данным JCPDS № 9-432: $a = 9,418 \text{ \AA}$; $c = 6,881 \text{ \AA}$).

Таблица 1. Размеры гексагональных нанокристаллов ГА параллельно (C_{\parallel}) и перпендикулярно (C_{\perp}) оси C композитов ГА + CaCO_3 (0,1/ 0,5/ 1/ 2/ 5 вес. %) синтезированных в термостате

№ п/п	Содерж. CaCO_3 в КМ, масс. %	Состав композита	Параметры элементарной ячейки		Параметры блока Коши		Среднеквадратичная микродеформация Гаусса	
			a, Å	c, Å	C_{\parallel} , нм	C_{\perp} , нм	C_{\parallel} , %	C_{\perp} , %
1	0,1	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5,9}(\text{CO}_3)_{0,1}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	9,4051	6,8809	26,7	13,5	0,361	0,655
2	0,5	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5,5}(\text{CO}_3)_{0,5}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	9,4042	6,8797	25,1	11,5	0,334	0,561
3	1	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5(\text{CO}_3)_1(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	9,4051	6,8805	24,3	12,0	0,366	0,651
4	2	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	9,4091	6,8774	23,1	11,6	0,409	0,802
5	5	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_1(\text{CO}_3)_5(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	9,4089	6,8721	20,7	11,8	0,388	0,970

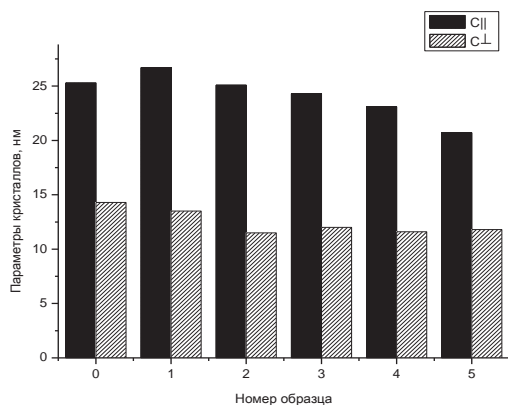


Рис. 1. Размеры гексагональных нанокристаллов ГА параллельно ($C||$) и перпендикулярно ($C\perp$) оси C композитов чистого ГА(0), ГА + CaCO_3 (0,1/ 0,5/ 1/ 2/ 5 вес. %) синтезированных в термостате.

Измерение растворимости КМ показало, что с ростом содержания карбоната кальция, растворимость имеет тенденцию к увеличению (табл. 2, рис. 2).

Таблица 2. Растворимость по Ca^{2+} композитов ГА + CaCO_3 (0,1/ 0,5/ 1/ 2/ 5 вес. %) синтезированных в термостате

Состав образца	Растворимость по Ca^{2+} , [ммоль/л]
ГА-0,1% CaCO_3	0,060
ГА-0,5% CaCO_3	0,063
ГА-1% CaCO_3	0,066
ГА-2% CaCO_3	0,068
ГА-5% CaCO_3	0,069

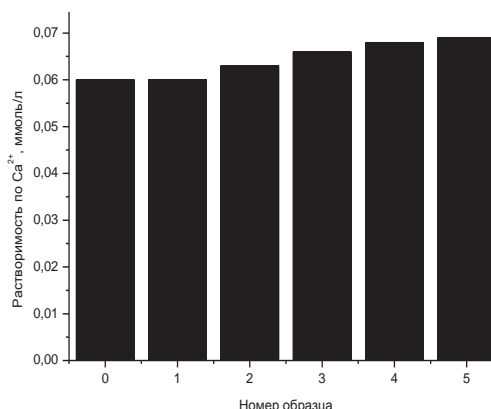


Рис. 2. Растворимость по Ca^{2+} композитов чистого ГА(0), ГА + CaCO_3 (0,1/ 0,5/ 1/ 2/ 5 вес. %) синтезированных в термостате.

Исследование растворимости свидетельствует о том, что во всех опытах независимо от концентрации CaCO_3 в исходных смесях после завершения реакции синтеза равновесные жидкие фазы содержат незначительное количество ионов $\text{Ca}^{2+} = 0.0002$ г-ион/л и $\text{PO}_4^{2-} = 0.00012$ г-ион/л. При выбранных условиях синтеза ионы кальция и фосфат-ионы практически полностью переходят в твердую фазу.

Цыгановкина Евгения Владимировна, студентка 1 курса магистратуры факультета Естественных наук РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Орлов Максим Андреевич, лаборант-исследователь, лаборатория химии легких элементов и кластеров ИОНХ РАН, Россия, Москва.

Литература

1. Баринов С.М., Керамические и композиционные материалы на основе фосфатов кальция для медицины // Успехи химии, 2010. – №79. – С. 15–32.
2. 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.
3. Филиппов Я.Ю., Климашина Е.С., Путляев, В.И. и др. Получение композиционных материалов на основе карбонатзамещенного гидроксипатита // Перспективные материалы, 2011. – Т.12. – С.224–231.

*Tsyganovkina Evgenia Vladimirovna*¹, Orlov Maxim Andreevich²*

¹D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

²N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia.

*e-mail: cyganovkina_zhenka@mail.ru

INVESTIGATION OF THE PROPERTIES OF A CARBONATE SUBSTITUTED CALCIUM HYDROXYAPATITE

Abstract

During the synthesis of composite materials (CM) based on the carbonate-substituted calcium hydroxyapatite (CHA) from aqueous solutions developed a method for the directed synthesis of biocompatible materials. Evaluation of the effect of carbonate ions on the characteristics of HA with physico-chemical analysis methods (chemical, XRD, IR, TDG, SEM, TEM) assessed the influence of the synthesis conditions and the composition of the CM on the size and morphology of the HA crystals. In in vitro conditions defined the solubility HA-CM and analyzed the possible consequences of interaction between carbonate and CM to the native tissue.

Key words: carbonated hydroxyapatite, composite material, bone, calcium phosphate, solubility.