

Авторы признательны за частичную финансовую поддержку Фондам Президиума РАН (ФНМ), ОХНМ РАН («Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов», «Создание новых металлических, керамических, стекло-, полимерных и композиционных материалов»).

Список литературы/ References:

1. Захаров Н.А., Калинин В.Т. Наноразмерные композиционные материалы для имплантатов на основе гидроксиапатита кальция. *Фундаментальные науки – медицина. Биофизические медицинские технологии*, 2015, т. 2, с. 145-169. [Zakharov N.A., Kalinnikov V.T. Nanosized composite materials for implantats on the base of calcium hydroxyapatite. *Fundamental sciences for medecine. Biophysical technology for medicine*, 2015, vol. 2, pp. 145-169 (In Russ.)]
2. Sasidharan A., Panchakarla L.S., Chandran P. et al. Nanoparticles containing allotropes of carbon have genotoxic effects on glioblastoma multiforme cell. *Nanoscale*, 2011, vol. 3, no. 6, pp. 2461-2464.
3. Boehm H.P., Clauss A., Hofmann U. et al. Dünnte kohlenstoff-folien. *Zeitschrift Fur Naturforschung Part B-Chemie Biochemie Biophysik Biologie Und Verwandten Gebiete*, 1962, vol. 17, no. 3, pp. 150-153.
4. Gubin S.P., Tkachev S.V. *Graphene and related nanoforms of carbon*. М.: Book House «Librokom», 2012, 104 p.
5. Dorozhkin S.V. Calcium orthophosphates. *Biomatter*, 2011, vol. 1, no. 2, pp. 121-164.
6. Hummers W.S., Offeman R.E. Preparation of graphite oxide. *J. Am. Chem. Soc*, 1958, vol. 80, no. 6, pp. 1339-1345.
7. Kovtyukhova N.I., Ollivier P.J., Martin B.R. et al. Layer-by-Layer Assembly of Ultrathin Composite Films from Micron-Sized Graphite Oxide Sheets and Polycations. *Chem. Mater*, 1999, vol. 11, no. 3, pp. 771-778.
8. Новиков В.П., Кирик С.А. Низкотемпературный способ получения графена. *Письма в ЖТФ*, 2011, т. 37, № 12, с. 44-49. [Novikov V.P., Kirik S.A. Low Temperature method of grapheme preparation. *Letters to J.T.F.*, 2011, vol. 37, no. 12, pp. 44-49 (In Russ.)]
9. Захаров, Н.А., Ткачев, А.Г., Демина, Л.И. и др. Влияние оксида графена на биоминерализацию и растворимость гидроксиапатита кальция. *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2016, т. 52, № 2, с. 1-12. [Zakharov N.A., Tkachev A.G., Demina L.I. et al. Oxyde Graphene influence on calcium hydroxyapatite bimineralization and solubility. *Physicochemistry of the surface and protection of materials*, 2016, vol. 52, no. 2, pp. 1-12 (In Russ.)]

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БИОСОВМЕСТИМЫХ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ И УГЛЕВОЛОКНА В МОДЕЛЬНОМ ЭКСПЕИМЕНТЕ ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Захаров Н. А.¹, Орлов М.А.², Шелехов Е.В.³, Демина Л.И.^{1,4}, А.Д. Алиев А.Д.⁴,
Киселёв М.Р.⁴, Матвеев В.В.⁴, Захарова Т.В.¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
Ленинский пр., 31, г. Москва, 119991, РФ
e-mail: zakharov@igic.ras.ru

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Миусская пл., 9, г. Москва, 125047, РФ
³НИТУ «МИСиС»

Ленинский пр., 4, г. Москва, 119049, РФ

⁴Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Ленинский пр., 31, Москва, 19071, РФ

Аннотация. Синтезированы композиционные материалы (КМ) на основе углеволокна (УВ) и гидроксиапатита кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГА) в ходе совместного осаждения из водных растворов в системе $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-УВ-H}_2\text{O}$. Определено влияние состава КМ ГА/УВ и предварительной обработки (функционализации) УВ на размеры, морфологию и характеристики биосовместимости (растворимость) нанокристаллов ГА (НКГА).

Ключевые слова: гидроксиапатит кальция, углеволокно, композиционные материалы, синтез, свойства.

INTERACTION BIOCOMPATIBLE CALCIUM PHOSPHATES AND CARBON FIBERS IN MODEL
EXPERIMENT OF PRECIPITATION IN WATER SOLUTION

Zakharov N.A.¹, Orlov M.A.², Shelekov E.V.³, Demina L.I.³, Aliev A.D.³,
Kisilev M.R.³, Matveev V.V.³, Zakharova T.V.¹

¹Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of Russian Academy of Sciences
Leninskiy av., 31, Moscow, 119991, Russia
e-mail: zakharov@igic.ras.ru

²Mendeleev University of Chemical Technology of Russia
Miusskaj sq., Moscow, Russia
³NITU "MISIS"

Leninskiy av., 4, Moscow, 119049, Russia

⁴Frumkin Institute of physical chemistry and electrochemistry of Russian Academy of Sciences
Leninskiy av., 31, Moscow, 19071, Russia

Abstract. The composite materials (CM) on the base of carbon fibers (CF) and calcium hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (HA) in the course of coprecipitation in water solutions of system $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-УВ-H}_2\text{O}$ synthesized. The influence of CM HA/CF composition and CF first treatment (functionalization) on HA nanocrystals (NCHA) dimensions, morphology and biocompatibility (solubility) was determined.

Key words: calcium hydroxyapatite, carbon fibers, composite materials, synthesis, properties.

Углеродные волокна (УВ) обладают уникальным комплексом свойств: высоким модулем упругости, специфическими тепло-, электрофизическими и сорбционными свойствами. Это стимулирует все более широкое внедрение углеродных композиционных материалов (КМ) в самых ответственных, наукоемких отраслях науки и техники [1,2].

Свойство биосовместимости УВ с нативными тканями организма открывает возможности применения его в медицинских целях [3] (создание искусственных сердечных клапанов, фиксация переломов костей, очистка крови и других биологических жидкостей, лечение гнойных ран, ожогов и диабетических язв, создание сорбирующих элементов, фильтров для воздуха и др.) [4,5].

Получение УВ, как правило, связано с высокотемпературными превращениями в ходе пиролиза из полимерных прекурсоров, дающих наибольший выход углеродного остатка. В зависимости от природы прекурсора и режимов производства возможно получение УВ с различными свойствами [4]. Для увеличения адгезии возможна обработка поверхности УВ в ходе физических (холодная плазма, электролитическое воздействие) или химических (кислоты, соли) воздействий, создающая условия для возникновения химических и механических связей с окружающей средой (в частности, матрицей КМ на основе УВ) [6].

Гидроксиапатит кальция ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, ГА) является основной неорганической компонентой костной ткани (~ 60 %) и широко используется в медицине в качестве материала имплантатов и в костном инжиниринге [7]. Стехиометрический нанокристаллический ГА (НКГА) представляет собой кристаллохимический аналог неорганической компоненты минерализованных тканей млекопитающих и служит модельным объектом для изучения влияния различных факторов на физико-химические и медико-биологические характеристики неорганической компоненты костной и зубной тканей. Создание КМ на основе ГА и УВ является перспективным подходом для улучшения механических характеристик имплантатов на основе ГА и оценки возможного влияния УВ на минерализованные нативные ткани.

Ниже приведены результаты оценки взаимодействия УВ с аналогом неорганической компоненты костной ткани млекопитающих – ГА и сообщается о симуляции биоминерализации ГА в присутствии УВ в качестве контаминанта при совместном осаждении солей кальция, фосфора и УВ из водных растворов.

Образцы УВ для синтеза, обозначенные как УВ1, получали промыванием дисперсии измельченного УВ (рис. 1) в дистиллированной воде (300 мл) с добавлением этилового спирта (25 мл) в продолжение 30 мин при постоянном перемешивании под действием ультразвука (УЗ) и высушивании на воздухе. Образцы, обозначенные как УВ2, представляли собой дисперсию УВ, подвергнутую воздействию кипящей HNO_3 (10 мин), промыванию дистиллированной водой и высушиванию на воздухе.

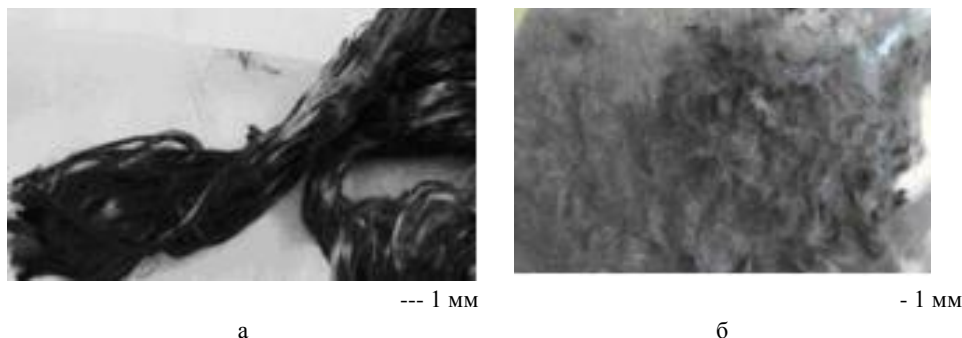


Рисунок 1 – УВ в виде жгутов (а) и измельченное (с помощью ножниц) УВ (б)

По данным рентгеновского анализа (рис. 2, а) нити УВ были аморфны. Толщина нитей по результатам сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рис. 2, б) составляла ~5 мкм. В состав нитей, помимо углерода (~ 95 масс. %), по данным ЭСХА (рис. 2, в), входили в незначительном количестве также О, Si, S.

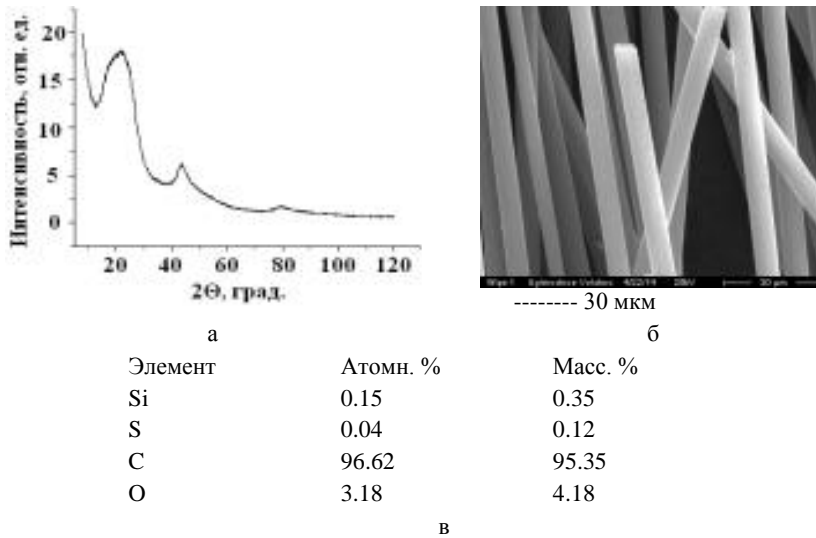


Рисунок 2 – Дифрактограмма аморфных волокон УВ (а), картина СЭМ измельченного УВ (б) и состав УВ по данным ЭСХА (в)

Синтез КМ на основе ГА и УВ проводили осаждением из водных растворов в системе $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-УВ-H}_2\text{O}$ по методике, аналогичной описанной ранее [8]. Для предварительной обработки (0.5 ч, комнатная температура) водной суспензии УВ и синтеза КМ использовали ультразвук УЗ.

Данные рентгенофазового анализа свидетельствуют об образовании для обоих типов УВ (УВ1, УВ2) в составе КМ ГА/УВ однофазного стехиометрического НКГА гексагональной сингонии, пр. гр. $R\bar{6}_3/m$ и влиянии состава КМ и типа предварительной обработки УВ на размеры и морфологию НКГА (рис. 3, а, б). В случае КМ ГА/УВ1 происходит образование НКГА большего размера с большими значениями отношений c/a по сравнению с КМ ГА/УВ2. При этом в обоих случаях с ростом содержания УВ происходит уменьшение длины НКГА вдоль гексагональной оси "с", тогда как размеры НКГА в перпендикулярном направлении (вдоль оси "а") остаются практически неизменными.

Растворимость ГА в составе КМ ГА/УВ является важнейшей характеристикой биосовместимости НКГА. Определение растворимости продуктов синтеза проводили при комнатной температуре в дистиллированной воде методом измерения концентрации Ca^{2+} - ионов в растворе комплексонометрическим титрованием раствором ЭДТА. Для обоих типов УВ (УВ1, УВ2) имел место рост растворимости НКГА в составе КМ ГА/УВ с ростом содержания УВ (рис. 4, а, б), несмотря на отличие в типах предварительной обработки УВ и размерах кристаллов НКГА. Следует отметить, что значения растворимости НКГА при высоких концентрациях УВ1 достигают более высоких значений по сравнению с УВ2.

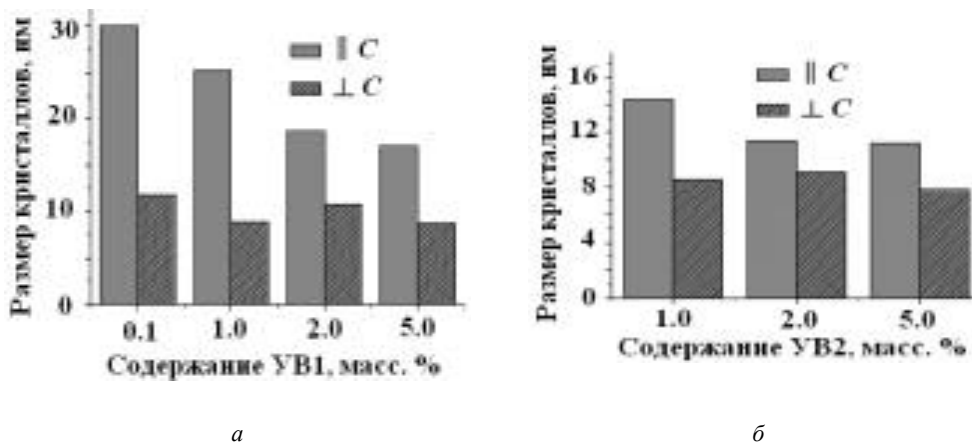


Рисунок 3 – Зависимость размеров НКГА в составе КМ ГА/УВ1 (а) и ГА/УВ2 (б) в зависимости от содержания УВ

Образование КМ ГА/УВ в системах $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-УВ-H}_2\text{O}$ в определенных пределах можно считать симуляцией биоминерализации ГА в присутствии УВ с разными типами предварительной обработки их поверхности. Отмеченные особенности взаимодействия УВ и ГА в ходе совместного соосаждения из водных

растворов могут быть учтены для направленного синтеза биосовместимых КМ ГА/УВ с регулируемыми в ходе синтеза и предварительной обработки УВ физико-химическими характеристиками (морфология и растворимость НКГА). С другой стороны, эти результаты полезно иметь в виду для учета возможного воздействия УВ протезных материалов на характеристики минерализованных нативных тканей.

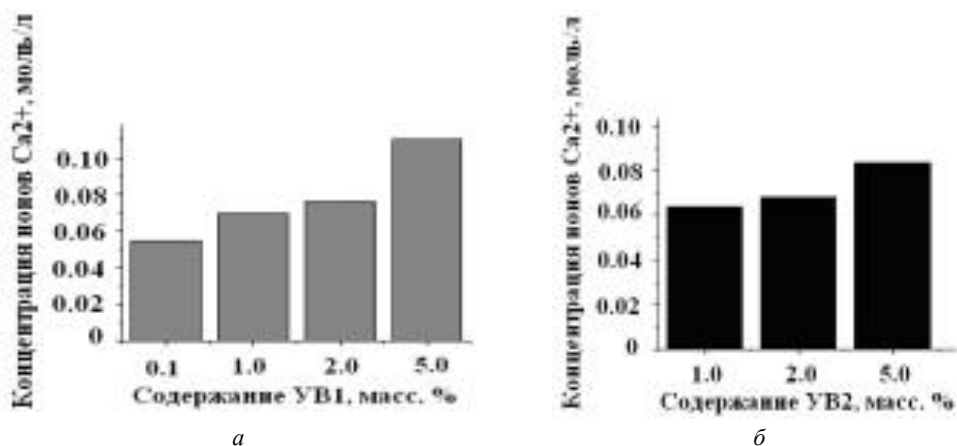


Рисунок 4 – Зависимость растворимости НКГА по Са²⁺ (дистиллированная вода, комнатная температура) в зависимости от содержания УВ в составе КМ ГА/УВ1 (а) и ГА/УВ2 (б)

Работа выполнялась при частичной финансовой поддержке Фонда Президиума РАН (ФНМ), ОХНМ РАН («Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов», «Создание новых металлических, керамических, стекло-, полимерных и композиционных материалов»).

Список литературы/ References:

1. Simamura S. *Carbon Fibers*. М.: Mir, 1987, pp. 304. (In Jap.)
2. Фитцер Э. *Углеродные волокна и углекомпози́ты. Пер. англ.* М.: Мир, 1988, 336 с. [Fitzer A. *Carbon Fibers and carbon composites. Transl. from Eng.* М.: Mir, 1988, 336 p. (In Russ.)]
3. Аношкин А.Н., Змеев Ю.А., Иванов Д.С. и др. Прогнозирование прочности углерод-углеродного эндопротеза головки бедренной кости при статических испутаниях. *Российский журнал биомеханики*, 2004, т. 8, № 2, с. 40-49. [Anoshkin, A.N., Zmeev, J.A., Ivanov, D.S. et al. Prediction of carbon-carbon endoprothesis strength for head of hip bone in statistical investigation. *Russian Journal of Biomechanics*, 2004, vol. 8, no. 2, pp. 40-49. (In Russ.)]
4. Каданцева А.И., Тверской В.А. *Углеродные волокна*. М.: Изд-во МГФТХТ, 2008, 55 с. [Kadontseva A.I., Tverskoi V.A. *Carbon Fibers*. М.: Ed. MGFTCHT, 2008, 55 p. (In Russ.)]
5. Золкин П.И., Каваленский Г.А., Середа А.П. и др. Углеродный эндопротез тазобедренного сустава. *Журнал клинической и экспериментальной ортопедии*, 2015, № 2, с. 32-35. [Zolkin P.I., Kovalenskiy G.A., Sereda A.P. et al. Carbon endoprothesis of hip joint. *Journal of clinical and experimental of orthopedic*, 2015, no. 2, pp. 32-35 (In Russ.)]
6. Ma, Y., Wang, J., Xiaoping Cai, X. The effect of electrolyte on surface composite and microstructure of carbon fiber by electrochemical treatment. *J. Phy. Ast.*, 2012, vol. 1, no. 1, pp. 60-65.
7. Захаров Н.А., Калинин В.Т. Наноразмерные композиционные материалы для имплантатов на основе гидроксиапатита кальция. *Фундаментальные науки – медицине. Биофизические медицинские технологии*. М.: МАКС Пресс, 2015, т. 2, с. 145-169. [Zakharov N.A., Kalinnikov V.T. *Nanosized composite materials for implantats on the base of calcium hydroxyapatite. Fundamental sciences for medecine. Biophysical technology for medicine*. М.: MAKS Press, 2015, vol. 2, pp. 145-169 (In Russ.)]
8. Захаров Н.А., Ткачев А.Г., Демина Л.И. и др. Влияние оксида графена на биоминерализацию и растворимость гидроксиапатита кальция. *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2016, т. 52, № 2, с. 1-12. [Zakharov N.A., Tkachev A.G., Demina L.I. et al. Influence of grapheme oxide on biomineralization and solubility of calcium hydroxyapatete. *Physicochemistry of the surface and protection of materials*, 2016, vol. 52, no. 2, pp. 1-12 (In Russ.)]