

НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПЛОХООКРИСТАЛЛИЗОВАННОГО АПАТИТА, ГИДРОСИЛИКАТА КАЛЬЦИЯ И КАЛЬЦИТА, ПОЛУЧЕННЫЕ ОСАЖДЕНИЕМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

А. П. Солоненко¹, А. И. Блесман², Д. А. Полонянкин²

¹Омский государственный медицинский университет, г. Омск, Россия

²Омский государственный технический университет, г. Омск, Россия

Аннотация. Фосфаты, карбонаты и силикаты кальция входят в состав ряда медицинских материалов, предназначенных для восстановления целостности костной ткани. Как правило, основным компонентом таких препаратов является одна из названных солей. Ввиду различия свойств данных соединений представляет интерес получение их смесей, поскольку в этом случае свойства материала могут быть скорректированы при изменении пропорций компонентов. В данной работе изучена возможность синтеза композитов нанокристаллических фосфатов, силикатов и карбонатов кальция осаждением в водном растворе. Твердые фазы, образовавшиеся в открытой системе $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, изучены с применением группы физико-химических методов. Данные элементного анализа, РФА и ИК-Фурье-спектроскопии указывают на то, что в исследуемых средах совместно осаждаются плохоокристаллизованный апатит, гидросиликат кальция и кальцит, кристаллиты которых образуют нанокompозиты.

Ключевые слова: синтез, поликомпонентные материалы, гидроксипатит, гидросиликаты кальция, кальцит.

DOI: 10.25206/2310-4597-2019-1-165-169

I. ВВЕДЕНИЕ

Вещества в нанокристаллическом состоянии могут быть получены различными способами, основанными на определенных физических явлениях или химических превращениях [1]. Последние лежат в основе метода осаждения малорастворимых соединений в растворах. В данном случае целевое вещество образуется в результате взаимодействия исходных реагентов и выделяется при переводе гетерогенной системы из коллоидного состояния в дисперсное твердое. Возможность варьирования таких условий синтеза, как pH раствора, температура, скорость и порядок смешения компонентов, интенсивность перемешивания, время старения осадка, позволяет получать материалы с заданными характеристиками. Параметры процесса могут оказывать влияние на морфологию веществ, их дисперсность, строение кристаллической решетки, степень гидратации и приводить к формированию аморфных или кристаллических тел. Также при изменении состава системы, в которой протекает процесс образования новой фазы, возможен синтез соединений различной стехиометрии, содержащих ионные примеси или смешанных с другой фазой, введенной в реакционную среду или образовавшейся вместе с основным продуктом. В последнем случае осадок будет представлять собой композит из нескольких малорастворимых соединений. Их пропорции в образце также могут варьировать в зависимости от условий эксперимента.

Создание подобных поликомпонентных материалов на основе плохоокристаллизованных веществ в нанокристаллическом состоянии представляет интерес для медицины, в частности для инженерии костной ткани. Это связано с тем, что твердые ткани тела человека также представляют собой композит гидроксипатита с различными ионными замещениями и коллагена [2]. Кроме этого, в большинстве случаев монофазные препараты не обеспечивают эффективного восстановления дефекта ввиду либо слишком быстрой, либо слишком медленной их резорбции при контакте с биологическими жидкостями. Сочетание нескольких веществ дает возможность модифицировать биоактивность и механические свойства материалов. Этим же целям служит стремление к уменьшению размеров частиц до наноуровня и переходу к аморфному состоянию.

В литературе освещаются, главным образом, способы получения кристаллических форм веществ и их смесей. Так, большое внимание уделяется композитам, включающим фосфаты кальция (ФК) различной стехиометрии [3]. Однако, свойством биоактивности обладает также ряд других соединений кальция. В их числе карбонаты и силикаты кальция. По сравнению с ФК они обладают более высокой растворимостью. Ионы Ca^{2+} , выделяющиеся в окружающую среду в результате резорбции солей, способны вовлекаться в процессы биоминералообразования и стимулировать формирование новой костной ткани. Таким образом, актуальна разработка простых методов синтеза смесей нанокристаллических фосфатов, силикатов и карбонатов кальция. Представляется возможным получение данных композитов методом осаждения из водных растворов.

Теоретическое исследование процессов фазообразования в открытых системах $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, выполненное ранее [4], позволило установить, что в щелочных водных растворах, содержащих ионы Ca^{2+} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} и CO_3^{2-} (появляющихся в среде в результате поглощения CO_2 из воздуха), величины энергии Гиббса кристаллизации гидроксиапатита, силиката кальция и кальцита имеют близкие значения. Осаждение смеси солей термодинамически вероятно в системах данного ионного состава.

В настоящей статье представлены результаты исследования твердых фаз, полученных осаждением в открытых водных щелочных системах, содержащих ионы Ca^{2+} , PO_4^{3-} и SiO_3^{2-} .

II. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Основная задача данной работы заключается в изучении с применением группы физико-химических методов состава твердой фазы, формирование которой происходит в открытой системе $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, и экспериментальное определение возможности синтеза в заданных условиях смесей нанокристаллических фосфатов, силикатов и карбонатов кальция.

III. ТЕОРИЯ

Для исследования выбрана система $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$. Различные ее вариации, рассчитанные для получения смесей с варьируемым содержанием фосфатов и силикатов кальция (от 0 до 100 мас.% каждого компонента), готовили путем смешения растворов реагентов заданной концентрации (табл. 1). Полученные реакционные среды содержали ионы Ca^{2+} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} , H^+/OH^- , а также CO_3^{2-} , появляющиеся в результате поглощения CO_2 из воздуха. pH систем корректировали при помощи растворов 20% NaOH или 5M HCl до значения 12.00 ± 0.05 . Также выполняли контрольные эксперименты по осаждению твердой фазы в системах $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$. Для формирования осадка реакционные среды после их приготовления оставляли при комнатной температуре на $20 \div 24$ ч. После этого дисперсную фазу отделяли от раствора фильтрованием с последующим промыванием дистиллированной водой в объеме, в 1.5 раза превышающем объем системы. Осадок на фильтре высушивали в воздушной атмосфере при 105°C до постоянной массы и измельчали до состояния порошка помолом в фарфоровой ступке.

ТАБЛИЦА 1
УСЛОВИЯ СИНТЕЗА ОБРАЗЦОВ

Компонент	Концентрация, моль/л
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$0.086 \div 0.100$
H_3PO_4	$0 \div 0.060$
Na_2SiO_3	$0 \div 0.086$

Полученные образцы исследовали с применением комплекса физико-химических методов. Рентгенофазовый анализ выполнялся на дифрактометре «XRD-7000» (Shimadzu) с использованием $\text{CuK}\alpha$ излучения ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) для оценки качественного фазового состава образцов и определения размеров кристаллитов. Для анализа гранулометрического состава образцов применяли метод лазерной дифрактометрии (анализатор размеров частиц «SALD-2300» (Shimadzu)). Особенности функционально-группового состава осадков определяли методом ИК-Фурье-спектроскопии (ИК-Фурье-спектрометр «ФТ-801» (Simex) с программой «ZaIR 3.5» для получения, обработки и расшифровки инфракрасных спектров). Морфологию частиц порошков исследовали методом растровой электронной микроскопии (растровый электронный микроскоп «JCM-5700», оснащенный рентгеновским энергодисперсионным спектрометром «JED-2300» (JEOL)).

IV. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Во всех исследуемых системах получены осадки белого цвета. Они состоят из частиц различной формы (рис. 1а), образовавшихся в результате помолла. Анализ элементного состава образцов, полученных в системах $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ с варьируемым содержанием компонентов, показал, что свежесожденные фазы включают Ca, P, Si, C и O (рис. 1б).

По данным лазерной дифракции (рис. 1в) порошки состоят из частиц с диаметрами 2–300 мкм, их медианный диаметр лежит в диапазоне 60–100 мкм.

Исследование образцов методом РФА позволило установить, что в их составе присутствуют кристаллические фазы гидроксиапатита (ГА, идеальная формула – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) и кальцита (CaCO_3) (рис. 2а). Рефлексы основного фосфата кальция на дифрактограммах слабо разрешены и вместо характерного триплета при 32.2° , 34.0° и $35.4^\circ 2\theta$ проявляется один пологий пик в области $30\text{--}35^\circ 2\theta$, что указывает на невысокую степень

кристалличности осажденной соли. Интенсивность данного рефлекса убывает по мере уменьшения расчетного содержания апатита в материалах.

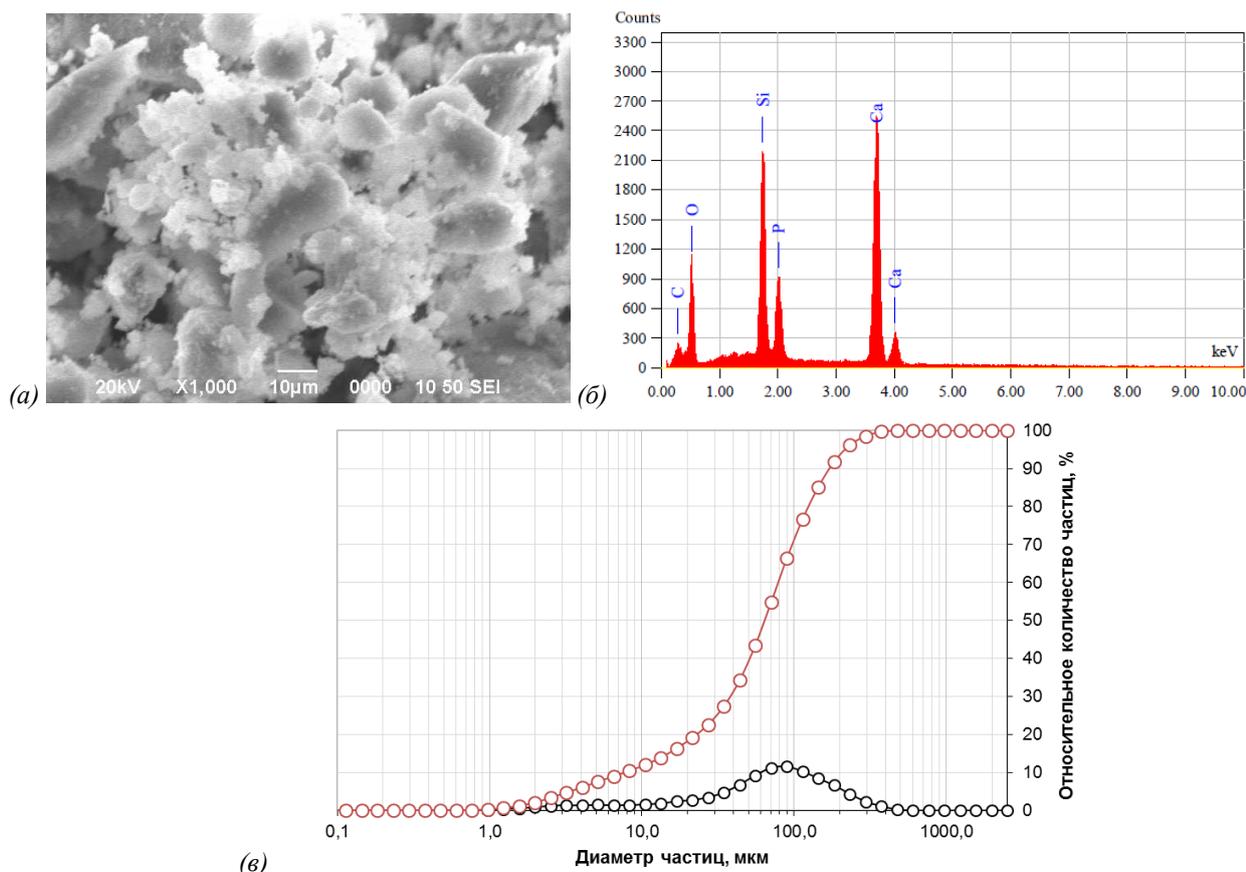


Рис. 1. Микрофотография (а), ЭДС спектр (б) и кривые распределения по размерам частиц порошка (в), полученного в системе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (0.092 моль/л) - H_3PO_4 (0.024 моль/л) - Na_2SiO_3 (0.052 моль/л) - H_2O

Пики, соответствующие силикату кальция, на дифрактограммах порошков не проявляются. Однако, для образца, полученного в системе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - Na_2SiO_3 - H_2O , помимо полос CaCO_3 , фиксируется гало при $30^\circ - 35^\circ$ по 2θ , которое, согласно [5, 6], характерно для гидросиликата кальция (ГСК) со структурой, близкой к аморфной. Наложение рефлексов свежеосажденных фосфатов и силикатов кальция не позволяет однозначно установить методом РФА наличие фазы $r\text{CaO} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в полученных порошках. Однако на ее присутствие может указывать примесь кальцита, которая образуется в результате реакции 1.



На основании данных РФА по формуле Шеррера рассчитан размер кристаллитов по пикам $25.8^\circ 2\theta$ для ГА и $29.3^\circ 2\theta$ для КК (расчет размеров кристаллитов ГСК не проводился ввиду отсутствия на дифрактограммах образцов четких пиков данной фазы). Установлено, что компоненты смесей (частицы апатита и кальцита) имеют нанометровые размеры ($D_{\text{ГА}} = 5 - 8$ нм, $D_{\text{КК}} = 3 - 8$ нм). Следовательно, в процессе осаждения происходит агрегация нанокристаллитов солей с образованием микроскопических композитных агрегатов, фиксируемых методами растровой электронной микроскопии и лазерной дифрактометрии (рис. 1).

При изучении продуктов синтеза методом ИК-Фурье-спектроскопии обнаруживаются колебания группировок, входящих в состав ГА, ГСК и карбоната кальция (КК) (рис. 26). Так, на спектрах образцов пики при $565, 605, 962, 1030$ и 1060 см^{-1} , вызванные валентными колебаниями O–P–O, соответствуют апатиту. Слабое разрешение максимумов в области $1030 - 1060 \text{ см}^{-1}$ указывает на образование в изучаемых условиях плохо окристаллизованного ГА, что подтверждает данные РФА (рис. 2а).

Колебания связей C–O в составе ионов CO_3^{2-} , которые включены в состав КК и частично замещают позиции фосфатов в апатите с образованием карбонатгидроксиапатита (КГА), наблюдаются при $875, 1430$ и 1470 см^{-1} .

В ИК-спектре контрольного образца, полученного в системе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - Na_2SiO_3 - H_2O , проявляются полосы поглощения связей в силоксановых мостиках Si–O–Si (670 см^{-1}) и группировках Si–O (970 и 1060 см^{-1}), входящих в структуру ГСК [7]. В спектрах композитов также регистрируются названные моды колебаний. Их интенсивность снижается одновременно с уменьшением расчетного содержания силиката кальция в порошках.

При этом наиболее сильный рефлекс ГСК ($\nu = 970 \text{ см}^{-1}$) постепенно сливается с полосами поглощения фосфатов, расположенных при $\nu = 1030 - 1060 \text{ см}^{-1}$, и фиксируется при них как плечо.

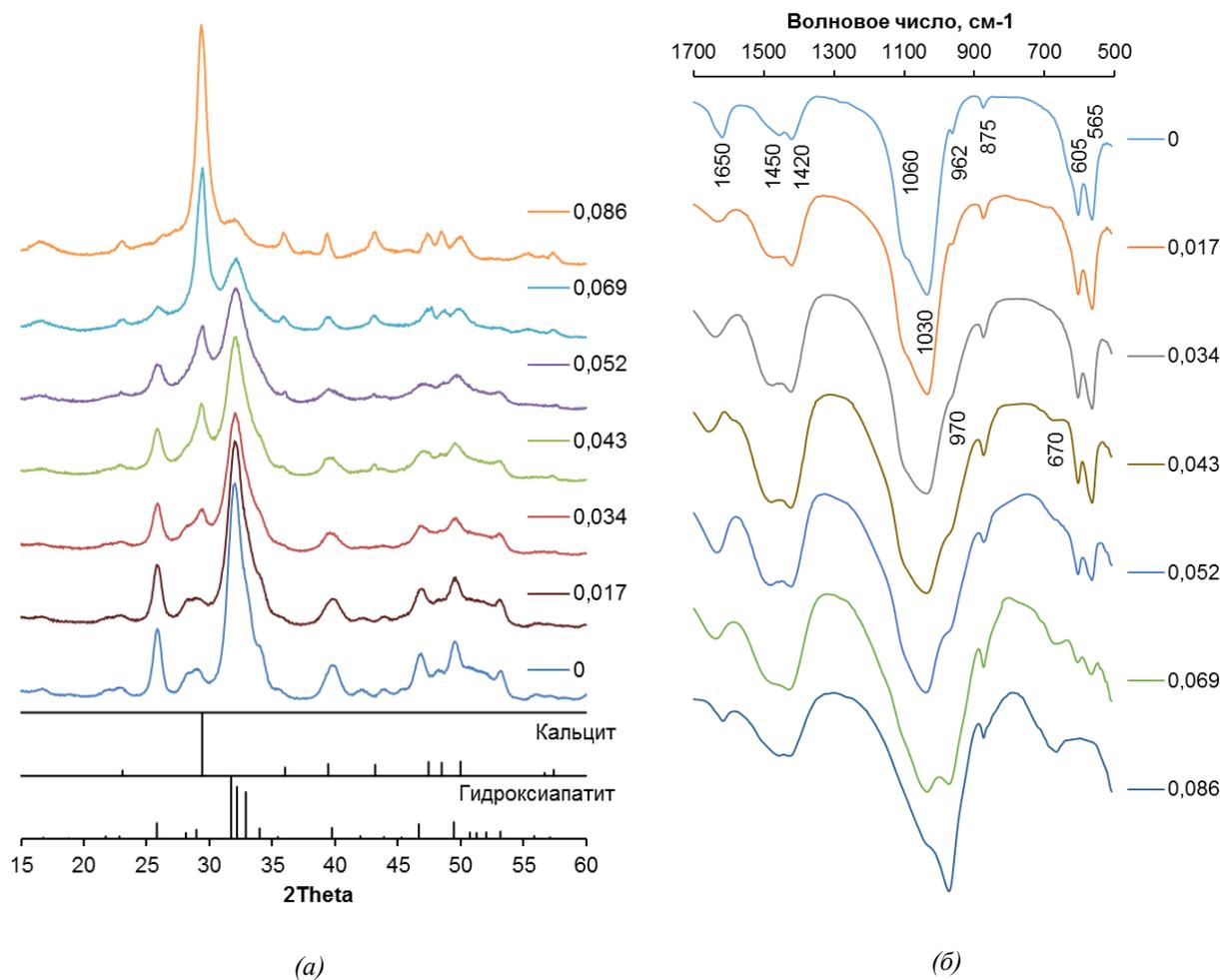


Рис. 2. Дифрактограммы (а) и ИК-спектры (б) свежесажженных образцов.
* Подписи справа от кривых - концентрация Na_2SiO_3 (в моль/л) в реакционных средах

Таким образом, данные элементного анализа, РФА и ИК-Фурье-спектроскопии указывают на то, что в изучаемых условиях совместно осаждаются плохоокристаллизованный КГА, ГСК и КК.

V. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно литературным данным [8], в системах, содержащих ионы Ca^{2+} , PO_4^{3-} и H^+/OH^- , при $\text{pH} > 4$ наиболее устойчивой фазой является ГА. При превышении растворимости данной соли в водном растворе возможно осаждение апатита различного стехиометрического состава (величина Ca/P может варьировать в пределах от 1.40 до 1.92 [9]) и степени кристалличности. В условиях эксперимента получены осадки, содержащие плохоокристаллизованный ГА, в котором фосфатные группировки частично замещены карбонатами. Изоморфное замещение анионов становится возможным в присутствии CO_3^{2-} ионов в среде. В исходной реакционной системе они отсутствовали. Очевидным источником карбонат-ионов является углекислый газ, содержащийся в воздухе. Согласно [10], до 0.759 мл CO_2 способно растворяться в 1 мл воды при 25°C и 760 мм рт.с. Таким образом, концентрация карбонатов в растворах может достигать 0.0339 моль/л, что обуславливает возможность участия данного типа ионов в процессах фазообразования. Как результат, наблюдается включение CO_3^{2-} в структуру осаждающегося ГА и вторичная реакция ионного обмена с участием ГСК и образованием КК (реакция 1).

Известно, что карбонат кальция (КК) образуется как примесь при осаждении ГСК в открытых щелочных системах [7]. В этих условиях в результате поглощения водным раствором CO_2 воздуха образуется угольная кислота, которая по силе превосходит метакремниевую и способна вытеснить ее из солей. Таким образом, за счет ионного обмена происходит частичная конверсия осаждающегося ГСК в КК (реакция 1). При этом в условиях эксперимента фиксируется тем большая интенсивность рефлексов CaCO_3 на дифрактограммах (и, соответ-

ственно, содержание в осадках), чем выше заданная доля СК в порошках (рис. 2а). Следовательно, имеется положительная корреляция между количествами формирующихся силикатов и карбонатов кальция.

Описанные особенности протекания реакций малорастворимых соединений в системах $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ обуславливают возможность одностадийного синтеза с их использованием смесей нанокристаллических фосфатов, силикатов и карбонатов кальция.

VI. ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования установлено, что композиты на основе плохоокристаллизованного апатита, гидросиликата кальция и кальцита могут быть получены одностадийным методом, заключающемся в осаждении данных малорастворимых соединений в водном растворе. Частицы свежесоздаваемых порошков представляют собой агрегаты равномерно смешанных наноразмерных кристаллитов данных солей.

Полученные материалы могут быть использованы в качестве минеральной основы при изготовлении керамик, матриц, имплантантов и покрытий на них, предназначенных для восполнения дефектов костей и зубов в стоматологии, челюстно-лицевой хирургии, травматологии, ортопедии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гусев А. И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 199 с.
2. Баринов С. М., Комлев В. С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука, 2005. 204 с.
3. Lobo S. E., Arinzeh T. L. Biphasic calcium phosphate ceramics for bone regeneration and tissue engineering applications // *Materials*. 2010. No. 3. P. 815–826.
4. Солоненко А. П., Боксгорн В. В. Теоретическое и экспериментальное исследование природы процессов кристаллизации в системах $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2017. № 3. С. 439–446.
5. Чукин Д. Г. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезема. М.: Типография Паладин, ООО «Принта», 2008. 172 с.
6. Richardson I. G. The calcium silicate hydrates // *Cement and concrete research*. 2008. Vol. 38. P. 137–158.
7. Yu P., Kirkpatrick R. J., Poe B., McMillan P. F., Cong X. Structure of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H). Near-, Mid-, and Far-Infrared Spectroscopy // *J. Am. Ceram. Soc.* 1999. Vol. 82, no. 3. P. 742–748.
8. Wang L., Nancollas G. H. Calcium Orthophosphates: Crystallization and Dissolution // *Chem. Rev.* 2008. Vol. 108. P. 4628–4669.
9. Чайкина М. В. Механохимия природных и синтетических апатитов. Новосибирск, СО РАН филиал «ГЕО», 2005. Гл. 2. С. 24–52.
10. Коленко Е. А. Технология лабораторного эксперимента: справочник Политехника, СПб., 1994. 629 с.