

УДК 666.3-127; 546.41

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ГИДРОКСИАПАТИТА В ПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ, ПОЛУЧЕННЫХ ПО МЕХАНИЗМУ КРЕЙЗИНГА

© 2009 г. Академик Н. Ф. Бакеев, член-корреспондент РАН А. Л. Волынский,
Н. И. Никонорова, С. С. Абрамчук, Е. С. Трофимчук, И. В. Фадеева,
член-корреспондент РАН С. М. Баринов

Поступило 03.12.2008 г.

Гидроксиапатит – основной минеральный компонент костной и зубной ткани, поэтому главной областью его применения является производство биосовместимых материалов для медицины и, в частности, для остеопластической хирургии. В последнее время получило развитие новое направление – синтез и изучение свойств нанокристаллического гидроксиапатита (ГА). Это вызвано, в первую очередь, близостью ГА к структуре костной ткани, которая является композиционным материалом, состоящим из коллагена и ГА, имеющего размер кристаллов 20–50 нм. Известны различные методы синтеза ГА, в том числе осаждение ГА из растворов, содержащих молекулы полимеров, таких как желатин, коллаген, полиакриловая кислота, полилактиды [1–4]. Полиэтилен (ПЭ) и полипропилен (ПП) используют также для создания композиционных материалов с нанокристаллическим ГА, имеющих улучшенные механические свойства [5, 6]. Перспективными представляются также материалы на основе ПЭ и ПП, для улучшения биосовместимости которых вводят наночастицы ГА.

Переход стеклообразных и кристаллических полимеров в высокодисперсное ориентированное состояние при одноосном деформировании в адсорбционно-активных средах – процесс крейзинга – был описан в работах [7, 8]. При крейзинге в полимере формируется система взаимопроникающих пор нанометрического уровня, стенки которых соединены полимерными фибриллами. Такая пористая система характеризуется высокой удельной свободной поверхностной энергией. К настоящему моменту достаточно подробно изучено влияние различных факторов (природа по-

лимера и адсорбционно-активная среда, скорость деформирования, толщина полимерной пленки) на параметры возникающей пористой структуры [9]. Нанопоры можно использовать в качестве нанореакторов для проведения различных химических реакций (обмен, восстановление и др.), контролируя размер, распределение по размерам образующихся фаз второго компонента [10, 11].

Задача данного исследования – изучение осаждения ГА в пористой полиэтиленовой матрице, полученной по механизму крейзинга, как основе технологии композиционных материалов в системе ПЭ–ГА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения пористых полимерных пленок в работе использовали промышленные пленки изотропного полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) ($\bar{M}_w = 200000$) толщиной 75 мкм. Пленки кристаллического ПЭВП деформировали в гептане с помощью ручных зажимов до определенной степени вытяжки (200%) при температуре окружающей среды. Как было показано ранее, при такой степени деформации ПЭВП эффективная объемная пористость его составляет 40%.

Затем проводили замещение гептана изопропиловым спиртом. Для этого полученные полимерные пленки в изометрических условиях для предотвращения усадки помещали в раствор изопропилового спирта, и растворитель меняли несколько раз.

Процесс осаждения ГА проводили методом противоточной диффузии, который подробно описан для кристаллизации металлов в пористых полимерных матрицах [11].

Для этого растворы нитрата кальция (рН 8, концентрация 1 моль/л) и фосфата аммония (рН 9, концентрация 0.6 моль/л) были расположены в специальных диализаторах, разделенных пористой полимерной матрицей. Продолжительность

*Институт металлургии и материаловедения
им. А.А. Байкова
Российской Академии наук, Москва
Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова*

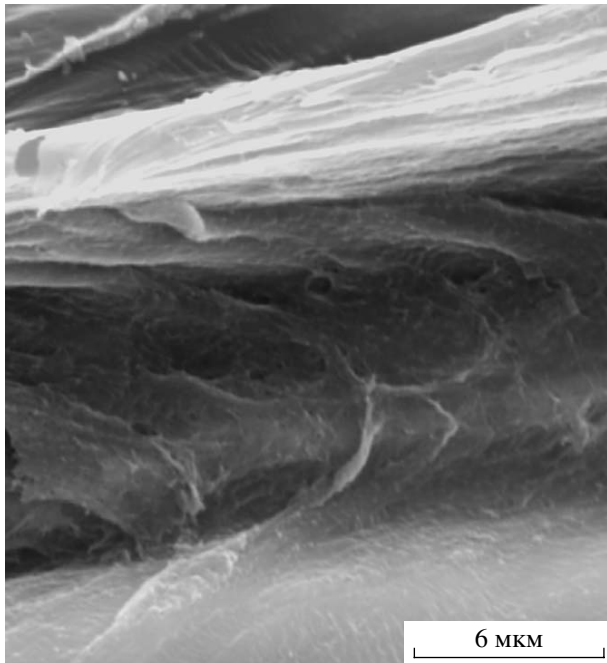


Рис. 1. Микрофотография полиэтиленовой пленки через 3 ч после начала эксперимента по методу противоточной диффузии (получена с помощью СЭМ).

реакции варьировали в широких пределах от 1 до 24 ч. Поскольку произведение растворимости ГА достаточно низкое, реакция осаждения ГА протекает быстро. Привес веществ за указанный интервал времени реакции был одинаков и составлял порядка 30 мас. %. Структура пористых пленок с ГА изучена с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Образцы приготовили по методике хрупкого разрушения в жидком азоте и с последующим ионно-плазменным напылением золота. Исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе Hitachi-S520.

Рентгенофазовый анализ (РФА) нанокристаллических порошков ГА, полученных после термической обработки пленок при 700°C, проводили с помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-6000.

Термическое поведение полиэтиленовых пленок с ГА изучали методом термогравиметрии на приборе Metler-TG50 в динамическом режиме со скоростью нагрева 20°C в 1 мин в открытом фарфоровом тигле в температурном интервале 25–600°C. Точность измерения температуры $\pm 1.5^\circ\text{C}$.

Полученные осадки проанализировали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Порошок наносили на медную сетку с формваровой подложкой, его избыток удаляли воздухом. Наблюдения проводили на электронном микроскопе Leo-912 с омега-фильтром. По-

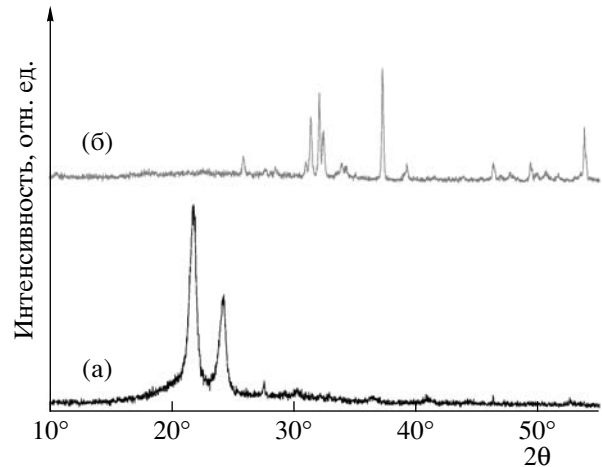


Рис. 2. Дифрактограммы полиэтиленовой пленки с нанокристаллическим ГА после термообработки при 1000°C (а); без термообработки (б).

лучены электронно-микроскопические изображения порошков и микродифракции отдельных кристаллов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Через 3 ч после начала эксперимента методом СЭМ было установлено образование в порах полиэтиленовой пленки осадка (рис. 1).

РФА полиэтиленовой пленки (рис. 2б) показал наличие рефлексов, характерных для полиэтилена. Пики неорганической фазы не обнаружены в связи с значительно меньшей их интенсивностью по сравнению с отражениями для кристаллов ПЭ.

Данные термогравиметрического анализа (ТГА) свидетельствуют, что полимерная матрица практически полностью выгорает при нагревании на воздухе в интервале температур 470–480°C. Кристаллизация ГА происходит при температуре выше 700°C. В связи с этим для термической обработки полиэтиленовых пленок с ГА были использованы температуры выше 500°C (в частности, 700 и 1000°C).

При анализе дифрактограмм соединений, образовавшихся после термической обработки при 700°C, выявлено (рис. 2а), что образец имеет апатитоподобную структуру и представляет собой карбонатапатит (КА). Согласно данным РФА, положение дифракционных максимумов точно соответствует данным картотеки JSPDS (КА № 09-432) (рис. 2а). Карбонатапатит, вероятно, образуется за счет вхождения в структуру ГА углекислого газа, выделяющегося в больших количествах при термическом разложении полиэтиленовой матрицы.

По данным ПЭМ частицы ГА, образовавшиеся после термической обработки полиэтиленовой

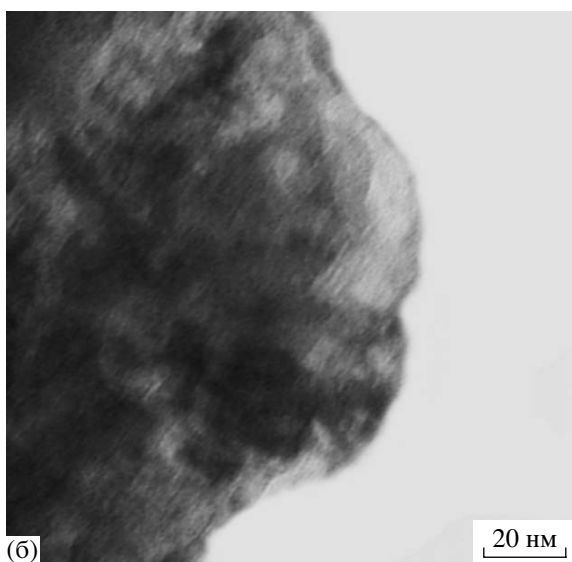
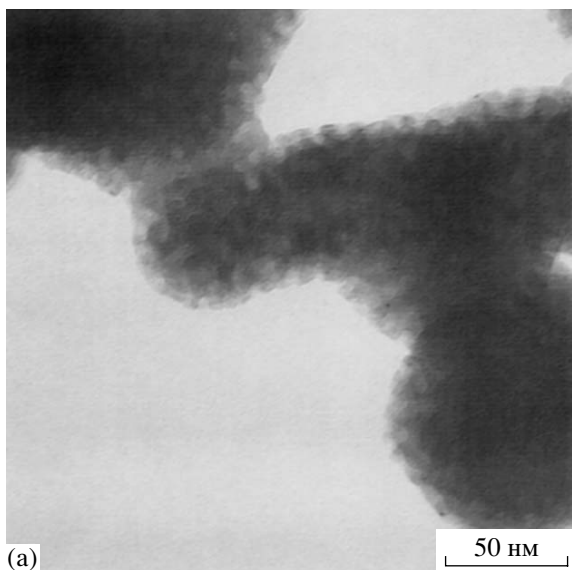


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение частиц КА (получено с помощью ПЭМ), образовавшихся после термической обработки при 1000°C полиэтиленовой пленки (а); микродифракционная картина того же образца (б).

пленки, объединены в агломераты, имеющие размер 50–100 нм (рис. 3а). Наблюдается четкая микродифракционная картина с периодом 5–10 нм, что соответствует размеру индивидуальных частиц с высокой степенью кристалличности (рис. 3б).

На рис. 3 видны области контакта между частицами, образующиеся перешейки. Таким обра-

зом, процесс спекания начинается уже при температурах около 600°C, что на 300°C ниже, чем для порошков с размерами частиц около 1 мкм.

Следовательно, методом противоточной диффузии на основе пористой полиэтиленовой пленки получен композиционный материал, представляющий собой полимерную матрицу с частицами ГА.

По данным РФА в результате пиролиза композиционного материала ГА–ПЭ при температурах более 600°C образуется КА. Частицы получаемого пиролизом КА имеют размеры 5–10 нм и совершенную огранку кристаллов.

Согласно данным ПЭМ при температуре 600°C начинается процесс спекания частиц, что на 300–400°C ниже, чем для порошков ГА, имеющих размер частиц около 1 мкм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям РФ (госконтракт 02.513.12.3008) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект офи 08–03–12073).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bertoni E., Bigi A., Fallini G. et al. // J. Mater. Chem. 1999. V. 9. P. 779–782.
2. Pang Y.X., Bao X. // J. Europ. Ceram. Soc. 2003. V. 23. P. 1697–1704.
3. Фомин А.С., Баринов С.М., Иевлев В.М., Фадеева И.В. и др. // ДАН. 2006. Т. 411. № 3. С. 348–351.
4. Фадеева И.В., Плохих Н.В., Фомин А.С., Куцев С.В. и др. В сб.: Тезисы докладов Всероссийского совещания “Биокерамика в медицине”. М., 2006. С. 20–21.
5. Fang L., Gao P., Leng Y. // Composites. Pt B. 2007. V. 38. P. 345–351.
6. Bonner M., Ward I.M., McGregor W. et al. // J. Mater. Sci. Lett. 2001. V. 20. P. 2049–2051.
7. Bakeev N.F., Volynskii A.L. Solvent Crazing of Polymers. Amsterdam: Elsevier, 1995.
8. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Шитов Н.А., Bakeev H.Ф. // Высокомолекуляр. соединения. Б. 1980. Т. 22. № 7. С. 483.
9. Аржакова О.В., Ярьшева Л.М., Гальперина И.Б. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Б. 1989. Т. 31. № 12. С. 887.
10. Волынский А.Л., Трофимчук Е.С., Никонорова Н.И., Bakeev H.Ф. // ЖОХ. 2002. Т. 72. № 4. С. 575.
11. Стаханова С.В., Никонорова Н.И., Луковкин Г.М. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Б. 1992. Т. 33. № 7. С. 28.