

Таким образом, результаты *ab initio* расчетов и ЯМР-эксперимента позволяют сделать вывод, что заполнение металлической подрешетки имеет решающее значение для механизма переноса ионов натрия в соединениях со структурой аллюодита.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-12-00395.

ЛИТЕРАТУРА

1 Barpanda P., Oyama G., Nishimura S., et al. // Nature Commun. – 2014. – Vol. 5. – P. 4358.

2 Wong L.L., Chen H.M., Adams S. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2015. – Vol. 17. – P. 9186.

УДК 661.635.41: 544.032.14.

О.В. Скачкова, инженер
Е.А. Богданова, с.н.с., к.х.н.
В.М. Скачков, с.н.с., к.х.н.
Н.А. Сабирзянов, г.н.с., д.т.н.
(ИХТТ УрО РАН, г. Екатеринбург)

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СУСПЕНЗИЙ ГИДРОКСИАПАТИТА И ФТОРАПАТИТА

В настоящее время биоматериалы на основе фосфатов кальция, главным образом гидроксиапатит (ГАП) – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, максимально близкий по структуре и химическому составу к природной костной ткани и проявляющий выраженное остеотропное действие в биологических средах, находят широкое применение в медицине при восстановлении костной ткани.

Кроме непосредственно гидроксиапатита актуально использование фторапатита (ФАП) – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$. Поскольку введение фтора увеличивает устойчивость к биодеградации, улучшает адсорбцию белка, адгезионную прочность покрытий. Фтор также необходим для роста и обеспечения сохранности костей, поскольку является стимулятором образования костной ткани [1].

Большой интерес для медицинской практики, связанной с проблемой регенерации костной и мягких тканей организма, представляют биологически активные кальций-фосфорные соединения в гелеобразном и коллоидном состояниях. Биологическая активность апатитов во многом зависит от степени дисперсности и проявляется тем больше, чем меньше размер их частиц. Поэтому в суспензиях, где размер частиц имеет порядок менее 1 мкм, остеотропные свойства апатитов проявляются наиболее полно.

В зависимости от преследуемых целей при работе с гидрогелями важным фактором оказывается вязкость. Отстаиванием суспензий ГАП и ФАП можно добиться не только увеличения вязкости, но и повышения содержания кальция.

Измерение вязкости производилось с использованием вискозиметра капиллярного стеклянного типа ВПЖ-4 (ГОСТ 33-66) с диаметром капилляра 1,47 мм. Значения вязкости рассчитывались: по методу Пуазейля – кинематическая вязкость, и по методу Оствальда – относительная вязкость.

Кинематическая вязкость определялась по формуле:

$$\eta_{\text{кин.}} = g/9,807 \cdot t \cdot K, \quad (1)$$

$\eta_{\text{кин.}}$ – кинематическая вязкость жидкости, мм²/с;

g – ускорение свободного падения в месте измерения, м/с²;

t – время истечения жидкости, с;

K – постоянная вискозиметра (0,2857 мм²/с²).

Относительная вязкость определялась по формуле:

$$\eta_{\text{отн.}} = t_{\text{р-ра}}/t_{\text{р-ля}}, \quad (2)$$

$\eta_{\text{отн.}}$ – относительная вязкость жидкости, отн. ед.;

$t_{\text{р-ра}}$ – время истечения раствора, с;

$t_{\text{р-ля}}$ – время истечения растворителя, с.

В качестве растворителя выступала дистиллированная вода, которую для корректного измерения времени истечения подкрашивали красными чернилами (ГОСТ 4875-49).

В ходе измерений в лаборатории поддерживалась постоянная температура, $T = 20^\circ \text{C}$.

Содержание кальция определяли титриметрическим методом. Исходный объем суспензии $V_{\text{сусп.}} = 2$ мл (ГОСТ 29227-91) помещался в колбу объемом 50 мл (ГОСТ 1770-74), после чего туда добавлялась соляная кислота (НСl 1:1) до растворения апатитов и аммиачный буферный раствор до $\text{pH} = 9-10$, и далее проба доводилась дистиллированной водой до метки. После чего аликвотный объем пробы $V_{\text{ал}} = 10$ мл титровали раствором ЭДТА ($C_{\text{ЭДТА}} = 0,025$ моль/л) с несколькими кристалликами индикатора «Эриохром черный Т», до перехода окраски от красно-фиолетового цвета к синему [2] (*ссылка на Лурье*). Расчет содержания кальция производили по формуле:

$$C_{\text{Ca}} = C_{\text{ЭДТА}} \cdot V_{\text{ЭДТА}} \cdot V_{\text{общ.}}/V_{\text{сусп.}}/V_{\text{ал}}, \quad (3)$$

C_{Ca} – содержание кальция, моль/л;

$C_{\text{ЭДТА}}$ – концентрация раствора титранта, моль/л;

$V_{\text{ЭДТА}}$ – объем титранта, пошедший на титрование аликвотного объема пробы, мл;

$V_{\text{общ.}}$ – общий объем пробы, мл;

$V_{\text{сusp.}}$ – объем суспензии, мл;

V_{al} – аликвотный объем пробы, мл.

Исходные суспензии ГАП и ФАП были получены в соответствии с [3,4]. Отстаивание проводилось в течение 18 дней (поскольку дальнейшее уплотнение не наблюдается), вязкость измеряли на 1-ый, 2-ой, 3-ий, 8-ой и 18-ый день. За весь период для ГАП наблюдался прирост относительной вязкости по логарифмической зависимости, а для ФАП прирост происходил экспоненциально, достигая максимума на 18-ый день. Относительные вязкости ГАП и ФАП при этом на 18-ый день сходятся практически в одной и той же точке (рис. 1а).

Кинематическая вязкость для ГАП смещена в сторону более высоких значений, но в целом имеет практически тот же вид, что и относительная, однако для ФАП графическое изображение кинематической вязкости становится близко к линейной зависимости. Кинетические вязкости ГАП и ФАП так же, в конце концов, сходятся в одну точку (рис. 1б).

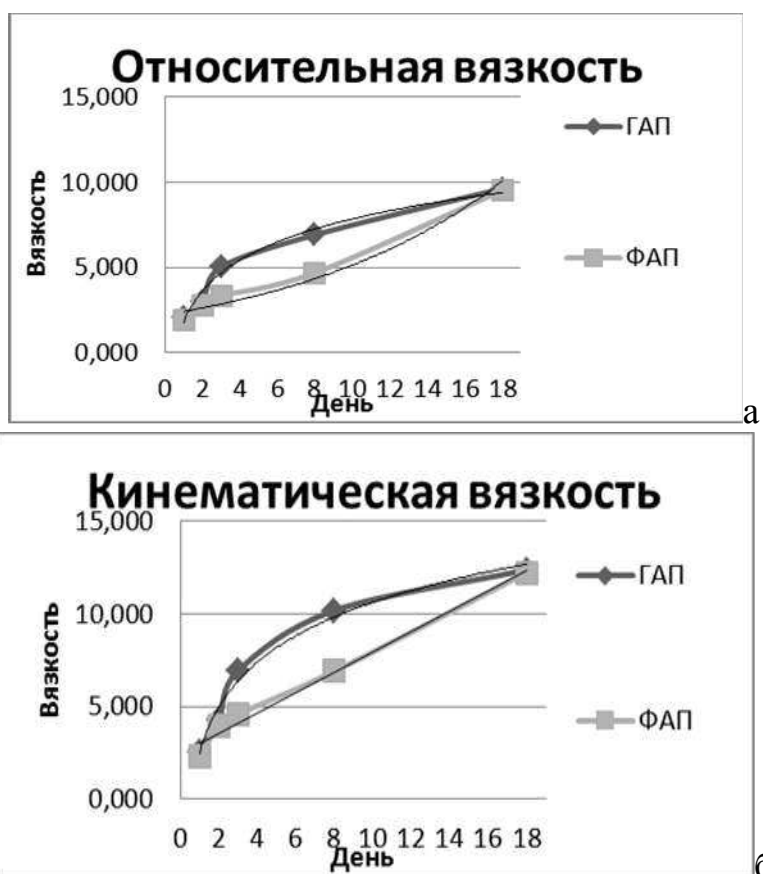


Рис. 1 – Изменение вязкости суспензий ГАП (а) и ФАП (б)

В процессе отстаивания происходит увеличение содержания кальция. Для ФАП максимум прироста в процентном соотношении относительно первоначального значения наблюдается на 8-ой день, а для ГАП – на 18-ый (рис. 2).

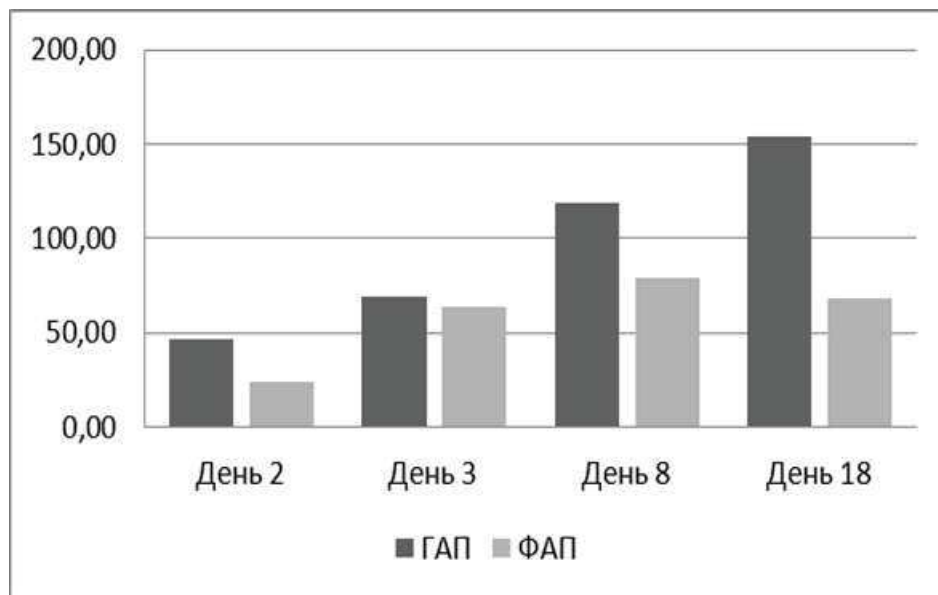


Рис. 2 – Прирост содержания кальция относительно первоначального значения, %

Определенно можно утверждать, что содержание кальция во фторапатите превышает те же значения в гидроксиапатите вне зависимости от вязкости исследуемой суспензии, однако наибольший разрыв наблюдается в средней точке (т. е. на 3-ий день отстаивания), после чего показатели постепенно выравниваются, а на 18-ый день разница в содержании кальция становится незначительной.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1 Баринов, С.М. Биокерамика на основе фосфатов кальция. / С.М. Баринов, В.С. Комлев. М.: Наука, 2006. 204 с.

2 Лурье, Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. / Ю.Ю. Лурье. М.: Химия, 1984. 448 с.

3 Сабирзянов Н.А., Богданова Е.А., Хонина Т.Г. Способ получения суспензии гидроксиапатита: Патент РФ № 2406693. 2010.

4 Сабирзянов Н.А., Богданова Е.А., Скачков В.М. Способ получения суспензии апатита: Патент РФ № 2652193. 2018.