

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.<sup>1</sup>, Орлов М.А.<sup>2</sup>, Шелехов Е.В.<sup>3</sup>, Демина Л.И.<sup>1,4</sup>, А.Д. Алиев А.Д.<sup>4</sup>,  
Киселёв М.Р.<sup>4</sup>, Матвеев В.В.<sup>4</sup>, Захарова Т.В.<sup>1</sup>

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

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

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

<sup>4</sup>Институт 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.<sup>1</sup>, Orlov M.A.<sup>2</sup>, Shelekov E.V.<sup>3</sup>, Demina L.I.<sup>3</sup>, Aliev A.D.<sup>3</sup>,  
Kisilev M.R.<sup>3</sup>, Matveev V.V.<sup>3</sup>, Zakharova T.V.<sup>1</sup>

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

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

Leninskiy av., 4, Moscow, 119049, Russia

<sup>4</sup>Frumkin 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  $\text{HNO}_3$  (10 мин), промыванию дистиллированной водой и высушиванию на воздухе.

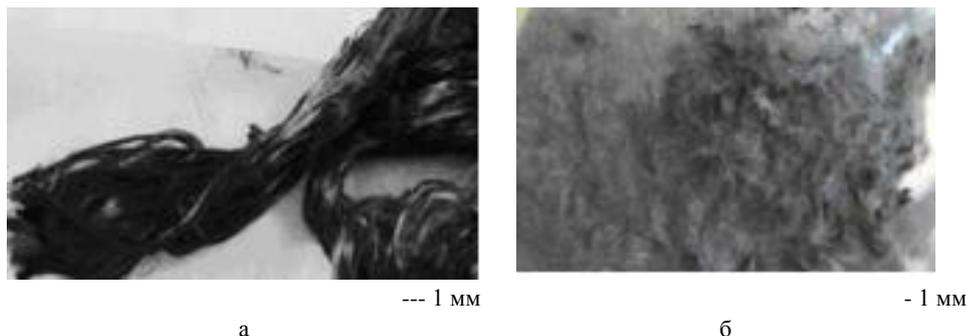


Рисунок 1 – УВ в виде жгутов (а) и измельченное (с помощью ножниц) УВ (б)

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.

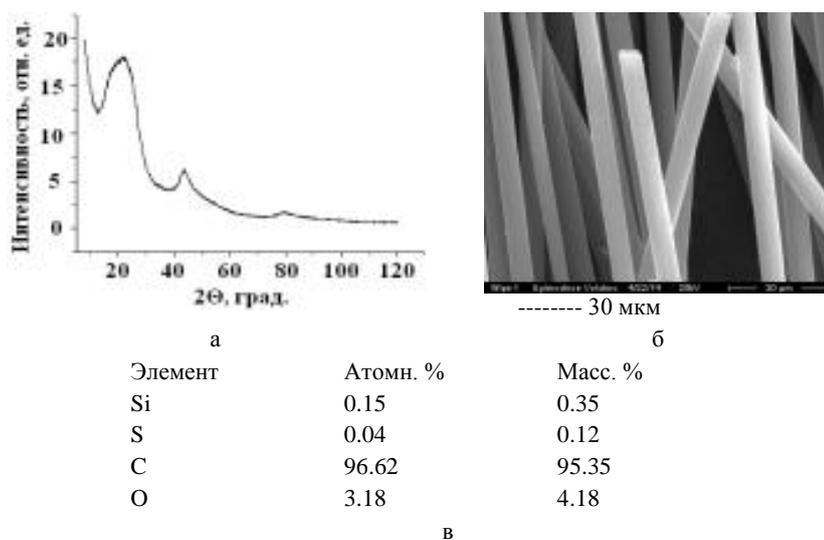


Рисунок 2 – Дифрактограмма аморфных волокон УВ (а), картина СЭМ измельченного УВ (б) и состав УВ по данным ЭСХА (в)

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  $\text{Ca}^{2+}$  - 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.

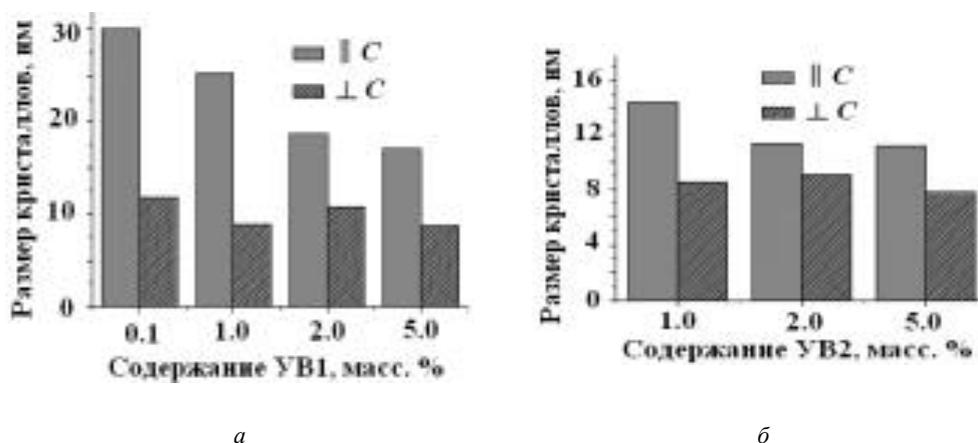


Рисунок 3 – Зависимость размеров НКГА в составе КМ ГА/УВ1 (а) и ГА/УВ2 (б) в зависимости от содержания УВ

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.

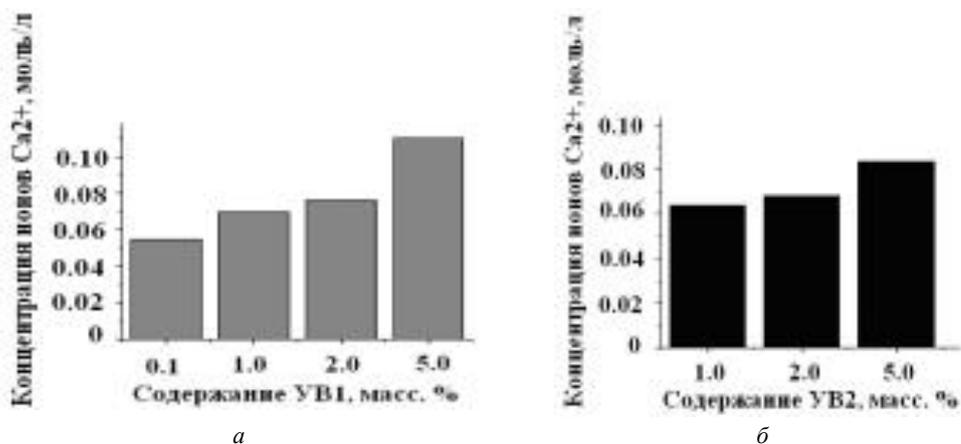


Рисунок 4 – Зависимость растворимости НКГА по Са<sup>2+</sup> (дистиллированная вода, комнатная температура) в зависимости от содержания УВ в составе КМ ГА/УВ1 (а) и ГА/УВ2 (б)

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 endoprosthesis 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 endoprosthesis 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.)]