

06;14.1;15

Особенности взаимодействия гидроксипатита кальция и углеродных нанотрубок при осаждении из водных растворов

© Н.А. Захаров¹, Е.В. Шелехов², В.В. Матвеев³, А.Д. Алиев³, Е.М. Коваль¹¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия² Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“, Москва, Россия³ Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

E-mail: zakharov@igic.ras.ru

Поступило в Редакцию 1 апреля 2019 г.

В окончательной редакции 12 апреля 2019 г.

Принято к публикации 12 апреля 2019 г.

В ходе совместного осаждения солей кальция, фосфора и многостенных углеродных нанотрубок (УНТ) в водных системах составов $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$ –УНТ получены композиционные материалы на основе нанокристаллического гидроксипатита кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГА) и УНТ, содержащих 0,1, 1 и 5 mass% УНТ. Определено влияние УНТ на размер, морфологию и растворимость нанокристаллического гидроксипатита кальция в составе композиционных материалов ГА/УНТ, моделирующее влияние УНТ на процесс биоминерализации фосфатов кальция.

Ключевые слова: гидроксипатит, углеродные нанотрубки, композиты, синтез, свойства.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.14.48015.17816

Биологические апатиты нативных тканей млекопитающих являются основными составляющими (~ 60%) костной и зубной тканей и представляют собой наноразмерные (~ 5–50 nm) кристаллы игловидного габитуса с катионными и анионными замещениями в кристаллической структуре гидроксипатита кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГА) [1]. Стехиометрический нанокристаллический ГА (НКГА) представляет собой кристаллохимический аналог неорганического компонента минерализованных тканей млекопитающих и служит модельным объектом для изучения влияния различных факторов на физико-химические и медико-биологические характеристики неорганического компонента костной и зубной тканей.

Негативное воздействие ультрадисперсных частиц, загрязняющих окружающую среду (угольная и кварцевая пыль, сварочные пары, асбест и искусственные волокна), на организм человека достаточно интенсивно исследуется в последнее время [2–5]. Химическая реактивность и биологическая активность наноматериалов часто в значительной степени превышают аналогичные характеристики крупноразмерных материалов [6–9]. Рост использования углеродных нанотрубок (УНТ) в различных приборах и устройствах (в том числе бытовых) ставит задачу оценки влияния УНТ на организм человека, определения степени токсичности УНТ.

Целью настоящей работы является моделирование влияния взаимодействия УНТ с НКГА в условиях биомиметического образования неорганических композитных материалов (КМ) ГА/УНТ в водных системах составов $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$ –УНТ, содержащих небольшие количества (0,1, 1, 5 mass%) УНТ, на размер, кристаллографические, морфологические характеристики нанокристаллов ГА и их растворимость в составе КМ ГА/УНТ

для оценки возможных токсических характеристик УНТ при взаимодействии с нативными тканями.

Для исследований были использованы многостенные УНТ производства ООО „НаноТехЦентр“ марки „Таунит“ с наружным диаметром 20–70 nm, внутренним диаметром 5–10 nm и длиной 5–10 μm (рис. 1). КМ ГА/УНТ с содержанием УНТ 0, 0,1, 1, 5 mass% были получены в ходе совместного осаждения солей кальция, фосфора и УНТ в водной системе $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$ –УНТ в биомиметических условиях (310 K) по методике, описанной ранее [10].

Результаты химического спектрального анализа (сканирующий электронный микроскоп CamScanS4, микроанализатор Linc Analytical) свидетельствуют об однородности продуктов синтеза (рис. 1, а). Незначительные включения Mg были обусловлены, по-видимому, примесями, вносимыми УНТ. По данным химического и термического (термоанализатор NETZSCH Simultaneous Thermal Analyser STA 409) анализов полученные продукты синтеза содержали адсорбированную воду, а содержание углерода в композитах ГА/УНТ незначительно отличалось от его содержания в исходных продуктах синтеза (см. таблицу).

По данным просвечивающей электронной микроскопии (электронный микроскоп JEOL JEM 1210) в ходе синтеза КМ ГА/УНТ происходит образование нанокристаллов ГА в виде сростков агломератов НКГА размером ~ 150–200 nm (рис. 1, с, d). ИК-спектры (спектрометр Nexus Nicolet, диапазон 4000–400 cm^{-1}) продуктов синтеза (исходного ГА и ГА в составе КМ ГА/УНТ) были типичны для стехиометрического ГА с характерными полосами поглощения, обусловленными основными структурными группировками ГА [10].

Результаты рентгеновского анализа порошкообразных продуктов синтеза (дифрактометр ДРОН-4, CuK_α -излу-

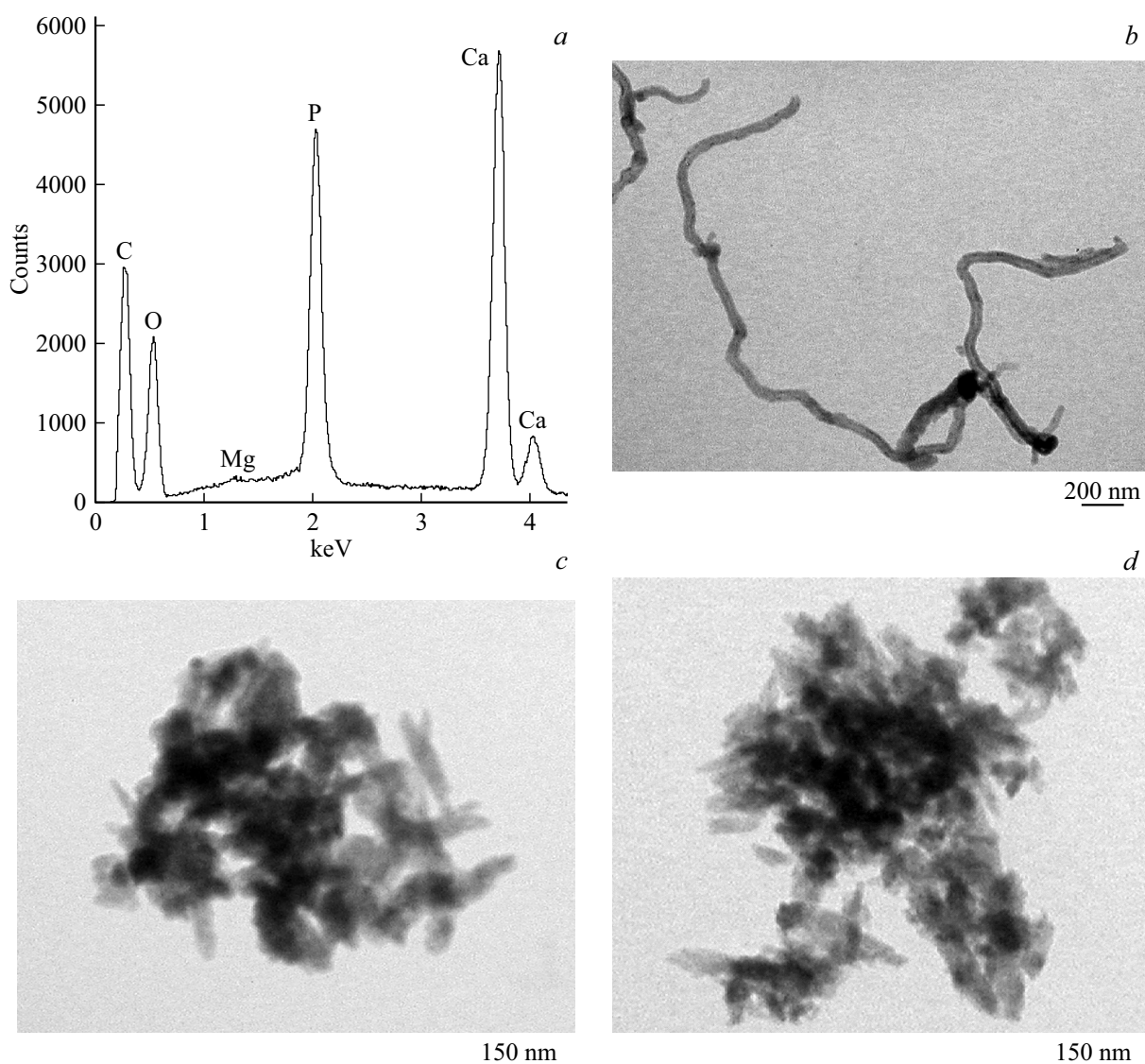


Рис. 1. *a* — результаты химического спектрального анализа однородных образцов КМ ГА/УНТ, содержащих 0.1 mass% УНТ; *b–d* — изображения просвечивающей электронной микроскопии УНТ (*b*) и образцов КМ ГА/УНТ с содержанием УНТ 0.1 (*c*) и 1 mass% (*d*).

Кристаллографические и морфологические характеристики НКГА в составе синтезированных КМ ГА/УНТ (0, 0.1, 1, 5 mass% УНТ)

Номер образца	Содержание УНТ в исходных продуктах синтеза, mass%	Параметры элементарной ячейки, Å		Размер блоков Коши кристаллов ГА*, nm		Брутто-формула продуктов синтеза (по данным химического и термического анализов)
		<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c</i>	⊥ <i>c</i>	
1	0	9.421	6.888	39	22	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
2	0.1	9.414	6.876	37	19	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 0.08\text{C} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
3	1	9.414	6.886	35	17	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 0.8\text{C} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
4	5	9.419	6.885	27	15	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 4\text{C} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

*Размер нанокристаллов ГА в продуктах синтеза параллельно (|| *c*) и перпендикулярно (⊥ *c*) гексагональной кристаллографической оси *c* ГА.

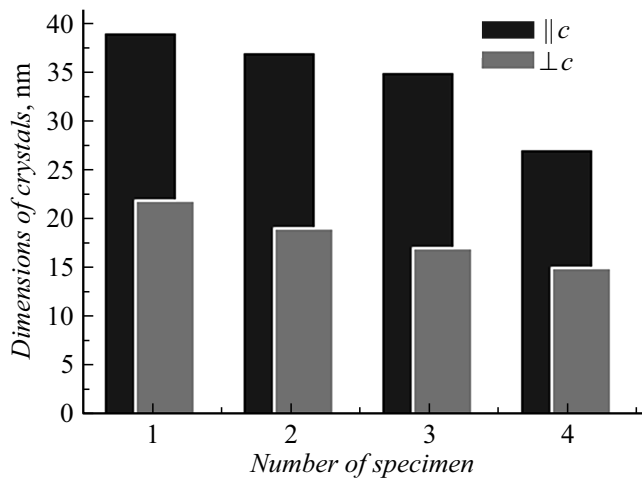


Рис. 2. Геометрические характеристики исходного НКГА (1) и НКГА в составе КМ ГА/УНТ с содержанием УНТ 0.1 (2), 1 (3) и 5 mass% (4) параллельно ($\parallel c$) и перпендикулярно ($\perp c$) оси c кристаллов ГА.

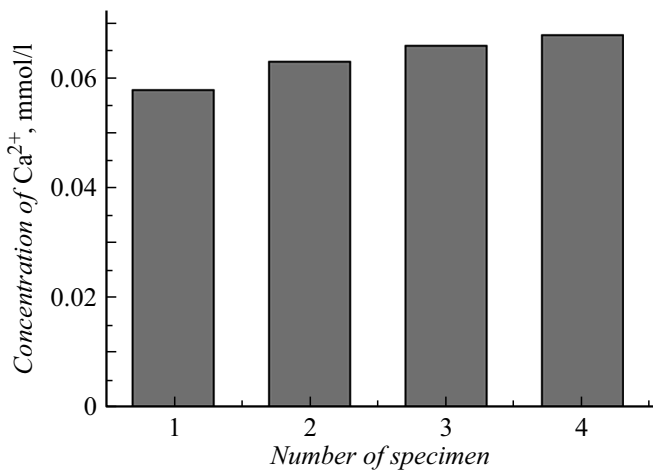


Рис. 3. Растворимость (по ионам Ca^{2+}) исходного НКГА (1) и НКГА в составе КМ ГА/УНТ с содержанием УНТ 0.1 (2), 1 (3) и 5 mass% (4).

чение, графитовый монохроматор, управляющая программа EXPRESS, модифицированный полнопрофильный анализ, оценка размеров блоков Коши (D_{hkl}) свидетельствуют об образовании в ходе синтеза однофазного НКГА гексагональной сингонии, пр. гр. $P6_3/m$ (0% УНТ) либо КМ ГА/УНТ, содержащих НКГА и УНТ (0.1, 1, 5 mass%) (см. таблицу). Нанокристаллы ГА удлинены вдоль оси c и имеют размеры и кристаллографические характеристики, близкие к таковым для нанокристаллов апатитов нативной костной ткани [1]. Параметры элементарной ячейки синтезированного ГА близки по значениям к табличным данным (JCPDS, N 9-432). С ростом содержания УНТ в композитах происходит уменьшение размеров кристаллов как вдоль оси c , так и перпендикулярно ей (рис. 2).

Уменьшение размеров нанокристаллов ГА в составе КМ ГА/УНТ сопровождается ощутимым ($\sim 17\%$) увеличением растворимости (определение растворимости в дистиллированной воде методом измерения концентрации ионов Ca^{2+} в растворе комплексонометрическим титрованием раствором этилендиамина тетрауксусной кислоты [10]) (рис. 3).

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что в ходе синтеза в системе $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O-УНТ}$ происходило образование однородных по составу КМ ГА/УНТ, включающих НКГА. УНТ при синтезе КМ ГА/УНТ (0.1, 1 и 5 mass% УНТ) в биомиметических условиях играли роль контаминанта, моделируя взаимодействие незначительных количеств (0.1, 1 и 5 mass%) УНТ с нативным апатитом в ходе биоминерализации. Образующиеся в ходе синтеза нанокристаллы ГА обладают размерами и игловидным габитусом, характерными для нативного апатита (биоапатита), вытянуты вдоль оси c и имеют длину и ширину в пределах 40 и 22 nm соответственно. С ростом содержания УНТ в КМ до 5 mass% происходило существенное уменьшение ($\sim 40\%$) размеров нанокристаллов ГА в составе КМ ГА/УНТ, которое сопровождается ощутимым ($\sim 17\%$) увеличением растворимости ГА в составе КМ ГА/УНТ.

Совокупность экспериментальных данных свидетельствует о возможности использования УНТ для упрочнения имплантатов на основе ГА, получения в ходе синтеза однородных КМ ГА/УНТ (0.1, 1 и 5 mass% УНТ), реализации направленного синтеза КМ ГА/УНТ с регулируемыми физико-химическими (размер и габитус) и медико-биологическими (растворимость) характеристиками НКГА. Перечисленные особенности взаимодействия УНТ и НКГА в ходе модельного биомиметического синтеза позволяют высказать предположение о возможном токсическом воздействии УНТ на нативные костные ткани в ходе непреднамеренного или преднамеренного (имплантаты на основе КМ ГА/УНТ) участия УНТ в процессах биоминерализации нативных фосфатов кальция.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Dorozhkin S.V. // J. Mater. Sci. 2007. V. 42. P. 1061–1095.
- [2] Hoet P.H., Bruske-Hohlfeld I., Salata O.V. // J. Nanobiotechnol. 2004. V. 2. P. 12.
- [3] Ramos A.P., Cruz M.A.E., Tovani C.B., Ciancaglini P. // Biophys. Rev. 2017. V. 9. P. 79–89.

- [4] *Malik S., Krasheninnikov A.V., Marchesan S.* // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2018. V. 9. P. 20–21.
- [5] *Polk W.W., Sharma M., Sayes C.M., Hotchkiss J.A., Clippinger A.J.* // *Particle Fibre Toxicol.* 2016. V. 13. P. 20 (1–12).
- [6] *Aitken R.J., Creely K.S., Tran C.L.* Nanoparticles: an occupational hygiene review. Research Report 274. Institute of Occupational Medicine for the Health and Safety Executive, 2004. 113 p.
- [7] *Milić M., Leitinger G., Pavičić I., Zebić Avdičević M., Dobrovič S., Goessler W., Vinković Vrček I.* // *J. Appl. Toxicol.* 2015. V. 35. P. 581–592.
- [8] *Schäffler M., Sousa F., Wenk A., Sittia L., Hirn S., Schleh C., Haberl N., Violatto M., Canovi M., Andreozzi P., Salmona M., Bigini P., Kreyling W.G., Krol S.* // *Biomaterials.* 2014. V. 35. P. 3455–3466.
- [9] *Aramesh M., Tong W., Fox K., Turnley A., Seo D.H., Praver S., Ostrikov K.* // *Materials.* 2015. V. 8. P. 4992–5006.
- [10] *Захаров Н.А., Сенцов М.Ю.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. № 2. С. 177–184.