

05;07;12

## Механоактивация при синтезе биосовместимого $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

© Н.А. Захаров, Ю.П. Топоров, В.А. Ключев, В.П. Орловский

Институт общей и неорганической химии РАН

Поступило в Редакцию 27 февраля 2001 г.

Изучено влияние механоактивации на реакции синтеза биосовместимого  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , определены состав и кристаллографические параметры продуктов синтеза, их спектроскопические и диэлектрические характеристики, проанализировано влияние состава исходных компонентов на скорость течения реакции синтеза.

Гидроксиапатит кальция  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (ГА), сходный по составу с неорганическими компонентами зубов и костных тканей животных и человека [1], находит все большее применение в стоматологии, ортопедии и нейрохирургии [2]. Возрастающее использование ГА и препаратов на его основе в медицинской практике и ряде других областей применения [3] делает актуальной задачу разработки новых методов синтеза ГА и повышения эффективности известных.

Арсенал методов получения ГА, которые условно можно разделить на растворные [4], твердофазные [5] и гидротермальные [6], достаточно широк. Однако недостатки, связанные в одних случаях с длительностью процесса синтеза в результате ограниченной растворимости реагентов [4] или диффузионного характера протекания процесса [5], в других — с трудностью контроля чистоты продукта реакции и дисперсности частиц [6], выдвигает задачу поиска новых конкурентоспособных методов синтеза ГА.

В практике синтеза материалов специального применения хорошо зарекомендовали себя физические методы механоактивации (МА) химических процессов [7,8]. При механических воздействиях на твердые тела в последних инициируются электронные переходы, что проявляется в механоэмиссионных явлениях, всплесках проводимости кристаллов, а также в протекании механохимических реакций [9,10]. В настоящем сообщении приведены результаты применения МА для известных про-

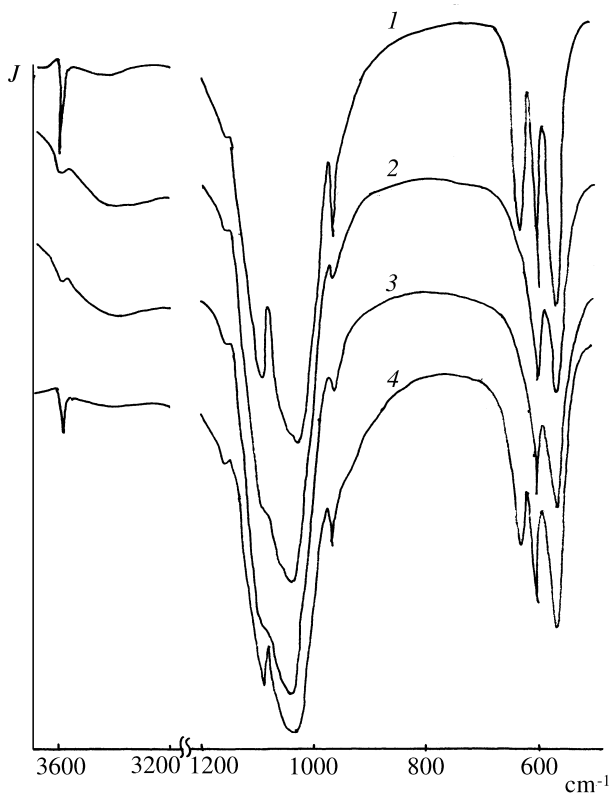
цессов синтеза ГА. Проанализировано влияние МА на особенности процессов синтеза и физико-химические характеристики продуктов реакции.

Синтез с использованием МА проводили в соответствии с реакциями 4а, 4б (см. таблицу) при использовании в качестве исходных веществ реактивов квалификации "чда". МА порошков осуществляли на центробежном активаторе АГО-2. Образцы исследовали методами химического анализа, РФА (Cu K<sub>α</sub> — излучение, Ni — фильтр), ЭСХА и ИК-спектроскопии. Диэлектрические характеристики ( $\epsilon$  и  $\operatorname{tg} \delta$ ) определены для керамики ГА (температура спекания 1000°C) с электродами на основе серебряной пасты (температура вжигания 500°C).

Синтез с использованием МА в соответствии с реакциями 4а, 4б (см. таблицу) приводит к образованию аморфного продукта, не дающего рентгеновских рефлексов, характерных для мелкокристаллического ГА. Отжиг только до 500°C в течение 1 h приводит к достижению достаточной степени кристалличности такого промежуточного продукта (см. рисунок). Дальнейшее увеличение температуры отжига до 600–900°C практически не сказывается на характеристиках ИК-поглощения ГА. О высокой степени кристалличности полученного таким образом ГА свидетельствуют (в соответствии с [11]) хорошее разрешение полос в области 600 и 1100 см<sup>-1</sup>.

Подобный результат достигается при значительно меньших температурах, чем при использовании метода синтеза из водных растворов [4] и твердофазного синтеза [12]. В отличие от твердофазного метода синтеза [12] (см. таблицу), синтез с использованием МА позволяет добиться устранения содержания нежелательных для ряда применений ГА примесных фаз  $\beta$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и CaO при меньших температурах и длительности отжига. Снижение температуры отжига позволяет, кроме того, устранить присутствие после термической обработки ГА дефектного апатита Ca<sub>9</sub>(HPO<sub>4</sub>)(PO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>(OH) и оксоapatита кальция Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O, интенсивное образование которых имеет место при температурах, превышающих 500°C [13].

Результаты индирования дифрактограмм образцов, полученных в режиме МА реакций 4а, 4б (см. таблицу) и прошедших термическую обработку выше 500°C, совпадают с таковыми для образцов, полученных алкоксометодом [14] и соответствуют стандарту ГА (ASTM card 9-432). В обоих случаях МА реакций разрешение линий, характерных для структуры ГА, позволяет квалифицировать продукты реакций как однофазный ГА высокой степени кристалличности. Параметры элементарной ячейки



ИК-спектры ГА, полученного из водного раствора по методу [4] (1), продуктов синтеза с использованием МА по реакциям 4а (2) и 4б (3) до отжига и после отжига при 500°C (4) (*J* — пропускание).

в обоих случаях (Р<sub>63</sub>/m) находятся в удовлетворительном соответствии с данными ASTM и структурными характеристиками ГА, полученного другими методами (см. таблицу).

В соответствии с данными химического анализа и ЭСХА для эталонных образцов, полученных из водного раствора и успешно используемых для имплантатов, отношение Са/Р составило 1.61. Полученный с использованием МА в соответствии с реакцией 4б (см. таблицу) ГА имел отношение Са/Р=1.5.

Основные характеристики процессов синтеза ГА и свойства продуктов реакции

№ п/п	Метод синтеза и состав исходных компонентов	Время активации, min	Температура и время отжига, °С (h)	Параметры элементарной ячейки, Å		$\epsilon$	tg $\delta$	Литература
				a	c			
1	Синтез из водного раствора		1000 (8 h)	9.432	6.881	8.8	0.04	[4]
2	Алкоксометод		500 (1 h)	9.415	6.885	8.9	0.05	[14]
3	Твердофазный синтез $6(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4 + \text{CaCO}_3)$		1000 (18 h)	9.416	6.875			[12]
4	Механическая активация синтеза а) $6(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + 10\text{CaCO}_3$ б) $6\text{CaHPO}_4 + 4\text{CaO}$	30	500 (1 h)	9.417	6.878	9.1	0.09	
		10	500 (1 h)	9.415	6.874	9.0	0.08	
5	Данные ASTM			9.418	6.884			ASTM card 9-432

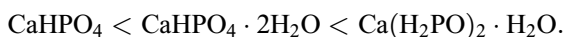
Кроме того, в ходе МА происходит взаимодействие обрабатываемых реактивов с металлическими шарами и корпусом активатора. По данным ЭСХА содержание примесей Fe, Ti и Sr в синтезированном с использованием МА по реакции 4б ГА составило 8.16; 1.94 и 0.66 at % соответственно. Отклонение от стехиометрии и связанное с этим уменьшение отношения Ca/P для ГА, полученного с использованием МА, по сравнению с ГА, синтезированным из раствора, связано, по-видимому, с частичным замещением Ca кристаллической решетки ионами Fe, Ti и Sr.

Диэлектрические характеристики ГА, полученного с использованием МА, аналогичны таковым для образцов, полученных из водного раствора и алкоксометодом (см. таблицу). Незначительное увеличение значений tg  $\delta$  для ГА, полученного с использованием МА, можно связать

с возникновением дополнительных дефектов структуры в результате неизовалентного замещения ионов Са.

Следует отметить, что присутствие ионов Fe в ГА, синтезированном с использованием МА и придающих ему желтоватый оттенок слоновой кости (ivory-colored [15]), не является фатальным. Для стоматологической практики насущной задачей является поиск имплантатов различных оттенков, в том числе и с целью наружной косметической обработки зубной ткани, так как ГА без примесей имеет снежно-белый цвет. Не вызывает сомнения, что рассмотренная методика получения окрашенного ГА с использованием МА является более продуктивной по сравнению с применением для этих целей растворного метода, описанного ранее [15].

Полученные результаты позволяют, таким образом, сделать вывод о возможности существенной интенсификации реакции синтеза ГА с использованием МА. Поскольку в ходе процессов МА происходит образование гидратированного состояния оксидов, приближение типа реакции к гидротермальному, а также имеет место влияние на возрастание скорости реакции образующихся в ходе МА протонов [7], можно предположить, что скорость взаимодействия, например, гидроксида кальция с фосфатами кальция при образовании ГА возрастает в ряду:



## Список литературы

- [1] *Hench L.L.* // Amer. Ceram. Soc. 1991. V. 74. N 7. P. 1487–1510.
- [2] *Driessens E.C.M.* Bioceramics of Calcium Phosphate / Ed. K de Groot Boca Raton, FL. CRC Press Inc., 1983. 275 p.
- [3] *Власов А.С., Карабанова Т.А.* // Стекло и керамика. 1993. № 9–10. С. 23–25.
- [4] *Орловский В.П., Ежова Ж.А., Родичева Г.В.* // ЖНХ. 1992. Т. 37. № 4. С. 881–883.
- [5] *Монта Н.* // J. Ceram. Soc. Jpn. 1980. V. 28. N 10. P. 97–101.
- [6] *Yosimura H., Suda H., Okamoto K.* et al. // Nippon Kagaku Kaishi. 1991. V. 21. N 10. P. 1402–1405.
- [7] *Аввакумов Е.Г.* Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986. 307 с.
- [8] *Хайнике Г.* Трибохимия. М.: Мир, 1987. 582 с.
- [9] *Дерягин Б.В., Кротова Н.А., Хрусталева Ю.А.* // Вест. АН СССР. 1976. № 6. С. 106–108.
- [10] *Осипьян Ю.А., Петренко В.Ф.* // ДАН СССР. 1976. Т. 226. № 4. С. 803–806.

- [11] *Lerner E., Azoury R., Sarig R.* // J. Cryst. Growth. 1989. V. 97. P. 725–730.
- [12] *Арсеньев П.А., Евдокимов А.А., Смирнов С.А.* и др. // ЖНХ. 1992. Т. 37. № 12. С. 2649–2652.
- [13] *Zhan J., Zhan X., Chen J.* et al. // J. Mater. Sci.: Materials in Medicine. 1993. V. 4. P. 83–85.
- [14] *Орловский В.П., Захаров Н.А., Сперанский С.М.* и др. // ЖНХ. 1997. Т. 42. № 9. С. 1422–1425.
- [15] *Homung R., Engler A.* // J. Mater. Sci. Lett. 1992. V. 11. P. 858–859.