

УДК 539.216; 539.22; 538.91-405; 548; 620.18

ПОЛУЧЕНИЕ КАРБОНАТ-ЗАМЕЩЁННОГО ГИДРОКСИЛАПАТИТА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Е.А. Корнеева

Белгородский государственный университет
НОиЦ "Наноструктурные материалы и нанотехнологии",
ул.Королева, 2а, г.Белгород, 308007, Россия, e-mail: ek-ko87@yandex.ru

Рассматривается способ получения карбонат-замещённого гидроксилapatита путём выдержки порошка в водных растворах, содержащих карбонатные группы. Показано, что такой способ приводит к получению карбонизированного гидроксилapatита смешанного АВ-типа и карбоната кальция. Полученные образцы исследовались методами термогравиметрии, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа. Полученные результаты показали, что содержание карбонатов изменяется со временем выдержки в карбонизированном растворе, о чём свидетельствует изменение параметров кристаллической решетки.

Ключевые слова: гидроксилapatит, рентгено-структурный анализ, карбонат-замещённый гидроксилapatит, ИК-спектроскопия.

1. Введение. В настоящее время гидроксилapatит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$ (ГА) широко используется в медицине в качестве заменяющего материала для поврежденных зубов и костей [1]. Многочисленные исследования подтверждают его биологическую совместимость с костной тканью, а также близкие показатели физических и химических свойств. Особый интерес представляет карбонат-замещённый гидроксилapatит (КГА), т. к. содержание групп CO_3^{2-} в твёрдых тканях имеют наибольшее значение по сравнению с другими группами анионного замещения [2]. Различают два основных типа замещения карбонатными группами: А- и В-тип, а также смешанный АВ-тип замещения. При В-типе замещения CO_3^{2-} -группы замещают PO_4^{3-} -группы по формуле $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-x}$, что сопровождается образованием вакансии по кальцию и небольшим изменением параметров решетки: $a=9,309 \text{ \AA}$ и $c=6,8927 \text{ \AA}$. При А-типе замещения карбонатные группы замещают OH^- группы по формуле $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-2x}$, что приводит к расширению элементарной ячейки решетки вдоль оси a и небольшому сжатию вдоль оси c , кристаллическая решётка преобразуется из гексагональной в моноклинную с параметрами решетки: $a=9,529 \text{ \AA}$, $b=19,10 \text{ \AA}$ и $c=6,86 \text{ \AA}$.

Существует несколько способов получения КГА. К ним относятся добавление соответствующих компонентов при синтезе ГА или отжиг в атмосфере углерода. В настоящей работе исследуется получение КГА путём выдержки образца в растворе, содержащем карбонатные группы.

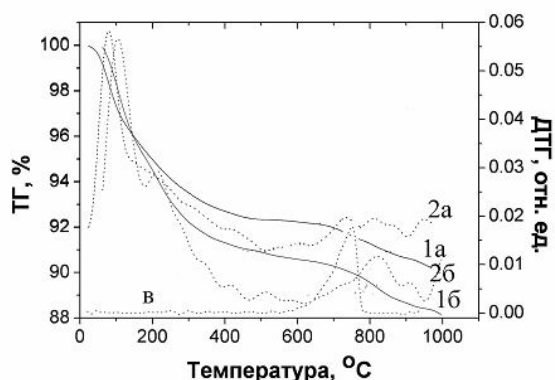
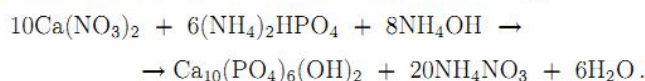


Рис. 1. Термогравиметрия для образцов, выдерживавшихся в карбонизированном растворе: 4 мес. (1а,2а), 6 мес. (1б,2б) и образца CaCO₃ (1в).

2. Материалы и методы. В работе исследовались порошки ГА, полученные методом осаждения из водных растворов по следующей реакции [3]:



Реакция проходила при комнатной температуре. Часть порошка после синтеза оставляли в маточном растворе на несколько месяцев. Оставшаяся часть ГА была извлекалась из маточного раствора и подвергалась 4-кратной промывке в дистиллированной воде. Полученные порошки сушили при комнатной температуре в течение трёх суток, после чего их просеивали через 100 мкм сито для получения большей мелкодисперсности. Затем порошки помещали в раствор, содержащий карбонатные группы (концентрация CO₂ составляла примерно 5-10 г/моль). В течение 6-ти месяцев через определенные промежутки времени из раствора извлекали пробы для исследований. Дополнительно был проведен синтез ГА при температуре 80°C, который был также подвержен вышеуказанной обработке. Полученные образцы исследовали методами ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, термогравиметрии, а также рентгеноструктурного анализа.

3. Результаты и обсуждение. Для определения состава был проведен термогравиметрический анализ тех образцов, которые выдерживались в маточном растворе в течение 4-х и 6-и месяцев (рис. 1).

Первый пик на кривых скорости потери массы для обоих образцов наблюдался при температуре 100°C, что связано с большим содержанием воды в образцах. Далее регистрировались пики в температурном диапазоне 650 – 800°C.

При сравнении с кривой скорости потери массы для карбоната кальция CaCO₃ (рис. 1в) можно говорить о присутствии этой фазы в исследуемых образцах. Небольшое отклонение кривых скорости потери массы для исследованных образцов и образца CaCO₃ свидетельствует о возможности выделения карбонатных групп не только из карбоната кальция и поверхности образца, но также из кристаллической решетки ГА.

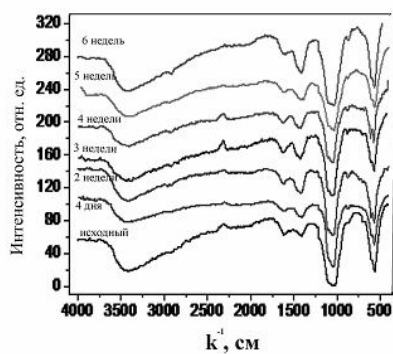


Рис. 2. ИК-спектры для образцов с различной временной выдержкой, синтезированных при комнатной температуре.

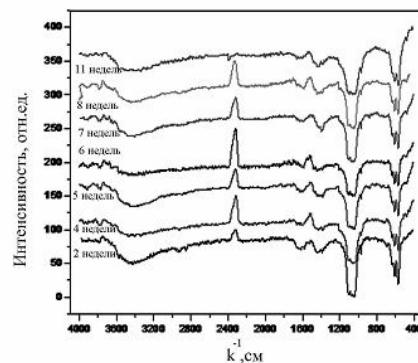


Рис. 3. ИК-спектры для образцов с различной временной выдержкой, синтезированных при температуре 80°C.

Для определения изменения содержания карбонатных групп были сняты ИК-спектры от образцов с различной временной выдержкой в карбонатном растворе, синтезированных при комнатной температуре и при температуре 80°C (рис. 2 и рис. 3 соответственно).

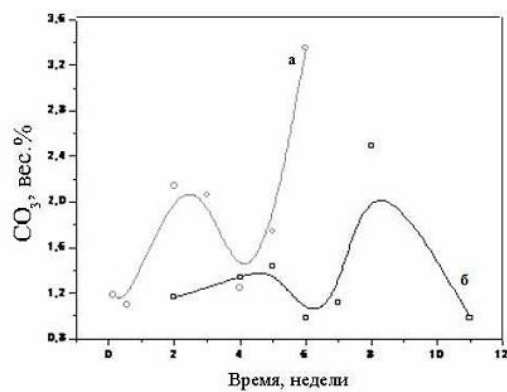


Рис. 4. Изменение концентрации карбонатных групп в зависимости от времени выдержки образцов в карбонизированном растворе.

На всех ИК-спектрах отмечается наличие полос пропускания, характерных для карбонатных групп в диапазоне волновых чисел 1380-1550 см^{-1} и при 875 см^{-1} . Слабое разделение полос на ИК-спектрах свидетельствует о смешанном типе замещения карбонатными

группами. Для ко
подсчитаны площ
нием ИК-спектра

азцах были
использова-

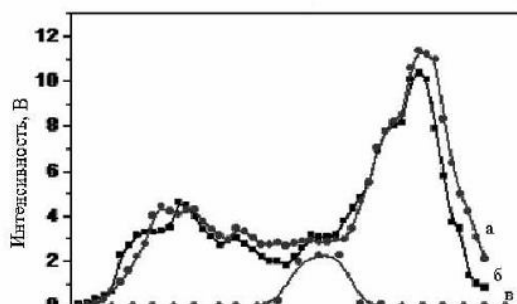


Рис. 5. Масс-спектры образца, выдерживавшегося в карбонизированном растворе: 3 недели (а), исходного образца (б) и образца CaCO_3 (в).

На рис. 4 показано изменение содержания карбонатных групп в зависимости от времени выдержки в карбонизированном растворе (рис. 4а и 4б – образцы, выдерживавшиеся в растворе в течение 4-х и 6-и месяцев соответственно). На обеих кривых характер зависимости весьма схож: вначале отмечается увеличение концентрации, через определённое время выдержки, затем незначительный спад, после которого снова начинается рост. Наблюдаемый сдвиг

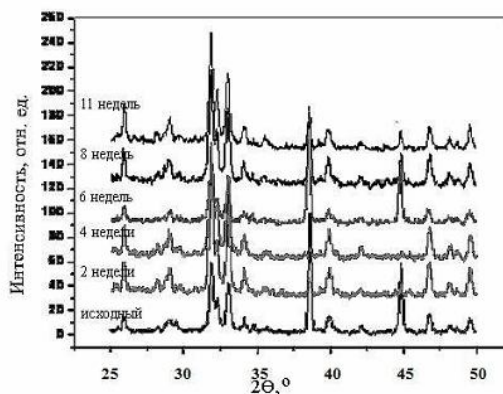


Рис. 6. Рентгенограммы образцов, синтезированных при 80°C с различной временной выдержкой в карбонизированном растворе.

Для определения местонахождения карбонатных групп был проведён масс-спектрометрический анализ исходного образца, выдерживавшегося в карбонизированном растворе 3 недели, а также образца CaCO_3 (рис. 5). На рисунке представлен спектр выделения 44-й массы. Проведенные исследования показывают, что интенсивное выделение 44-й массы приходится на температурный интервал $750-900^\circ\text{C}$, в то время как разложение CaCO_3 – на интервал $500-700^\circ\text{C}$. Отсюда, можно предположить, что карбонатные группы находятся не только на поверхности частиц, но и внутри кристаллической решётки.

Более существенным доказательством этого предположения является изменение параметров решётки ГА. Для этого был проведён рентгеноструктурный анализ ГА, синтезированного из высокочистого CaCO_3 (рис. 6).

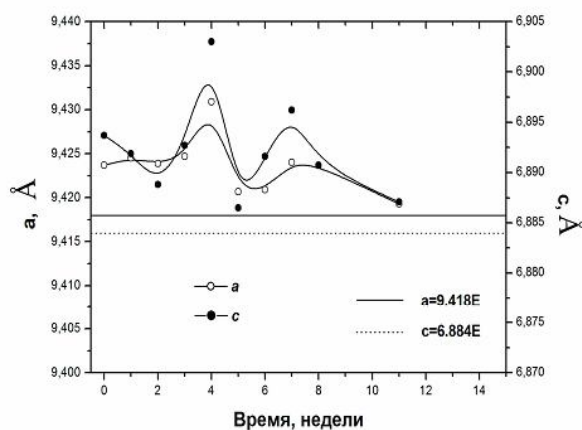


Рис. 7. Изменение параметров кристаллической решетки ГА в зависимости от времени выдержки в карбонизированном растворе.

Благодаря полученным результатам рентгено-структурного анализа, была определена зависимость изменения параметров кристаллической решетки a и c от времени выдержки в карбонизированном растворе (рис. 7). На рисунке горизонтальными линиями обозначены параметры решётки стехиометрического ГА. Зависимость хорошо коррелирует с ИК-спектрами, полученными ранее. Так, минимум концентрации карбонатных групп и минимальное значение параметров решётки приходится на 6 недель выдержки в карбонизированной воде.

Для того чтобы определить присутствие карбоната в качестве отдельной фазы, были взяты образцы после 1-й недели, 4-х и 6-и месяцев выдержки в карбонизированной воде соответственно. Они отжигались при температуре 1000°C , затем проводился рентгеноструктурный анализ (рис. 8).

На полученных рентгенограммах для всех образцов наблюдаются пики, характерные для CaCO_3 , а также имеются линии оксида кальция CaO – результата разложения CaCO_3 . Таким образом, в процессе выдержки карбонатные группы в образцах присутствуют ещё и в виде отдельной фазы.

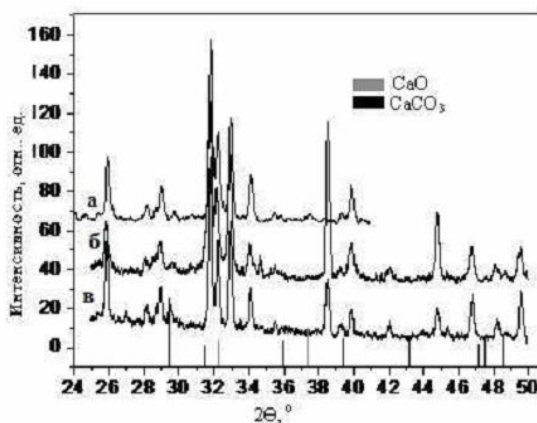


Рис. 8. Рентгенограммы для образцов, выдерживавшихся в карбонизированном растворе: 1 нед. (а), 4 мес. (б) и 6 мес. (в).

Выводы. В работе показана возможность получения карбонат замещённого ГА из водных растворов, содержащих карбонатные группы. Эффективность карбонизации зависит от свойств исходного ГА и времени выдержки в растворе.

Согласно данным рентгено-структурного анализа, термогравиметрии и масс-спектрометрии, в процессе карбонизации образцов образуется небольшое количество карбоната кальция, присутствующего в виде примеси. ГА после выдержки в карбонизированном растворе имеет смешанный АВ-тип карбонатного замещения.

Таким образом, исследованный метод получения замещённого ГА открывает перспективы для получения КГА с заданным процентным содержанием карбонатных групп в кристаллической решётке ГА.

Литература

1. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы / Т. Каназава. – К.: Наукова думка, 1998. – 298 с.
2. Fleet M.E., Liu X. // *Biomaterials*. – 2005. – 26. – P.7548-7554.
3. Jarcho M., Bolen C.H., Thomas M.B., Bobick J., Kay J.F., Doremus R.H. // *J.Mater. Sci.* – 1976. – 11. – P.2027-2035.
4. Landi E., Tampieri A., Celotti G., Vichi L., Sandri M. // *Biomaterials*. – 2004. – 25. – P.1763-1770.

**OBTAINING OF CARBONATE-SUBSTITUTED HYDROXYLAPATITE
BY WATER SOLUTIONS****E.A. Korneyeva**

Center of nanostructural materials and nanotechnologies of Belgorod State University
Korolev St., 2a, Belgorod, 308007, Russia, e-mail: ek-ko87@yandex.ru

The method of the carbonate-substituted hydroxylapatite obtaining by the dust soaking in water solutions containing carbonate groups was investigated. It was shown that such a method leads to obtaining of the AB-type carbonate-substituted hydroxylapatite and calcium carbonate. The samples were investigated by thermogravimetry, IR-spectroscopy, mass-spectrometry and X-ray diffraction. Obtained results were shown that the concentration of carbonates in hydroxylapatite has been changing during the soaking time. It follows from the changing of lattice constants of hydroxylapatite crystal.

Key words: hydroxylapatite, X-ray diffraction analysis, carbonate-substituted hydroxylapatite, IR-spectroscopy.