



УДК 546.41-185

Взаимодействие фосфатов кальция (ФК) и углеродных нанотрубок (УНТ) в водных растворах и синтез нанокомпозитов ФК/УНТ

Захаров Н.А., Сенцов М.Ю.

Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва

Поступила в редакцию 11.03.2011 г.

Аннотация

Методом совместного осаждения из системы $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-УНТ-H}_2\text{O}$ в биомиметических условиях (37°C) были синтезированы композитные материалы (КМ) гидроксиапатит кальция (ГА) / углеродные нанотрубки (УНТ) (с содержанием УНТ: 0,1; 1 и 5 %). На основании результатов физико-химического анализа (химический анализ, РФА, ИКС, ТГА) проанализировано влияние условий синтеза и состава образующихся КМ на кристаллографические характеристики ГА.

Ключевые слова: гидроксиапатит кальция, углеродные нанотрубки, нанокомпозит

Calcium hydroxyapatite (HAp) / carbon nanotubes (CNT) (with CNT content: 0.1, 1 and 5 %) composite materials (CM) were synthesized by coprecipitation from the system $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-CNT-H}_2\text{O}$ under biomimetic conditions (37°C). Influence of synthesis conditions and composition of the synthesizing CM on the HAp crystallographic characteristics was analysed based on results of physico-chemical analyses (chemical analysis, XRD analysis, FTIR spectroscopy, thermogravimetric analysis).

Keywords: calcium hydroxyapatite, carbon nanotubes, nanocomposite

Введение

Гидроксиапатит кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГА) сходен по составу с неорганической компонентой костной ткани [1] и находит в последние годы растущее применение в медицинской практике в качестве материала для костных имплантатов [2]. Однако, несмотря на биосовместимость ГА, его остеокондуктивность и остеоиндуктивность, применение керамики на основе ГА в условиях высоких нагрузений не представляется возможным вследствие ее недостаточной механической прочности и хрупкости. Создание композиционных материалов (КМ) на основе фосфатов кальция (ФК) и полимеров [3–6] в ряде случаев успешно решает проблему получения материалов с удовлетворительными механическими характеристиками, способных функционировать в условиях нагружения [7,8]. В то же время задача улучшения прочностных характеристик биоматериалов на основе ГА остается актуальной до настоящего времени.

Углеродные нанотрубки (УНТ), обладающие уникальными механическими характеристиками, являются заманчивым объектом для армирования керамики на основе ГА. УНТ [9], представляющие собой цилиндрические структуры, состоящие

из гексагональных сеток с атомами углерода в sp^2 -гибридном состоянии в узлах с диаметром от единиц до десятков нанометров и длиной до нескольких микрон, уже нашли успешное применение в ряде технических областей.

В то же время, не вполне определено влияние УНТ на нативные объекты и живые организмы. Авторы полагают, что работа, посвященная оценке характера взаимодействия УНТ с биогенными соединениями [10–12], в частности с ГА, является определенным вкладом в оценку особенностей таких взаимодействий.

Основной направленностью исследований было изучение взаимодействия солей кальция и фосфора с УНТ при их соосаждении из водных растворов в биомиметических условиях, моделирующих процессы биоминерализации. Результаты физико-химического анализа продуктов синтеза – КМ ГА/УНТ, как полагают авторы, могут способствовать пониманию взаимодействия наноразмерных УНТ с нативной костной тканью в процессе остеогенеза.

Эксперимент

В ходе исследований использовали многостенные УНТ «Таунит» (табл. 1) производства ООО «Гамбовский инновационный центр машиностроения».

Таблица 1. Параметры УНТ «Таунит»

Наружный диаметр, нм	20–70
Внутренний диаметр, нм	5–10
Длина, мкм	≥ 2
Общий объем примесей (%) (после очистки)	до 5 (до 1)
Насыпная плотность, г/см ³	0,4–0,6
Удельная поверхность, м ² /г	120–130
Термостабильность (°С)	до 600

Изучение взаимодействия солей кальция и фосфора проводили в системе $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--УНТ--H}_2\text{O}$ в биомиметических условиях (37°С). В качестве исходных реактивов использовали $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и H_3PO_4 квалификации ОСЧ и дистиллированную воду. Соотношение Ca/P в системе устанавливалось равным 1,67, что соответствовало получению в ходе реакции осаждения стехиометрического ГА, входящего в состав КМ ГА/УНТ. Содержание УНТ к расчетной массе образующегося композита соответствовало значениям 0,1; 1 и 5%. УНТ перед проведением реакции взаимодействия с солями кальция и фосфора проходили предварительную ультразвуковую (УЗ) обработку. Взвесь УНТ в дистиллированной воде подвергали воздействию УЗ (10 мин, УЗ ванна).

Реакцию взаимодействия солей кальция, фосфора и УНТ проводили в стакане из термостойкого стекла объемом 400 мл при интенсивном перемешивании (мешалка лопастная «ИКА RW 11 basic») и поддержании температуры реагирующей смеси, равной 37°С (термостат «ЛОИР LT-311а»), в продолжение 3 ч. По окончании реакции образовавшийся продукт отстаивали (24 ч), осадок фильтровали, отмывали дистиллированной водой и сушили на воздухе (120°С, 2 ч).

Полученные продукты синтеза диспергировали (лабораторная шаровая мельница МЛ-1). Обжиг продуктов синтеза проводили на воздухе при 1000°С в продолжение 1 ч (муфельная печь SNOL-6,7/1300).

В образовавшейся в ходе взаимодействия исходных прекурсоров равновесной жидкой фазе проводили измерение степени кислотности pH (иономер И-160МИ), определяли содержание ионов Ca^{2+} (комплексометрическое титрование раствором ЭДТА) и фосфора (комплексы PO_4^{3-}) (фотометрический ванадат-молибдатный метод).

РФА, определение размеров кристаллов ФК и их кристаллографических характеристик проводили с использованием автоматизированного дифрактометра ДРОН-4 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, управляющая программа EXPRESS). Модифицированный полнопрофильный анализ, оценку размеров блоков Коши (D_{hkl}) и величин микродеформаций кристаллической решетки проводили с использованием программ PHAN и PHAN%. ИК спектры диффузного отражения регистрировали в диапазоне $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ с использованием ИК-Фурье спектрометра Nexus фирмы Nicolet. ТГА УНТ и КМ ГА/УНТ проводили в атмосфере гелия в интервале температур $20\text{--}1000^\circ\text{C}$ с использованием термоанализатора NETZSCH Simultaneous Thermal Analyser STA 409. Масса навески составляла $5\text{--}20$ мг.

Результаты и их обсуждение

Химический анализ

Результаты физико-химического анализа взаимодействия солей кальция, фосфора и УНТ в системе $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--УНТ--H}_2\text{O}$ в биомиметических условиях (37°C) (табл. 2) основаны на данных химического анализа промежуточных фаз и продуктов синтеза, определении фазового состава и кристаллографических характеристик рентгеновскими методами, термическом анализе. Полученные результаты свидетельствуют, прежде всего, о том, что состав образующихся продуктов синтеза определяется, в основном, соотношением Ca/P реагирующих прекурсоров.

Таблица 2. Остаточные концентрации, pH и состав твёрдых фаз в системе $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--УНТ--H}_2\text{O}$ (37°C)

№	Содерж. УНТ, %	Ост. конц., ммоль/л		pH	Ca/P (расч. соотн.)	Состав твердой фазы (определение содержания воды – с помощью ТГА)	Обозначение
		Ca^{2+}	PO_4^{3-}				
1	0	0,047	0,023	7,23	1,667	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	K0
2	0,1	0,060	0,007	7,14	1,667	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 0,08\text{C} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	K1
3	1	0,073	0,010	7,21	1,666	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 0,8\text{C} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	K2
4	5	0,070	0,005	7,32	1,666	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 4\text{C} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	K3

Основой образующихся КМ является стехиометрический ГА. Изменение содержания УНТ практически не сказывается на составе образующихся ФК (ГА), входящих в состав КМ.

Содержание УНТ в составе образующихся КМ близко по значениям к содержанию УНТ в исходных смесях. В то же время, для всех КМ наблюдается несколько меньшее, чем в исходных смесях, содержание УНТ в продуктах синтеза (табл. 2). Причем различие это возрастает с ростом процентного содержания УНТ в КМ.

Содержание сорбированной воды больше в КМ ГА/УНТ, чем у синтезированного в аналогичных условиях стехиометрического ГА. В то же время, можно отметить, что реализованная схема эксперимента позволяла получать путем осаждения из раствора либо однофазный стехиометрический ГА, либо стехиометрический ГА, входящий в состав КМ ГА/УНТ с содержанием УНТ, приведенным в табл. 2.

Рентгенофазовый анализ

Дифракционную картину использованных для синтеза УНТ тестировали с целью идентификации прекурсора и оценки возможного влияния дифракции контаминанта на дифракционную картину синтезированных КМ. Наибольшее сходство дифракционная картина УНТ (рис. 1) имеет с характеристиками дифракции двухслойного графита гексагональной сингонии (последовательность слоев АВ, структурный тип А9а, символ Пирсона hP4). На штрих-диаграмме (рис. 1) дифракционный отклик графита этого типа изображен толстыми серыми линиями.

Поскольку для индирования дифрактограмм тонкий слой сухого порошка УНТ помещали в стальную кювету дифрактометра глубиной 0,5 мм, то в дифракционной картине присутствовали линии ферритной стали (α -Fe) материала кюветы (тонкие черные линии при $2\Theta > 43$ град на рис. 1). Смещение этих дифракционных линий в область меньших, по сравнению с α -Fe, углов, как представляется, может быть обусловлено лигатурой стали (увеличение, по сравнению с α -Fe, параметра ОЦК-решетки) и геометрией держателя образца (учет глубины кюветы).

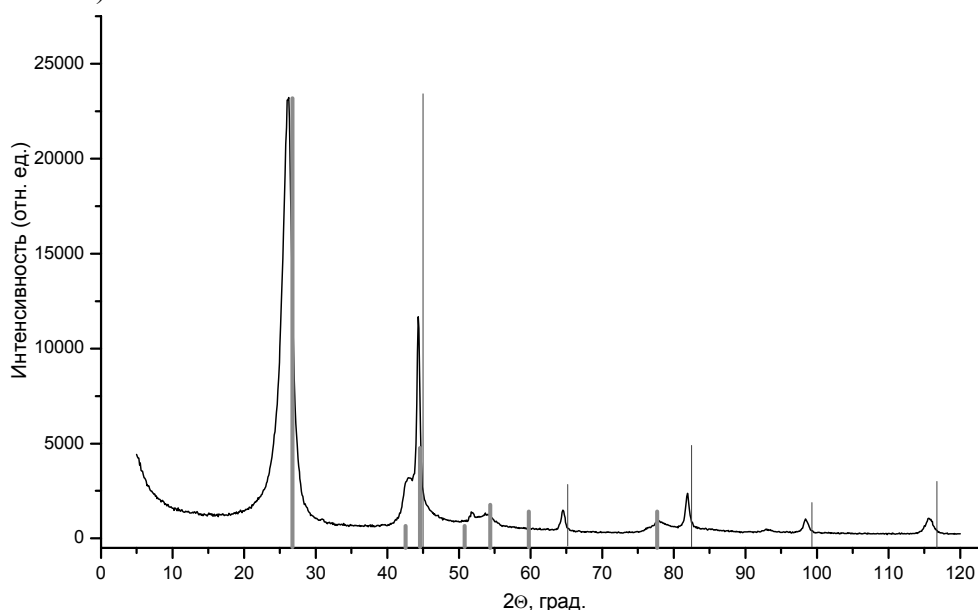


Рис. 1. Дифрактограмма УНТ с наложенными штрих-диаграммами фаз графита А9а (толстые серые линии) и α -Fe (тонкие черные линии)

Присутствие УНТ в КМ не оказывает существенного влияния на дифракционную картину ГА (рис. 2, (2–4)) по сравнению с дифракцией однофазного стехиометрического ГА (рис. 2, (1)). Незначительный сдвиг рефлекса 002 (при $2\Theta = 25,7$ град) ГА в область бóльших углов (рис. 3) можно, по-видимому, связать с ростом карбонизации апатита при росте содержания УНТ.

Дифрактограммы КМ ГА/УНТ (рис. 2, (2–4)) воспроизводят все характерные линии индивидуального стехиометрического ГА (рис. 2, (1)). Отсутствие линий посторонних фаз (CaCO_3 , CaO и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) свидетельствует об образовании в ходе

синтеза стехиометрического ГА. Уширение же дифракционных линий рефлексов (рис. 2, (2–4)) свидетельствует об образовании в ходе синтеза нанокристаллического ГА (табл. 3).

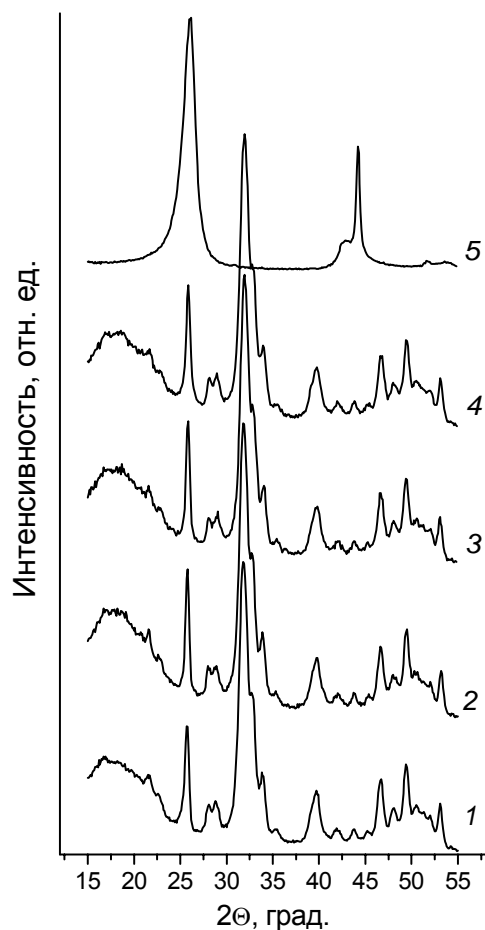


Рис. 2. Дифрактограммы: 1 – ГА; 2 – КМ ГА/УНТ (0,1%); 3 – КМ ГА/УНТ (1%); 4 – КМ ГА/УНТ (5%); 5 – УНТ

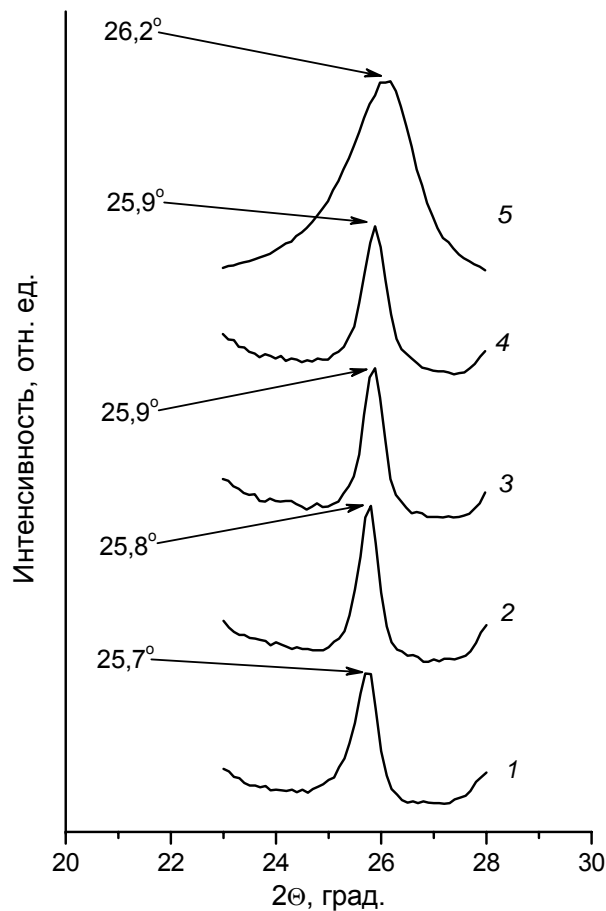


Рис. 3. Сдвиг линии рефлекса (002) для КМ ГА/УНТ. 1 – ГА; 2 – КМ ГА/УНТ (0,1%); 3 – КМ ГА/УНТ (1%); 4 – КМ ГА/УНТ (5%); 5 – УНТ

Нанокристаллы ГА синтезированных однофазного ГА и КМ ГА/УНТ имеют вытянутую вдоль оси *c* форму с отношением длина/ширина в пределах 1,77–2,06. С ростом содержания УНТ в КМ от 0 до 5 вес. % имеет место тенденция к уменьшению размеров нанокристаллов ГА КМ (рис. 4).

В заключение можно отметить, что на основании данных рентгеновской дифрактометрии нам не удалось обнаружить присутствия посторонних примесей (табл. 3) ни в УНТ, ни в КМ ГА/УНТ. Как правило, в качестве примеси в УНТ может присутствовать сажа. В то же время, дифракционные линии УНТ в КМ ГА/УНТ (рис. 2) не вносят искажений и не индексируются на дифрактограммах КМ ГА/УНТ (рис. 2, (2–4)). Это может свидетельствовать о незначительном количестве примесей и практическом отсутствии их влияния на характер взаимодействия солей кальция и фосфора с УНТ в процессе их соосаждения из водных растворов.

Таблица 3. Состав (по данным РФА), параметры элементарных ячеек и размеры кристаллов ГА и КМ ГА/УНТ

Образец	Состав (согласно данным РФА)	Параметры эл. ячейки		Размеры кристаллов	
		а, Å	с, Å	С, нм	⊥ С, нм
Исходный ГА	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 - 100\%$	9,4207	6,8885	39	22
КМ ГА/УНТ (0,1%)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 - 100\%$	9,4139	6,8761	37	19
КМ ГА/УНТ (1%)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 - 100\%$	9,4136	6,8859	35	17
КМ ГА/УНТ (5%)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 - 100\%$	9,4192	6,8847	27	15

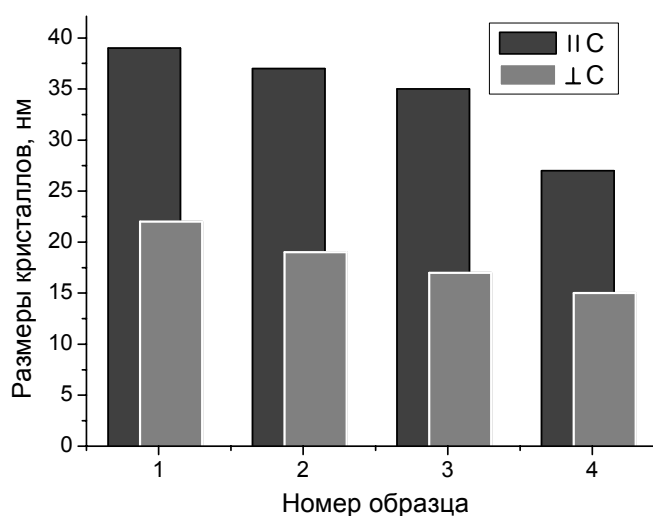


Рис. 4. Геометрические характеристики нанокристаллов ГА продуктов синтеза:

1 – ГА; 2 – КМ ГА/УНТ (0,1%); 3 – КМ ГА/УНТ (1%); 4 – КМ ГА/УНТ (5%)

Инфракрасная спектроскопия

В ИК спектре диффузного отражения индивидуальных УНТ отсутствуют полосы отражения (рис. 5, (5)), что свидетельствует о чистоте исходного продукта и отсутствии на его поверхности функциональных групп.

В ИК спектре синтезированного нанокристаллического ГА (рис. 5, (1)) присутствуют все характерные полосы стехиометрического ГА. Аналогично нативному апатиту, полоса $\nu(\text{OH})$ при 3570 см^{-1} имеет незначительную интенсивность. Полосы отражения, обусловленные валентными колебаниями фосфатных группировок PO_4^{3-} имеют место при 1092 см^{-1} (неявно выраженное плечо), 1033 см^{-1} и 963 см^{-1} . Деформационные колебания PO_4^{3-} проявляются в областях 604 , 566 и 470 см^{-1} .

Индивидуальный ГА частично карбонизировался в ходе синтеза на воздухе. По данным спектрального анализа, карбоксильные группы CO_3^{2-} , имеющие полосы при 1482 , 1420 и 875 см^{-1} , частично замещают как PO_4^{3-} -группировки, так и гидроксильные OH -группы.

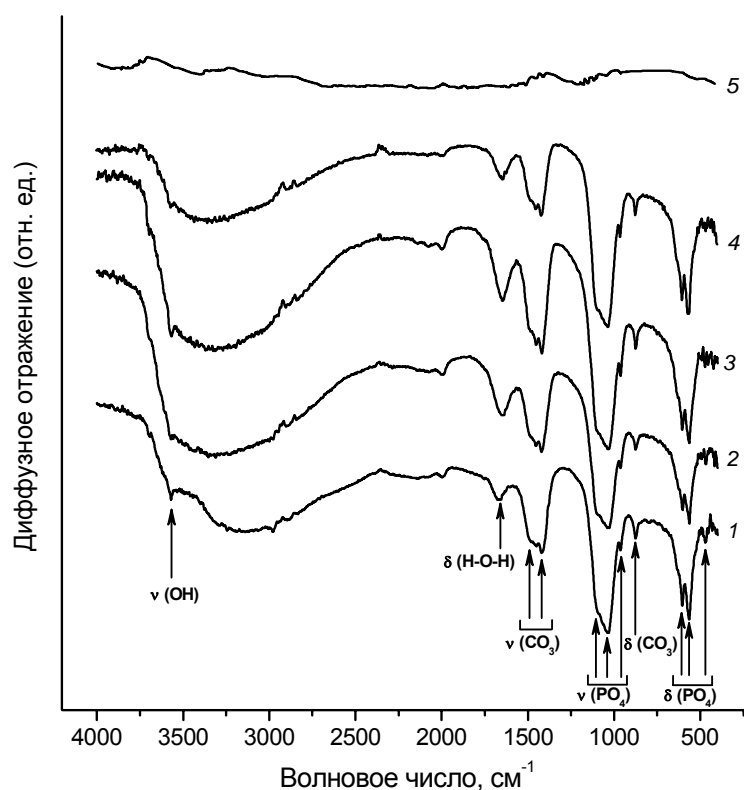


Рис. 5. ИК спектры диффузного отражения образцов: 1 – ГА; 2 – КМ ГА/УНТ (0,1%); 3 – КМ ГА/УНТ (1%); 4 – КМ ГА/УНТ (5%); 5 – УНТ

Значительный фон в области $3500\text{--}2900\text{ см}^{-1}$ и полоса деформационных колебаний группировок Н–О–Н при 1671 см^{-1} свидетельствуют о высокой сорбционной способности нанокристаллического ГА за счет его развитой поверхности.

Таблица 4. Отнесение частот ИК спектров диффузного отражения образцов: ГА; КМ ГА/УНТ (0,1%); КМ ГА/УНТ (1%); КМ ГА/УНТ (5%)

Частоты, см^{-1}				Отнесение частот
ГА	ГА/УНТ (0,1%)	ГА/УНТ (1%)	ГА/УНТ (5%)	
3570	3570	3566	3568	Вал. кол. ОН-групп ГА
3500–2900	3500–2900	3500–2900	3500–2900	Вал. кол. ОН (сорб. и крист. H_2O)
1671	1649	1650	1644	Деф. кол. Н–О–Н (сорб. и крист. H_2O)
1482, 1420	1456, 1421	1454, 1422	1452, 1420	Вал. кол. CO_3 -групп
1092, 1033, 963	1095, 1038, 963	1093, 1031, 963	1094, 1035, 963	Вал. кол. PO_4 -групп
875	876	875	874	Деф. кол. CO_3 -групп
604, 566, 470	602, 564, 468	604, 565, 466	604, 567, 463	Деф. кол. PO_4 -групп

ИК спектрам диффузного отражения КМ, как видно (рис. 5, (2–4)) присущи все характерные особенности спектра индивидуального ГА. Относительные

интенсивности отражения группировок КМ практически не претерпевают никаких, по сравнению с индивидуальным ГА, изменений. То же можно сказать и о спектральных характеристиках сорбированного КМ карбоната.

В то же время, можно отметить незначительное снижение интенсивности линий ОН-групп в КМ при 3570 см^{-1} , характерное для ряда КМ [5–8]. Увеличивается в КМ ГА/УНТ и влияние сорбированной воды, проявляющееся в ИК спектрах в виде значительного фона в области $3500\text{--}2500\text{ см}^{-1}$.

Термические характеристики

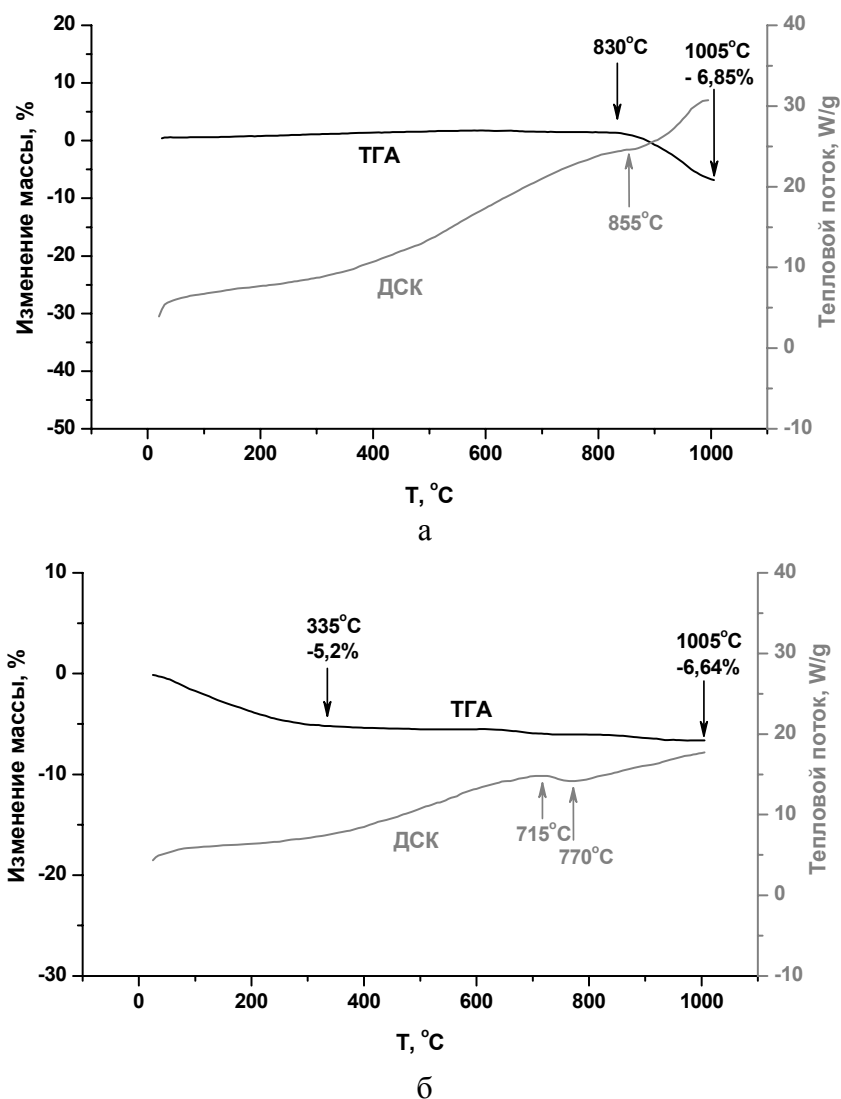


Рис. 6. Кривые ТГА и ДСК УНТ (а) и КМ ГА/УНТ (1%) (б)

С целью оценки влияния УНТ на характеристики влагопоглощения КМ ГА/УНТ был проведен термический анализ УНТ (рис. 6, а). Как видно (рис. 6, а), потеря массы УНТ отмечается только при 830°C , а эффекты в области испарения воды ($80\text{--}120^\circ\text{C}$) практически отсутствуют. Слабый эндозффект на кривой ДСК УНТ при 855°C можно, по-видимому, связать с разложением сорбированного на них карбоната, либо улетучиванием сажи, частично присутствовавшей в индивидуальном реактиве УНТ.

Отсутствие термических эффектов в области испарения сорбированной воды ($80\text{--}120^\circ\text{C}$) отмечалось и в ходе термического анализа КМ ГА/УНТ (1%) (рис. 6, б).

Имела место лишь постепенная потеря массы (порядка 5,2%) вплоть до 300°C, что, возможно, связано с присутствием в КМ УНТ. Слабый эндоэффект наблюдался для КМ в области 770°C, связанный, по-видимому, с декарбонизацией образца КМ.

Общая потеря массы КМ ГА/УНТ (1%) при его нагревании до 1000°C составила порядка 6,64%. Характер кривых ТГА и ДСК позволяет сделать вывод об отсутствии процессов разложения УНТ в составе КМ и сохранении структуры КМ вплоть до 1000°C. На основании полученных результатов, брутто-формулу КМ ГА/УНТ представляется возможным описать как $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot x\text{C} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (в случае КМ ГА/УНТ (1%): $x=0,8$; $y=6$).

Заключение

Полученные результаты позволяют сделать следующие основные выводы.

1. В ходе синтеза по описанной методике в системе $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ в биомиметических условиях (37°C) образуется нанокристаллический ГА стехиометрического состава, сходный по составу, кристаллографическим и морфологическим характеристикам с нативным апатитом костной и зубной тканей. Нанокристаллы ГА имеют игловидный габитус, характерный нативному апатиту, вытянуты вдоль оси *c* и имеют длину и ширину в пределах 40 и 20 нм, соответственно.

2. Синтез КМ составов ГА/УНТ в биомиметических условиях (37°C) в системе $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-УНТ-H}_2\text{O}$, где УНТ играли роль контаминанта (содержание УНТ в КМ ГА/УНТ (0,1; 1 и 5 вес. %)), моделирует процесс взаимодействия УНТ с нативным апатитом в ходе биоминерализации при остеогенезе и позволяет дать предварительные оценки влияния небольших доз УНТ на процессы метаболизма в ходе образования костной ткани.

3. Справедливость подхода, отмеченного в предыдущем пункте выводов, подтверждается анализом взаимодействия индивидуального ГА и КМ ГА/УНТ с ионами карбоната CO_3^{2-} , присутствующими в окружающей атмосфере при синтезе. Как в случае индивидуального ГА, так и при синтезе КМ ГА/УНТ происходило образование карбонизированного апатита с замещениями CO_3^{2-} -группами положений OH^- -групп (тип А-замещения) и фосфатных PO_4^{3-} -групп (В-замещение).

4. Полученные в ходе синтеза КМ однородны по составу и включают в свой состав нанокристаллический стехиометрический карбонизированный ГА. Процесс получения таких КМ с определенной степенью приближения можно рассматривать как взаимодействие небольших доз УНТ с нативным апатитом в ходе формирования костной ткани.

5. Одним из основных результатов описанного исследования является установление факта уменьшения размеров нанокристаллов ГА КМ с ростом содержания УНТ в КМ. Незначительные содержания УНТ (0,1%) в КМ практически не влияют на размеры нанокристаллов ГА (см. табл. 2). В то же время, с ростом концентрации УНТ в КМ происходит существенное уменьшение размеров нанокристаллов ГА (приблизительно на 50%) по сравнению с индивидуальным ГА, полученным в аналогичных условиях (см. рис. 4). При этом влияние содержания УНТ практически не сказывается на параметрах элементарной ячейки ГА КМ.

6. Полученный результат не может не обратить на себя внимания при оценке возможного влияния уже незначительного содержания УНТ на процессы метаболизма, в частности, на процессы формирования в присутствии УНТ нативной костной ткани.

7. В то же время, полученные результаты свидетельствуют о перспективе использования УНТ в качестве армирующего ГА материала. В соответствии с данными термического анализа (рис. 6), они не подвергаются разложению при нагревании вплоть до 1000°C, что открывает широкие возможности получения керамических материалов на основе КМ ГА/УНТ спеканием.

8. Однако при оценке возможных перспектив использования керамических материалов на основе КМ ГА/УНТ (возможно, с улучшенными, по сравнению с керамикой на основе ГА, характеристиками) необходимо принимать во внимание описанное влияние УНТ на кристаллографические характеристики апатитов, которые, как представляется на первый взгляд, может оказаться и неблагоприятным в связи с воздействием на гранулометрический состав неорганической компоненты костной либо зубной ткани.

Авторы выражают глубокую признательность за частичную финансовую поддержку исследований Фонду Президиума РАН «Фундаментальные науки – медицине», Фондам Президиума РАН и ОХНМ РАН по направлениям «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов», «Создание новых металлических, керамических, стекло-, полимерных и композиционных материалов» и РФФИ в рамках программы ФОИН.

Авторы благодарны за предоставленные образцы нанотрубок генеральному директору ООО «ТИТЦМ», заведующему кафедрой, профессору ТГТУ, заместителю генерального директора по науке ООО «НаноТехЦентр» А.Г. Ткачеву. За ценные консультации и помощь в работе авторы признательны директору научно-образовательного центра «Нанотехнологии и наноматериалы» Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина, д.ф.-м.н., профессору, заслуженному деятелю науки РФ Ю.И. Головину.

Список литературы

1. Hench L.L. Bioceramics. // Journal of American Ceramic Society. 1998. V. 81. No 7. P. 1705–1728.
2. Narasaraaju T.S.B., Phebe D.E. Some physico-chemical aspects of hydroxyapatite. // Journal of materials science. 1996. V. 31. P. 1–21.
3. Захаров Н.А., Ежова Ж.А., Коваль Е.М. Влияние малых добавок протеинов (коллаген, лизин) на кристаллизацию биосовместимого $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ из водных растворов. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т. 7. Вып. 5. С. 791–799.
4. Захаров Н.А., Ежова Ж.А., Коваль Е.М. Наноразмерный биокompозит гидроксиапатит кальция/карбоксиметилцеллюлоза. // Неорганические материалы. 2005. Т. 41. № 5. С. 1–8.
5. Захаров Н.А., Ежова Ж.А., Коваль Е.М. Образование наноразмерных биокompозитов $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ /полисахарид (карбоксиметилцеллюлоза, хитозан) в условиях соосаждения из водных растворов. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т.7. Вып. 4. С. 653–664.
6. Ежова Ж.А., Захаров Н.А., Коваль Е.М. Синтез и физико-химическое исследование желатинсодержащих гидроксиапатитов кальция. // Журнал неорганической химии. 2009. Т. 54. № 3. С. 526–530.

7.Lie Shen, Hui Yang, Jia Ying, Fei Qiao. Preparation and mechanical properties of carbon fiber reinforced hydroxyapatite/polylactide biocomposites. // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 2009. V. 20. P. 2259–2265.

8.Meng Y.H., Chak Yin Tang, Chi Pong Tsui. Fabrication and characterization of needle-like nano-*HA* and *HA/MWNT* composites. // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 2008. V. 19. P. 75–81.

9.Золотухин И.В. Углеродные нанотрубки. // Соросовский образовательный журнал. 1999. № 3. С. 111–115.

10.Bin Zhao, Hui Hu, Swadhin K. Mandal, Robert C. Haddon. A bone mimic based on the self-assembly of hydroxyapatite on chemically functionalized single-walled carbon nanotubes. // *Chemistry of materials*. 2005. V. 17. No. 12. P. 3235–3241.

11.Catherine Kealley, Margaret Elcombe, Arie van Riessen, Besim Ben-Nissan. Development of carbon nanotube-reinforced hydroxyapatite bioceramics. // *Physica B: Condensed Matter*. 2006. V. 385–386, Part 1. P. 496–498.

12.Nanda Gopal Sahoo et al. Specific functionalization of carbon nanotubes for advanced polymer nanocomposites. // *Advanced Functional Materials*. 2009. V. 19. P. 3962–3971.

Захаров Николай Алексеевич - зав. сектором биосовместимых материалов; д.ф.-м.н.; с.н.с.; ИОНХ РАН; Москва; тел. (495)-955-4884

Сенцов Максим Юрьевич – аспирант; ИОНХ РАН; Москва

Zakharov Nikolay A. - head of the biocompatible materials sector; Doctor of Physical and Mathematical Sciences; senior research scientist; IGIC RAS; Moscow; e-mail: zakharov@igic.ras.ru

Sentsov Maxim Ju. - PhD student; IGIC RAS; Moscow; e-mail: sentsov.maxim@gmail.com