

СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ

© 2020 г. О. А. Голованова^{1,*}, В. С. Чиркова¹

¹ Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск, Россия

* E-mail: golovanoa2000@mail.ru

Поступила в редакцию 09.01.2019 г.

После доработки 22.07.2019 г.

Принята к публикации 17.09.2019 г.

Выполнен синтез кремнийсодержащих фосфатов кальция. Синтезированные твердые фазы исследованы методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, оптической микроскопии, определены удельные поверхности образцов методом БЭТ (Брунауэра–Эммета–Теллера). Показано, что с возрастанием концентрации силикат-ионов в исходном реакционном растворе уменьшается содержание фосфат-ионов в составе синтезированных образцов, что говорит о возможном изоморфном замещении на силикат-ионы. Проведено динамическое растворение и сравнение скоростей растворения твердой фазы с разным содержанием силикат-ионов до и после термической обработки. Установлено, что после термообработки образцов образуется смесь кремнийсодержащего гидроксилпатита и β -трикальций фосфата.

DOI: 10.31857/S0023476120020095

ВВЕДЕНИЕ

Разработка биоматериалов, необходимых для восстановления и замены костных тканей, является актуальным направлением медицинского материаловедения.

Биогенный материал для замены костной ткани на основе карбонатсодержащего нестехиометрического гидроксилпатита (ГА) $\text{Ca}_{10-x-y/2}(\text{HPO}_4)_x(\text{CO}_3)_y(\text{PO}_4)_{6-x-y}(\text{OH})_{2-x}$ и белка коллагена уникален по свойствам и составу. Он характеризуется высокой минерализацией межклеточного матрикса и содержит 50 мас. % неорганических соединений, 25 мас. % органических и 25 мас. % воды. Минеральные вещества придают ему твердость, органические – эластичность и упругость [1, 2].

Результаты клинических исследований [3–5] показали, что наряду с преимуществами материалы на основе ГА обладают такими недостатками, как небольшая скорость биорезорбции и слабое стимулирующее действие на рост новой костной ткани [6, 7].

Модифицирование ГА различными биологически активными ионами за счет изоморфных замещений дает возможность целенаправленно изменять свойства ГА и получать на его основе материалы с элементным составом, близким к костной ткани человека [8–13].

Одним из таких ионов-допантов является кремний – жизненно важный микроэлемент для

формирования кости и поддержания ее структуры в норме [14–17]. Установлено, что в состав межтканевой жидкости человека входят силикат-ионы. При повреждении костной ткани кремний локализуется в области формирования нового костного каркаса и расходуется на образование основного вещества кости и хряща. Синтетические кальций-фосфатные биоматериалы, в структуру которых входит кремний, обладают повышенной биологической активностью по сравнению с незамещенным ГА, способствуют росту внеклеточного матрикса и ускорению минерализации костной ткани [18–25]. Si-ГА является биосовместимым материалом и не вызывает отторжения при введении в ткани живого организма [26]. Таким образом, силикат-ионы являются весьма перспективными для улучшения биологической активности ГА.

Цель работы – синтез и исследование физико-химических характеристик модифицированного кремнийсодержащего гидроксилпатита и керамики на его основе.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Синтез ГА проводили путем осаждения при сливании растворов нитрата кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а), двузамещенного фосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (ч. д. а) и водного раствора аммиака NH_4OH . Силикат-ионы вводили в виде $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot$

· 9H₂O (ч. д. а). Концентрации исходных реагентов рассчитывали таким образом, чтобы $n_{\text{исх}} = \text{Ca}(\text{NO}_3)_2/(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 = 1.70$. Концентрацию силикат-ионов изменяли в диапазоне от 1 до 30%. Время синтеза составляло 24 и 48 ч.

При проведении синтеза к 250 мл раствора, содержащего Ca(NO₃)₂ и NH₄OH, с помощью делительной воронки при постоянном перемешивании реакционной смеси приливали 250 мл раствора (NH₄)₂HPO₄ и Na₂SiO₃ со скоростью 4.5–5.0 мл/мин. pH раствора корректировали до значения pH = 9.00 ± 0.05 с растворами HNO₃ (50%) и/или NaOH (20%) и оставляли для кристаллизации на 24 и 48 ч. После отстаивания раствор фильтровали, осадок не менее трех раз промывали водой ($V_{\text{H}_2\text{O}} = 50$ мл) и сушили в сушильном шкафу при температуре ~80°C до полного удаления воды. Затем осадок переносили в маркированную емкость, взвешивали на аналитических весах и исследовали с помощью группы физико-химических методов.

Концентрацию Ca²⁺ определяли титрометрически стандартным раствором этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) с индикатором мурексидом. Погрешность составила 1 отн. %. Титрование проводили с предварительным отделением фосфатов путем осаждения солями висмута в слабокислой среде [27].

Определение фосфат-ионов проводили фотометрически по методу молибденовой сини [27] на приборе КФК-2 с красным светофильтром ($\lambda_{\text{эфф}} = 690$ нм) и кюветами с толщиной светопоглощающего слоя 2 см. Погрешность составила 2–4 отн. %.

Определение содержания кремния фотометрическим методом основано на реакции взаимодействия мономерно-димерной формы кремниевой кислоты и силикатов с молибдатом аммония в кислой среде с образованием молибдокремниевой гетерополикислоты желтого цвета. Максимум в спектре поглощения образовавшегося соединения наблюдался при $\lambda = 410$ нм. Погрешность составила 2–4 отн. %.

Фазовый состав синтезированных твердых фаз проводили методом рентгенофазового анализа (РФА). Порошковые дифрактограммы получали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3. Идентификацию пиков проводили с использованием международной картотеки ASTM и программных пакетов Crystallographica Search-Match и DifWin4.0. Погрешность измерений составила 3–5 отн. %.

Для получения дополнительной информации о составе образцов снимали ИК-спектры на спектрофотометре ФСМ 2202. Пробы готовили прессованием образцов в таблетки с KBr. Погрешность измерений <5%.

Изучение морфологии, определение формы частиц твердых фаз проводили методом оптической микроскопии с помощью микроскопа серии “XSP-104”.

Удельную площадь поверхности образцов по методу БЭТ ($S_{\text{БЭТ-N}_2}$) определяли методом точечной адсорбции стандартного газа при определенном равновесном давлении на адсорбционном анализаторе Сорбтометр, ИК СО РАН (ОНЦ СО РАН, г. Омск). Данный метод БЭТ позволяет определить поверхность в диапазоне от 0.1 до 2000 м²/г с относительной погрешностью 2–5%.

Для термогравиметрического анализа образцы массой 0.1000 ± 0.0002 г нагревали в муфельной печи LF-7/13-G1 LOIPLF при температуре от 600 до 1000°C с интервалом 100°C в течение 1 ч (после выхода печи на рабочий режим). После прокаливания образцы охлаждали на воздухе до комнатной температуры, взвешивали на аналитических весах и переносили в маркированные емкости. По разнице масс до и после прокаливания рассчитывали убыль массы вещества в результате термообработки. Для каждого образца проводили по три эксперимента.

Для характеристики биоактивности образцы растворяли в модельных растворах, для моделирования активной фазы резорбции материала – в ацетатном буфере (pH = 5.5), для моделирования пассивной фазы резорбции материала – в растворе 0.9% NaCl (pH = 7.4). Измерения проводили при комнатной температуре в течение 15 мин при постоянном объеме жидкой фазы в условиях постоянного перемешивания. В ходе эксперимента контролировали концентрацию ионов кальция, переходящих в жидкую фазу в зависимости от времени. Концентрацию ионов кальция определяли методом прямой потенциометрии на иономере И-160МИ с использованием Ca-селективного электрода (поливинилхлоридный пленочный электрод с твердым внутренним контактом ЭЛИС-121Ca), предварительно откалиброванного по серии стандартных растворов CaCl₂, совместно с хлорсеребряным электродом сравнения и температурным датчиком. Обработка данных кинетических измерений выполнена в программе Origin 8.0.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам РФА все твердые фазы, полученные при варьировании концентрации силикат-ионов, идентичны и представлены фазой карбонатгидроксилапатита (КГА). С повышением исходной концентрации силикат-ионов в экспериментальных системах наблюдалось снижение степени разделения рефлексов ГА в области 30°–33° брегговских углов отражения. Слабое разрешение рефлексов обусловлено малой степе-

нию кристалличности и высокодисперсным состоянием образцов при замещении фосфат-ионов силикат-ионами в структуре КГА (рис. 1). Более длительное отстаивание осадка под маточным раствором приводило к улучшению степени кристалличности твердых фаз, вследствие чего формировались кристаллиты меньшего размера (табл. 1).

Методом ИК фурье-спектроскопии было установлено, что полученные образцы содержат набор полос, характерных для КГА (рис. 2). Структуру ГА определяют полосы, характерные для деформационных (620 и 589 см^{-1}) и валентных ($1040\text{--}1080$ и 960 см^{-1}) колебаний O-P-O в PO_4^{3-} . Полоса поглощения на 3570 см^{-1} отнесена к валентным колебаниям связи O-H гидроксильных ионов, локализуемых в структуре ГА. Развитая поверхность порошков ГА способствует адсорбции воды, которой соответствует появление интенсивных полос поглощения в области деформационных (1640 см^{-1}) и валентных ($3500\text{--}3000\text{ см}^{-1}$) колебаний воды. Поскольку ГА синтезируется в воздушной среде, то в процессе его образования из атмосферы воздуха сорбируется углекислый газ, и в решетке локализуются ионы карбоната в положении гидроксид-иона, которым на ИК-спектрах соответствуют полосы валентных колебаний O-C-O в CO_3^{2-} на $1422\text{--}1457\text{ см}^{-1}$, что соответствует замещению А-типа. По сравнению со спектром КГА в ИК-спектре Si-КГА начиная с концентрации 15% появляются полосы поглощения с частотами от $450\text{--}550\text{ см}^{-1}$, характерные для колебания связей силикатной группы в структуре ГА, обусловленные деформационными колебаниями связей Si-O . Валентные колебания этих связей могут перекрываться с интенсивной полосой поглощения фосфатной группы в области частот $900\text{--}1100\text{ см}^{-1}$. Различие ИК-спектров КГА и Si-КГА также наблюдается в интервале частот, отвечающих за деформационные колебания групп PO_4^{3-} . В ИК-спектре КГА имеется характерный триплет с частотами $653, 620$ и 589 см^{-1} , а в спектрах Si-КГА в этой области присутствуют только две полосы на 651 и 589 см^{-1} , соответствующие деформационным колебаниям групп PO_4^{3-} . Кроме этого, в ИК-спектре Si-КГА при увеличе-

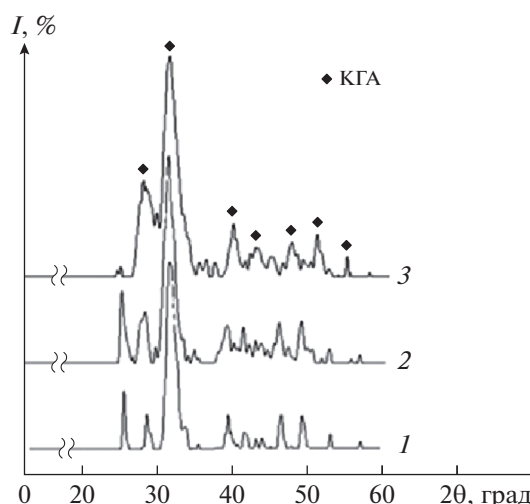


Рис. 1. Дифрактограмма осадков, время синтеза 48 ч: КГА (1), Si-КГА ($\text{C}(\text{SiO}_3^{2-}) = 15$ мас. % (2), Si-КГА ($\text{C}(\text{SiO}_3^{2-}) = 30$ мас. % (3).

нии концентрации силикат-ионов наблюдается уменьшение интенсивности полосы валентных колебаний O-H в решетке КГА при 3570 см^{-1} , что говорит о потере групп OH и появлении вакансий, обеспечивающих компенсацию заряда при замещении фосфатных групп на силикатные. Кроме этого, с возрастанием концентрации вводимых силикат-ионов изменяются пики, соответствующие карбонатным группам: увеличивается интенсивность пиков $873\text{--}880\text{ см}^{-1}$ и расширяется пик 1383 см^{-1} . Это указывает на рост концентрации карбонат-ионов в синтезированных образцах с возрастанием концентрации силикат-ионов, что способствует формированию материала, приближенного по составу к естественной кости [22].

При изучении морфологии твердой фазы выявлено, что при увеличении концентрации силикат-ионов происходит образование более мелких и пористых агрегатов, доказательством чего являются данные метода БЭТ (табл. 1). Видно, что удельная поверхность увеличивается с ростом содержания силикат-ионов в исходном растворе.

Таблица 1. Характеристики твердых фаз образцов (время синтеза 48 ч)

| Концентрация SiO_3^{2-} , мас. % | Средние размеры кристаллитов d , нм | Соотношение концентраций | | Масса образцов m , г | Удельная площадь поверхности образцов $S_{уд}$, $\text{м}^2/\text{г}$ |
|---|---------------------------------------|--------------------------|-------------|------------------------|--|
| | | Ca/P | Ca/(P + Si) | | |
| 0 | 6.31 | 1.65 | | 5.2442 | 86 |
| 15 | 6.10 | 1.63 | 1.47 | 5.4435 | 138 |
| 30 | 6.18 | 1.61 | 1.30 | 5.9014 | 151 |

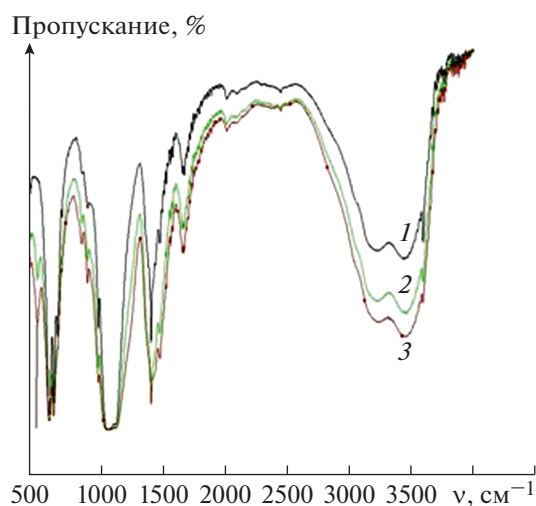


Рис. 2. ИК-спектры образцов, время синтеза 48 ч: КГА (1), Si-КГА ($C(\text{SiO}_3^{2-}) = 15$ мас. % (2), Si-КГА ($C(\text{SiO}_3^{2-}) = 30$ мас. % (3).

Мольные соотношения Ca/P оценивали по разнице начальных и конечных концентраций ионов в системе. Коэффициент Ca/P в получен-

ных образцах изменяется (табл. 1). С увеличением концентрации силикат-ионов происходит уменьшение соотношения Ca/(P + Si). Отклонение коэффициента Ca/P синтезированных образцов от стехиометрического значения (1.67) при больших концентрациях силикат-ионов в реакционной среде может быть связано с тем, что часть SiO_3^{2-} не встраивается в позиции PO_4^{3-} -тетраэдров, а адсорбируется на поверхности образующейся твердой фазы [22].

Биокерамика, в производстве которой используют ГА, широко применяется в медицине для лечения зубных и костных дефектов. Также керамику применяют совместно с полимерами для того, чтобы заполнить костные полости при реставрации [28]. Поэтому была предпринята попытка создания керамики путем воздействия на синтезированные кремнийсодержащие образцы температур в диапазоне 600–1000°C. После термообработки для всех образцов наблюдалось увеличение общей потери массы с ростом температуры прокаливания. В интервале температур 25–230°C происходит удаление из состава образцов несвязанной и адсорбционной воды. При $t > 600^\circ\text{C}$ из структуры КГА выходят CO_3^{2-} . Для полученных осадков тер-

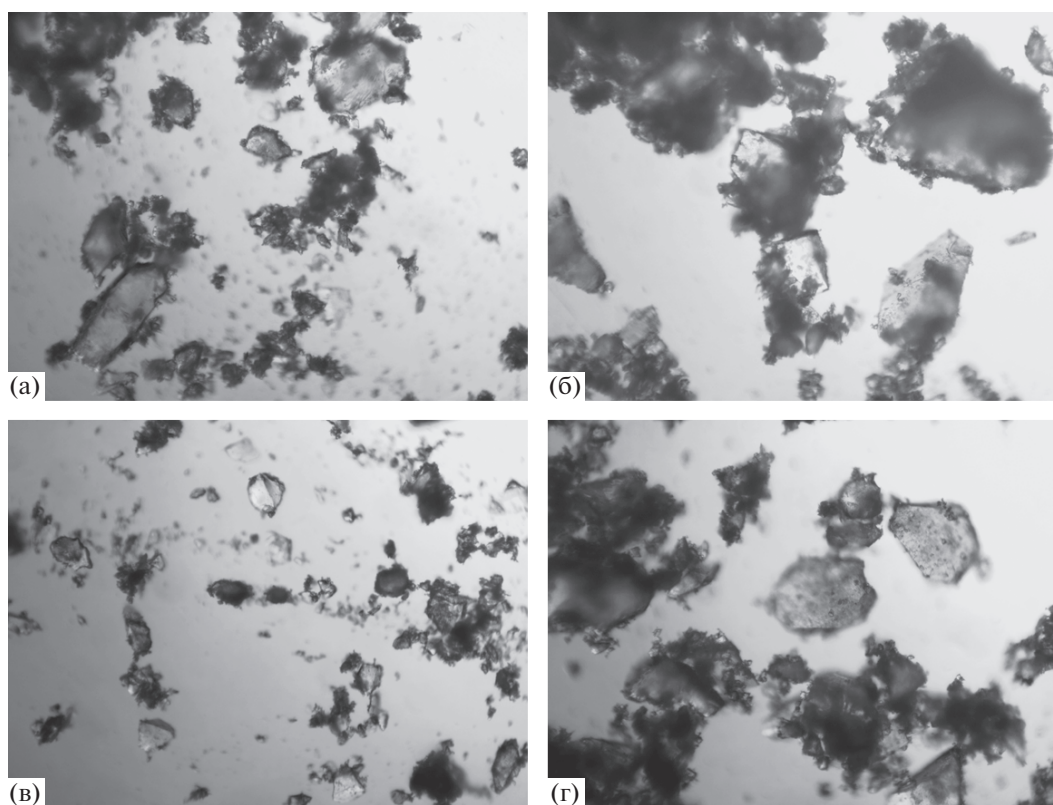


Рис. 3. Вид частиц КГА и Si-КГА при разном времени синтеза: КГА 24 ч (а), Si-КГА ($C(\text{SiO}_3^{2-}) = 30$ мас. %, 24 ч (б), КГА 48 ч (в), Si-КГА ($C(\text{SiO}_3^{2-}) = 30$ мас. %, 48 ч (г) (увеличение – $\times 10$).

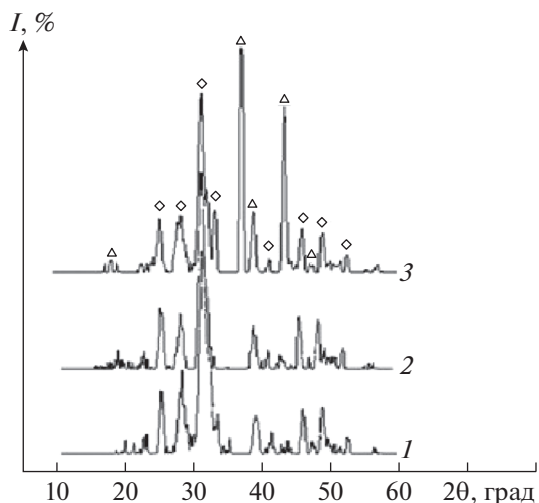


Рис. 4. Дифрактограммы осадков Si-КГА после прокаливания при $t = 800^\circ\text{C}$, 48 ч: $\text{C}(\text{SiO}_3^{2-})$ 5% (1), $\text{C}(\text{SiO}_3^{2-})$ 15% (2), $\text{C}(\text{SiO}_3^{2-})$ 30% (3).

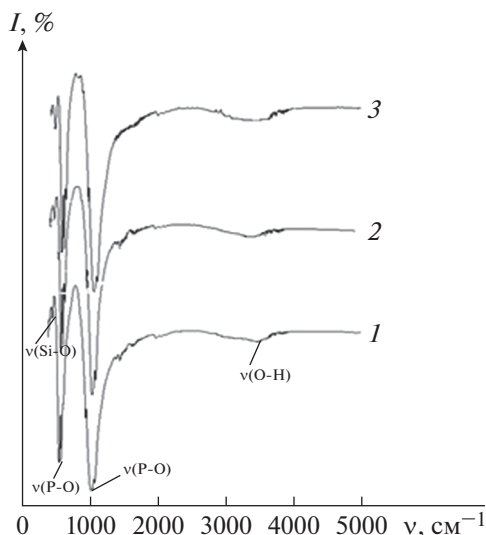


Рис. 5. ИК-спектры осадков Si-КГА после прокаливания при $t = 800^\circ\text{C}$, 48 ч: $\text{C}(\text{SiO}_3^{2-})$ 5% (1), $\text{C}(\text{SiO}_3^{2-})$ 15% (2), $\text{C}(\text{SiO}_3^{2-})$ 30% (3).

модеструкция начинается при температуре около 800°C . В результате выхода CO_3^{2-} из структуры происходит разложение КГА и формирование двух фаз: β -ТКФ (трикальций фосфат) и Si-ГА. Результаты РФА подтверждают наличие двух фаз в осадках после прокаливания. По мере повышения исходной концентрации силикат-ионов интенсивность дифракционных максимумов увеличивается, а их ширина уменьшается, что свидетельствует о большей степени закристаллизованности твердой фазы по сравнению с беспримесным образцом (рис. 4).

Результаты РФА согласуются с данными ИК-спектроскопии. На спектрах образцов, полученных после прокаливания при $t = 800^\circ\text{C}$, наблюдаются полосы поглощения, характерные для колебания связи P–O в тетраэдре PO_4^{3-} . Полосы поглощения на $450\text{--}550\text{ см}^{-1}$ указывают на присутствие силикат-ионов в структуре синтезированных фосфатов кальция. После термообработки исчезают пики на 1383 и $873\text{--}880\text{ см}^{-1}$, что соответствуют валентным и деформационным колебаниям связи C=O. С увеличением концентрации силикат-ионов в образцах происходит возрастание интенсивности и расширение пика при 1096 см^{-1} , характерного для колебаний связи P–O и валентных колебаний Si–O (рис. 5).

Наличие в составе осадков более растворимых фаз, чем ГА, подтверждают результаты, полученные при изучении их биоактивности. Биорезорбируемость синтезированных образцов Si-КГА показала, что максимальная скорость перехода Ca^{2+} наблюдается на начальном этапе резорбции. На основании кинетических зависимостей логарифма концентрации ионов кальция от времени $p_{\text{Ca}} = f(t)$ рассчитаны значения начальных скоростей выделения ионов кальция в растворе V как тангенс угла наклона линейного участка прямой

рифта концентрации ионов кальция от времени $p_{\text{Ca}} = f(t)$ рассчитаны значения начальных скоростей выделения ионов кальция в растворе V как тангенс угла наклона линейного участка прямой

$$V = \pm \frac{dC}{dt} = \pm \text{tg } \alpha. \quad (1)$$

Затем с течением времени происходит уменьшение перехода ионов кальция из твердой фазы в раствор Ca^{2+} , что характерно для всех образцов, и кинетика растворения твердой фазы подчиняется экспоненциальной зависимости:

$$C(t) = C_0 + C_m \exp(bt), \quad (2)$$

где C_0 – условная начальная концентрация, C_m – концентрация насыщения, b – коэффициент, t – время.

Данная зависимость соответствует кинетике реакции первого порядка, так как скорость изменения “активных участков растворения” пропорциональна их количеству в растворяемом материале в данный момент [1].

В табл. 2 приведены результаты начальных скоростей растворения для твердых фаз. Выявлено, что скорость растворения кремнийсодержащих образцов увеличивается с возрастанием концентрации силикат-ионов в твердой фазе. Такое поведение скорости растворения твердой фазы обусловлено достижением высокой степени дефектности кристаллической структуры, в связи с чем существенно возрастает реакционная способность вещества. Следовательно, введение силикат-ионов в структуру ГА эффективно повы-

Таблица 2. Значения начальных скоростей растворения образцов v , 48 ч

| Образец | Этапы растворения | t , мин | Ацетатный буферный раствор | | 0.9%-ный раствор NaCl | |
|---|-------------------|-----------|--|-------------------------------------|--|-------------------------------------|
| | | | Кинетическое уравнение | $v \times 10^4$, мин ⁻¹ | Кинетическое уравнение | $v \times 10^5$, мин ⁻¹ |
| КГА | 1 | 0–5 | $C(\text{Ca}^{2+}) = 5.79 \times 10^{-4}t + 5.81 \times 10^{-4}$ | 5.79 | $C(\text{Ca}^{2+}) = 5.88 \times 10^{-5}t + 1.20 \times 10^{-4}$ | 5.88 |
| | 2 | 6–15 | $C(\text{Ca}^{2+}) = 3.04 \times 10^{-4} + 2.90 \times 10^{-3}e^{2.10E-02t}$ | 30.4 | $C(\text{Ca}^{2+}) = 2.75 \times 10^{-4} + 2.63E-04e^{5.47E-03t}$ | 27.5 |
| КГА+ C(SiO ₃ ²⁻) 1% | 1 | 0–5 | $C(\text{Ca}^{2+}) = 5.43 \times 10^{-4}t + 1.07 \times 10^{-3}$ | 5.43 | $C(\text{Ca}^{2+}) = 2.20 \times 10^{-5}t + 1.99 \times 10^{-4}$ | 2.20 |
| | 2 | 6–15 | $C(\text{Ca}^{2+}) = 3.16 \times 10^{-3} + 3.04E-03e^{1.50E-02t}$ | 31.6 | $C(\text{Ca}^{2+}) = 2.32 \times 10^{-4} + 2.24E-04e^{4.91E-03t}$ | 23.2 |
| КГА+ C(SiO ₃ ²⁻) 5% | 1 | 0–5 | $C(\text{Ca}^{2+}) = 4.48 \times 10^{-4}t + 8.34 \times 10^{-4}$ | 4.48 | $C(\text{Ca}^{2+}) = 3.70 \times 10^{-5}t + 2.85 \times 10^{-4}$ | 3.70 |
| | 2 | 6–15 | $C(\text{Ca}^{2+}) = 2.94 \times 10^{-3} + 2.73 \times 10^{-3}e^{1.69E-02t}$ | 29.4 | $C(\text{Ca}^{2+}) = 3.06 \times 10^{-4} + 2.92 \times 10^{-4}e^{7.92E-03t}$ | 30.6 |
| КГА+ C(SiO ₃ ²⁻) 10% | 1 | 0–5 | $C(\text{Ca}^{2+}) = 5.35 \times 10^{-4}t + 8.21 \times 10^{-4}$ | 5.35 | $C(\text{Ca}^{2+}) = 1.58 \times 10^{-5}t + 1.85 \times 10^{-4}$ | 1.58 |
| | 2 | 6–15 | $C(\text{Ca}^{2+}) = 3.37 \times 10^{-3} + 3.10 \times 10^{-4}e^{1.84E-02t}$ | 33.7 | $C(\text{Ca}^{2+}) = 2.41 \times 10^{-4} + 2.36E-04e^{3.96E-03t}$ | 24.1 |
| КГА+ C(SiO ₃ ²⁻) 15% | 1 | 0–5 | $C(\text{Ca}^{2+}) = 7.30 \times 10^{-4}t + 1.20 \times 10^{-3}$ | 7.30 | $C(\text{Ca}^{2+}) = 7.96 \times 10^{-5}t + 2.02 \times 10^{-4}$ | 7.96 |
| | 2 | 6–15 | $C(\text{Ca}^{2+}) = 3.61 \times 10^{-3} + 3.43 \times 10^{-3}e^{1.34E-02t}$ | 36.1 | $C(\text{Ca}^{2+}) = 4.56 \times 10^{-4} + 4.48 \times 10^{-4}e^{3.35E-03t}$ | 45.6 |
| КГА+ C(SiO ₃ ²⁻) 20% | 1 | 0–5 | $C(\text{Ca}^{2+}) = 7.37 \times 10^{-4}t + 1.29 \times 10^{-3}$ | 7.37 | $C(\text{Ca}^{2+}) = 8.04 \times 10^{-5}t + 2.16 \times 10^{-4}$ | 8.04 |
| | 2 | 6–15 | $C(\text{Ca}^{2+}) = 3.94 \times 10^{-3} + 3.66 \times 10^{-3}e^{1.12E-02t}$ | 39.4 | $C(\text{Ca}^{2+}) = 4.27 \times 10^{-4} + 4.17 \times 10^{-4}e^{3.27E-03t}$ | 42.7 |
| КГА+ C(SiO ₃ ²⁻) 25% | 1 | 0–5 | $C(\text{Ca}^{2+}) = 6.92 \times 10^{-4}t + 2.46 \times 10^{-3}$ | 6.92 | $C(\text{Ca}^{2+}) = 8.27 \times 10^{-5}t + 1.67 \times 10^{-4}$ | 8.27 |
| | 2 | 6–15 | $C(\text{Ca}^{2+}) = 4.34 \times 10^{-3} + 4.27 \times 10^{-3}e^{4.74E-03t}$ | 43.4 | $C(\text{Ca}^{2+}) = 3.74 \times 10^{-4} + 3.57 \times 10^{-4}e^{6.72E-03t}$ | 37.4 |
| КГА+ C(SiO ₃ ²⁻) 30% | 1 | 0–5 | $C(\text{Ca}^{2+}) = 7.46 \times 10^{-4}t + 1.30 \times 10^{-3}$ | 7.46 | $C(\text{Ca}^{2+}) = 1.15 \times 10^{-4}t + 8.99 \times 10^{-5}$ | 11.5 |
| | 2 | 6–15 | $C(\text{Ca}^{2+}) = 4.19 \times 10^{-3} + 3.98 \times 10^{-3}e^{9.69E-03t}$ | 41.9 | $C(\text{Ca}^{2+}) = 3.61 \times 10^{-5} + 3.53 \times 10^{-4}e^{3.37E-03t}$ | 36.1 |

шает его взаимодействие с биологическими жидкостями.

При сравнении скоростей растворения кремнийсодержащих образцов до и после прокаливания установлено, что более растворимыми являются порошки, подвергшиеся термической обработке (рис. 6). Это обусловлено тем, что после прокаливания образцы представляют смесь из двух фаз (Si-ГА и β-ТКФ), β-ТКФ является более

растворимой по сравнению с ГА. Двухфазные композиционные материалы, состоящие из Si-ГА и β-ТКФ, характеризуются высокой степенью биорезорбируемости, что позволяет использовать их в медицине для создания на их основе материалов, скорость резорбции которых можно контролировать за счет различной растворимости составляющих компонентов.

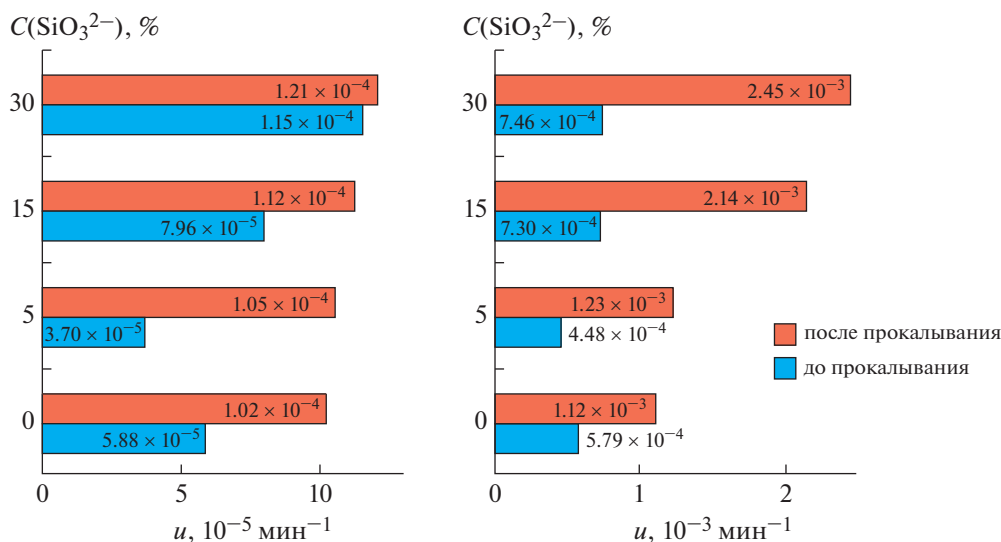


Рис. 6. Влияние прокаливания и концентрации силикат-ионов С на скорость растворения после прокаливания (черный) и до прокаливания (серый): в 0.9%-ном растворе NaCl (а), в ацетатном буферном растворе (б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе эксперимента установлено, что при варьировании концентрации силикат-ионов образуются кремнийсодержащий карбонатгидроксилапатит А-типа. Показано, что с возрастанием концентрации силикат-ионов в исходном реакционном растворе уменьшается содержание фосфат-ионов в составе синтезированных образцов, что говорит о возможном изоморфном замещении. Изучены скорости растворения порошков в 0.9%-ном NaCl-растворе и ацетатном буфере до и после термообработки. Установлено, что наибольшей скоростью растворения обладают образцы с максимальной концентрацией силикат-ионов, подвергшиеся термической обработке.

Полученные двухфазные композиционные материалы, состоящие из Si-ГА и β-ТКФ, характеризуются высокой степенью биорезорбируемости, что позволяет использовать их как биосовместимые материалы в медицине.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баринов С.М., Комлев С.В. // Успехи химии. 2010. № 1. С. 15.
2. Dorozhkin S.V. // Funct. Biomater. 2015. P. 708.
3. Голованова О.А. Патогенные минералы в организме человека. Омск: Изд-во ОмГУ, 2006. 400 с.
4. Surmenev R.A., Surmeneva M.A., Ivanova A.A. // Acta Biomater. 2014. V. 10. P. 557.
5. Dorozhkin S.V. // Ceram. Int. 2016. V. 42. P. 6529.
6. Pietak A.M., Reid J.W., Stott M.J., Sayer M. // Biomater. 2007. V. 28. P. 4023.
7. Gayathri N., Nagarajan L. // Int. J. Sci. Research (IJSR). 2016. V. 5. № 3. P. 850.

8. Barinov S.M., Komlev V.S. Calcium phosphate based bioceramics for bone tissue engineering. Zuerich: Trans. Tech. Publ., 2008. 166 p.
9. Комлев В.С., Фадеева И.В., Гурин А.Н. и др. // Журн. неорган. материалы. 2009. Т. 45. № 3. С. 1.
10. Цыгановкина Е.В., Орлов М.А. // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30. № 1. С. 85.
11. Gurin A.N., Komlev V.S., Fadeeva I.V., Barinov S.M. // Stomatologiia (Mosk). 2011. № 5. V. 90. P. 64.
12. Гурин А.Н., Григорьяни Л.А., Григорьян А.С. и др. // Медицинский алфавит. Стоматология. 2010. № 1. С. 32.
13. Porter A.E. // J. Biomater. 2003. V. 24. P. 4609.
14. Мансурова Л.А., Федчишин О.В., Трофимов В.В. и др. // Сибирский медицинский журн. 2009. № 7. С. 16.
15. Saki M. // J. Yakhteh. 2009. V. 11. № 1. P. 55.
16. Гурин А.Н., Комлев В.С. // Медицинский алфавит. Стоматология. 2011. Т. 3. С. 26.
17. Белецкий Б.И., Свентская Н.В. // Стекло и керамика. 2009. № 3. С. 26.
18. Pietak A.M., Reid J.W., Stott M.J., Sayer M. // Biomater. 2007. V. 28. P. 4023.
19. Сурменева М.А., Сурменев Р.А., Чайкина М.В. // Физика и химия обработки материалов. 2012. № 3. С. 51.
20. Zheng Y. // Ceram. Int. 2014. V. 40. P. 14661.
21. Солоненко А.П., Голованова О.А. // Журн. неорган. хим. 2014. Т. 59. № 11. С. 1472.
22. Солоненко А.П. // Стекло и керамика. 2016. № 10. С. 37.
23. Солоненко А.П., Боксгорн В.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 2017. № 3. С. 439.
24. Maria V.R. // J. Mater. Chem. 2005. V. 15. P. 1509.
25. Ле Ван Тхуан. Дис. "Коллоидно-химические аспекты синтеза гидроксилапатита, модифицированного силикат-ионами" канд. техн. наук. Белгород, 2015. 205 с.
26. Методика измерений титриметрическим методом с трилоном Б. РД 52.24.403-2018.
27. Метод определения содержания полифосфатов ГОСТ 18309-72.
28. Вересов А.Г., Пуляев В.И., Третьяков Ю.Д. // Рос. хим. журн. 2000. Т. 94. № 6. Ч. 2. С. 32.