

УДК 543.54

ВЛИЯНИЕ ПРЕКУРСОРОВ И УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА МОРФОЛОГИЮ ЧАСТИЦ ГИДРОКСИАПАТИТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАПИЛЛЯРНОГО ЗОННОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

© 2015 г. Т. Г. Джераян*,¹ Н. Г. Ванифатова*, И. В. Фадеева**, Р. Х. Дженлода*,
А. А. Бурмистров*, А. В. Руднев*, А. С. Фомин**

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 19

¹E-mail: dzherajan@mail.ru

**Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский просп., 49

Поступила в редакцию 03.02.2014 г., после доработки 14.04.2014 г.

Предложен комплекс аналитических методов для исследования образцов гидроксиапатита кальция (ГАП), синтезированных на основе нитрата или гидроксида кальция в качестве прекурсоров синтеза. Методами капиллярного зонного электрофореза (КЗЭ), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), динамического (ДС) и статического (СС) светорассеяния проведено сравнительное изучение распределений по размерам в образцах ГАП. Оценено влияние термической обработки на морфологию продуктов синтеза. Установлено, что влияние ультразвука (УЗ) на степень диспергирования частиц ГАП в водных суспензиях зависит от природы прекурсора и термообработки. Показано, что частицы ГАП, синтезированного с использованием гидроксида кальция (ГАП–ОН), агрегируют быстрее частиц, синтезированных на основе нитрата кальция (ГАП–NO₃). После УЗ-обработки суспензий повышается относительное содержание крупных субмикрочастиц ГАП–NO₃ и практически не изменяется распределение частиц по размеру в суспензии ГАП–ОН. Термическая обработка порошков ГАП при 900°C снижает способность частиц к агрегированию. Методом КЗЭ установлено, что с увеличением времени УЗ-обработки суспензий относительное содержание нано- и близких по размеру субмикрочастиц ГАП–NO₃ заметно возрастает, а в суспензии ГАП–ОН изменяется незначительно. Обсуждены причины различий. Предложена методика определения концентрации субмикрочастиц ГАП в суспензии методом КЗЭ. Получена линейная зависимость нормированной площади пика от концентрации ГАП в суспензии.

Ключевые слова: гидроксиапатит кальция, ультразвук, капиллярный зонный электрофорез, сканирующая электронная микроскопия, динамическое и статическое светорассеяние.

DOI: 10.7868/S0044450215050035

Известно, что нанокристаллы ортофосфатов кальция обладают двумя важнейшими для физиологии костной ткани качествами: они находятся в динамическом равновесии с биологическим окружением в цикле резорбция/минерализация, и их состав и структура близки к костной ткани человека [1, 2]. Кристаллохимическим аналогом минеральной составляющей костной ткани является ГАП, Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂. Нанокристаллический ГАП обладает высокой биоактивностью: он адсорбирует белки, необходимые для жизнедеятельности клеток, а также избирателен по отношению к функциям клеток, образующих костную и фиброзную ткани [3]. На основе ГАП созданы композиционные материалы для замещения и восстановления поврежденных костных тканей

[1], в частности порошки ГАП используют для производства зубных цементов, медицинских паст и для покрытий имплантатов.

Морфология наноструктур может существенно отличаться в зависимости от состава материала, его кристаллической структуры и способа получения. Существующие методы синтеза позволяют получать частицы различных форм и размеров. Одним из перспективных методов синтеза ГАП является метод осаждения, активно используемый для получения нанокристаллического ГАП [2, 4–6]. Исходными веществами (прекурсорами) в таких процессах могут выступать соли ортофосфорной кислоты и разнообразные соединения кальция, такие как CaCO₃, Ca(NO₃)₂, CaCl₂ и Ca(OH)₂. Метод позволяет синтезировать мате-

риалы, отличающиеся по составу, стехиометрии и кристалличности в зависимости от условий синтеза. Нанокристаллический ГАП синтезирован с участием $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и H_3PO_4 в качестве прекурсоров в специально подобранных режимах и концентрациях реагирующих соединений [7]. Изучено [8] влияние условий синтеза на образование ультрадисперсных порошков ГАП. Показано, что правильный подбор прекурсоров и их концентраций, а также оптимизация скорости смешивания, температуры и продолжительности синтеза позволяют получать материалы с морфологическими особенностями, аналогичными биогенным материалам [8–10]. Изучено [11] влияние УЗ-излучения на процесс синтеза. Есть данные [12, 13] об одновременном воздействии температуры и УЗ-излучения на морфологию частиц ГАП. При этом готовые материалы имели иглоподобную [12] или пластинчатую [13] структуру. В качестве мягкого щелочного агента авторы этих работ использовали мочевины.

При изготовлении различных имплантатов для ортопедии применяют методы ионно-плазменного, магнетронного, гидротермального и электрохимического нанесения ГАП на Ti , TiO_2 и другие основы [6], поэтому важным свойством ГАП является его термическая устойчивость. Есть подробный обзор работ по влиянию температуры отжига на морфологию образцов ГАП, полученных методом осаждения [2]. Данным методом синтезированы образцы с использованием $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в качестве прекурсоров, последующей холодной сушкой в течение 72 ч и отжигом при 800°C в течение 1 ч ГАП, полученный после отжига при 900°C в течение 1 ч [14], представляет собой игольчатые кристаллы длиной до 100 нм. Опубликованы данные [8, 15] об аналогичных исследованиях. Полученный ГАП имеет кристаллическую структуру с соотношением $\text{Ca} : \text{P}$ равным 1.66. Отмечено [2], что ГАП с соотношением $\text{Ca} : \text{P}$ в кристаллической решетке в интервале 1.5–1.9 более стабилен по отношению к тепловому воздействию и растворению. Исследованы условия синтеза для получения мелкодисперсных порошков ГАП, которые без отжига и с отжигом при различных температурах используют для получения керамики [15–17]. Керамика на основе подобных материалов имеет наилучшие показатели по механическим характеристикам, плотности, твердости и др.

Дисперсионное состояние суспензии ГАП является отправной точкой для получения качественных пористых матриксов и других материалов [1, 14]. Мы в течение ряда лет проводим исследования влияния состава дисперсионной среды [18, 19] и ультразвука [20] на распределение по размерам нано- и субмикрочастиц в водных суспензиях ГАП. Найдены условия стабилизации суспензий,

содержащих нано- и/или субмикрочастицы ГАП. Для изучения поверхностных свойств нано- и субмикрочастиц ГАП, а также процессов агрегирования/диспергирования на основе их электрофоретического поведения, использован метод КЗЭ. Этот метод успешно применяют для разделения органических, неорганических и биологических нано- и субмикрочастиц [21]. Основными достоинствами метода являются высокая эффективность, экспрессность и отсутствие стационарной или псевдостационарной фаз, что позволяет исключить нежелательные взаимодействия.

Цель настоящей работы – изучение влияния природы прекурсора синтеза, термообработки мелкодисперсных порошков после синтеза и времени воздействия УЗ на распределение частиц ГАП по размеру в водных суспензиях. В качестве прекурсоров синтеза использовали нитрат кальция, гидроксид кальция и двузамещенный фосфат аммония. Для оценки распределения частиц по размерам в суспензиях ГАП наряду с КЗЭ использовали методы СЭМ, ДС и СС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты. Суспензии 1.0×10^{-3} М ГАП для электрофоретических исследований готовили добавлением соответствующего объема 4.0×10^{-3} М раствора Na_2HPO_4 к порошкам ГАП. Все растворы готовили с использованием деионированной воды.

Синтез. Порошки ГАП синтезировали методом осаждения. В качестве прекурсоров синтеза использовали нитрат или гидроксид кальция и двузамещенный фосфат аммония. Все синтезы проводили при 20°C . Термическую обработку образцов после высушивания проводили прокаливанием при 900°C в муфельной печи СНОЛ в течение 1 ч.

Аппаратура. Суспензии ГАП анализировали на системе капиллярного электрофореза Капель-105 (Люмэкс, Санкт-Петербург), снабженной спектрофотометрическим детектором с переменной длиной волны (190–380 нм). Использовали кварцевый капилляр внутренним диаметром 75 мкм, общей длиной 39.0 см и длиной до детектора 29.5 см. Эксперименты проводили при 25°C и $\lambda = 220$ нм с источником высокого напряжения положительной полярности. Маркером электроосмотического потока (ЭОП) служил бензиловый спирт. Для восстановления активной поверхности капилляр между измерениями промывали последовательно в течение 2 мин водой, 0.1 М раствором NaOH и буферным раствором (4.0×10^{-3} М Na_2HPO_4 с pH 8.4), контролируя степень очистки капилляра по базовой линии на электрофореграмме (ЭФГ).

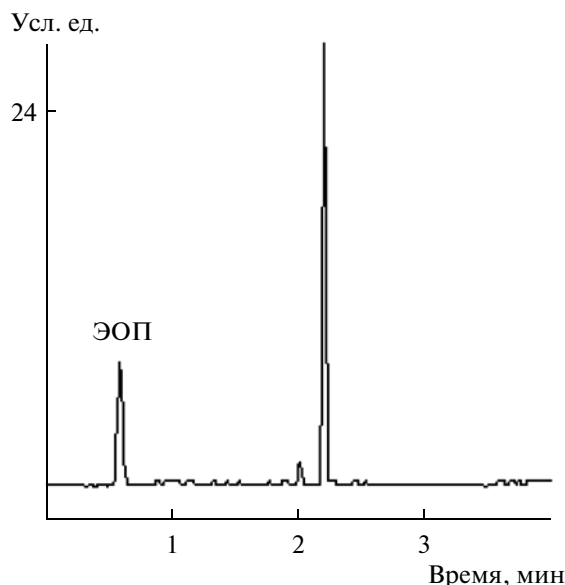


Рис. 1. Электрофореграмма 1.1×10^{-3} М суспензии ГАП- NO_3 ; 4×10^{-3} М буферный раствор Na_2HPO_4 , рН 8.4, маркер – бензиловый спирт, ввод пробы 30/10 (мБар/с), напряжение 20 кВ, 220 нм.

Результаты обрабатывали с использованием программы МультиХром для Windows-95\98\NT. По площадям пиков (S) рассчитывали их нормированные значения $S_{\text{норм}} = S/t$, где t – время выхода пика. Электрофоретическую подвижность частиц определяли по разности между наблюдаемой и электроосмотической подвижностями. Из полученных ЭФГ вычисляли значения средневзвешенных электрофоретических подвижностей ($\mu_{\text{св}}$) частиц ГАП $\mu_{\text{св}} = \mu_1 x_1 + \mu_2 x_2 + \mu_3 x_3 + \dots + \mu_n x_n$, где μ_n – электрофоретическая подвижность, соответствующая положению отдельного пика; x_n – доля площади этого пика.

В качестве источника питания электроакустической колебательной системы использовали ультразвуковой генератор УЗГ13-0,1/22 (22 ± 1.65 кГц, 100 ± 10 Вт) (ВНИИТВЧ, Санкт-Петербург) со стержневым пьезокерамическим преобразователем ПП1-0.1/22 для озвучивания жидких сред (22 кГц, 100 Вт, 3.54 Вт/см²). Удельная акустическая мощность воздействия УЗ составляла 0.85 Вт/см².

Образцы суспензий ГАП исследовали на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6700F (Япония) с холодным катодом с полевой эмиссией. Исходную суспензию ГАП предварительно наносили на очищенную полированную кремниевую подложку, что позволяло добиться лучшего контраста при наблюдении за индивидуальными частицами ГАП.

Размеры частиц определяли методом ДС на приборе Zetasizer nanoseries Nano-ZS (Malvern,

Великобритания) с гелий-неоновым лазером в качестве источника света при $\lambda = 633$ нм. Измерение проводили при 25°C . в термостатируемой кювете с $l = 10$ мм Приготовленную 0.01 – 0.02% суспензию ГАП отстаивали в течение 10 мин для удаления крупных частиц и отбирали аликвоту объемом 2 мл, либо дополнительно пропускали полученную суспензию через фильтр с размером пор 0.45 мкм.

Размеры частиц в диапазоне 0.01 – 40 мкм определяли методом СС на приборе Analysette 22 Nanotec plus (Fritsch GmbH, Германия) с УЗ-блоком диспергирования (60 Вт, 36 кГц) и тремя полупроводниковыми лазерами с $\lambda = 532$ и 850 нм в качестве источника света. Приготовленную суспензию обрабатывали заданное время в УЗ-блоке диспергирования и далее насосом подавали для определения.

Фазовый состав полученных порошков устанавливали по данным рентгенографического анализа. Дифрактометр D2 Phaser (Bruker), излучение – $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0.1548$ нм. Дифрактограммы обрабатывали с помощью универсальных программ TOPAS и DIFFRAC.EVA.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика частиц в суспензиях ГАП, синтезированного без термообработки. С использованием КЗЭ получены ЭФГ суспензий ГАП- NO_3 и ГАП-ОН, которые подобны и, кроме пика маркера ЭОП, содержат один узкий пик. В качестве примера на рис. 1 представлена ЭФГ суспензии ГАП- NO_3 . Электрофоретические подвижности (ЭФП), соответствующие положению пика, равны -23×10^{-5} и -28×10^{-5} см² В⁻¹ с⁻¹ для ГАП- NO_3 и ГАП-ОН соответственно.

В таблице представлены результаты оценки размеров частиц ГАП в суспензиях методами СС, ДС и СЭМ. Согласно данным СС, более 90% интегральной интенсивности пиков на гистограммах распределения частиц ГАП соответствует интервалу изменения размеров 30 – 850 нм. Гистограммы распределения частиц по размерам в суспензии над осадком ГАП, полученные методом ДС, указывают на интервалы 530 – 830 и 700 – 1100 нм для ГАП- NO_3 и ГАП-ОН соответственно. Указанные максимальные размеры частиц являются, вероятно, предельными величинами, определяющими седиментационную устойчивость суспензий. Сопоставление данных двух методов обнаруживает существенное различие в определяемых наименьших размерах частиц, которое может быть обусловлено маскирующим влиянием крупных частиц на определение частиц нано- и близких к ним субмикронных размеров. Для уменьшения этого эффекта получены данные ДС для суспензий, предварительно отфильтро-

Распределение частиц по размерам (мкм) в суспензиях ГАП

Суспензия	Метод	ГАП–NO ₃	ГАП–NO ₃ -900	ГАП–ОН	ГАП–ОН-900
Исходная суспензия	СС	0.07–0.85	0.04–0.95 >1	0.06–0.85	0.11–0.62 >1
Исходная суспензия + + УЗ	СС	0.17–0.76 >1	0.04–0.60 0.6–1.5	0.02–0.32	0.8–10
Исходная суспензия	СЭМ	0.03–2.60	0.04–2.50	0.03–2.60	0.04–2.50
Суспензия над осадком	ДС	0.53–0.83	0.70–0.95	0.70–1.10	0.70–1.10
Фильтрат	ДС	0.09–0.62	0.04–0.60	0.14–0.22	0.25–0.46
Фильтрат через 20 мин	ДС	0.25–0.95	0.04–0.62	0.60–1.30	0.25–1.70

ванных через фильтр 0.45 мкм. Как видно из таблицы, в фильтрате ГАП–NO₃ есть частицы размером 90 нм, т.е. более мелкие по сравнению с суспензией над осадком. Минимальный размер частиц в фильтрате ГАП–ОН больше (140 нм). Такое различие в поведении частиц ГАП, синтезированных на основе различных прекурсоров, можно объяснить особенностями синтеза: ГАП–ОН синтезировали из суспензии гидроксида кальция, а ГАП–NO₃ – осаждением из раствора нитрата кальция. Соответственно в первом случае в системе уже были центры зародышеобразования, на которых происходил рост частиц ГАП, во втором случае таких центров изначально не было. В фильтратах через 20 мин после приготовления минимальный размер частиц ГАП–ОН увеличился до 600 нм, в то время как для ГАП–NO₃ он составлял 250 нм. Большая склонность частиц ГАП–ОН к агрегированию, возможно, обусловлена свойствами их поверхности. Методом рентгенофлуоресцентного анализа установлено, что в отличие от кристаллического ГАП–NO₃ ГАП–ОН является рентгеноаморфным соединением.

На микрофотографиях, полученных методом СЭМ, обнаружены частицы и агрегаты ГАП с размерами 30–2600 нм. На рис. 2 в качестве примера представлена микрофотография исходной суспензии ГАП–NO₃.

Влияние ультразвука на характеристики частиц в суспензиях ГАП, синтезированного без термообработки. Методом КЗЭ исследовано влияние УЗ-обработки на ЭФП и площадь пика частиц ГАП без термообработки. Как видно из рис. 3, с ростом продолжительности воздействия УЗ площадь пика (рис. 3а) и абсолютная величина ЭФП (рис. 3б) ГАП–NO₃ увеличиваются. В случае ГАП–ОН происходят лишь незначительные изменения этих параметров. Согласно данным СС при воздействии УЗ на суспензию ГАП–NO₃ наряду с исчезновением частиц с размерами меньше 170 нм и понижением относительного количества частиц с разме-

рами 170–320 нм появляются более крупные субмикрочастицы и агрегаты микронных размеров. В случае ГАП–ОН, наоборот, возрастает относительное количество более мелких частиц с размерами менее 170 нм при уменьшении количества более крупных с размерами 170–850 нм. Полученные данные указывают на то, что электрофоретическое поведение частиц ГАП и влияние УЗ на их размерное распределение в суспензии зависят от природы прекурсора, использованного при синтезе.

Сопоставление результатов определения гранулометрического состава суспензий с данными, полученными методом КЗЭ, позволяет объяснить различное поведение частиц ГАП–NO₃ и ГАП–ОН в суспензиях под действием ультразвука. Можно предположить, что в случае суспензий ГАП–NO₃ укрупнение частиц от 30 до 170 нм и возможный рост дзета-потенциала приводит к заметному изменению ЭФП и интенсивности рассеяния света, поэтому на ЭФГ наблюдается рост абсолютной величины ЭФП и площади пика ГАП. Явление укрупнения частиц под действием УЗ описано в литературе [22, 23]. Возможно, при УЗ-обработке суспензии ГАП–NO₃ уменьшается

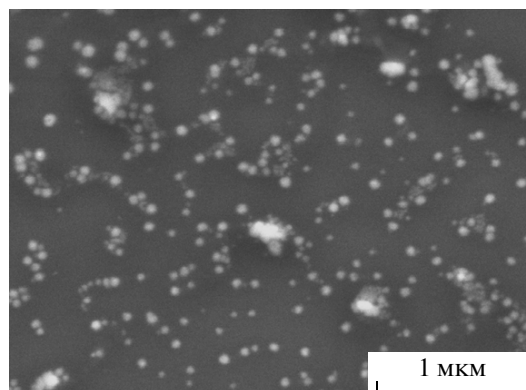


Рис. 2. Микрофотография суспензии ГАП–NO₃.

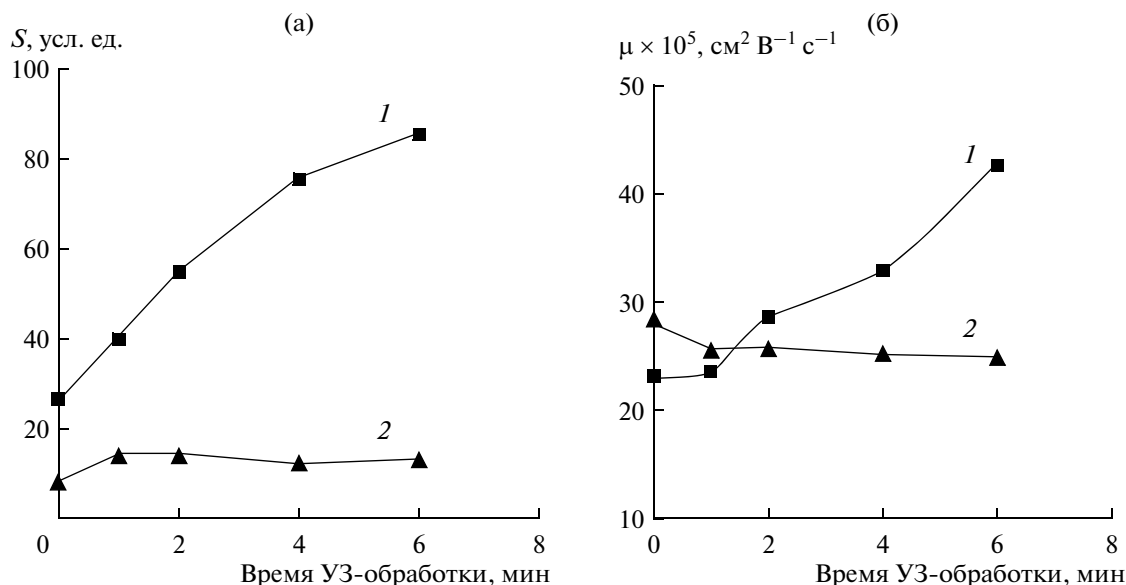


Рис. 3. Влияние времени УЗ-обработки на площадь сигнала (а) и ЭФП (б) суспензий ГАП-NO₃ (1) и ГАП-ОН (2).

толщина двойного электрического слоя, окружающего частицу, что приводит к усилению Ван-дер-Ваальсова взаимодействия между частицами и повышению их склонности к агрегированию при невысоких величинах дзета-потенциала. Образующиеся агрегаты оказываются прочнее агрегатов, присутствующих в исходной суспензии, и не разрушаются при повторном воздействии УЗ (кратковременное прекращение УЗ-обработки через каждые 2 мин необходимо для предотвращения перегрева суспензии). В результате относительное количество крупных частиц в суспензии увеличивается, и, как следствие, наблюдается рост абсолютной величины ЭФП и площади пика на ЭФГ. Повышение абсолютной величины дзета-потенциала при уменьшении толщины двойного электрического слоя может также способствовать переходу более крупных частиц из осадка во взвешенное состояние.

В отличие от ГАП-NO₃, на ЭФГ ГАП-ОН наблюдаются лишь незначительные изменения абсолютных величин ЭФП и площадей пика. Отсутствие зависимости ЭФП и площади пика частиц ГАП-ОН от времени воздействия УЗ может быть обусловлено тем, что образующиеся в результате диспергирования мелкие частицы быстро агрегируют в промежутках времени между двумя последовательными обработками, и суспензия практически возвращается в прежнее состояние. Распределение по размерам, полученное методом СС, также свидетельствует об уменьшении размеров частиц в суспензии под действием ультразвука. Таким образом, прекурсор синтеза играет важную роль, определяющую различия в поведении частиц ГАП-ОН и ГАП-NO₃.

Характеристика частиц в суспензиях термически обработанных ГАП. Методом КЗЭ исследованы суспензии ГАП-NO₃ (ГАП-NO₃-900) и ГАП-ОН (ГАП-ОН-900) на основе ГАП после термообработки при 900°C. На ЭФГ суспензий ГАП-NO₃-900 и ГАП-ОН-900 наблюдается узкий пик с ЭФП -16×10^{-5} и $-25 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ соответственно.

Согласно данным метода СС размеры частиц в суспензиях ГАП-NO₃-900 и ГАП-ОН-900 находятся в интервалах 40–950 и 110–620 нм соответственно. Кроме того, в обеих суспензиях обнаружены частицы, размер которых превышает 1 мкм. Результаты исследований суспензий ГАП-NO₃-900 и ГАП-ОН-900 над осадком методом ДС указывают на присутствие частиц с размерами 700–950 и 700–1100 нм (таблица) соответственно, практически совпадающими с размерами, определенными для суспензий термически не обработанного ГАП. В фильтрах ГАП-NO₃-900 и ГАП-ОН-900 после фильтрования суспензий через фильтр 0.45 мкм обнаружены частицы с размерами 40–600 и 250–460 нм соответственно. Как в случае термически не обработанного ГАП, фильтрование позволяет уменьшить маскирующее влияние крупных частиц. Через 20 мин после приготовления фильтра распределение по размерам частиц ГАП-NO₃-900 практически не изменяется (40–620 нм), тогда как распределение частиц ГАП-ОН-900 смещается в сторону больших размеров (до 1.7 мкм). На микрофотографиях ГАП-NO₃-900 и ГАП-ОН-900, полученных методом СЭМ, обнаружены как наночастицы ГАП с размерами от 30 нм, так и их агрегаты с размерами до 2.5 мкм. В качестве примера на

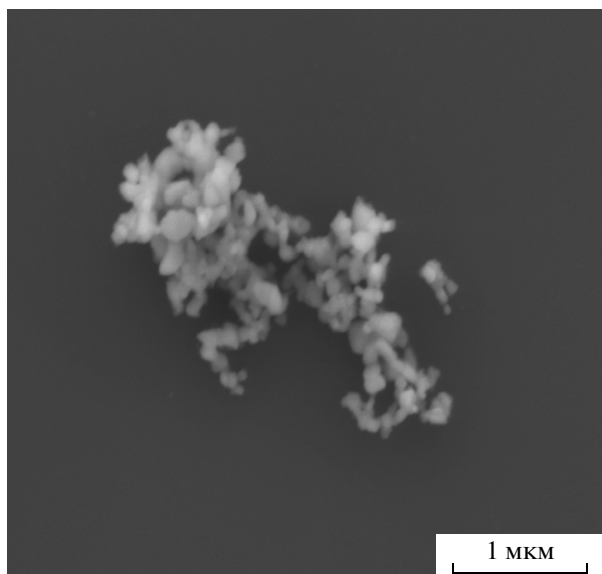


Рис. 4. Микрофотография суспензии ГАП–NO₃-900.

рис. 4 представлена микрофотография суспензии ГАП–NO₃-900.

Влияние ультразвука на характеристики частиц в суспензиях ГАП, обработанных термически после синтеза. На ЭФГ суспензий ГАП–NO₃-900 и ГАП–ОН-900 после воздействия УЗ в течение 4 мин помимо узких пиков, более интенсивных, чем без УЗ-обработки, появляется широкий пик, положение максимума которого соответствует ЭФП – $(29–32) \times 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$. В качестве примера на рис. 5 представлена ЭФГ суспензии ГАП–NO₃-900. УЗ-обработка практически не влияет на ЭФП частиц ГАП в суспензиях ГАП–NO₃-900 и ГАП–ОН-900. С увеличением продолжительности воздействия УЗ площадь широкого пика на ЭФГ суспензии ГАП–NO₃-900 значительно возрастает относительно площади узких пиков (рис. 6), что указывает на повышение относительного содержания мелких субмикрочастиц в суспензии. В отличие от ГАП–NO₃-900, на ЭФГ суспензии ГАП–ОН-900 лишь незначительно изменяется площадь этого пика. Различие в полученных зависимостях может быть обусловлено меньшим относительным содержанием субмикрочастиц в суспензии ГАП–ОН-900, а также их большей склонностью к агрегированию, так как природа прекурсора может влиять на поверхностные свойства частиц и, следовательно, на процессы диспергирования и агрегирования в суспензиях.

Исследовано влияние концентрации ГАП–NO₃ в суспензии (c) на нормированную площадь пика (S). Полученная зависимость удовлетворительно описывается линейным уравнением $S = 38.45c + 0.02$ с коэффициентом корреляции 0.99.

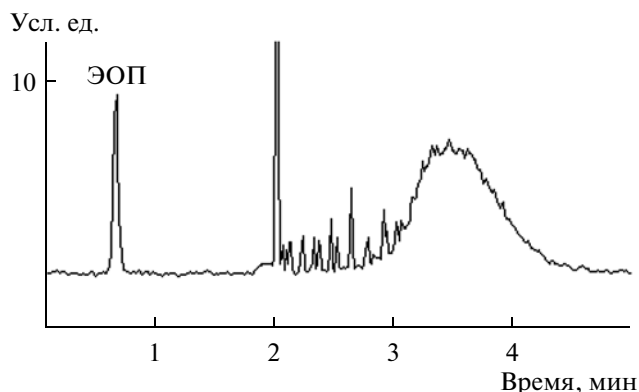


Рис. 5. Электрофореграмма 1.1×10^{-3} М суспензии ГАП–NO₃-900. Время УЗ-обработки 4 мин.

Исследование термически обработанных и не обработанных суспензий ГАП разными методами позволяет сделать вывод о том, что термическая обработка изменяет свойства поверхности частиц, уменьшая их склонность к последующему агрегированию.

При исследовании распределения частиц по размеру в полидисперсных суспензиях следует отдать предпочтение методу СС по сравнению с ДС и СЭМ. Однако при относительно небольших содержаниях малых субмикрочастиц в суспензиях размеры частиц, полученные методом СС, также могут оказаться ошибочными. Исследование суспензий над осадком ГАП, состав которых соответствует составу седиментационно устойчивых суспензий, позволило оценить максимальный размер частиц (850–1100 нм), которые могут удерживаться во взвешенном состоянии. Показа-

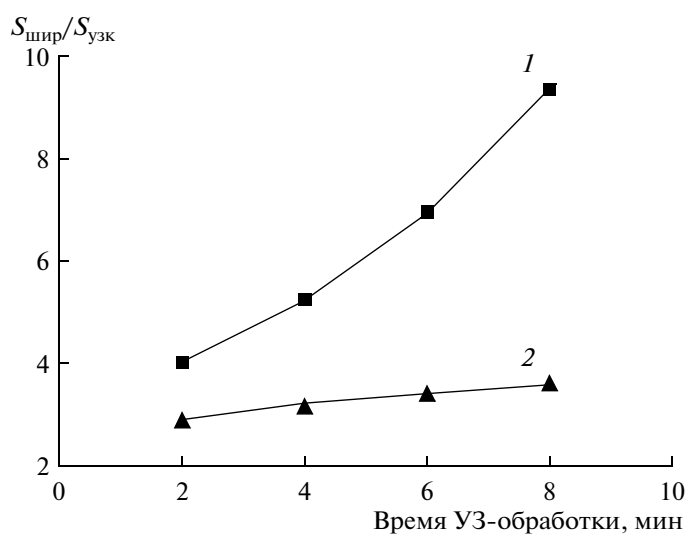


Рис. 6. Влияние времени УЗ-обработки на отношение площадей широкого и узких пиков на ЭФГ суспензий ГАП–NO₃ (1) и ГАП–ОН (2).

но, что состав суспензий над осадком практически не зависит от природы прекурсора синтеза, термообработки и в целом аналогичен для всех изученных образцов ГАП.

Проведенное исследование показало, что метод КЗЭ наряду с другими методами позволяет оценивать влияние природы прекурсора, термообработки образцов после синтеза и времени УЗ-обработки на поверхностные свойства и распределение по размерам частиц в суспензиях ГАП. Предложенный комплекс аналитических методов позволяет контролировать качество суспензий ГАП, что является необходимым условием при производстве керамики и композиционных материалов для медицинской промышленности.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Рентгеновская диагностика материалов” КБГУ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН П24 “Фундаментальные основы технологий наноструктур и наноматериалов”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Баринов С.М.* // Успехи химии. 2010. Т. 79. № 1. С. 16.
2. *Голощанов Д.Л., Кашкаров В.М., Румянцева Н.А., Середин П.В., Леньшин А.С., Агапов Б.Л., Домашевская Э.П.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. Т. 13. № 4. С. 427.
3. *Liu H., Webster T.J.* // Biomaterials. 2007. V. 28. P. 354Б.
4. *Nayak A.K.* // Int. Jo. Chem. Tech. Res. 2010. V. 2. № 2. P. 903.
5. *Ferraz M.P., Monteiro F.J., Manuel C.M.* // Appl. Biomater. Biomech. 2004. V. 2. P. 74.
6. *Prodana M., Bojin D., Ionita D.* // U.P.B. Sci. Bull. 2009. V. 71. № 4. P. 1454.
7. *Kim D.W., Cho I.-S., Kim J.Y., Jang H.L., Han G.S., Ryu H.-S., Shin H., Jung H.S., Kim H., Hong K.S.* // Langmuir. 2009. V. 26(1). P. 384.
8. *Захаров Н.А., Белявская Т.В., Чалых А.Е., Калинин В.Т.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2006. Т. 8. № 1. С. 18.
9. *Liao J., Zhang L., Zuo Y., Wang H., Li J., Zou Q., Li Y.* // J. Biomater. Appl. 2009. V. 24(1). № 4. P. 31.
10. *Deepak K., Pattanayak R.D., Prasad R.C., Rao B.T., Rama Mohan T.R.* // Mater. Sci. Eng. C. 2007. V. 27(4). P. 684.
11. *Siddharthan A., Seshadri S.K., Sampath Kumar T.S.* // Trends Biomater. Artif. Organs. 2005. V. 18(2). P. 110.
12. *Cao L.-Y., Zhang Ch.-Bo, Huang J.-F.* // Ceramics Int. 2005. V. 31. P. 1041.
13. *Кузнецов А.В., Фомин А.С., Вересов А.Г., Путляев В.И., Фадеева И.В., Баринов С.М.* // Журн. неорг. химии. 2008. Т. 51. № 1. С. 1.
14. *Eslami H., Solati-Hashjin M., Tahriri M.* // Iranian J. Pharm. Sci. 2008. V. 4. № 2. P. 27.
15. *Mobasherpour I., Soulati Heshajin M., Kazezadeh A., Zakeri M.* // J. Alloys Compd. 2007. V. 430. P. 330.
16. *Фомин А.С., Баринов С.М., Иевлев В.М., Смирнов В.В., Михайлов Б.П., Белоногов Е.К., Дроздова Н.А.* // Докл. Акад. наук. 2008. Т. 418. № 3. С. 352.
17. *Смирнов В.В., Фомин А.С., Шворнева Л.И., Куцев С.В., Баринов С.М.* // Перспективные Материалы. 2013. Т. 2. С. 55.
18. *Руднев А.В., Ванифатова Н.Г., Джераян Т.Г., Бурмистров А.А.* // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 6. С. 625.
19. *Rudnev A.V., Ermolin M.S., Dzherajan T.G., Vanifatova N.G., Fedotov P.S.* // Mendeleev Commun. 2011. V. 21. P. 212.
20. *Руднев А.В., Ванифатова Н.Г., Джераян Т.Г., Лазарева Е.В., Бульчев Н.А.* // Журн. аналит. химии. 2013. Т. 68. № 8. С. 770.
21. *Ванифатова Н.Г., Спиваков Б.Я.* // Рос. хим. журн. 2005. Т. 49. № 2. С. 16.
22. *Doktycz S.J., Suslick K.S.* // Science. New Series. V. 247. № 4946. P. 1067.
23. *Priego Capote F., Luque de Castro M.D.* Analytical applications of ultrasound. Amsterdam: Elsevier Science, 2007. 350 p.