

ОРГАНО-МИНЕРАЛЬНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА
ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ АСЕТОВАСТЕР XYLINUM И ФОСФАТОВ
КАЛЬЦИЯ

**Романов Д.П.¹ (dprom@mail.ru), Баклагина Ю.Г.², Лукашева Н.В.²,
Хрипунов А.К.², Ткаченко А.А.³, Лаврентьев В.К.²,
Клечковская В.В.⁴, Архарова Н.А.⁴, Толмачев Д.А.²**

¹ Санкт-Петербургское отделение. Институт химии силикатов РАН, С.-Петербург;

² Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург;

³ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург;

⁴ Институт кристаллографии РАН, Москва

ORGANO-MINERAL COMPOSITE MATERIALS ON THE BASIS OF
CELLULOSE BY ACETOVASTER XYLINUM AND CALCIUM
PHOSPHATES

**Romanov D.P.¹ (dprom@mail.ru), Baklagina Yu.G.², Lukasheva N.V.²,
Khripunov A.K.², Tkachenko A.A.³, Lavrentyev V.K.²,
Klechkovskaya V.V.⁴, Arkharova N.A.⁴, Tolmachev D.A.²**

¹ Saint Petersburg branch. Institute of Silicate Chemistry, RAS, St. Petersburg;

² Institute of Macromolecular Compounds, RAS, St. Petersburg;

³ St. Petersburg State University, St. Petersburg;

⁴ Institute of Crystallography RAS, Moscow

В публикациях последних лет уделяется большое внимание созданию органо-неорганических материалов медицинского назначения, в частности для лечения костной ткани и восстановления нарушенных функций отдельных частей организма (Баринов, 2010; Puppi et al., 2010). Решение этих проблем связано либо с замещением дефекта кости однородным имплантантом, либо с регенерацией поврежденной костной ткани введением композиционного прекурсора. Материалы, разрабатываемые для этих целей чрезвычайно отличаются по свойствам по и поведению в процессе жизнедеятельности.

Главными составляющими костной ткани – природного нанокompозита являются коллагеновые волокна (~20 %) и фосфаты кальция (~70 %). В связи с близостью к минеральной основе кости и биологической совместимостью с организмом человека, наибольший интерес представляют следующие фосфаты кальция (ФК): гидроксиапатит (ГАП), трикальций фосфат (ТКФ), а также бифазный материал на их основе. Поиску же замены органической составляющей натуральной кости (коллагена) биоактивными полимерами посвящены многочисленные исследования. Для этой цели предлагалось использовать хитозан, хитин, желатин, а также разнообразные виды целлюлоз (хлопковая,

микрористаллическая, бактериальная) (Wan et al., 2006). Композитные материалы, предназначенные для костного прекурсора, должны обладать высокой механической прочностью, пористостью и однородным распределением в них органических и неорганических составляющих. Оптимальными свойствами, необходимыми для применения в медицинской практике, обладает композитный материал, полученный с использованием в качестве скаффолда целлюлозы *Acetobacter xylinum* (ЦАХ). Гель-пленка ЦАХ, образованная нанопибриллярными лентами, имеет высокую механическую прочность (до 2 кгс/мм²) и способна содержать в межфибриллярных полостях и наноканалах большой объем воды (соотношение сухая ЦАХ / вода = 1/100).

Композитный материал на основе гель-пленки ЦАХ и синтетического ФК был получен нами путем совместного агрегирования в водной суспензии двух нано-размерных биосовместимых компонентов. Методами рентгеновской и электронной дифракции и электронной микроскопии исследована структура исходных минеральных и органических составляющих и синтезированного композитного прекурсора (Хрипунов и др., 2008; Романов и др., 2010).

Показано, что минеральные составляющие композитов представляют собой наноразмерные пластинчатые кристаллы гидроксиапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ и витлокита $\text{Ca}_{2.6}\text{Mg}_{0.4}(\text{PO}_4)_2$. Целлюлозная составляющая обладает плоскостной текстурой, обусловленной упаковкой целлюлозных цепей в нанопибриллярные ленты. При этом, кристаллографическая плоскость (-110) моноклинной ячейки ЦАХ образует поверхность таких лент и, соответственно, располагается параллельно поверхности гель-пленки. Исследования выявили также преимущественную адсорбцию нанокристаллов витлокита на поверхностях целлюлозных лент.

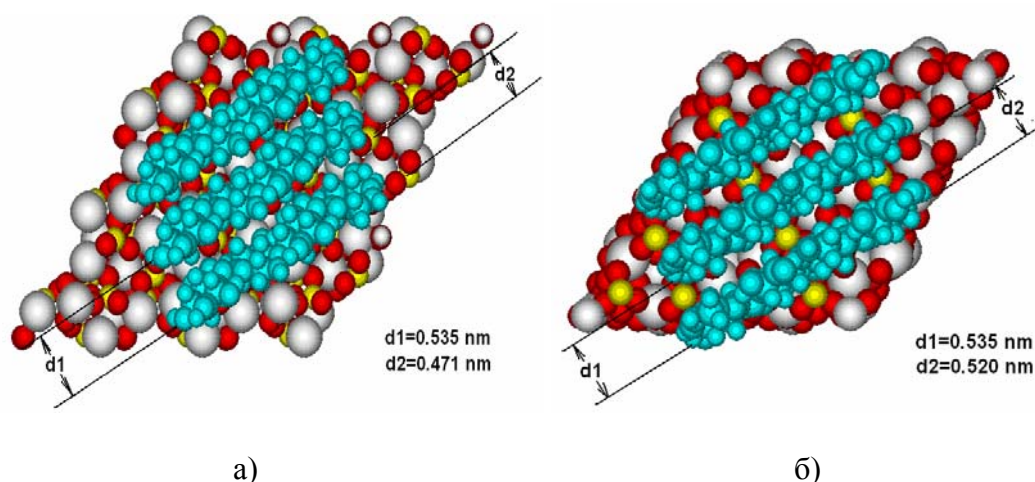


Рис. Расположение молекул целлюлозы на поверхностях гидроксиапатита (а) и витлокита (б). d1 – межмолекулярное расстояние в кристалле целлюлозы (б), d2 – расстояние между слоями групп PO_4 на поверхностях кристаллов минералов.

Расчеты структуры межфазных областей показали, что основной вклад в энергию взаимодействия органической и минеральных поверхностей вносят водородные связи. Степень адсорбции минерала на поверхности ЦАХ определяется энергетическими потерями, связанными с деформацией структуры ЦАХ при образовании межповерхностных водородных связей. Эти потери тем выше, чем меньше геометрическое соответствие кристаллических структур минеральных и органических фаз. Оказалось, что образование межфазной области ЦАХ – витлокит энергетически более выгодно. Это и объясняет его преимущественную (по сравнению с гидроксиапатитом) адсорбцию на волокнах ЦАХ.

Баринов С.М. Керамические и композиционные материалы на основе фосфатов кальция для медицины. // Успехи химии, 2010, т. 79, No 1. С. 15-31.

Романов Д.П., Баклагина Ю.Г., Губанова Г.Н., Уголков В.Л., Лаврентьев В.К., Ткаченко А.А. Синяев В.А., Суханова Т.Е., Хрипунов А.К. Формирование органо-неорганических композитных материалов медицинского назначения на основе целлюлозы *Acetobacter xylinum* и фосфатов кальция. // Физика и химия стекла, 2010 (в печати).

Хрипунов А.К., Баклагина Ю.Г., Синяев В.А., Шустикова Е.С., Парамонов Б.А., Романов Д.П., Смыслов Р.Ю., Ткаченко А.А. Исследование нанокompозитов на основе гидратированных фосфатов кальция и целлюлозы *Acetobacter xylinum*. // Физика и химия стекла, 2008, т. 34, No 2. С. 192-200.

Puppi D., Chiellini F., Piras A.M., Chiellini E. Polymeric materials for bone and cartilage repair. // Progress in Polymer Science, 2010, v. 35, pp. 403-440.

Wan Y. Z., Hong L., Jia S. R., Huang Y., Zhu Y., Wang Y. L., Jiang H. J. Synthesis and characterization of hydroxyapatite–bacterial cellulose nanocomposites. // Comp. Sci. Technol. 2006, v. 66, pp. 1825-1832.