

УДК: 546

DOI: 10.20535/iwccmm2025326411

СИНТЕЗ ТА ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНИХ ГІДРОКСИАПАТИТІВ З ZrO_2

Лідія ДРЕМОВА,

студентка

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,

lydiadremova04@gmail.com

Наталія СТРУТИНСЬКА,

Доктор хімічних наук, старший дослідник

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,

n.strutynska@knu.ua

Ірина ГРИНЮК,

Кандидат біологічних наук, старший науковий співробітник

Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського,

igrynyuk@ukr.net

Анотація Метою роботи було розробка одностадійного методу синтезу композитів модифікованих катіонами натрію і магнію та карбонат-аніоном кальцій фосфатів апатитового типу з різним (5, 10 та 25 мас%) вмістом ZrO_2 . Зразки синтезовано з водних розчинів системи Ca^{2+} - Mg^{2+} - Na^+ - NH_4^+ - PO_4^{3-} - CO_3^{2-} - NO_3^- з додаванням цирконілнітрату та відпалено при температурі 600 °C. За даними рентгенівської дифракції на порошках встановлено формування кальцій фосфатів апатитового типу (гексагональна сингонія, просторова група $P6_3/m$) та ZrO_2 . Присутність карбонат-аніонів у складі гідроксиapatитів підтверджено даними ІЧ-спектроскопії. Дослідження впливу синтезованих композитів з вмістом 10 чи 25 мас% ZrO_2 на значення рН модельного розчину виявило їх активність зі зростанням рН впродовж перших 3 днів, що є децю вищим для композитів з більшим вмістом активної фосфатної компоненти. Одержані результати можуть бути використані у розробках біоактивних матеріалів для ортопедії.

Ключові слова: мікроелементи, гідроксиapatит, циркон, натрій, магній, ІЧ-спектроскопія.

Біоматеріали на основі кальцій фосфатів з апатитовим типом структури викликають значний інтерес у медичних застосуваннях через їхню схожість за складом із природною неорганічною компонентою кісток і зубів. Однак їх механічні властивості та біоактивність часто потребують покращення шляхом іонного заміщення атомів у катіонній і аніонній підгратках структури або створення композитних матеріалів на їх основі. У даному аспекті введення незначних кількостей мікроелементів натрію (Na) і магнію (Mg) в структуру

апатиту, а також розробка композитів на його основі з іншими оксидами, зокрема з оксидом цирконію, є перспективними підходами для підвищення їхньої функціональності в медичних застосуваннях.

Відомо, що часткове заміщення кальцію на натрій у гідроксиапатиті (Na-НАр) дозволяє покращувати остеокондуктивність та біоактивність синтетичного матеріалу. Показано, що присутність натрію сприяє утворенню структурних вакансій, що покращує іонний обмін і підвищує розчинність мінералу, прискорюючи таким чином процес регенерації кісткової тканини [1]. Крім того, натрійвмісні гідроксиапатити продемонстрували покращену механічну стабільність і здатність до біомінералізації [2]. Разом з тим, катіони магнію (Mg) відіграють важливу роль у метаболізмі кісткової тканини. Магній-заміщений гідроксиапатит (Mg-НАр) покращує біоактивність, механічну міцність та остеогенний потенціал завдяки впливу на процеси кристалізації та іонного обміну [3]. Відомо, що катіони Mg також сприяють кращому прикріпленню та приживанню кісткових тканин, що визначає його важливість у матеріалах для ортопедії і стоматології.

Для покращення механічних характеристик синтетичних матеріалів значної уваги привертають композити апатитів з оксидом цирконію, який відзначається високою біосумісністю, міцністю та стійкістю [4]. А їх комбінування дозволяє поєднати біоактивність апатиту з механічною міцністю циркону, що забезпечує створення матеріалів з підвищеною довговічністю та ефективністю в умовах механічного навантаження.

Метою роботи було розробка одностадійного методу синтезу композитів модифікованих катіонами натрію і магнію та карбонат-аніоном кальцій фосфатів апатитового типу з різним вмістом ZrO_2 . Встановлення впливу складу композитів на активність розроблених композитів у модельних розчинах при $pH = 7.45$ та температурі $37\text{ }^{\circ}C$ для оцінки перспектив їх подальшого практичного використання.

Зразки синтезовано з водних розчинів системи $Ca^{2+}\text{-}Mg^{2+}\text{-}Na^{+}\text{-}NH_4^{+}\text{-}PO_4^{3-}\text{-}CO_3^{2-}\text{-}NO_3^{-}$ за мольних співвідношень $Ca^{2+}\text{:}Mg^{2+}\text{:}Na^{+}\text{:}PO_4^{3-}\text{:}CO_3^{2-} = 9.38 : 0.25 :$

0.25 : 5.5 : 0.5, що передбачало часткове заміщення катіонів кальцію комплексом катіонів натрію та магнію і фосфату – карбонат-аніоном у структурі апатитового типу з додаванням цирконілітрату у кількостях необхідних для одержання композитів з 5, 10 чи 25 мас% ZrO_2 .

За даними рентгенівської дифракції на порошках у всіх випадках встановлено формування фази на основі $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (гексагональна сингонія, просторова група $P6_3/m$ (Рис. 1). Внесення 5 мас% ZrO_2 до складу композиту практично не впливає на вигляд його дифрактограми, так як і не визначає формування домішкових фаз (Рис. 1а). Додавання ж 10 чи 25 мас% ZrO_2 супроводжується появою уширених гало у діапазонах $2\theta = 28\text{--}36^\circ$ та $48\text{--}54^\circ$, інтенсивність яких корелює з його вмістом у складі композиту (Рис. 1 б та в).

ІЧ-спектри синтезованих зразків наведено на Рис. 2. У спектрах присутні коливальні моди PO_4 -тетраедрів у частотних діапазонах: $980\text{--}1150\text{ см}^{-1}$ і $500\text{--}680\text{ см}^{-1}$ та карбонат-аніону: $850\text{--}890\text{ см}^{-1}$ та $1400\text{--}1480\text{ см}^{-1}$. Положення останніх смуг підтверджує реалізацію часткового заміщення фосфату на карбонат у структурі гідроксиapatиту. Широкі смуги у частотних діапазонах $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$, $1620\text{--}1640\text{ см}^{-1}$ відносяться до коливань сорбованої води (Рис. 2).

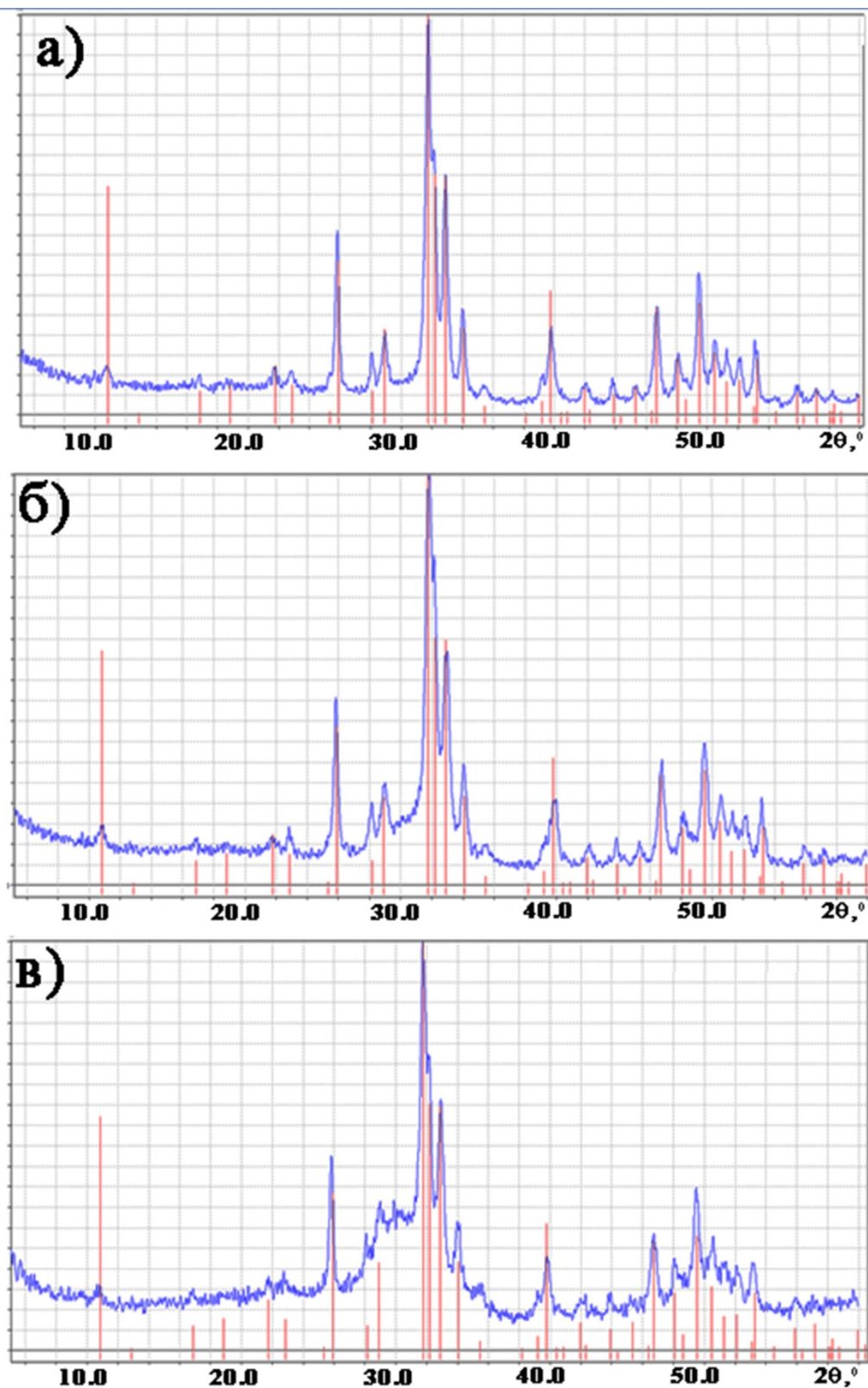


Рис. 1. Рентгенограми композитів гідроксиапатитів з мольним співвідношенням $\text{Ca}^{2+}:\text{Mg}^{2+}:\text{Na}^{+}:\text{PO}_4^{3-}:\text{CO}_3^{2-} = 9.38 : 0.25 : 0.25 : 5.5 : 0.5$ та 5 (а), 10 (б) і 25 (в) мас % ZrO_2 (Вертикальні лінії червоного кольору – фаза апатитового типу #00-009-0432)

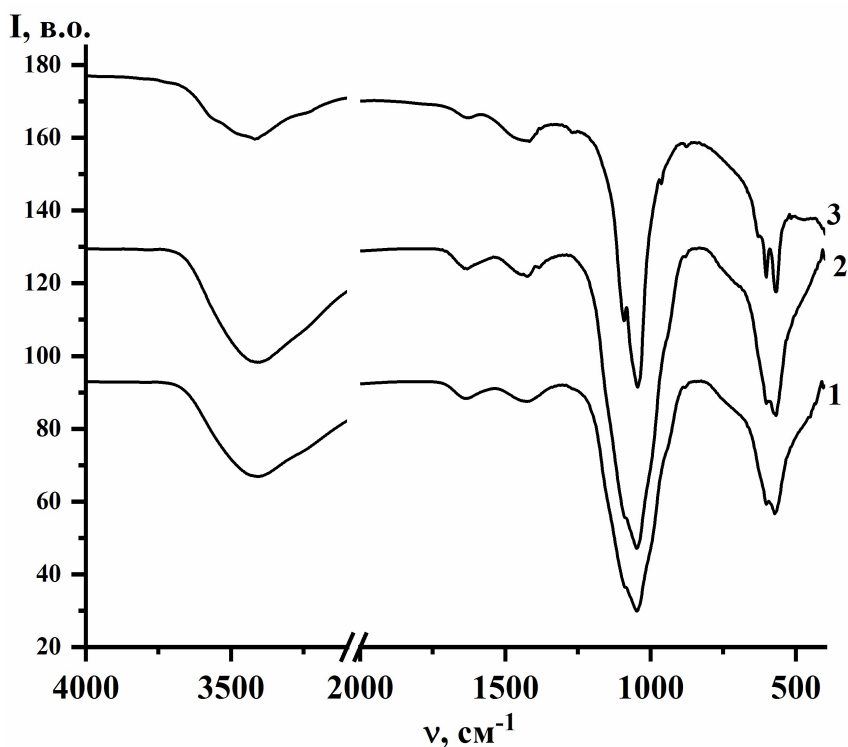


Рис. 2. ІЧ-спектри синтезованих композитів гідроксиапатитів з мольним співвідношенням $\text{Ca}^{2+}:\text{Mg}^{2+}:\text{Na}^{+}:\text{PO}_4^{3-}:\text{CO}_3^{2-} = 9.38 : 0.25 : 0.25 : 5.5 : 0.5$ та 5 (крива 1), 10 (крива 2) і 25 (крива 3) мас% ZrO_2

Досліджено активність *in vitro* синтезованих композитів модифікованих кальцій фосфатів з 10 чи 25 мас% ZrO_2 у модельному розчині при $\text{pH} = 7.45$ та температурі 37°C . Одержані результати представлено, як зміна значення pH розчину у присутності зразків через 24 години протягом 5 днів. Аналіз одержаних даних показав близький характер підвищення значення pH упродовж перших 3 днів, що може вказувати на однаковий склад фосфатної компоненти у композиті, одержаному однастадійним методом. Однак, дещо нижчі значення pH у випадку композиту з більшим вмістом ZrO_2 (25 мас%) (Рис. 3, крива 2), корелюють із зменшенням кількості активної фази модифікованого кальцій фосфату, у порівнянні з композитом, що містить 10мас% ZrO_2 (Рис. 3, крива 1).

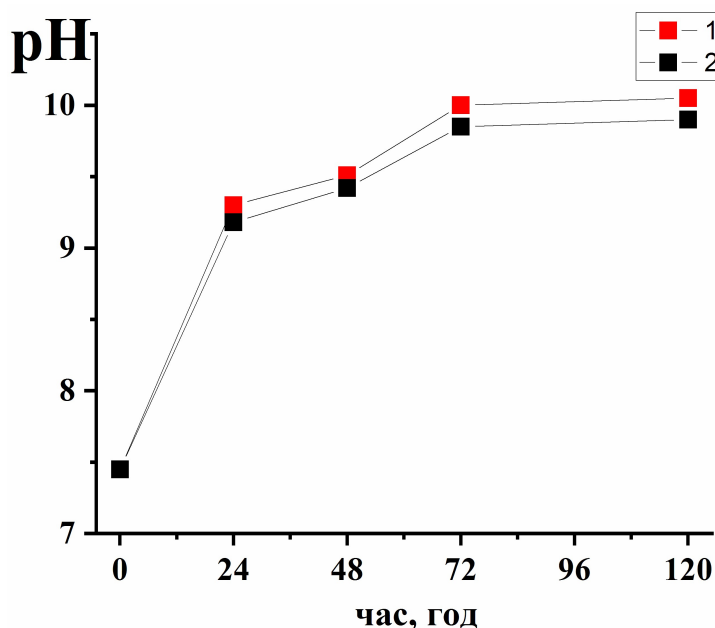


Рис. 3. Зміна рН розчину у присутності синтезованих композитів модифікованих гідроксиапатитів та 5 мас % (крива 1) і 25 мас % (крива 2) ZrO_2

ВИСНОВКИ

Розроблений одностадійний метод синтезу дозволяє одержувати композити легованих катіонами натрію (0,6мас%) і магнію (0,6мас%) та карбонат-аніоном (3 мас%) кальцій фосфатів апатитового типу з різним (5, 10 та 25 мас%) вмістом ZrO_2 . Реалізацію часткового заміщення фосфату карбонатом у структурі апатиту підтверджено даними ІЧ-спектроскопії. Показано, що зменшення вмісту фосфату у складі композиту корелює зі зменшенням його активності у модельному розчині.

Роботу виконано за фінансової підтримки НФДУ (реєстраційний номер №2023.03/0109).

Список літератури:

1. Wong, S. L., Drouet, C., & Deymier, A. (2023). Carbonate environment changes with Na or K substitution in biomimetic apatites. *Materialia*, 29, 101795. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2023.101795>
2. Kołodziejska, B., Sturaro, N., Zgadzaj, A., & Kolmas, J. (2023). Effect of different synthesis conditions on physicochemical and biological properties of apatites. *Ceramics International*, 49(24), 40560–40569. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.10.035>
3. Cimpeanu, C., Predoi, D., Ciobanu, C. S., Iconaru, S. L., Rokosz, K., Predoi, M. V., Raaen, S., & Badea, M. L. (2024). Development of Novel Biocomposites with

Antimicrobial-Activity-Based Magnesium-Doped Hydroxyapatite with Amoxicillin. Antibiotics (Basel, Switzerland), 13(10), 963. <https://doi.org/10.3390/antibiotics13100963>

4. Nakonieczny, D. S., Ziębowicz, A., Paszenda, Z. K., & Krawczyk, C. (2017). Trends and perspectives in modification of zirconium oxide for a dental prosthetic applications – A review. Journal of Applied Biomedicine, 37(1), 229–245. <https://doi.org/10.1016/j.bbe.2016.10.005>

References:

1. Wong, S. L., Drouet, C., & Deymier, A. (2023). Carbonate environment changes with Na or K substitution in biomimetic apatites. Materialia, 29, 101795. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2023.101795>
2. Kołodziejska, B., Sturaro, N., Zgadzaj, A., & Kolmas, J. (2023). Effect of different synthesis conditions on physicochemical and biological properties of apatites. Ceramics International, 49(24), 40560–40569. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.10.035>
3. Cimpeanu, C., Predoi, D., Ciobanu, C. S., Iconaru, S. L., Rokosz, K., Predoi, M. V., Raaen, S., & Badea, M. L. (2024). Development of Novel Biocomposites with Antimicrobial-Activity-Based Magnesium-Doped Hydroxyapatite with Amoxicillin. Antibiotics (Basel, Switzerland), 13(10), 963. <https://doi.org/10.3390/antibiotics13100963>
4. Nakonieczny, D. S., Ziębowicz, A., Paszenda, Z. K., & Krawczyk, C. (2017). Trends and perspectives in modification of zirconium oxide for a dental prosthetic applications – A review. Journal of Applied Biomedicine, 37(1), 229–245. <https://doi.org/10.1016/j.bbe.2016.10.005>

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COMPOSITES BASED ON MODIFIED HYDROXYAPATITES WITH ZrO₂

Lidia DREMOVA

Student

Nataliya STRUTYNSKA

Doctor of Technical Sciences

Iryna GRYNJUK

PhD

Taras Shevchenko National University of Kyiv

Abstract The aim of this work was to develop a one-stage method for synthesizing composites based on modified with sodium and magnesium cations and carbonate anions of apatite-type calcium phosphates and varying ZrO₂ content (5, 10, and 25 wt%). The samples were synthesized from aqueous solutions of the Ca²⁺-Mg²⁺-Na⁺-NH₄⁺-PO₄³⁻-CO₃²⁻-NO₃⁻ system with the addition of zirconyl nitrate and subsequently calcined at 600°C. XRD analysis of the powders confirmed the formation of apatite-type calcium phosphates (hexagonal system, space group P6₃/m) and ZrO₂. The presence of carbonate anions in the structure was verified using FTIR-spectroscopy. The study of the effect of synthesized composites containing 10 or 25 wt% ZrO₂ on the pH values of a model solution revealed their activity, leading to an increase in pH during the first three days. This effect was slightly more pronounced for composites with a higher content of the active phosphate component. The obtained results may be useful in the development of bioactive materials for orthopedics.

Keywords: microelements, hydroxyapatite, zirconium, sodium, magnesium, IR spectroscopy.