

УДК 549.07/753.1:53.091

Механохимический синтез гидроксилapatита с SiO_4^{4-} -замещениями

М. В. ЧАЙКИНА¹, Н. В. БУЛИНА¹, И. Ю. ПРОСАНОВ¹, А. В. ИЩЕНКО², О. В. МЕДВЕДКО³, А. М. АРОНОВ³¹Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)

E-mail: chaikinam@solid.nsc.ru

²Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)³ХК ОАО "НЭВЗ-СОЮЗ", Красный проспект, 220, Новосибирск 630049 (Россия)

(Поступила 10.11.11; после доработки 10.02.12)

Аннотация

Механохимическим методом в течение 30 мин в планетарной мельнице синтезированы образцы гидроксилapatита (ГАП), модифицированного ионами силиката в количестве 0,1, 0,2, 0,4 и 0,8 молярных долей иона SiO_4^{4-}

в ГАП при заданном молярном соотношении $\text{Ca}/(\text{P} + \text{Si}) = 1.67$. В результате активации в воздушной среде образуется гидроксилapatит со средним размером кристаллитов ~20 нм. В механохимически синтезированных образцах содержится ион карбоната, замещающий фосфатный ион с образованием карбонатгидроксилapatита В-типа, количество которого уменьшается при увеличении количества вводимого силиката. Модификация гидроксилapatита ионами силиката представляет собой конкурирующую реакцию замещению фосфата карбонатом. В зависимости от соотношения количества силиката и карбоната в структуре гидроксилapatита изменяется механизм замещения. В случае преобладания фосфатного иона в структуре гидроксилapatита (при $x < y$) замещенный гидроксилapatит имеет стехиометрический состав с общей формулой $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-(y+x)}(\text{SiO}_4)_y(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_2$. В случае преобладания силикатного иона ($x > y$) компенсация заряда происходит за счет образования вакансий в положении групп $(\text{OH})^-$: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-(y+x)}(\text{SiO}_4)_y(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-y}$. После отжига образцов силикатная группа занимает позиции фосфатного иона в структуре гидроксилapatита с образованием вакансий в положении группы $(\text{OH})^-$, состав описывается общей формулой $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}$.

Ключевые слова: механохимический синтез, силикатзамещенный гидроксилapatит

ВВЕДЕНИЕ

Гидроксилapatит (ГАП) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ – основная минеральная составляющая костных и зубных тканей человека и животных. Природный ГАП не соответствует этой идеализированной формуле и всегда содержит в своей структуре катионные и анионные замещения (от сотых до целых масс процента), играющие важную биологическую роль. Соединения со структурой апатита обладают динамичной структурой, позволяющей осуществ-

лять широкий спектр замещений. В последние десятилетия разновидности ГАП с замещениями исследуются на предмет использования их в качестве материалов для медицинских целей: покрытий имплантатов, биосовместимой керамики, лекарственных и косметических средств [1–3]. Один из заместителей ГАП в анионной подрешетке – ион SiO_4^{4-} . Изучению влияния частичного замещения фосфата на силикатную группу в структуре ГАП на его физико-химические и биологические свойства посвящено много работ [4–11]. Ис-

следования, проведенные *in vitro* и *in vivo*, на клеточных культурах и на различных животных, показали, что керамика из силикат-замещенного ГАП (Si-ГАП) способствует более быстрому вживлению имплантатов по сравнению с образцами ГАП, не содержащими силикатный ион [12–14]. Согласно литературным данным, это связано с поверхностными свойствами образцов [14–17].

Высокую поверхностную активность Si-ГАП авторы работ [15, 16] связывают с образованием на поверхности материала силанольных групп $-\text{SiOH}$, активно участвующих в процессе минерализации интерфейса. Согласно данным работы [15], вследствие различий в размерах тетраэдрических анионов (расстояния $\text{Si}-\text{O} = 0.166$ нм, $\text{P}-\text{O} = 0.155$ нм) замещение фосфатного иона на силикатный сопровождается микронапряжениями в структуре апатита. В результате этого происходит сегрегация ионов силиката на поверхности частиц. Высокие значения Z -потенциала в начальный момент гидролиза образцов ГАП, модифицированных кремнием, авторы [16] также объясняют сегрегацией ионов силиката на поверхности образцов. Исследование поверхности покрытий из Si-ГАП, нанесенных методом высокочастотного магнетронного распыления на металлические подложки, показало, что их электростатический потенциал возрастает по сравнению с образцами без замещения [16]. Вследствие шероховатости покрытий усложнение их рельефа сопровождалось усилением электростатического потенциала. Клеточные культуры костного мозга, нанесенные на эти покрытия в модельном биологическом электролите, модулировали амплитуду и выравнивали разброс поверхностного электростатического потенциала покрытия [16].

Наиболее глубокое исследование сравнительных электростатических и адгезионных свойств поверхности образцов Si-ГАП с массовой долей кремния 0.8 % и ГАП стехиометрического состава проведено авторами работы [17]. С помощью высокоразрешающей силовой спектроскопии с использованием метода самоорганизующихся монослоев СОО-терминальных алкантиолов получены электрохимические характеристики поверхности поликристаллических образцов SiO_4^{4-} -замещенного ГАП и ГАП без замещения. Авторы [17]

установили, что образцы Si-замещенного ГАП характеризуются более высокими значениями взаимодействия Ван-дер-Ваальса по сравнению с незамещенным образцом. На это указывают полученные значения констант Гамакера, которые для Si-ГАП вдвое выше по сравнению со стехиометрическим ГАП. Используя теорию Дерягина – Ландау – Вермель – Овербока и нелинейную модель Пуассона – Больцмана, авторы рассчитали значения зарядов поверхности для сил электростатического двойного слоя. Они оказались отрицательными, причем для Si-ГАП вдвое больше по сравнению с чистым ГАП. Адгезия поверхностного слоя частиц Si-ГАП также превышала адгезию стехиометрического ГАП [17]. Полученные данные объясняют положительное влияние частичного замещения фосфата силикатным ионом в модельных опытах размножения клеток *in vitro* и активное остеообразование и замещение костных тканей при исследовании образцов *in vivo* [6, 13–16].

Методам синтеза ГАП с частичным замещением фосфатного иона на SiO_4^{4-} посвящены десятки работ, обобщение которых приведено в обзорных статьях и монографиях [1–15]. Модифицированный силикатным ионом ГАП получают различными способами и из разных исходных компонентов. В большинстве работ синтез модифицированного ГАП проводят методом осаждения из растворов солей фосфата или фосфорной кислоты, суспензии гидроксида кальция и растворимых соединений кремния [8–15]. Синтез из растворов – весьма трудоемкий и длительный процесс, при этом получают неоднородные продукты. Не менее сложен в реализации синтез золь-гель методом и гидротермальным путем [18–23]. В некоторых работах для синтеза апатита и композита в качестве основы биокерамики использовали кораллы и даже панцирь каракатицы [13, 25].

Перспективен для использования механохимический метод синтеза разновидностей апатита [26–29]. В последнее десятилетие появилось немало работ по механохимическому синтезу ГАП и его разновидностей с различными замещениями [30–37]. Однако в большинстве работ непосредственно в мельнице не удается получить апатит в виде хорошо оформленного кристаллического про-

дукта. В работах [33, 35, 36] рентгенофазовым методом выявлены широкие рефлексы, свидетельствующие об образовании апатита только после отжига или механической активации в течение как минимум 5–6 ч. В некоторых работах реакцию проводят в жидкой фазе [23, 30] либо в качестве исходных материалов используют $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и P_2O_5 [37], что тоже близко к жидкофазному синтезу вследствие гидратации оксида фосфора. При жидкофазном синтезе воздействия сводятся к перемешиванию компонентов, поэтому эти варианты едва ли можно отнести непосредственно к механохимическим методам. Авторы работы [23] реакционную смесь после механической активации подвергали гидротермальной обработке.

Пока в литературе не обнаружено работ по механохимическому синтезу ГАП, модифицированного ионами силиката, за исключением работы [23], где синтез проводили мокрым (wet) путем.

Важную проблему представляет поиск оптимальных составов модифицированных разновидностей ГАП для покрытия имплантатов из титана, его сплавов, циркониевой и алюмооксидной керамик, способствующих остеосинтезу при вживлении имплантатов. Согласно данным авторов работы [5], которые изучали влияние концентрации кремния, замещающего фосфат в ГАП при вживлении имплантатов новозеландским белым кроликам, оптимальная концентрация составляет 0.8 % Si. Однако этот вопрос остается дискуссионным, и концентрации замещения фосфата силика-

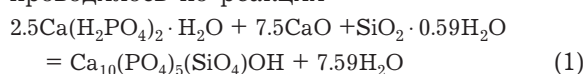
том исследуются в широком диапазоне: от одной десятой до нескольких молекул на ячейку [10].

В настоящей работе исследован процесс механохимического синтеза ГАП, модифицированного разным количеством иона SiO_4^{4-} с общей формулой заданного состава: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}$, где $x = 0.1, 0.2, 0.4, 0.8$, – и состояние его структуры после отжига образцов. В перспективе данные продукты могут быть использованы в качестве материала для покрытия имплантатов [38].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных компонентов для синтеза ГАП с частичным замещением фосфата на ион SiO_4^{4-} выбраны: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CaHPO_4 , CaO и аморфный $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с удельной поверхностью 400–420 м²/г, $n = 0.59–0.71$.

Для исследования процесса взаимодействия компонентов механохимического синтеза приготовлен образец с использованием в качестве исходного фосфата $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Взаимодействие компонентов в этом случае проводилось по реакции



Этот процесс сопровождался значительной агрегацией, поэтому при синтезе остальных образцов в качестве исходного фосфата использовали CaHPO_4 . Реакции механохимического синтеза и коды полученных образцов приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Механохимический синтез образцов Si-ГАП

Реакции механохимического синтеза	Заданный состав продукта	Коды образцов	
		До термообработки	После термообработки
$6\text{CaHPO}_4 + 4\text{CaO} = \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	ГАП-0	ГАП-0Т
$5.9\text{CaHPO}_4 + 4.1\text{CaO} + 0.1\text{SiO}_2 \cdot 0.71\text{H}_2\text{O} \\ = \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5.9}(\text{SiO}_4)_{0.1}(\text{OH})_{1.9} + 2.071\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5.9}(\text{SiO}_4)_{0.1}(\text{OH})_{1.9}$	ГАП-01	ГАП-01Т
$5.8\text{CaHPO}_4 + 4.2\text{CaO} + 0.2\text{SiO}_2 \cdot 0.71\text{H}_2\text{O} \\ = \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5.8}(\text{SiO}_4)_{0.2}(\text{OH})_{1.8} + 2.142\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5.8}(\text{SiO}_4)_{0.2}(\text{OH})_{1.8}$	ГАП-2	ГАП-2Т
$5.6\text{CaHPO}_4 + 4.4\text{CaO} + 0.4\text{SiO}_2 \cdot 0.71\text{H}_2\text{O} \\ = \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5.6}(\text{SiO}_4)_{0.4}(\text{OH})_{1.6} + 2.284\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5.6}(\text{SiO}_4)_{0.4}(\text{OH})_{1.6}$	ГАП-04	ГАП-04Т
$5.2\text{CaHPO}_4 + 4.8\text{CaO} + 0.8\text{SiO}_2 \cdot 0.71\text{H}_2\text{O} \\ = \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5.2}(\text{SiO}_4)_{0.8}(\text{OH})_{1.2} + 2.568\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5.2}(\text{SiO}_4)_{0.8}(\text{OH})_{1.2}$	ГАП-08	ГАП-08Т

Механохимический синтез образцов проводился с использованием планетарной мельницы АГО-2, в охлаждаемых водой стальных барабанах вместимостью 150 мл со стальными шарами массой 200 г, при частоте вращения барабанов 1200 мин^{-1} в течение 30 мин. Соотношение навески реакционной смеси и массы шаров составляло 1 : 10.

Во избежание натирания металла рабочую зону мельницы предварительно футеровали реакционной смесью компонентов синтезируемого образца. В результате поверхность шаров и стенок барабана покрывалась этой смесью. Через 1 мин после начала активации смесь удаляли, далее проводился синтез ГАП. По данным анализа, содержание железа в механохимически синтезированных образцах ГАП не превышало 0.03–0.05 мас. %.

Содержание в структуре образцов ГАП иона карбоната, появившегося в процессе механохимического синтеза за счет поглощения CO_2 из воздуха, определялось газоманометрическим методом (при растворении навески в 10 мл HCl плотностью 1.08 г/см^3) [39].

Отжиг образцов проводился в высокотемпературной камерной электропечи марки ПВК-1.4-8 при $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 ч.

Этапы механохимического синтеза и конечные продукты исследовали методами высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ВРЭМ) и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (ЭРМ) на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM 2010. Конечный продукт изучался методом ИК-спектроскопии на спектрометре “Инфралюм-801” и методом рентгеновской дифракции на порошковом дифрактометре D8 Advance. Запись рентгенограмм проводили в геометрии Брэгга – Брентано с CuK_α -излучением, никелевым K_β -фильтром и сверхбыстрым позиционно-чувствительным одномерным детектором Lynx-Eye (угол захвата 3°). Для ИК-спектроскопии прессовались таблетки образцов с KBr .

Рентгенофазовый анализ синтезированных соединений проводился с использованием программы EVA [40] и базы данных порошковых рентгенограмм ICDD [41]. Уточнение параметров элементарной ячейки замещенных ГАП и количественный анализ методом Ритвельда проводили с помощью программы TOPAS [42].

Исходные структурные параметры ГАП и CaO заимствованы из структурной базы данных (приложение к программе TOPAS), а данные о параметрах Ca(OH)_2 и CaHPO_4 – из кристаллографической базы данных ICSD [43]. Средний размер кристаллитов (область когерентного рассеяния) рассчитывался из интегрального уширения пиков по методу Шеррера. Предполагалось, что вклад микронапряжений в уширение пика равен нулю. При описании профиля линии инструментальная функция определялась методом фундаментальных параметров [44].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [26] показано, что в зависимости от физико-химических свойств исходных веществ и соотношения структур исходного фосфата и синтезируемого ГАП с гексагональной сингонией, взаимодействие компонентов при механической активации реакционной смеси может идти через аморфное состояние и/или на поверхности фаз – по топотаксическому механизму.

Этапы взаимодействия компонентов механохимического синтеза Si-ГАП визуализированы с помощью метода ВРЭМ, а изменение состава смеси – энергодисперсионным рентгеновским микроанализом (рис. 1, 2). Как и при активации в мельнице [27], под электронным пучком микроскопа исходный фосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с первых секунд взаимодействует с CaO с образованием CaHPO_4 (см. рис. 1, а). Об этом свидетельствуют данные ЭРМ: во внутренней части наночастицы, обозначенной кружком 2, соотношение $\text{Ca/P} = 1$, что соответствует составу монетита CaHPO_4 , а внешняя оболочка наночастицы состоит из исходного $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (кружок 1, где $\text{Ca/P} = 0.5$, см. рис. 1, а). В части образца, прилегающей с внешней стороны наночастицы (кружок 3), содержание компонентов Ca , P и Si приблизительно одинаковое (см. рис. 1, а). Изменение состояния фосфата и оксида кремния под влиянием электронного пучка микроскопа приведено на рис. 1, б. Оксид кремния (кружок 3) постепенно “поглощается” аморфным фосфатом, и на этапе последнего кадра (см. рис. 1, б) реакционная смесь, со-

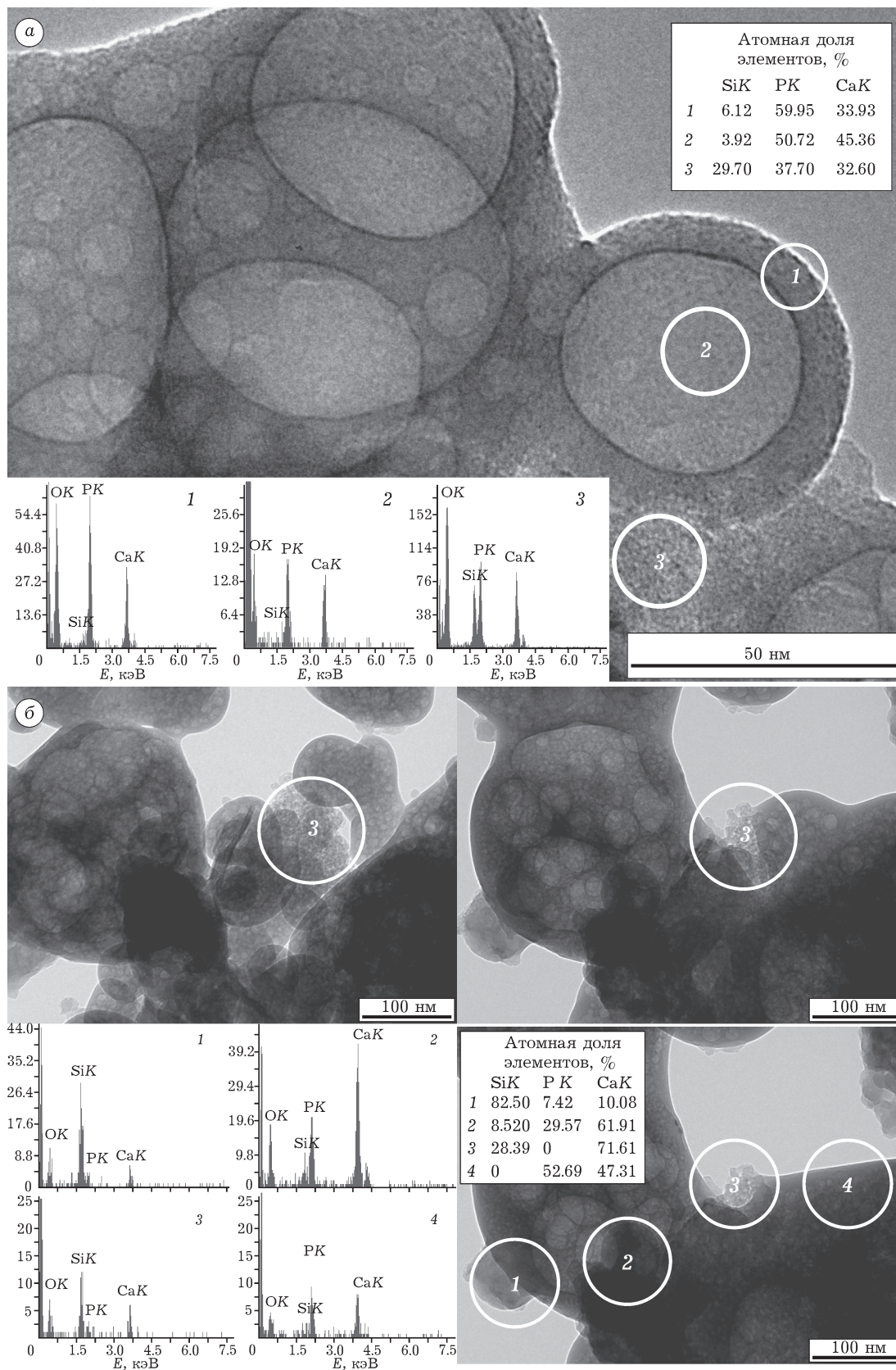
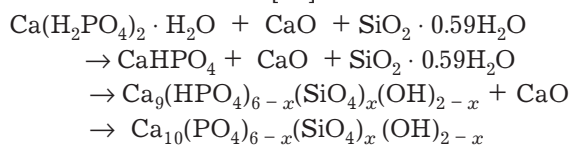


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения и данные ЭРМ состояния реакционной смеси, приведенной в уравнении (1), после механической активации в течение 30 с (а), 10 мин (б).

гласно данным ЭРМ, состоит из наночастиц разного состава. В области кружка 1 находится частица непрореагировавшего SiO_2 ; в кружке 2 – сферическая частица аморфного вещества, которая по составу соответствует дефицитному по кальцию апатиту $\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}$; в кружке 3 – оставшийся “не поглощенный” фосфатом SiO_2 ; в кружке 4 – образовавшийся CaHPO_4 . Взаимодействие компонентов можно представить в виде последовательной реакции “нейтрализации”, характерной для “мягкого механохимического синтеза” [26]:



После механической активации смеси реагентов в мельнице АГО-2 продолжительностью 30 мин полученные образцы представляют собой агрегаты кристаллических частиц (рис. 2, а)

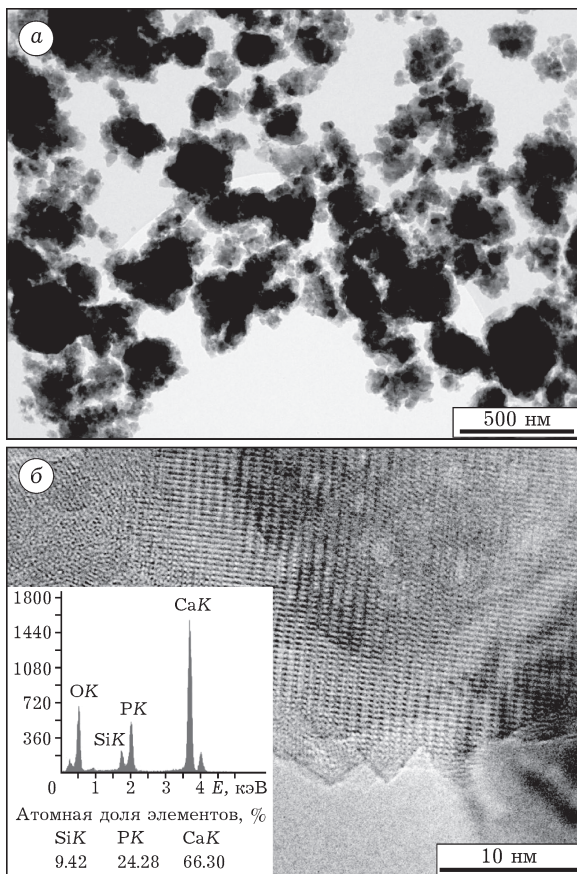


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения образца ГАП-08 до отжига: а – общий вид, б – ВРЭМ и ЭРМ.

с протяженной решеткой (см. рис. 2, б). В состав механохимически синтезированных образцов, согласно данным ЭРМ, входит некоторое количество кремния. Однако оно может отличаться от данных табл. 1, поскольку кремний частично находится в аморфном состоянии. Об этом свидетельствуют и результаты ВРЭМ (см. рис. 2, б): на снимке наряду с нанокристаллическими частицами ГАП в верхнем левом углу снимка наблюдается аморфная фаза.

После отжига образцы представляют собой плотные агрегаты спеченных частиц (рис. 3, а). В верхнем левом углу заметны мелкие кристаллы CaO , которые могли образоваться в результате разложения карбонатапатита. Согласно данным ВРЭМ и ЭРМ, после отжига образцы имеют протяженную решетку и состав, соответствующий заданному: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5.2}(\text{SiO}_4)_{0.8}(\text{OH})_{1.2}$ (см. рис. 3, б).

На рис. 4, а, б приведены ИК-спектры механохимически синтезированных образцов Si-

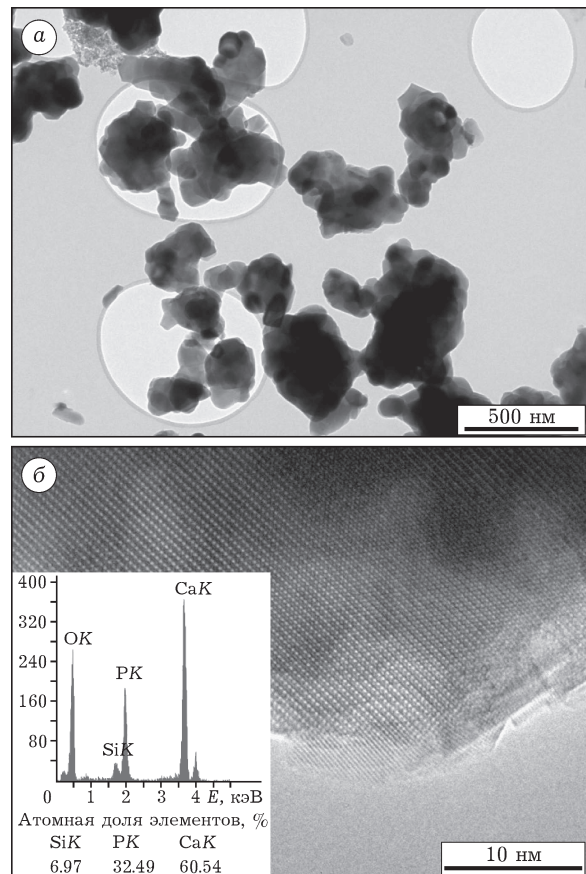


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения ГАП-08Т после отжига: а – общий вид, б – ВРЭМ и ЭРМ.

ГАП до отжига. ИК-спектры характеризуются следующими полосами поглощения колебаний связей P–O в структуре апатита: деформационными ν_4 (O–P–O) в интервале волновых чисел 570–600 cm^{-1} и валентными ν_3 (P–O) в интервале частот 1000–1050 cm^{-1} (см. рис. 4, а). Слабая полоса при частоте 3575 cm^{-1} обусловлена колебаниями связей группы O–H, локализуемой в каналах вдоль оси b_3 структуры ГАП [2]. При синтезе ГАП в воздушной среде в его структуре всегда обнаруживается ион CO_3^{2-} и небольшое количество адсорбированной воды, что выявляется данными ИК-спектроскопии. Присутствие в структуре ГАП карбонатных ионов в положении фосфатных ионов (карбонатгидроксилапатит В-типа) [45] идентифицируется по-

лосами поглощения деформационных колебаний ν_2 связей O–C–O (875 cm^{-1}) и валентных колебаний ν_3 связей O–C (1420–1470 cm^{-1}) (см. рис. 4, а). На ИК-спектрах образцов присутствуют слабые полосы поглощения колебания связей O–H, характерные для адсорбированной кристаллизационной воды (1630 cm^{-1} – деформационные ν_2 , 3400–3440 cm^{-1} – валентные ν_1). На ИК-спектрах образцов ГАП-01 и ГАП-02 (см. рис. 4, а) присутствует также слабая полоса 3645 cm^{-1} , обусловленная валентными колебаниями группы (OH)⁻ гидроксида кальция, который образуется в результате сорбции паров воды из воздуха оксидом кальция в процессе механохимического синтеза.

При увеличении масштаба на ИК-спектрах механохимически синтезированных образцов

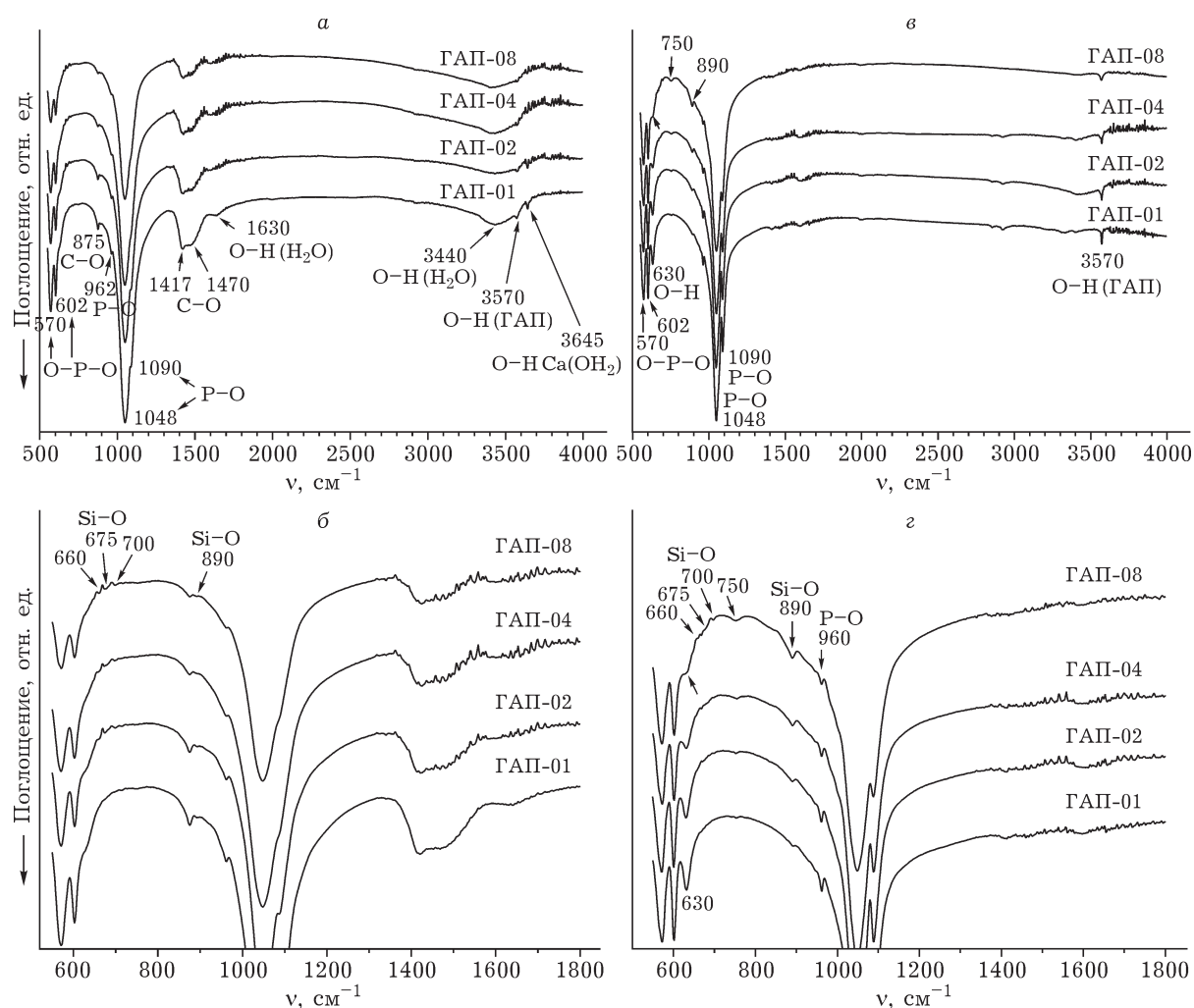


Рис. 4. ИК-спектры образцов Si-ГАП до (а, б) и после (в, г) отжига: а, в – общий вид; б, г – увеличение диапазона до 500–1800 cm^{-1} .

Si-ГАП (см. рис. 4, б) заметны слабые полосы поглощения в диапазоне $650\text{--}900\text{ см}^{-1}$. Авторы работ [6, 7] относят полосы в этом интервале частот к поглощению колебаний связей Si–O в структуре ГАП. Выявленные полосы поглощения с волновыми числами 660, 675 и 700 см^{-1} можно отнести к ν_2 симметричных деформационных колебаний связей O–Si–O в структуре ГАП, а полосу 890 см^{-1} – к ν_1 симметричных валентных колебаний связей Si–O.

В литературе предложено несколько механизмов замещений при модификации ГАП ионами силиката [4, 6, 7, 9]. В образцах Si-ГАП, полученного осаждением [9, 10], в структуре апатита всегда присутствует ион карбоната в положении фосфата, т. е. при синтезе всегда образуется карбонат апатит В-типа. Заданное количество замещающего силиката не может полностью войти в структуру ГАП при вхождении карбоната. По данным авторов [6], не вошедший в структуру апатита кремний осаждается вместе с ГАП в виде аморфного силиката кальция либо гидроксид кремния [7, 9].

Авторами [6] предложено два механизма замещения. Согласно первому механизму, образующийся продукт можно рассматривать как твердый раствор двух других твердых растворов – карбонатгидроксилапатита и силикатгидроксилапатита, а количество замещенного фосфата будет равно сумме силикатных и карбонатных групп с общей формулой $\text{Ca}_{10-y}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_y(\text{SiO}_4)_w(\text{OH})_{2-x}$, где $x = w + y$. Возникший дефицит кальция и силиката может присутствовать в виде самостоятельной второй фазы, в частности в виде аморфного силиката кальция CaSiO_3 . Судя по содержанию карбоната в образцах, синтезированных авторами [6], этот механизм может реализоваться при $y \leq 0.5$. Второй механизм предусматривает замещение двух групп фосфата на ион карбоната и силиката. Максимальное количество замещения по этому механизму возможно вплоть до $x = 0.4$ [6].

Другие гипотезы замещений предполагают наличие HPO_4 -групп и дефицит ионов кальция, образование оксиапатита с частичной локализацией ионов O^{2-} на оси b_3 и другие варианты [9, 10]. По данным большинства опубликованных работ, в отожженных образцах силикат обычно локализуется в по-

ТАБЛИЦА 2

Содержание CO_2 и CO_3^{2-} в образцах Si-ГАП

Образцы	CO_2 , мас. %	CO_3^{2-} , мас. %	CO_3^{2-} , моль
ГАП-01	2.8	3.82	0.64
ГАП-02	2.6	3.57	0.59
ГАП-04	1.8	2.45	0.4
ГАП-08	1.4	1.91	0.32

ложению фосфатного иона с образованием вакансий в положении OH-групп на оси b_3 [9, 7, 10]. Анализ предложенных механизмов гетероионного замещения фосфата силикатом в ГАП приведен в работе [19].

Механизм замещений, реализуемый в процессе механохимического синтеза ГАП, должен отличаться от такового при осаждении из раствора. Согласно данным работ [4, 6, 7, 9], при увеличении концентрации ионов силиката в Si-ГАП, синтезированном из растворов, содержание карбонатного иона в структуре возрастает. В нашем случае, напротив, с увеличением количества вводимого кремния содержание карбонатного иона уменьшается. Так, в образце ГАП-08 его в два раза меньше по сравнению с образцом ГАП-01 (табл. 2). На это также указывает снижение интенсивности полос поглощения группы CO_3^{2-} по мере увеличения вводимого силиката (см. рис. 4, а, б). При малых количествах введенного силиката содержание карбоната в структуре ГАП выше; при введении силиката в количестве 0.4 моль содержание обеих групп одинаковое, а при 0.8 моль кремния количество карбоната почти в 2.5 раза меньше (см. табл. 2).

При одновременном замещении фосфата на ион силиката и карбоната происходят конкурирующие процессы по компенсации заряда. В процессе замещения компенсация заряда фосфата карбонатом может происходить за счет образования вакансий в положении кальция, а при замещении силикатом – за счет вакансий в положении группы $(\text{OH})^-$. Возможно, механизм замещения при изменении соотношения карбонатного и силикатного ионов тоже изменяется. В случае, когда содержание карбонатного иона выше, состав образцов ГАП-01 и ГАП-02 можно представить общей формулой

$\text{Ca}_{10-(x-y)/2}(\text{PO}_4)_{6-(y+x)}(\text{SiO}_4)_y(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_2$ ($x > y$), – и образцы будут соответствовать следующему составу: ГАП-01 – $\text{Ca}_{9.73}(\text{PO}_4)_{5.26}(\text{SiO}_4)_{0.1}(\text{CO}_3)_{0.64}(\text{OH})_2$; ГАП-02 – $\text{Ca}_{9.805}(\text{PO}_4)_{5.21}(\text{SiO}_4)_{0.2}(\text{CO}_3)_{0.59}(\text{OH})_2$.

В случае равного количества заместителей ($x = y$) состав образца будет соответствовать стехиометрической формуле без вакансий: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-(y+x)}(\text{SiO}_4)_y(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_2$; для образца ГАП-04 – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5.2}(\text{SiO}_4)_{0.4}(\text{CO}_3)_{0.4}(\text{OH})_2$. Если содержание силиката больше, нежели карбоната ($x < y$), то компенсация заряда может происходить за счет образования вакансий в положении групп $(\text{OH})^-$: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-(y+x)}(\text{SiO}_4)_y(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-y}$ и для ГАП-08 – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{4.88}(\text{SiO}_4)_{0.8}(\text{CO}_3)_{0.32}(\text{OH})_{1.52}$.

После отжига образцов при 1000 °С произошли значительные изменения в составе образцов, что отразилось на характере полос поглощения ИК-спектров (см. рис. 4, в, г). В частности, отсутствуют полосы поглощения карбонатного иона и адсорбированной воды. По мере увеличения количества силикатного иона в образцах снижается интенсивность полос поглощения за счет валентного колебания связи группы О–Н в структуре ГАП при 3575 см⁻¹ (см. рис. 4, в). С увеличением концентрации вводимого силикат-иона наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения деформационных колебаний связей О–Н при 630 см⁻¹, локализуемых вдоль оси с структуры ГАП (см. рис. 4, г). На ИК-спектрах Si-ГАП в образцах с замещением 0.1–0.4 моль силиката (ГАП-01–ГАП-04) присутствует полоса при 630 см⁻¹, относящаяся к колебанию связей ОН-группы, а на спектре образца ГАП-08 заметно лишь слабое “плечо” (см. рис. 4, г). Это обусловлено снижением количества гидроксильных групп, локализуемых

в каналах вдоль оси b₃ структуры ГАП с образованием вакансий и компенсацией заряда при гетероионном замещении трехвалентного фосфата на четырехвалентный силикат по схеме: $\text{SiO}_4^{4-} + \text{OH}^- \rightarrow \text{PO}_4^{3-} + \text{OH}^-$

Состав синтезированных образцов после отжига можно представить общей формулой $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}$.

На ИК-спектрах отожженных образцов более четко проявляются полосы поглощения связей Si–O при значении волновых чисел 750 и 890 см⁻¹, что указывает на вхождение иона силиката в структуру ГАП. Эти полосы поглощения, интенсивность которых возрастает по мере увеличения концентрации вводимого силиката, хорошо заметны при увеличении масштаба изображения (см. рис. 4, в).

На рис. 5 приведены рентгенограммы образцов после механической активации реакционных смесей (см. табл. 1) в планетарной мельнице в течение 30 мин. По данным рентгенофазового анализа, основную массу образцов составляет фаза ГАП (пр. группа $P6_3/m$), имеются также небольшие примеси CaHPO_4 (пр. группа $P1$) и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (пр. группа $P\bar{3}m1$). Результаты количественного анализа фаз, выполненные методом Ритвельда, приведены в табл. 3. Видно, что во всех образцах содержится непрореагировавший монетит CaHPO_4 . Для чистого ГАП и замещенного с концентрацией кремния 0.4 и 0.8 моль концентрация монетита не превышает 2 %, однако в случае образцов ГАП-01 и ГАП-02 его содержание больше. По-видимому, это связано с агрегацией компонентов смесей этих образцов, которая снижает скорость их взаимодействия. Аморфный оксид кремния предотвращает агрегирование при активации,

ТАБЛИЦА 3

Результаты количественного анализа и кристаллографические характеристики образцов Si-ГАП до отжига

Образцы	Степень кристалличности, %	Концентрация примесей, %		Размер кристаллитов ГАП, нм	Параметры ячейки ГАП		
		CaHPO_4	$\text{Ca}(\text{OH})_2$		a, Å	c, Å	V, Å ³
ГАП-0	82	2	0	19	9.425(2)	6.898(2)	530.7(3)
ГАП-0.1	66	8	1	21	9.425(3)	6.905(2)	531.2(3)
ГАП-0.2	65	9	3	26	9.422(3)	6.900(2)	530.5(3)
ГАП-0.4	57	1	0	18	9.420(3)	6.902(3)	530.5(4)
ГАП-0.8	45	<1	0	19	9.421(3)	6.901(3)	530.4(4)

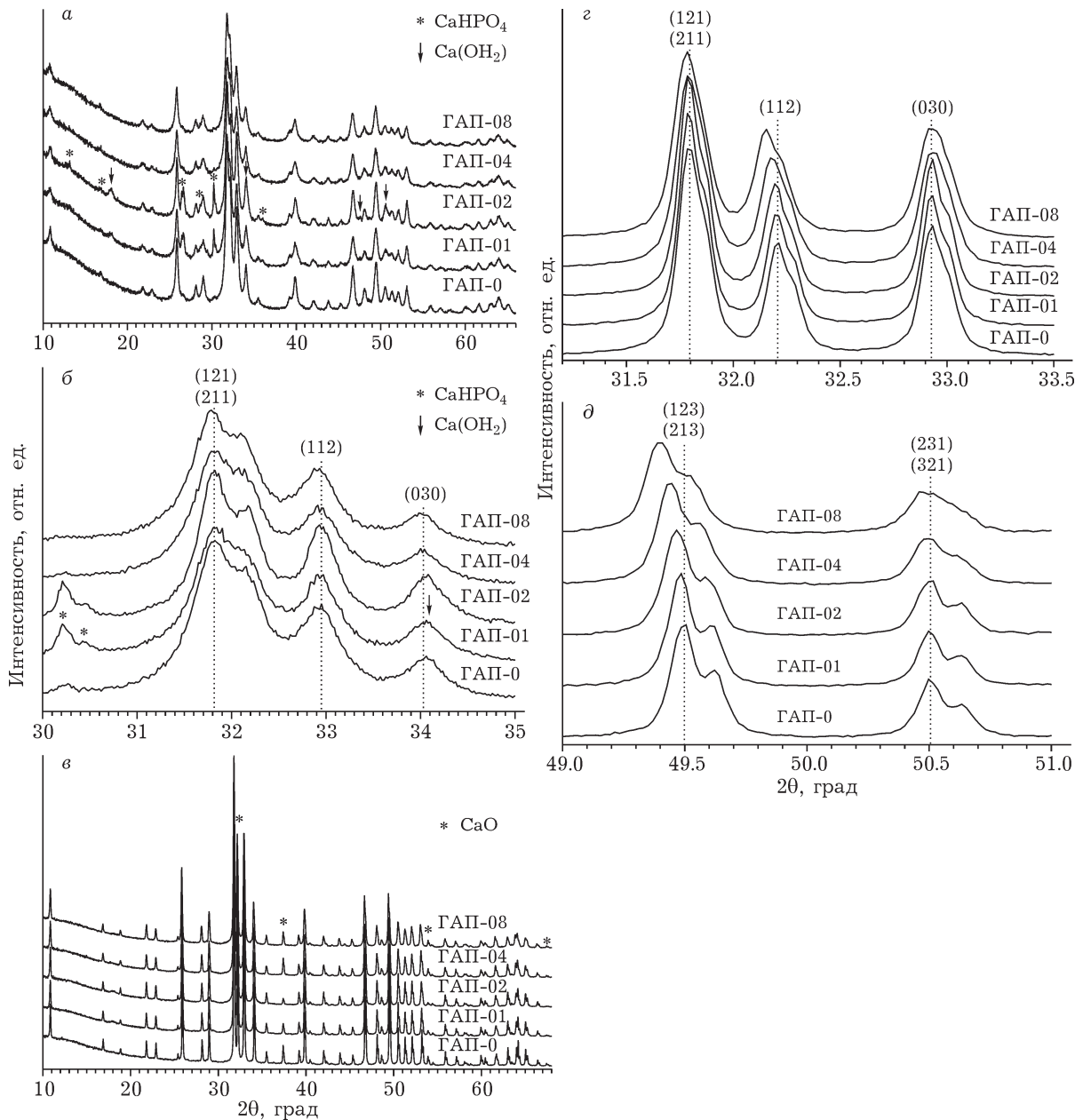


Рис. 5. Рентгенограммы образцов Si-ГАП до (а, б) и после (в-д) отжига: а, в – общий вид; б, г, д – диапазон 2θ (б – $30\text{--}35^\circ$, г – $31\text{--}33^\circ$, д – $49\text{--}51^\circ$).

возможно, поэтому в образцах с большей концентрацией кремния содержится меньше примеси исходных веществ. Средний размер кристаллитов для механически синтезированных образцов с кремнием составляет около 21 нм (см. табл. 3).

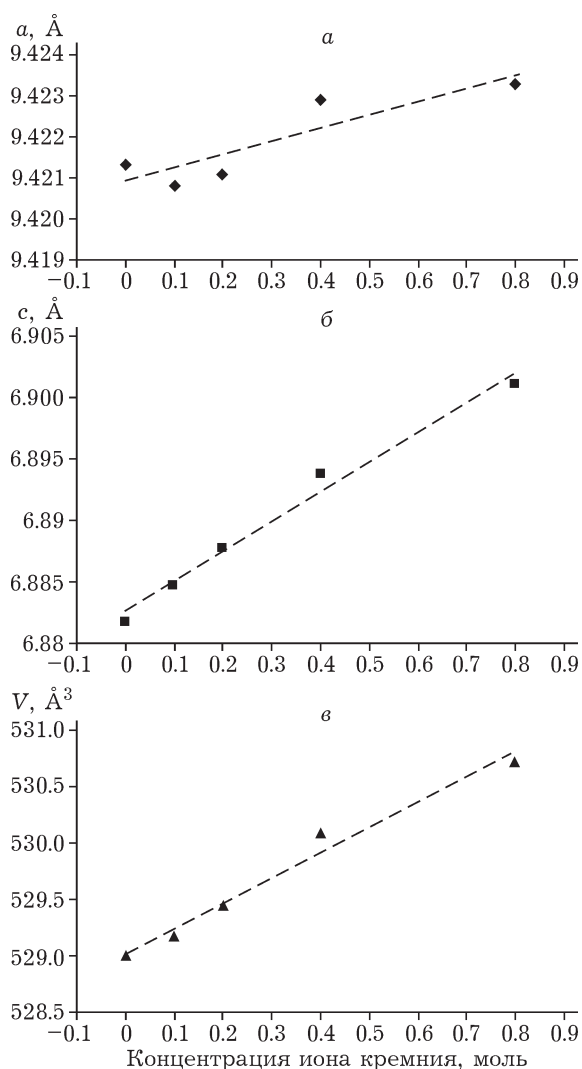
При уточнении параметров ячейки механохимически синтезированных образцов Si-ГАП установлено, что с ростом концентрации вводимого кремния наблюдаются увели-

чение количества аморфной фазы, незначительные изменения параметра a и c и объема ячейки (см. табл. 3). Ввиду низкой точности определения параметров ячейки (из-за малого размера частиц) можно считать, что эти величины почти не изменяются. Аналогичные изменения количества аморфной фазы в неотожженных образцах наблюдались и другими авторами [7, 9, 10], однако в этих работах параметры ячейки с ростом concentra-

ТАБЛИЦА 4

Результаты количественного анализа и кристаллографические характеристики образцов Si-ГАП после отжига

Образцы	Степень кристалличности, %	Концентрация примеси CaO, %	Размер кристаллитов ГАП, нм	Параметры ячейки ГАП		
				a , Å	c , Å	V , Å ³
ГАП-0Т	72	2	180	9.4213(2)	6.8817(2)	528.99(3)
ГАП-0.1Т	75	1	161	9.4208(3)	6.8847(3)	529.17(3)
ГАП-0.2Т	74	<1	167	9.4211(3)	6.8878(3)	529.43(3)
ГАП-0.4Т	75	2	126	9.4229(3)	6.8938(3)	530.09(3)
ГАП-0.8Т	77	1	111	9.4233(3)	6.9011(3)	530.71(3)

Рис. 6. Изменение параметра a (а), c (б) и объема решетки (в) отожженных образцов Si-ГАП в зависимости от количества вводимого кремния.

ции кремния возрастают. Данное различие можно связать с разными условиями синтеза и разными исходными реагентами.

В результате отжига механохимически синтезированных образцов Si-ГАП рефлексы на рентгенограммах стали узкими (см. рис. 5, в). Видно, что часть рефлексов сместилась в область малых углов, что указывает на увеличение объема элементарной ячейки (см. рис. 5, г, д). При уточнении параметров решетки установлено, что для данных образцов с ростом концентрации атомов Si наблюдается увеличение параметров a и c (табл. 4), причем максимално возрастает параметр c . Параметр a менее чувствителен к замещению, что согласуется с данными работ [7, 9]. Из данных рис. 6 следует, что характер изменения параметров ячейки и объема близок к линейной зависимости. Если учесть, что межатомное расстояние Si–O больше, чем P–O, то это свидетельствует о замещении тетраэдров PO_4^{3-} на SiO_4^{4-} .

После отжига монетит в образцах не обнаружен (см. табл. 4). Из примесей наблюдается только CaO в количестве не более 2%. Можно полагать, что появление CaO в отожженных образцах, где до отжига он не обнаружен, обусловлено частичным разложением карбонатной группы в процессе отжига.

Сравнительный анализ данных табл. 3 и 4 показывает, что в результате отжига во всех образцах, содержащих кремний, происходит увеличение степени кристалличности, т. е. уменьшается количество аморфной компоненты, и значительно возрастает размер кристаллитов. В отожженных образцах количество аморфной фазы не зависит от концентрации иона силиката, размер кристаллитов в них уменьшается с ростом SiO_4^{4-} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Механохимическим методом в планетарной мельнице в течение 30 мин активации синтезированы образцы гидроксилapatита, модифицированного силикат-ионами, в кристаллическом состоянии. Согласно данным ВРЭМ, процесс активации реакционной смеси с первых секунд сопровождается взаимодействием гидрофосфатов с оксидом кальция и продолжается по типу реакции нейтрализации, характерной для “мягкого” механохимического синтеза.

В состав механохимически синтезированных образцов, согласно данным ЭРМ и ИК-спектроскопии, входит некоторое количество кремния. В процессе механохимического синтеза ГАП происходит включение карбонатного иона в структуру за счет CO_2 воздуха с образованием карбонатапатита В-типа. По мере увеличения концентрации вводимого кремния содержание карбонатного иона в образцах снижается. Механизм замещения при изменении соотношения карбонатного и силикатного ионов в структуре Si-ГАП, вероятно, изменяется. Когда содержание иона карбоната в структуре апатита превышает содержание силикат-иона, состав Si-ГАП можно представить общей формулой $\text{Ca}_{10-(x-y)/2}(\text{PO}_4)_{6-(y+x)}(\text{SiO}_4)_y(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_2$ ($x > y$). При равном количестве заместителей ($x = y$) состав образца будет соответствовать стехиометрической формуле без вакансий: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-(y+x)}(\text{SiO}_4)_y(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_2$. Если содержание силикат-иона больше, чем карбоната ($x < y$), то компенсация заряда может происходить за счет образования вакансий в положении OH-групп: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-(y+x)}(\text{SiO}_4)_y(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-y}$.

Согласно данным рентгенофазового количественного анализа, в неотожженных образцах гидроксилapatита, модифицированного ионами SiO_4^{4-} , кремний локализуется преимущественно в аморфной фазе, так как ее количество возрастает с увеличением концентрации введенного кремния, а параметры ячейки кристаллической фазы ГАП не изменяются.

После отжига в образцах, по данным ИК-спектроскопии, отсутствуют ионы карбоната и адсорбированная вода. В результате термообработки модифицированный кремнием ГАП кристаллизуется и переходит из аморф-

ной фазы в кристаллическую. В этом случае количество аморфной фазы не зависит от концентрации вводимых ионов кремния, а параметры ячейки ГАП линейно увеличиваются с ростом концентрации SiO_4^{4-} . Кроме того, наблюдается уменьшение размера кристаллитов ГАП. Состав синтезированных образцов после отжига можно представить общей формулой $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}$.

Исследованные продукты перспективны для использования в качестве материала для покрытия имплантатов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Интеграционного проекта СО РАН И-12 и ХК ОАО “НЭВЗ-СОЮЗ”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Хенч Л., Джонс Д. Мир биологии и медицины. М.: Техносфера, 2007; Шпак А. П., Карбовский В. Л., Трачевский В. В. Апатиты. Киев: Академперіодика, 2002. 414 с.
- 2 Elliott C. Structure and Chemistry of Apatite and Other Calcium Orthophosphates. Amsterdam etc.: Elsevier, 1994. 371 p.
- 3 Porter A. E., Patel N., Skepper J. N., Best S. M., Bonfield W. // Biomaterials. 2004. Vol. 25, Issue 16. P. 3303–3314.
- 4 Gibson I. R., Best S. M., Bonfield W. // J. Am. Ceram. Soc. 2002. Vol. 85, No. 11. P. 2771–2777.
- 5 Hing K. A., Revell P. A., Smith N., Buckland T. // Biomaterials. 2006. Vol. 27(29). P. 5014–5026.
- 6 Palard M., Champion E., Foucaud S. // J. Sol. St. Chem. 2008. Vol. 181. P. 1950–1960.
- 7 Arcos D., Rodriguez-Carvajal J., Vallet-Regi M. // Chem. Mater. 2004. Vol. 16 (11). P. 2300–2308.
- 8 Leventouri Th., Bunaciu C. E., Perdikatsis V. // Biomaterials. 2003. Vol. 24. P. 4205–4211.
- 9 Gomes S., Renaudin G., Mesbah A., Jallot E., Bonhomme C., Babonneau F., Nedelec J.-M. // Acta Biomaterialia. 2010. Vol. 6, Issue 8. P. 3264–3274.
- 10 Mostafa N. Y., Hassan H. M. and Abd Elkader O. H. // J. Am. Ceram. Soc. 2011. Vol. 94, Issue 5. P. 1584–1590.
- 11 Guth K., Campion C., Buckland K., Hing A. // Adv. Eng. Materials. 2010. Vol. 12, Issue 1–2. P. B26–B36.
- 12 Porter A. E., Buckland T., Hing K., Best S. M., Bonfield W. // J. Biomed. Materials Res. Part A. 2006. Vol. 78A, Issue 1. P. 25–33.
- 13 Patel N., Brooks R. A., Clarke M. T., Lee P. M. T., Rushton N., Gibson I. R., Best S. M., Bonfield W. // J. Materials Sci: Materials in Medicine. 2005. Vol. 16. P. 429–440.
- 14 Hench L. L. // J. Am. Ceram. Soc. 1998. Vol. 81, No. 7. P. 1705–1728.
- 15 Вересов А. Г., Путляев В. И., Третьяков Ю. Д. // Рос. хим. журн. 2004. Т. XLVIII, № 4. С. 52–64.
- 16 Хлусов И. А., Пичугин В. Ф., Гостищев Э. А., Шаркев Ю. П., Сурменев П. А., Сурменева М. А., Леросгаева Е. В., Чайкина М. В., Дворниченко М. В., Морозова Н. С. // Бюлл. сиб. мед. 2011. № 3. С. 72–81.
- 17 Vandiver J., Dean D., Pate N., Botelho C., Best S., Santos J. D., Lopes M. A., Bonfield W., Ortiz C. // J. Biom. Res. 2006. Part 78A. P. 352–363.

- 18 Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы. Киев: Наук. думка, 1998. 297 С.
- 19 Gomes S., Nedelec J.-M., Jallot E., Sheptyakov D., Renaudin G. // *Crystal Growth & Design*. 2011. Vol. 11. P. 4017–4026.
- 20 Villacampa A. I., Garcia-Ruiz J. M. // *J. Crystal Growth*. 2000. Vol. 211. P. 111–115.
- 21 Nemoto S. R., Nakamura S., Isobe T., Senna M. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2001. Vol. 21. P. 7–12.
- 22 Liao J., Hamada K., Senna M. // *J. Mater. Synth. Proc.* 2000. Vol. 8, No. 5/6. P. 305–311.
- 23 Ting Tian, Dongliang Jiang, Jingxian Zhang, Qingling Lin // *Mater. Sci. Eng.* 2008. C 28. P. 57–63.
- 24 Davidenko N., Carrodeguas R., Peniche C., Solis Y., Cameron R. // *Acta Biomater.* 2010. Vol. 6. P. 466–476.
- 25 Paljar K., Orlić S., Tkalèc E., Ivankovića H. // *Proceed. of Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju: Matrib 2008* / K. Grilec, G. Marić, S. Jakovljević (Eds.). Zagreb, 2008. P. 247–254.
- 26 Чайкина М. В. Механохимия природных и синтетических апатитов. Новосибирск: Гео, 2002. 218 с.
- 27 Чайкина М. В. // *Химия уст. разв.* 1998. Т. 6, № 2–3. С. 141–150.
- 28 Чайкина М. В. // *Физ. мезомеханика*. 2004. Т. 7, № 5. С. 101–110.
- 29 Чайкина М. В., Хлусов И. А., Карлов А. В., Пайчадзе К. С. // *Химия уст. разв.* 2004. Т. 12, № 4. С. 389–399.
- 30 Nakamura S., Isobe T., Senna M. // *J. Nanoparticle Res.* 2001. Vol. 3. P. 57–61.
- 31 Hui Gang Zhang, Qingshan Zhu, Zhao Hui Xie. // *Mater. Res. Bull.* 2005. Vol. 40. P. 1326–1334.
- 32 Захаров Н. А., Топоров Ю. П., Клюев В. А., Орловский В. П. // *Письма в ЖТФ*. 2001. Т. 27, вып. 17. С. 76–80.
- 33 Yeong Bernard, Junmin Xue, Wang John // *J. Am. Ceram. Soc.* 2001. Vol. 84, No. 2. P. 465–467.
- 34 Akihiko Yoshida // *J. Biomater. Appl.* 2006. Vol. 21, No. 2. P. 179–194.
- 35 Salaz J., Benzo Z., Gonzalez G. // *Rev. Latin Am. Met. Mat.* 2004. Vol. 24, No. 1–2. P. 12–16.
- 36 Briak-BenAbdeslam H. El., Ginebra M. P., Vert M., Boudeville P. // *Acta Biomater.* 2008. Vol. 4, Issue 2. P. 378–386.
- 37 Nikčević I., Matrić M., Uskoković D. *Science of Sintering: Current Problems and New Trends*. Beograd: SASA, 2003. P. 209–215.
- 38 Шемякина И. В., Мухин В. В., Медведко О. В., Аронов А. М. // Тез. докл. IV Всерос. конф. по наноматериалам “НАНО-2011”. Москва: ИМЕТ РАН, 2011. С. 170.
- 39 Лурье Ю. Ю. *Справочник по аналитической химии*. М: Химия, 1965. С. 120.
- 40 EVA – version 14.0, Bruker AXS, Germany, 2007. URL: <http://www.bruker-axs.com>.
- 41 Powder Diffraction File – version 2.0804, Release 2008, ICDD, USA, 2008. URL: <http://www.icdd.com>.
- 42 TOPAS – version 4.2, Bruker AXS, Germany, 2009. URL: <http://www.bruker-axs.com>.
- 43 Inorganic Crystal Structure Database – version 2006-1, FIZ Karlsruhe, Germany, 2006. URL: <http://www.fiz-karlsruhe.de/icsd.html>.
- 44 Scardi P., Leoni M. // *J. Appl. Cryst.* 2006. Vol. 39. P. 24–31.
- 45 Le Geros R. Z., Trautz O. R., Le Geros J. P. // *Bull. Soc. Chim. France*. 1968. Num. Spec. P. 1712–1717.