

## Вплив легування $La^{3+}$ на структуру та властивості композиційних біоматеріалів на основі біогенного гідроксиапатиту

О. Є. Сич, Н. Д. Пінчук, О. І. Биков

*Отримано біоактивний композиційний матеріал біогенний гідроксиапатит—скло (вміст скла 50% (мас.)), легований  $La^{3+}$  у кількості 5—15% (мас.). Встановлено, що введення добавки  $La^{3+}$  сприяє структуроутворенню при спіканні композитів, підвищуючи в'язкість скломаси та зменшуючи спінення, яке є характерним для одностадійного методу отримання композитів, хоча й призводить до утворення вторинних фаз при спіканні внаслідок взаємодії кристалічної та аморфної складових. Легуюча добавка збільшує пористість композиційних матеріалів біогенний гідроксиапатит—скло до 68%, однак матеріал з переважно відкритою пористістю вдається отримати лише при 600 °С. Міцність при стисканні легованих  $La^{3+}$  композитів становить 27—59 МПа та є близькою до міцності губчастої кістки. Біорозчинність композиційних матеріалів залежить від модельного середовища, кількості легуючої добавки та температури спікання.*

**Ключові слова:** композиційний матеріал, гідроксиапатит, скло, лантан, біоактивність, пористість.

### Вступ

За останнє десятиліття на розвиток реконструктивно-відновної хірургії значною мірою вплинув пошук та впровадження нових матеріалів для пластики дефектів кісткової тканини. На вітчизняному ринку біоматеріалів відомими торговими марками є КЕРАГАП, Bio-Gide<sup>®</sup>, Bio-Oss<sup>®</sup>, Остеопатит Керамічний<sup>™</sup>, Биогран, Synthes, Синтекість, Тутопласт та ін. Однак з моменту пошкодження кісткової тканини до завершення репарації, тобто до утворення морфологічно зрілої кісткової тканини, яка заповнює кістковий дефект, та повноцінного відновлення функції кістки проходить достатньо багато часу. Так, кісткові дефекти, порушення кровопостачання зони перелому, ослаблення організму, викликане перенесеними захворюваннями, знижують здатність організму до остеогенезу. Відновлення пошкоджених кісток у таких випадках може виявитися неповноцінним або уповільненим.

Для забезпечення надійного приживлення імплантату в організмі і ефективного функціонування біотехнічної системи необхідна гарна інтеграція поверхні матеріалу з оточуючими тканинами. Сьогодні антисептичні та антимікробні біомедичні властивості імплантаційних матеріалів, які досягаються за рахунок введення таких мікроелементів, як Ag, Cu, La [1—3], що можуть знаходитись в матеріалі як у вигляді вільних металічних іонів, так і в зв'язаному хімічному стані, розглядаються як найбільш ефективні біомедичні інструменти кісткових імплантатів. Вони дозволяють скоротити проходження природних запальних процесів в біотканинах на ранніх стадіях приживлення, мінімізувати виникнення алергічних та нагнійних реакцій в організмі у віддалений період імплантації, а також забезпечити найкращі умови для біоінтеграції та приживлення імплантатів.

Лантан має властивості, подібні властивостям кальцію. Оскільки  $\text{La}^{3+}$  (0,1016 нм) трохи більше, ніж  $\text{Ca}^{2+}$  (0,099 нм), тому  $\text{La}^{3+}$  може замінити  $\text{Ca}^{2+}$  в решітці гідроксиапатиту (ГА), що може привести до її розширення. Саме цим багато авторів пояснюють вплив лантану на біохімічні функції організму.

Загалом, в літературних даних існує дуже мало інформації про композиції, до складу яких входять ГА та сполуки лантану. В роботах [4, 5] встановлено, що  $\text{La}^{3+}$  може частково замішувати  $\text{Ca}^{2+}$  в ГА внаслідок реакції співосадження або високотемпературного твердофазного синтезу. Такий матеріал набуває підвищеної термічної стабільності, більш високої міцності при згині та нижчої швидкості розчинення.

Авторами робіт [6, 7] проведено порівняння властивостей чистого та легованого  $\text{La}^{3+}$  гідроксиапатиту і виявлено, що прикріплення та диференціація остеобластів, які формують кісткову тканину, швидше проходить в присутності  $\text{La}^{3+}$ . Відомо також, що ГА, легований  $\text{La}^{3+}$ , може зменшувати швидкість кальцієвого розчинення ГА і, відповідно, збільшувати масу в модельному біологічному середовищі [8]. Крім того, встановлено, що додавання  $\text{La}_2\text{O}_3$  покращує механічні властивості як гідроксиапатитної кераміки [9], так і покриттів на його основі [4].

З літератури відомо також про отримання композиційних матеріалів на основі ГА та трикальційфосфату (ТКФ) з додаванням фосфату лантану  $\text{LaPO}_4$  (ФЛ) [10]. Тести *in vitro* показали, що ФЛ та композиції на його основі підтримують адгезію остеобластів подібно до натуральної біокераміки, такої, наприклад, як ГА і ТКФ.

Крім того, відомо, що лантан використовують як антикоагулянт. Його антикоагуляційна дія полягає в зниженні швидкості агрегації тромбоцитів та зниженні активності плазмених факторів згортання крові. Для лантану характерною є і антисептична дія, що в комплексі підвищує біоактивність імплантаційних матеріалів та створює принципово новий рівень функціонування, забезпечуючи високу здатність адаптації до навколишніх тканин. Сьогодні на ринку медпрепаратів відомим є препарат ЕПЛАН, який є буферним розчином комплексних сполук лантану в поліоксисполуках з нейтральним середовищем рН і ефективним засобом для місцевого лікування поверхонь ран. Застосування даного препарату скорочує тривалість фаз запалення та регенерації, а також приводить до швидкого загоєння [11].

Таким чином, на даний час є літературні відомості про введення лантану до складу таких біоактивних матеріалів, як ГА, ТКФ та біоактивне скло. Однак немає даних про створення більш складних композицій, до яких одночасно входили б гідроксиапатит, біоскло та лантан. Невідомо також і про вплив лантану на процеси спікання та структуроутворення подібних матеріалів. В наших попередніх роботах [12—14] вже описано отримання та перспективність біокомпозитів саме на основі біогенного гідроксиапатиту (БГА) та натрійборосилікатного скла. Тому мета даної роботи — дослідження впливу  $\text{La}^{3+}$  на процес спікання і структуроутворення композиційних біоматеріалів БГА—скло та вивчення їх основних фізико-хімічних властивостей.

### Матеріали та методи дослідження

Зразки композиційних матеріалів БГА—скло (вміст скла ~50% (мас.)), леговані  $\text{La}^{3+}$ , одержано методом одностадійного спікання, що описаний

нами в роботах [12, 13], при температурах 600, 650, 700 та 800 °С в муфельній печі з нейтральним середовищем. Легуюча добавка введена у вигляді оксиду лантану у кількості 5, 10 та 15% (мас.). Зразки формували з додаванням 4%-ного розчину перекису водню методом одноосного пресування на гідравлічному пресі при тиску 150 МПа.

Рентгенофазовий аналіз (РФА) виконано з використанням рентгенівського дифрактометра ДРОН-3 ("Буревестник", Росія), оснащеного рентгенівською трубкою з мідним анодом і графітовим монохроматором. Структуру зразків композиційних матеріалів досліджено методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ). В роботі використано мікроскоп JSM 6490 LV ("JEOL", Japan).

На зразках композитів досліджено об'ємні зміни при спіканні, визначені як відношення різниці початкового та кінцевого об'ємів до початкового параметра. Аналогічно визначено втрату маси при спіканні. Крім того, для отриманих композитів виміряно пористість та міцність при стисканні. При дослідженні біологічної активності матеріалів застосовано експерименти *in vitro*, методика проведення яких описана нами в роботі [15]. Досліди проводили у фізіологічному ізотонічному розчині (0,9%-ний водний розчин хлориду натрію) та морській воді, яка за сольовим складом та мінералізацією максимально наближена до фізіологічних рідин організму.

### Результати та їх обговорення

На рис. 1 наведено залежність об'ємної усадки легованих оксидом лантану композитів, отриманих методом одностадійного спікання при різних температурах, від вмісту оксиду лантану. На графіку видно, що об'ємне збільшення зразків композиційних матеріалів при спіканні — спінення — зменшується з підвищенням вмісту оксиду лантану і практично не змінюється у випадку спікання зразків при 600 °С, оскільки, на нашу думку, при такій температурі ще й відбувається процес твердофазного спікання композита, тому що скло починає змочувати БГА вище 700 °С [14], а величина об'ємної усадки зразків не перевищує 1%. Аналогічно до нелегованих композитів підвищення температури призводить до значного об'ємного збільшення зразків, втрати правильної форми та появи видимих неозброєним оком мікротріщин внаслідок спікання за участю рідкої фази [13, 14].

Таким чином, рідкофазне спікання легованих оксидом лантану композиційних матеріалів супроводжується спіненням в результаті дисперсії газоподібної фази у в'язкій скломасі, що сприяє достатньо значним об'ємним змінам при підвищенні температури. Однак, на нашу

думку, введення  $\text{La}^{3+}$  трохи підвищує в'язкість скломаси, оскільки зміна об'ємної усадки за тих же температур

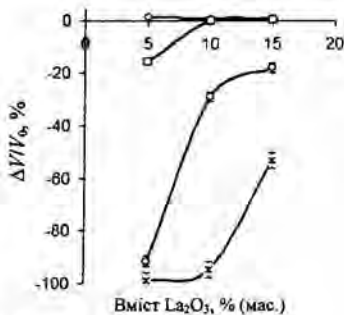


Рис. 1. Вплив оксиду лантану на об'ємну усадку композиційних матеріалів на основі біогенного гідроксиапатиту, одержаних при різних температурах спікання (°С):  $\diamond$  — 600;  $\square$  — 650;  $\circ$  — 700;  $\times$  — 800.

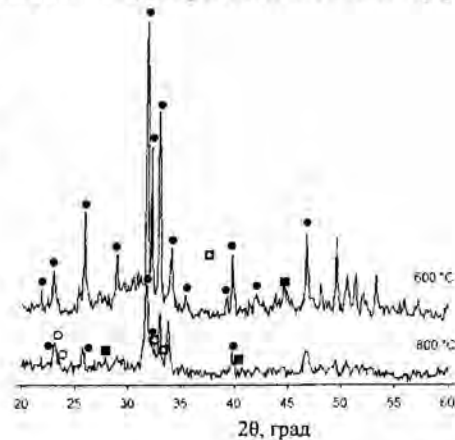
зменшується у порівнянні з нелегованими композитами [13, 14] і зразки правильної форми вдається отримати вже при 650 °С при вмісті 10—15% (мас.)  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

Відомо, що оксид лантану у кількості 5—40% використовують для варки оптичного скла, виготовлення лінз та призм для кіно- і фотоапаратури та в астрономічних цілях. Крім того, за своїми властивостями  $\text{La}_2\text{O}_3$  подібний до  $\text{V}_2\text{O}_5$ , який також застосовують для варки оптичного скла. Для борного ангідриду характерним є неоднозначний вплив на в'язкість скломаси. Так,  $\text{V}_2\text{O}_5$  при високій температурі знижує в'язкість скла, а при низькій — у випадку введення  $\text{V}_2\text{O}_5$  до 15% підвищує, а у великій кількості — зменшує [16, 17]. Тому можна припустити, що у нашому випадку оксид лантану збільшує в'язкість скла — аморфної складової композитів. Однак температура плавлення оксиду лантану становить 2320 °С [18], тому, на нашу думку, частинки лантану не розплавляються, а розподіляються у розм'якшеному склі разом з БГА, утворюючи тим самим композиційний матеріал, що підтверджують результати РФА.

На основі РФА встановлено, що введення до складу композита БГА—скло легуючої добавки  $\text{La}^{3+}$  впливає на фазовий склад композиційних матеріалів, сприяючи взаємодії ГА і склофази та утворенню слідів вторинних фаз. Так, для зразків композиційних матеріалів, отриманих одностадійним спіканням при 600 °С, характерними лініями на дифрактограмі є лінії гідроксиапатиту  $\text{Ca}_{9,74}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2,06}$  (Card # 86-1199) та сліди оксиду лантану  $\text{La}_2\text{O}_3$  (Card # 89-4016) (рис. 2). З підвищенням температури спікання до 800 °С у складі легованих композитів, крім основної фази гідроксиапатиту  $\text{Ca}_{9,74}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2,06}$  (Card # 86-1199), внаслідок взаємодії БГА та скла відбувається утворення вторинних фаз, в результаті чого зафіксовано сліди таких фаз, як ренаніт (подвійний фосфат кальцію натрію)  $\text{NaCaPO}_4$  (Card # 29-1193) та ортосилікат кальцію  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  (Card # 06-0511). Сліди оксиду лантану  $\text{La}_2\text{O}_3$  також спостерігаємо на дифрактограмі (Card # 89-4016) (рис. 2). Авторами роботи [19] доведено перспективність  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  як компонента кераміки для використання в медицині. Крім того, відомо, що  $\text{NaCaPO}_4$  разом з ТКФ є складовою керамічного біоматеріалу медичного призначення [20]. Таким чином, на відміну від нелегованих композитів, для яких утворення вторинних фаз не є характерним [14, 15], введення до складу матеріалу такого рідкоземельного елемента, як лантан, сприяє взаємодії кристалічної та аморфної складових з утворенням вторинних фаз.

На рис. 3 та 4 наведено структури легованих  $\text{La}^{3+}$  композиційних матеріалів на основі БГА в

Рис. 2. Результати РФА легованих оксидом лантану (10% (мас.)) композиційних матеріалів на основі біогенного гідроксиапатиту, одержаних при різних температурах спікання: ● —  $\text{Ca}_{9,74}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2,06}$ ; ○ —  $\text{NaCaPO}_4$ ; ◊ —  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ; ■ —  $\text{La}_2\text{O}_3$ .





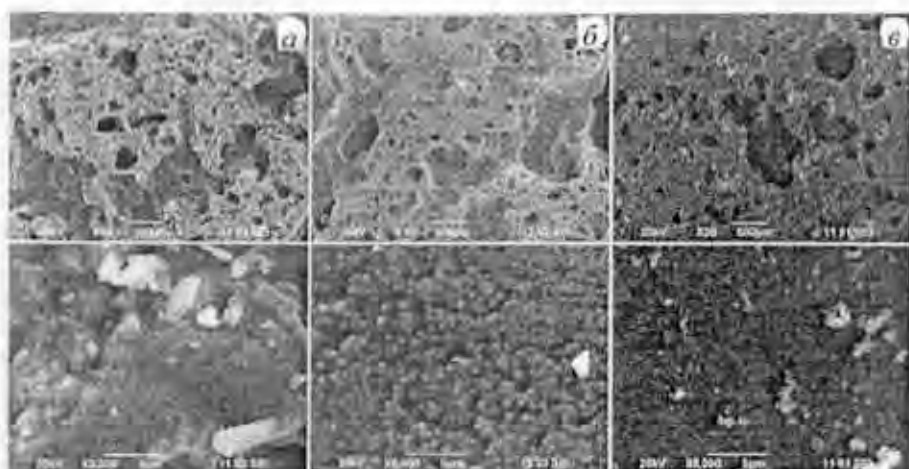


Рис. 3. Структура легованих оксидом лантану композиційних матеріалів на основі біогенного гідроксипатиту, одержаних при 800 °С, з різною кількістю легуючої добавки (% (мас.)): *a* — 5; *b* — 10; *c* — 15.

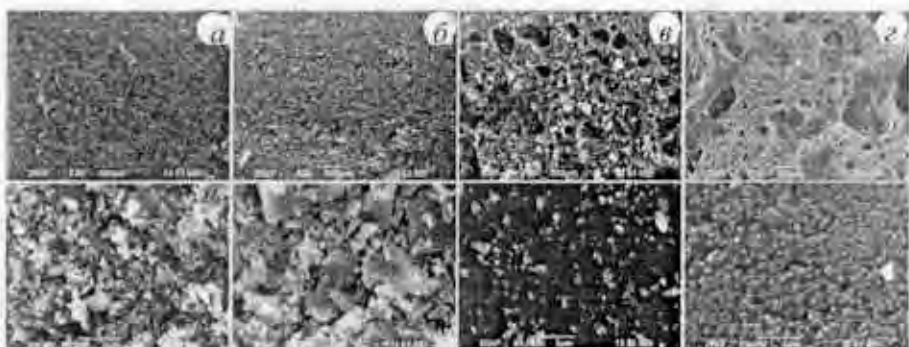


Рис. 4. Структура легованих оксидом лантану (10% (мас.)) композиційних матеріалів на основі біогенного гідроксипатиту, одержаних при різних температурах спікання (°С): *a* — 600; *b* — 650; *c* — 700; *d* — 800.

залежності від вмісту оксиду лантану та температури спікання відповідно. На основі аналізу структур, проведеного за допомогою програми Siats PhotoLab, встановлено, що збільшення кількості легуючої добавки призводить до росту великих пор від 120 до 260 мкм, а мінімальний розмір пор залишається незмінним і становить 4—5 мкм. Розмір частинок з мінімальним розміром пор також залишається незмінним при зростанні кількості  $\text{La}^{3+}$  і становить 20 нм, однак максимальна кількість пор має розміри 10—20 мкм для композитів з вмістом легуючої добавки 5 та 10% (мас.) та 5—25 мкм — для 15% (мас.) оксиду лантану. На відміну від пор, збільшення кількості легуючої добавки приводить до зменшення максимального розміру частинок від 1,00 до 0,44 мкм, при цьому максимальна кількість частинок незалежно від температури має розміри 0,1—0,2 мкм.

Температура спікання також впливає на формування структури легованих оксидом лантану композиційних матеріалів. Встановлено, що підвищення температури спікання від 600 до 800 °С дозволяє зберегти поліпористу структуру матеріалів, але діапазон розмірів пор змінюється в сторону збільшення — від 4—25 мкм при 600 °С до 7—150 мкм при 800 °С (рис. 4). Це можна пояснити зменшенням в'язкості скломаси при підвищенні

температури, при якій дрібні пори легше об'єднуються для подальшої дегазації. Остання через ще досить високу в'язкість не відбувається, що і сприяє спіненню та утворенню пористої структури. Крім того, ріст температури спікання розширює інтервал максимальної кількості пор від 10—12 до 10—20 мкм. Мінімальний розмір частинок не змінюється з температурою і становить 20 нм. Максимальний зростає від 0,5 до 1,5 мкм, тобто в інтервалі температур 600—800 °С у легованих  $\text{La}^{3+}$  композитах БГА—скло відбуваються подібні рекристалізаційним процеси, а розмір переважної кількості частинок знаходиться на рівні 0,1—0,4 мкм. Для нелегованих композиційних матеріалів, одержаних одностадійним спіканням, в залежності від температури пори мають розміри від 2 до 1000 мкм, а розмір частинок становить 1,5—3,5 мкм [14]. Таким чином, введення легуючої добавки зменшує розмір пор та частинок в композитах.

Аналогічно нелегованим композиційним матеріалам БГА—скло, для яких при підвищенні температури від 600 до 800 °С загальна пористість зростає від 33,0 до 65,6% [13, 14], спостерігаємо збільшення загальної пористості і для легованих композитів, що, в свою чергу, зумовлено спіненням при спіканні та корелює з величинами об'ємної усадки. Вміст легуючої добавки також впливає на пористість матеріалу. На рис. 5, а представлено залежність загальної пористості легованих  $\text{La}^{3+}$  композитів БГА—скло від вмісту легуючої добавки при різних температурах спікання. Додавання оксиду лантану у кількості 5% підвищує загальну пористість композита, однак збільшення легуючої добавки приводить до зменшення загальної пористості (рис. 5, а), що також корелює зі змінами величин об'ємної усадки композиційних матеріалів.

Введення  $\text{La}^{3+}$  впливає і на структуру пор композитів на основі біогенного гідроксиапатиту. Аналогічно нелегованим матеріалам [13, 14] при підвищенні температури спікання від 600 до 800 °С в процесі спікання відбувається трансформація пористості композитів з відкритої в закриту завдяки спіненню, при цьому частка відкритої пористості зменшується від 0,7—0,9 до 0,1. Кількість легуючої добавки впливає на структуру пор лише при 600 °С: доля відкритої пористості зростає зі збільшенням вмісту оксиду лантану, що також можна пояснити зміною в'язкості матеріалу.

На основі тестування механічних властивостей легованих  $\text{La}^{3+}$  зразків композитів БГА—скло встановлено, що міцність зменшується зі збільшен-

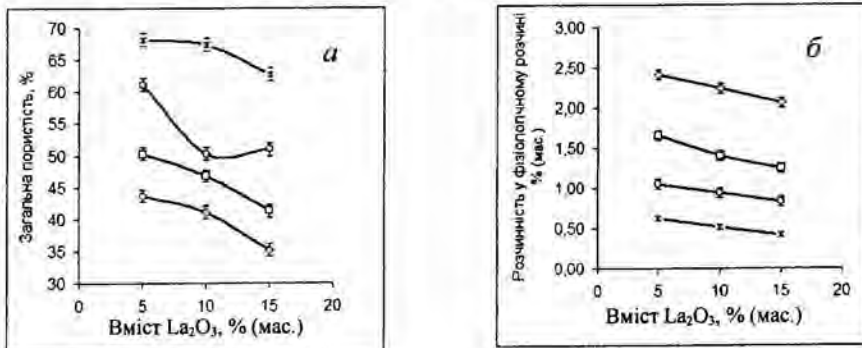


Рис. 5. Вплив температури спікання та вмісту оксиду лантану на загальну пористість (а) та швидкість розчинення в фізіологічному розчині впродовж 2 діб зразків композиційних матеріалів на основі біогенного гідроксиапатиту (б).  $T$ , °С:  $\diamond$  — 600;  $\square$  — 650;  $\circ$  — 700;  $\times$  — 800.

ням кількості легуючої добавки від 5 до 15% (мас.) від 34 до 27 МПа та від 59 до 32 МПа для зразків, отриманих при 600 та 650 °С відповідно. Для нелегованих композиційних матеріалів, отриманих при 600 °С, міцність становить 57 МПа [21]. Однак міцність легованих композитів залишається близькою до міцності губчастої кістки, яка в середньому становить 50 МПа [22].

Дослідження біорозчинності легованих оксидом лантану зразків композитів у фізіологічному розчині впродовж 2 діб показало, що розчинність залежить від вмісту  $\text{La}_2\text{O}_3$  (рис. 5, б) та температури спікання, залишаючись все ж вищою, ніж для нелегованих композитів (0,35—1,24% (мас.)) [13], отриманих при тій же температурі. Зменшення розчинності з підвищенням температури та збільшенням кількості легуючої добавки зумовлено трансформацією структури пор внаслідок спікання композита в присутності рідкої фази та зниженням загальної пористості біоматеріалу відповідно.

В морській воді зразки композитів поведуть себе по-іншому. Дослідження біорозчинності легованих  $\text{La}^{3+}$  зразків композитів, отриманих при 650 °С, в морській воді показало, що впродовж 2 діб розчинення композиційних матеріалів не відбувається. Лише через 14 діб зафіксовано розчинність зразків, причому вона не залежить від кількості легуючої добавки і становить 0,40% (мас.).

### Висновки

На основі проведеного дослідження впливу легування  $\text{La}^{3+}$  на структуру та властивості композиційних матеріалів біогенний гідроксиапатит—скло, отриманих в інтервалі температур 600—800 °С одностадійним спіканням, встановлено, що:

введення  $\text{La}^{3+}$  підвищує в'язкість скломаси і зменшує спінення, яке є характерним для одностадійного методу отримання композитів;

введення до складу матеріалу легуючої добавки приводить до взаємодії кристалічної та аморфної складових з утворенням внаслідок спікання таких вторинних фаз, як ренаніт ( $\text{NaCaPO}_4$ ) та ортосилікат кальцію ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ );

введення до складу композита легуючої добавки впливає на формування структури, зменшуючи розмір пор та частинок в матеріалі. Однак незалежно від температури спікання та вмісту легуючої добавки (5—15% (мас.)) мінімальний розмір частинок складає 20 нм. Підвищення температури спікання легованих композитів призводить до агломерації та росту втричі розміру великих частинок (до 1,5 мкм), а збільшення кількості  $\text{La}^{3+}$ , навпаки, до зменшення розміру частинок до 0,44 мкм;

мінімальний розмір пор (4—5 мкм) в легованих композитах також не залежить від кількості легуючої добавки, а її збільшення призводить до зростання розміру великих пор до 260 мкм. Підвищення температури спікання збільшує пори всіх розмірів до 150 мкм, що зумовлено зменшенням в'язкості скломаси при рості температури;

при введенні  $\text{La}^{3+}$  збільшується загальна пористість композиційних матеріалів до 68%, однак аналогічно нелегованим композитам отримати матеріал з переважно відкритою пористістю вдається лише при 600 °С;

міцність при стисканні легованих композиційних матеріалів становить 27—59 МПа і є близькою до міцності губчастої кістки;

біорозчинність композитів залежить від модельного середовища, кількості легуючої добавки та температури спікання. Розчинення в морській воді не залежить від кількості легуючої добавки, відбувається лише через 14 діб і становить 0,4% (мас.). У фізіологічному розчині зразки розчиняються вже через 2 доби, а втрата маси залежить від температури спікання та кількості легуючої добавки і становить 0,42—2,42% (мас.).

Автори висловлюють щире подяку за консультації доктору фізико-математичних наук Л. А. Іванченко

1. *Hu S.* Study on antibacterial effect of 45S5 Bioglass® / [S. Hu, J. Chang, M. Liu, C. Ning] // *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* — 2009. — **20**. — P. 281—286.
2. *Singh K.* Structural, optical and bioactive properties of calcium borosilicate glasses / K. Singh, I. Bala, V. Kumar // *Ceram. Internat.* — 2009. — **35**. — P. 3401—3406.
3. *Kuda O.* Effect of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe and Cu doping on magnetic properties and behaviour in physiological solution of biological hydroxyapatite/glass composites / [O. Kuda, N. Pinchuk, L. Ivanchenko et al.] // *J. of Mater. Proc. Technol.* — 2009. — **209**, Issue 4. — P. 1960—1964.
4. *Hui Yang.* The microstructure and specific properties of La/HAP composite powder and its coating / Yang Hui, Zhang Lin, Xu Ke-Wei // *Appl. Surf. Science.* — 2007. — **254**, Issue 2. — P. 425—430.
5. *Guo D. G.* Characterization, physicochemical properties and biocompatibility of La-incorporated apatites / [D. G. Guo, A. H. Wang, Y. Han et al.] // *Acta Biomaterialia.* — 2009. — **5**, Issue 9. — P. 3512—3523.
6. *Webster T. J.* Osteoblast response to hydroxyapatite doped with divalent and trivalent cations / [T. J. Webster, E. A. Massa-Schlueter, J. L. Smith et al.] // *Biomaterials.* — 2004. — **25**, Issue 11. — P. 2111—2121.
7. *Wang X.* Cytoskeleton reorganization and FAK phosphorylation are involved in lanthanum (III)-promoted proliferation and differentiation in rat osteoblasts / [X. Wang, J. Huang, T. Zhang et al.] // *Progress in Natural Science.* — 2009. — **19**, Issue 3. — P. 331—335.
8. *Smith J. L.* Solubility properties of hydroxyapatite doped with divalent and trivalent ions / J. L. Smith, E. A. Massa-Schlueter, T. J. Webster // *MRS Fall Meeting. Strasbourg, June 10—13 2003.* — Strasbourg, 2003. — P. 57—62.
9. *Oktar F. N.* Sintering effect on mechanical properties of composites of hydroxyapatite lanthanum oxide (HA—La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) / [F. N. Oktar, S. Ozyegin, O. Meydanoglu et al.] // *Key Engineering Mater.* — 2006. — **309—311**. — P. 101—104.
10. *Ergun C.* Osteoblast adhesion on novel machinable calcium phosphate/lanthanum phosphate composites for orthopedic applications / C. Ergun, H. Liu, T. J. Webster // *J. of Biomedical Mater. Res. Part A.* — 2009. — **89 A**, Issue 3. — P. 727—733.
11. *ЭПЛАН крем.* Инструкция по применению. — Режим доступа: [http://npp-oberon.ru/eplun/eplun\\_instr/](http://npp-oberon.ru/eplun/eplun_instr/).
12. *Сыч Е. Е.* Нано- и микросистемы в композиционных биоматериалах на основе гидроксиапатита / [Е. Е. Сыч, Н. Д. Пинчук, Л. А. Иванченко, Т. И. Фальковская] // *Зб. наук. праць НАН України "Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології"*. — 2009. — **7**, № 1. — С. 263—269.
13. *Сыч Е. Е.* Влияние температуры спекания на свойства композитов биогенный гидроксиапатит/стекло / Е. Е. Сыч, Н. Д. Пинчук, Л. А. Иванченко // *Порошковая металлургия.* — 2010. — **3/4**. — С. 37—44.
14. *Сич О. Є.* Еволюція структури та властивостей композиційних матеріалів на основі фосфатів кальцію, отриманих рідкофазним спіканням: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — К.: Ін-т пробл. матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, 2010. — 20 с.
15. *Sych O.* Effect of type of calcium phosphate on microstructure and properties of glass reinforced biocomposites / O. Sych, N. Pinchuk // *Proc. and Appl. of Ceram.* — 2007. — **1**, Issue 1—2. — P. 1—4.
16. *Справочник по производству стекла.* В 2-х т. / Под ред. И. И. Китайгородского. — М.: Гос. изд-во лит-ры по строительству, архитектуре и строительным материалам, 1963. — Т. 1, 2. — 1026 с.
17. *Химическая технология стекла и смаллов: (Учебник для вузов)* / Под ред. Н. М. Павлушкина. — М.: Стройиздат, 1983. — 432 с.



18. Рабинович В. А. Краткий химический справочник / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин. — Л.: Химия, 1978. — 392 с.
19. Кузнецов А. В. Гидролитическая активность силикофосфатов в системе  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ — $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  / А. В. Кузнецов, А. Г. Вересов, В. И. Пугтяев // Междунар. научн. журн. "Альтернативная энергетика и экология". — 2007. — 1 (45). — С. 82—85.
20. Пат. 2372891 РФ. Способ получения керамического биодеградируемого материала на основе фосфатов кальция и натрия / [Т. В. Сафронова, В. И. Пугтяев, А. В. Кузнецов, Ю. Д. Третьяков] // Заявл. 06.08.2007; Оpubл. 20.11.2009. — Режим доступа: <http://bd.patent.su/2372000-2372999/pat/servlet/servlet91e9.html>.
21. Сич О. Є. Дослідження спікання пористих гранул різного розміру біогенного гідроксиапатиту в системі "гідроксиапатит—скло" / О. Є. Сич, Н. Д. Пінчук, Л. А. Іванченко // Зб. наук. праць НАН України "Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології". — 2009. — 7, № 2. — С. 595—600.
22. Goldstein S. A. The mechanical properties of trabecular bone: dependence on anatomic location and function // J. Biomechanics. — 1987. — 20, No 11—12. — P. 1055—1061.

## Влияние легирования $\text{La}^{3+}$ на структуру и свойства композиционных биоматериалов на основе биогенного гидроксиапатита

Е. Е. Сыч, Н. Д. Пинчук, О. И. Быков

*Получен биоактивный композиционный материал биогенный гидроксиапатит—стекло (содержание стекла 50% (мас.)), легированный  $\text{La}^{3+}$  в количестве 5—15% (мас.). Установлено, что введение  $\text{La}^{3+}$  положительно влияет на структурообразование при спекании композитов, повышая вязкость стекломассы и уменьшая вспенивание, которое является характерным для одностадийного метода получения композитов, хотя и приводит к образованию вторичных фаз при спекании в результате взаимодействия кристаллической и аморфной составляющих. Легирующая добавка увеличивает пористость композиционных материалов биогенный гидроксиапатит—стекло до 68%, однако материал с преобладающей открытой пористостью удаётся получить лишь при 600 °С. Прочность при сжатии легированных  $\text{La}^{3+}$  композитов составляет 27—59 МПа и является близкой к прочности губчатой кости. Биорастворимость композиционных материалов зависит от модельной среды, количества легирующей добавки и температуры спекания.*

**Ключевые слова:** композиционный материал, гидроксиапатит, стекло, лантан, биоактивность, пористость.

## Effect $\text{La}^{3+}$ doping on structure and properties of composite biomaterials based on biogenic hydroxyapatite

O. Sych, N. Pinchuk, O. Bykov

*Bioactive composite materials biogenic hydroxyapatite / glass (50% (wt.) of glass) doped with  $\text{La}^{3+}$  in the amount of 5—15% (wt) have been prepared. It was established that introduction of  $\text{La}^{3+}$  additive positive influenced on the process of structure formation during sintering of composites, increasing the viscosity of the glass and reducing foaming that is typical for one-stage method of composite preparation. But introduction of  $\text{La}^{3+}$  leads the formation of secondary phases during sintering due to the interaction of crystalline and amorphous components. Doped component increases the porosity of composite materials biogenic hydroxyapatite/glass up to 68%, but material with predominantly open porosity can be obtained only at 600 °C. Compressive strength of composites doped  $\text{La}^{3+}$  is 27—59 MPa and is close to the strength of cancellous bone. Biosolubility of composite materials depends on modeling fluid, amount of doped additive and sintering temperature.*

**Keywords:** composite, hydroxyapatite, glass, lanthanum, bioactivity, porosity.