

МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО ТА МАШИНОБУДУВАННЯ

УДК 535.33/34:539.216/22

В.Л. Карбівський, В.Х. Касіяненко, Е.М. Шпілевський, М.В. Рожков

СИНТЕЗ І ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОННОЇ СТРУКТУРИ Ca-ГАП, МОДИФІКОВАНОГО ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОМАТЕРІАЛАМИ

In this paper, we synthesize the series of Ca-HAP-carbon nanomaterials composites. We use various synthesis methods – mechanical mixing and mixing in aqueous suspension with ultrasonication (original calcium hydroxyapatite powder was synthesized by deposition method from basic aqueous solution). We utilize carbon nanotubes, fullerenes (C_{60}) and shungite as modifying materials. By X-ray photoelectron spectroscopy we investigate the electronic structure of samples. We also conduct the infrared spectroscopy examination of samples. We reveal that the interaction between Ca-HAP and carbon nanomaterials leads to insignificant redistribution of electron density between oxygen, phosphorus and calcium atoms. This indicates the increase of covalent component share in the overall chemical bond balance of Ca-HAP modified by carbon nanomaterials. Similarly at these modifications the PO_4^{3-} tetrahedra vibrations symmetry increases and the structure orders. All the obtained results demonstrate that introducing carbon nanomaterials into calcium hydroxyapatite leads to formation of molecular complexes and structure ordering.

Вступ

Апатити кальцію, зокрема гідроксилапатит (Ca -ГАП, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$), вже давно цікавить дослідників як замітник кісткової тканини [1]. Через подібність до мінеральної складової кістки ссавців синтетичні імпланти на основі Ca -ГАП показали відмінну біосумісність *in vitro* та *in vivo*. Однак імпланти з Ca -ГАП, порівняно з нативною кісткою, мають низькі механічні властивості, зокрема високу крихкість і низьку міцність на розтяг. У зв'язку з цим клінічне застосування матеріалів із Ca -ГАП вимагає подальших досліджень [2].

Одним із найбільш поширених підходів у подоланні цих недоліків є отримання композитних матеріалів на основі апатитів з різними зміцнювальними домішками. Дуже перспективними матеріалами для такої модифікації Ca -ГАП можуть виступати вуглецеві наноматеріали – вуглецеві нанотрубки (ВНТ) і фулерени [2–6]. ВНТ мають багато гарних властивостей, таких як висока механічна міцність, еластичність, здатність взаємодіяти з вільними радикалами тощо [5]. Наявність п'ятикутників на кінцях трубок дає змогу розглядати їх як граничний випадок молекул фулеренів, довжина поздовжньої осі яких значно перевищує діаметр [7]. Тому ВНТ і фулерени становлять значний інтерес для дослідження процесів одержання композитів апатит–вуглецеві наноматеріали.

Не менш важливий інтерес як подібний модифікуючий матеріал становить мінерал шунгіт, який є джерелом природних фулеренів [8]. При отриманні таких композитів використовують

різні підходи, зокрема механічне перемішування або диспергування в розчині [2–5]. Використання методики диспергування в розчині передбачає досягнення функціональної активності вуглецевих наноматеріалів, що стає можливим завдяки витримуванню вуглецевих наноматеріалів у розчинах речовин, які сприяють появі на поверхні частинок функціональних груп, наприклад у розчині полідопаміна [7], або їх кип'ятінням у суміші сірчаної (H_2SO_4) і азотної (HNO_3) кислот [3].

Постановка задачі

Метою роботи є синтез композитних матеріалів на основі апатиту і вуглецевих наноматеріалів (ВНТ, фулерит, шунгіт) з використанням двох методик – механічного перемішування і диспергування у водному розчині, а також дослідження механізму взаємодії частинок Ca -ГАП з частинками вуглецевих наноматеріалів.

Матеріали і методи

Вихідний порошок гідроксилапатиту кальцію був синтезований методом осадження з водного основного розчину. Було приготовлено два розчини: розчин $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ і розчин $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$. До обох розчинів був доданий розчин концентрованого аміаку для досягнення значення рН не нижче 10. Вихідні компоненти були взяті в кількостях, що відповідають стехіометричному співвідношенню елементів у Ca -ГАП. Розчин, що містив $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, був нагрітий до кипіння, потім до нього при постій-

ному перемішуванні і нагріванні було додано крапельним способом розчин, що містив $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Після повного додавання розчину $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ суміш було залишено при нагріванні і перемішуванні на 1,5 год. Протягом усього синтезу проводився контроль рівня рН і постійно додавався невеликими порціями розчин аміаку для підтримки рівня рН не нижче 10. Після закінчення цього етапу синтезу продукт було залишено для старіння під маточним розчином протягом 15 год. Отриманий продукт було 10-кратно промито гарячою дистильованою водою методом декантації, відфільтровано і висушено за температури 150 °С.

Зразки Са-ГАП, модифіковані вуглецевими нанотрубками та шунгітом, були отримані двома способами – механічним перемішуванням порошку Са-ГАП з порошком вуглецевих наноматеріалів і перемішуванням цих порошоків у водній суспензії. Зразок Са-ГАП, модифікований фулеритом (C_{60}), був отриманий механічним перемішуванням. Масовий вміст вуглецевих наноматеріалів у всіх отриманих зразках становив 3 %.

Механічне перемішування полягало в ручному перетиранні порошоків Са-ГАП і вуглецевих наноматеріалів у ступі. Тривалість перетирання становила приблизно 1 год.

Перемішування у водній суспензії проводилося за допомогою ультразвуку. Оскільки дані матеріали погано змочуються водою і мають тенденцію до агломерації, то для кращого перемішування з Са-ГАП необхідним є їх рівномірне розповсюдження по всьому об'єму суспензії, яке досягалося їх функціоналізацією: вуглецеві наноматеріали кип'ятили в суміші сірчаної (H_2SO_4) і азотної (HNO_3) кислот (у об'ємному співвідношенні 1:3) протягом 15 хв. При такій обробці кислотами на поверхні частинок вуглецевих наноматеріалів з'являються функціональні групи ($-\text{COOH}$) за рахунок хімічного окиснення, що веде до зростання їх змочуваності водою і поліпшення диспергування. Нейтралізована аміаком і відмита водна суспензія вуглецевих наноматеріалів додавалась до водної суспензії Са-ГАП. Отримана суспензія (Са-ГАП–вуглецеві наноматеріали) піддавалась ультразвуковому перемішуванню протягом 2 год. Після перемішування зразки були відфільтровані і висушені за температури 80 °С.

Рентгенівські фотоелектронні спектри (РФС) основних рівнів зразків були отримані на рентгенівському спектрометрі фірми "JEOL". Ро-

бочий вакуум у ході експерименту становив 10^{-7} Па. Використовувалося випромінювання магнієвого анода з енергією лінії Mg K_{α} 1253,6 еВ. Енергетична роздільна здатність становила 0,1 еВ. Калібрування енергій зв'язку здійснювалося по $\text{C}1s$ -лінії 284,2 еВ, яка зумовлена наявністю незначної кількості вуглеводнів, сорбованих на поверхні зразка.

Спектри інфрачервоної спектроскопії (ІЧ) реєструвалися на двопроменевому спектрофотометрі "Specord M80" (область реєстрації 4000–250 cm^{-1}). Похибка вимірювань становила $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$.

Результати і їх обговорення

На рис. 1 зображені РФС-спектри досліджуваних зразків. Аналіз отриманих даних (таблиця) дає можливість припустити, що відбувається незначний перерозподіл електронної густини між атомами кисню, фосфору і кальцію при переході від чистого Са-ГАП до композитів Са-ГАП–вуглецеві наноматеріали. Так, у композиті Са-ГАП–фулерит спостерігається зменшення енергій зв'язку ліній $P2s$ і $P2p$ на 0,2 і 0,1 еВ відповідно. У композитів Са-ГАП–ВНТ, отриманих обома методами, спостерігається зменшення енергій зв'язку для ліній $\text{Ca}2s$ і $P2s$ на 0,3 еВ, а для ліній $\text{Ca}2p$ і $P2p$ – на 0,1 еВ. У композиті Са-ГАП–шунгіт, отриманому механічним перемішуванням, спостерігається збільшення енергій зв'язку лінії $\text{O}1s$ на 0,2 еВ і лінії $P2s$ на 0,1 еВ. Композит Са-ГАП–шунгіт, який було отримано перемішуванням у водній суспензії, не показав змін в енергії зв'язку ліній РФС.

Дані зразка Са-ГАП–фулерит вказують на незначне збільшення електронної густини на атомах фосфору. Дані обох зразків Са-ГАП–ВНТ так само вказують на незначне збільшення електронної густини на атомах кальцію і фосфору. А ось дані зразка Са-ГАП–шунгіт, отриманого механічним перемішуванням, вказують на незначне зменшення електронної густини на атомах кисню. З урахуванням цього можна припустити, що при взаємодії Са-ГАП з фулеритом, ВНТ і шунгітом відбувається слабкий перехід електронної густини з атомів кисню на атоми кальцію та фосфору. Так само збільшення електронної густини на атомах кальцію, яке спостерігається в зразків Са-ГАП–ВНТ, може бути зумовлене наявністю у кальцію $3d$ -рівня, що зароджується. Дані зразка

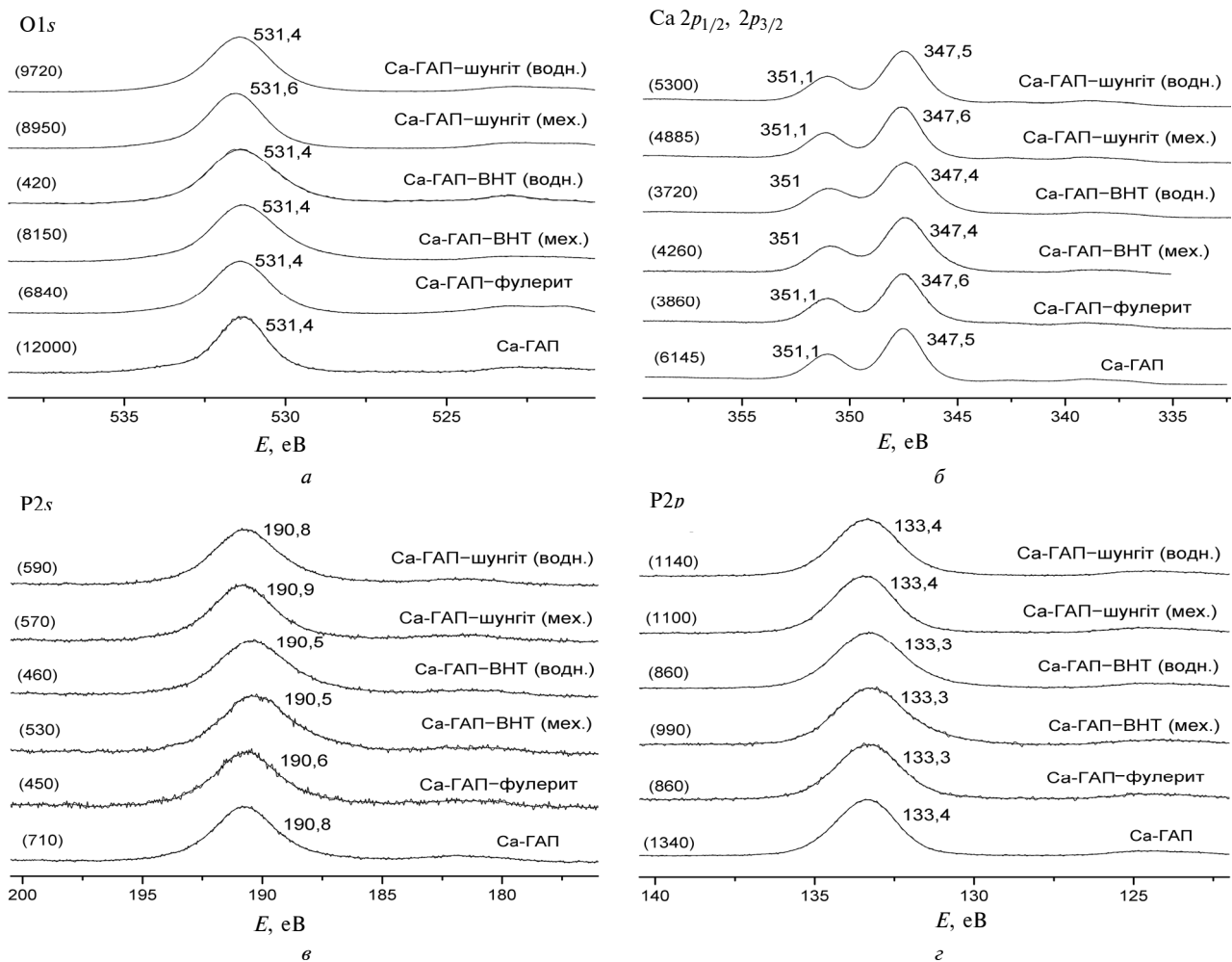


Рис. 1. РФС-спектри досліджуваних зразків: а – O1s, б – Ca 2p_{1/2}, 2p_{3/2}, в – P2s, г – P2p

Таблиця. Енергії зв'язку електронів (еВ) основних рівнів атомів Са-ГАП і композитів Са-ГАП–вуглецеві наноматеріали та ширина ліній на напіввисоті (в дужках).

| Зразок | O1s | Ca2s | Ca2p _{1/2} | Ca2p _{3/2} | P2s | P2p |
|-----------------------|-------------|-------------|---------------------|---------------------|-------------|-------------|
| Са-ГАП–шунгіт (водн.) | 531,4 (2,3) | 439,4 (4,4) | 351,1 (2,5) | 347,5 (1,9) | 190,8 (3,3) | 133,4 (2,4) |
| Са-ГАП–шунгіт (мех.) | 531,6 (2,1) | 439,4 (4,3) | 351,1 (2,3) | 347,6 (2,0) | 190,9 (3,1) | 133,4 (2,3) |
| Са-ГАП–ВНТ (водн.) | 531,4 (2,6) | 439,1 (4,4) | 351 (2,4) | 347,4 (2,4) | 190,5 (3,4) | 133,3 (2,5) |
| Са-ГАП–ВНТ (мех.) | 531,4 (2,5) | 439,1 (4,5) | 351 (2,0) | 347,4 (2,3) | 190,5 (3,5) | 133,3 (2,6) |
| Са-ГАП–фулерит (мех.) | 531,4 (2,3) | 439,3 (4,4) | 351,1 (2,3) | 347,6 (2,1) | 190,6 (3,0) | 133,3 (2,4) |
| Са-ГАП | 531,4 (1,9) | 439,4 (4,3) | 351,1 (2,5) | 347,5 (1,9) | 190,8 (3,1) | 133,4 (2,3) |

Примітка. У назвах зразків у дужках вказано метод отримання – механічне перемішування (мех.) або перемішування у водній суспензії (водн.). Похибка вимірювання – 0,1 еВ.

Са-ГАП–шунгіт, отриманого перемішуванням у водній суспензії, вказують на відсутність взаємодії між Са-ГАП і шунгітом при такому способі синтезу. Це може бути зумовлене тим, що функціоналізація кип'ятінням у суміші кислот може не підходити для шунгіту або ж може знижувати його здатність до взаємодії з Са-ГАП.

На рис. 2 зображені ІЧ-спектри досліджуваних зразків. У всіх зразків спостерігаються характерні для апатитів смуги поглинання близько 1050 см⁻¹, властиві коливальній моді ν₃ PO₄³⁻-тетраєдрів, і смуги близько 630 см⁻¹, які приписуються лібраційній (ν_L) моді ОН⁻-груп. Як видно на рис. 2, при переході від чистого

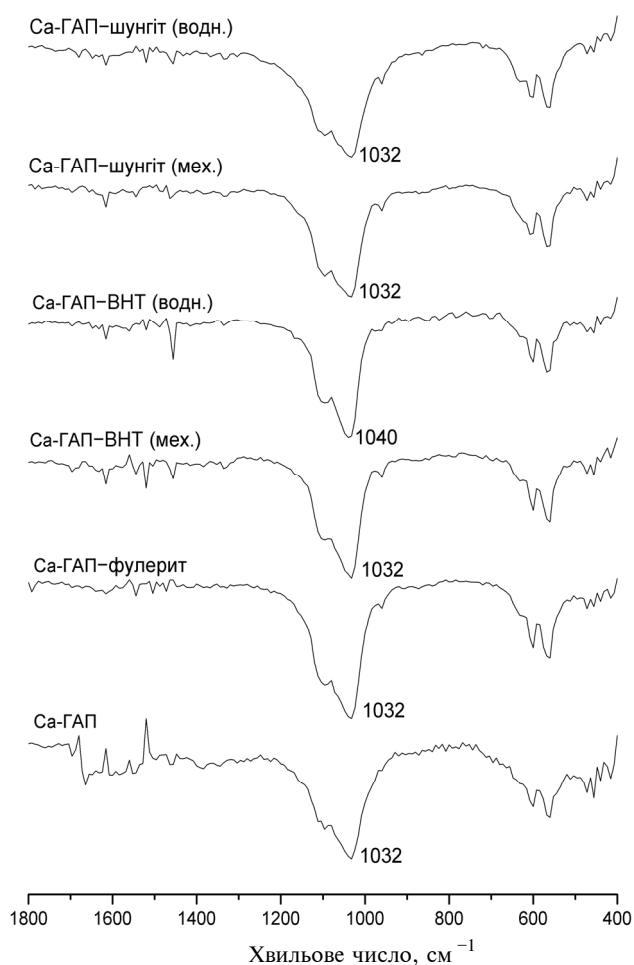


Рис. 2. ІЧ-спектри досліджуваних зразків

Са-ГАП до композитів Са-ГАП–вуглецеві наноматеріали положення максимумів смуг поглинання для більшості зразків залишаються незмінними (1032 см^{-1} для моди ν_3). Виняток становить зразок Са-ГАП–ВНТ, отриманий перемішуванням у водній суспензії, для якого значення положення даного максимуму виявилось рівним 1040 см^{-1} . Але з урахуванням загальної картини даний зсув, швидше за все, зумовлений похибкою експерименту. Враховуючи сказане вище, можна припустити, що при подібних модифікаціях у кристалічній решітці Са-ГАП спостерігаються незначні деформаційні зміни PO_4^{3-} -тетраєдрів.

Так само необхідно відзначити, що розщеплення смуги поглинання, що відноситься до коливальної моди ν_3 PO_4^{3-} -тетраєдрів, на дві складові зумовлене пониженням симетрії коливань цих тетраєдрів у складі кристалічної решітки Са-ГАП внаслідок розділення зв'язків

P–O на одинарні та подвійні. Одинарним зв'язкам відповідає більша за інтенсивністю лінія, положення максимуму якої міститься на 1032 см^{-1} для більшості зразків, а подвійним зв'язкам – менша за інтенсивністю лінія.

Аналіз співвідношення інтенсивностей цих двох ліній для кожного із зразків показує незначне збільшення інтенсивності лінії, що відноситься до подвійного зв'язку, при переході від чистого Са-ГАП до композитів Са-ГАП–вуглецеві наноматеріали. Так, для композитів Са-ГАП–ВНТ її інтенсивність збільшується на 1–2 % (порівняно з інтенсивністю лінії, що відноситься до одинарних зв'язків), для композиту Са-ГАП–фулерит – на 5 %, а для композитів Са-ГАП–шунгіт – на 12–18 %. Це дає можливість припустити, що при модифікації Са-ГАП вуглецевими наноматеріалами відбувається невелике збільшення частки подвійного зв'язку P–O в тетраедрах PO_4^{3-} , тобто незначне підвищення їх ступеня симетрії. Цей факт може означати, що при подібних модифікаціях відбувається упорядкування структури Са-ГАП.

Перерозподіл електронної густини між атомами кисню, фосфору і кальцію при модифікації Са-ГАП вуглецевими наноматеріалами (за даними РФС-зразків) вказує на збільшення частки ковалентної складової в загальному балансі хімічного зв'язку. Оскільки у фулеренів і вуглецевих нанотрубок атоми вуглецю зв'язані ковалентним зв'язком, то можна припустити, що збільшення частки ковалентної складової в загальному балансі хімічного зв'язку свідчить про утворення молекулярних комплексів і впорядкування структури, що підтверджується даними ІЧ-спектроскопії.

Висновки

Вперше синтезовано серію композитів Са-ГАП–вуглецеві наноматеріали та всебічно досліджено їх фізико-хімічні властивості та атомну будову. Встановлено, що для більш оптимальної взаємодії апатиту з вуглецевими нанотрубками при утворенні композиту необхідна попередня функціоналізація нанотрубок.

При переході від чистого Са-ГАП до композитів з вуглецевими наноматеріалами, за даними РФС, спостерігаються зміни енергій зв'язку остовних рівнів O, P і Ca. Загальна картина таких ефектів вказує на те, що відбувається перерозподіл електронної густини між ато-

мами кисню, фосфору і кальцію. Цей факт свідчить про збільшення частки ковалентної складової в загальному балансі хімічного зв'язку.

Так само при переході від чистого Са-ГАП до композитів Са-ГАП–вуглецеві наноматеріали, за даними ІЧ-спектроскопії, спостерігається невелике збільшення частки подвійного зв'язку Р–О в тетраедрах PO_4^{3-} , тобто незначне підвищення їх ступеня симетрії. Це вказує на збільшення симетрії коливань PO_4^{3-} -тетраедрів та впорядкування структури.

Отримані результати свідчать про те, що введення вуглецевих наноматеріалів у гідроксиапатит кальцію приводить до утворення молекулярних комплексів і впорядкування структури.

Допування апатитів вуглецевими наноматеріалами дає змогу отримати матеріали зі значно кращими механічними параметрами, що може надати переваги у їх застосуванні як біоімплантів.

Розширення методик отримання нанокompозитів на основі Са-ГАП–вуглецеві наноматеріали надасть можливості спектрально направлено синтезу біонаноматеріалів спрямованого застосування.

* * *

Робота виконана за підтримки ДФФД, проект Ф41.1/006.

1. Карбовский В.Л., Шнак А.П. Апатиты и апатитоподобные соединения. Электронное строение и свойства. – К.: Наук. думка, 2010. – 483 с.
2. U.S. Shin *et al.*, “Carbon Nanotubes in Nanocomposites and Hybrids with Hydroxyapatite for Bone Replacements”, *J. Tissue Eng.*, vol. 2011, pp. 1–10, 2011.
3. B.-D. Hahn *et al.*, “Mechanical and in vitro biological performances of hydroxyapatite–carbon nanotube composite coatings deposited on Ti by aerosol deposition”, *Acta Biomaterialia*, vol. 5, pp. 3205–3214, 2009.
4. H. Najafi *et al.*, “Inclusion of carbon nanotubes in a hydroxyapatite sol-gel matrix”, *Ceramics Int.*, vol. 35, pp. 2987–2991, 2009.
5. J.L. Xu *et al.*, “Chen Preparation and characterization of a novel hydroxyapatite/carbon nanotubes composite and its interaction with osteoblast-like cells”, *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 29, pp. 44–49, 2009.
6. T. Shokuhfar *et al.*, “Modelling on the mechanical properties of nanocomposite hydroxyapatite/PMMA/carbon nanotube coatings”, *Int. J. of Nano and Biomaterials*, vol. 1, no. 2, pp. 107–115, 2007.
7. M. Lee *et al.*, “Mussel-inspired functionalization of carbon nanotubes for hydroxyapatite mineralization”, *J. Mater. Chem.*, vol. 20, pp. 8848–8853, 2010.
8. G. Parthasarathy *et al.*, “Occurrence of natural fullerenes in low grade metamorphosed Proterozoic shungite from Karelia, Russia”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 62, no. 21–22, pp. 3541–3544, 1998.

Рекомендована Радою
інженерно-фізичного факультету
НТУУ “КПІ”

Надійшла до редакції
29 серпня 2012 року