

Исследование биогенного гидроксипатита после микроволнового и традиционного спекания по данным ИК-спектроскопии

А. Б. Товстоног^{1,2}, Е. Е. Сыч², Т. В. Томила²,
В. Г. Колесниченко², О. Н. Будилина², В. В. Скороход²

¹Национальный технический университет Украины "Киевский
политехнический институт", e-mail: ademida@i.ua

²Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича
НАН Украины, Киев

Методами ИК-спектроскопии и дифференциального термогравиметрического анализа исследована керамика на основе биогенного гидроксипатита, полученная микроволновым и традиционным спеканием при температурах 800, 900, 1000 и 1100 °С. Установлено, что при микроволновом нагреве происходит разложение карбонатной составляющей и воздействие неионизирующего электромагнитного поля на материал. Это, в свою очередь, приводит к измельчению конгломератов. При традиционном спекании аналогичный процесс наблюдается при более высоких температурах, поэтому формируется структура с зернами большего размера по сравнению с микроволновым спеканием. Такие изменения были также подтверждены химическим анализом и структурными исследованиями.

Ключевые слова: биогенный гидроксипатит, керамика, микроволновое спекание, традиционное спекание, ИК-спектроскопия.

Введение

Гидроксипатит как синтетический, так и биогенный в виде гранул, блоков и покрытий активно применяют в ортопедии и травматологии для замещения дефектов костной ткани разного происхождения благодаря его биосовместимости и химической близости к минеральной составляющей природной кости. В последнее время благодаря хорошей остеоинтеграции, способности стимулировать рост костной ткани, достаточно небольшой себестоимости и простоты изготовления всё больше применяется биогенный гидроксипатит (БГА), который получают из костей крупного рогатого скота, костей рыб, яичной скорлупы, водорослей, кораллов, раковин моллюсков и др. (рис. 1) [1]. Для создания гидроксипатитной керамики используют различные методы, такие как традиционное и микроволновое спекание, горячее прессование, искровое плазменное спекание, метод дублирования структуры полимерной матрицы, 3-D печать и др. [2].

В нашей предыдущей работе было показано, что спекание биогенного гидроксипатита в условиях микроволн в интервале температур 800—1100 °С значительно снижает (в 2 раза) размер зерна в керамике по сравнению с традиционным спеканием, увеличивает прочность при сжатии

© А. Б. Товстоног, Е. Е. Сыч, Т. В. Томила, В. Г. Колесниченко,
О. Н. Будилина, В. В. Скороход, 2014

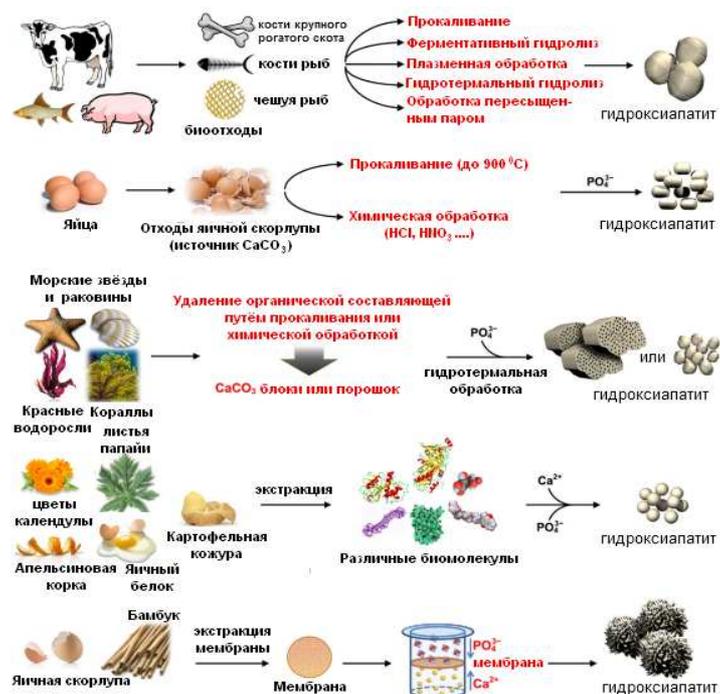


Рис. 1. Получение биогенного гидроксиапатита [1].

керамики и её биорезорбцию в физиологическом растворе, сохраняя при этом фазовый состав [3].

Из литературы известно, что существенное влияние на химическую активность и биологические свойства гидроксиапатита могут оказывать карбонат-ионы CO_3^{2-} , которые присутствуют в природной кости и обуславливают отклонение формулы гидроксиапатита от стехиометрической. Известно, что CO_3^{2-} может замещать как PO_4^{3-} , так и OH^- в объеме и присутствовать в поверхностных слоях кристаллов апатита [4].

Поэтому цель данной работы — провести дополнительные структурные исследования керамики на основе биогенного гидроксиапатита, полученной традиционным и микроволновым спеканием в интервале температур 800—1100 °C.

Материалы и методы исследования

В данной работе изучены исходный биогенный гидроксиапатит и керамика, полученная традиционным и микроволновым спеканием в диапазоне температур 800—1100 °C [3]. Исследования проведены методом инфракрасной (ИК) спектроскопии с применением Фурье-спектрометра ФСМ 1202 (ООО "Инфраспектр", Россия) в диапазоне частот 4000—400 cm^{-1} с использованием таблеточной технологии приготовления образцов. Также выполнен дифференциальный термogravиметрический анализ (ДТГА) исходного порошка биогенного гидроксиапатита при температурах 20—1100 °C (10 °C/мин) с помощью прибора Derivatograph System: F. Paulk, J. Paulk, L. Erdey. MOM (Венгрия). Кроме того, контроль химического состава осуществляли с использованием энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного элементного

анализа (Expert 3L, ИНАМ, Украина). Содержание углерода определяли по методу автоматического кулонометрического титрования на экспресс-анализаторе АН-7529 М (ООО "Антех", Беларусь).

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены ИК-спектры исходного биогенного гидроксиапатита, а также керамики, полученной традиционным и микроволновым спеканием при температурах 800, 900, 1000 и 1100 °С. Спектры исходного биогенного гидроксиапатита имеют характерные полосы поглощения кристаллического гидроксиапатита, связанные с колебаниями основных структурных компонентов, таких как PO_4^{3-} ($\nu \sim 1090, 1050, 961, 604, 572, 473 \text{ см}^{-1}$) и OH^- ($\nu \sim 3574, 3440, 1630, 634 \text{ см}^{-1}$). В ИК-спектрах также проявляются колебания карбонатной группы CO_3^{2-} , для которой характерны полосы поглощения $\nu \sim 1550, 1459, 1418, 880, 800 \text{ см}^{-1}$, причём карбонат-ионы в структуре БГА находятся как в А-положении ($\nu \sim 1550$ и 1459 см^{-1}), замещая группы OH^- , так и в В-положении ($\nu \sim 1418 \text{ см}^{-1}$), замещая группы PO_4^{3-} . При термообработке керамики на основе биогенного гидроксиапатита в условиях микроволн начиная с температуры 900 °С уменьшается интенсивность полос поглощения, характерных для CO_3^{2-} ($\nu \sim 1000\text{—}800$ и $1600\text{—}1450 \text{ см}^{-1}$). При термической обработке при 1100 °С полосы полностью исчезают. В случае традиционного спекания биогенного гидроксиапатита происходят аналогичные изменения начиная с температуры 800 °С.

Разложение карбонатной составляющей подтверждается также результатами ДТГА, согласно которым при температуре ~ 400 °С наблюдается небольшой пик, вызванный, по нашему мнению, именно разложением карбонатной группы (рис. 3). Потеря массы при термообработке биогенного гидроксиапатита составила $\sim 5\%$.

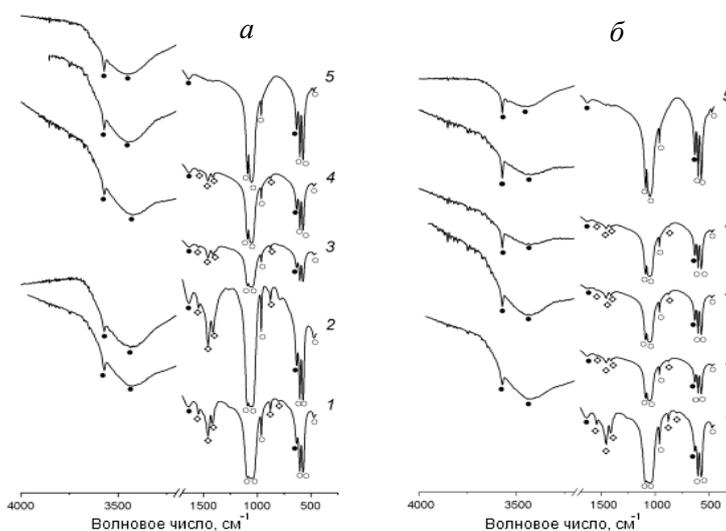
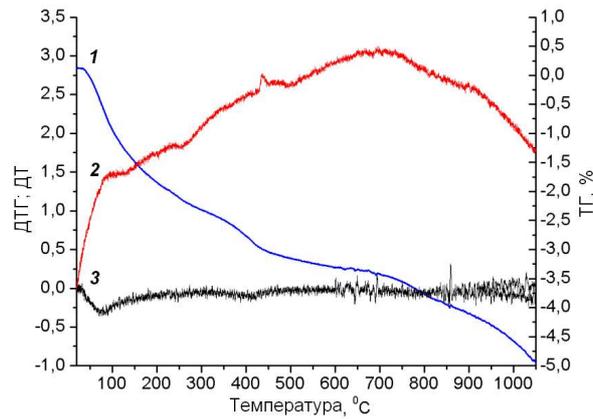


Рис. 2. ИК-спектры керамики на основе биогенного гидроксиапатита, полученной микроволновым (а) и традиционным (б) спеканием при разных температурах (°С): 1 — исходный порошок; 2 — 800; 3 — 900; 4 — 1000; 5 — 1100, \diamond — CO_3^{2-} ; \bullet — OH^- ; \circ — PO_4^{3-} .

Рис. 3. Результаты ДТГА исходного порошка биогенного гидроксиапатита: 1 — ТГ, %; 2 — ДТ, °С; 3 — ДТГ, мг/мин.



Полученные результаты соответствуют данным химического анализа, согласно которому при спекании керамики на основе биогенного гидроксиапатита существенно

уменьшается содержание углерода от 0,90 (для исходного порошка) до 0,06% (для керамики на основе биогенного гидроксиапатита). Следует отметить, что и в керамике, полученной микроволновым спеканием, содержание углерода ниже по сравнению с керамикой, полученной традиционным спеканием, и составляет 0,3—0,6 и 0,06—0,4% соответственно, уменьшаясь с повышением температуры спекания. Таким образом, химический анализ также подтверждает результаты ИК-спектроскопии. Содержание кальция и фосфора (38,04—38,78 и 17,32—18,07% соответственно) существенно не зависит от технологических особенностей получения керамики, что указывает на стабильность фазового состава образцов. Для всех образцов в их составе обнаружены незначительные количества меди (0,007—0,010%), цинка (0,015—0,020%), а также железа (0,099—0,204%), появление которых является результатом намола при производстве исходного порошка. Кроме того, в составе как исходного биогенного гидроксиапатита, так и керамики на его основе независимо от метода спекания обнаружено 0,060—0,074% стронция. Как известно, стронций является спутником кальция и содержится в тканях людей и животных [5]. Наличие его в образцах обусловлено тем, что для изготовления порошка биогенного гидроксиапатита использовали кости крупного рогатого скота. Благодаря увеличению дозы потребления кальция можно снизить усвоение стронция и повысить его выведение из организма. Поэтому стабильный стронций в незначительном количестве в материалах медицинского назначения не является противопоказанием к их применению на практике [6]. Имеются также сведения о положительном влиянии стронция при лечении остеопороза, поскольку он увеличивает плотность костной ткани, а также уменьшает воспаление [7].

Таким образом, при микроволновом нагреве биогенного гидроксиапатита происходят разложение карбонатной фазы и воздействие неионизирующего электромагнитного поля на материал, которые приводят к измельчению конгломератов. При традиционном спекании аналогичный процесс разложения карбонатной фазы наблюдается при более высоких температурах, поэтому полученный образец имеет зерна большего размера, чем при микроволновом спекании. Такие изменения структуры керамики на основе биогенного гидроксиапатита в условиях микроволнового и традиционного спекания в интервале температур

800—1100 °С подтверждены результатами сканирующей электронной микроскопии [3].

Выводы

Исследования керамики на основе биогенного гидроксиапатита, полученного традиционным и микроволновым спеканием в диапазоне температур 800—1100 °С, методами ИК-спектроскопии, ДТГА и химического анализа показали, что при спекании керамики происходит разложение карбонатной фазы, а в случае микроволнового нагрева — ещё и воздействие неионизирующего электромагнитного поля на материал, что приводит к уменьшению размера зерна по сравнению с традиционным спеканием.

1. *Sadat-Shojai M.* Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures / [M. Sadat-Shojai, M.-T. Khorasani, E. Dinpanah-Khoshdargi, A. Jamshidi] // *Acta Biomater.* — 2013. — **9 (8)**. — P. 7591—7621.
2. *Сафронова Т. В.* Медицинское неорганическое материаловедение в России: кальцийфосфатные материалы / Т. В. Сафронова, В. И. Путляев // *Наносистемы: физика, химия, математика.* — 2013. — **4 (1)**. — С. 24—47.
3. *Товстоног Г. Б.* Структура та властивості кераміки на основі біогенного гідроксиапатиту: мікрохвильове та традиційне спікання / Г. Б. Товстоног, О. Є. Сич, В. В. Скороход // *Порошковая металлургия.* — 2014. — № 9/10. — С. 92—102.
4. *Каназав Т.* Неорганические фосфатные материалы / Под ред. А. П. Шпака, В. Л. Карбовського. — К. : Наук. думка, 1998. — 297 с.
5. *Ноздрюхина Л. Р.* Иммунопатология: Микроэлементы: Атеросклероз / Л. Р. Ноздрюхина, Н. И. Семенович, П. Н. Юренев. — М. : Наука, 1973. — 356 с.
6. *Судья Д. А.* Проблема токсического действия солей стабильного стронция на организм (обзор литературы) / Д. А. Судья, Д. О. Ластков // *Сучасні проблеми токсикології, харчової та хімічної безпеки.* — 2013. — **3**. — С. 55—60.
7. *Renaudin G.* Structural characterization of sol-gel derived Sr-substituted calcium phosphates with anti-osteoporotic and anti-inflammatory properties / [G. Renaudin, P. Laquerrière, Y. Filinchuk et al.] // *J. Mater. Chem.* — 2008. — **18**. — P. 3593—3600.

Дослідження біогенного гідроксиапатиту після мікрохвильового та традиційного спікання за даними ІЧ-спектроскопії

Г. Б. Товстоног, О. Є. Сич, Т. В. Томила, В. Г. Колесніченко,
О. М. Будиліна, В. В. Скороход

Методами ІЧ-спектроскопії та диференційного термогравіметричного аналізу досліджено кераміку на основі біогенного гідроксиапатиту, отриману мікрохвильовим та традиційним спіканням при температурах 800, 900, 1000 та 1100 °С. Встановлено, що під впливом мікрохвильового нагріву відбувається розкладання карбонатної складової і спостерігається вплив неіонізуючого електромагнітного поля на матеріал. Це, в свою чергу, призводить до подрібнення конгломератів. При

традиційному спіканні аналогічний процес проходить при більш високих температурах, тому формується структура з зернами більшого розміру в порівнянні з мікрохвильовим спіканням. Такі зміни також підтверджені хімічним аналізом і структурними дослідженнями.

Ключові слова: біогенний гідроксиапатит, кераміка, мікрохвильове спікання, традиційне спікання, ІЧ-спектроскопія.

Investigation of biogenic hydroxyapatite after microwave and conventional sintering according to IR spectrum

Н. В. Товстонюк, О. Е. Сич, Т. В. Томила, В. Г. Колесніченко,
О. М. Будиліна, В. В. Скороход

Ceramics based on biogenic hydroxyapatite obtained by microwave and conventional sintering at temperatures of 800, 900, 1000 and 1100 °C were investigated using IR-spectroscopy and DTG analysis. It was established that carbonate component decompose under microwave heating. Moreover, nonthermal interaction of field and material takes place, which leads to destroy conglomerates. The similar process occurs during the traditional sintering, but at higher temperatures, so formed the structure with larger grains compared to the microwave sintering. These changes were also confirmed by chemical analysis and structural studies.

Keywords: biogenic hydroxyapatite, ceramics, microwave sintering, conventional sintering, IR-spectroscopy.