

BADANIA WARSTWY WODNEJ ORAZ GRUP HYDROKSYLOWYCH W NANOKRYSTALICZNYCH HYDROKSYAPATYTACH METODAMI SPEKTROSKOPII W PODCZERWIENI ORAZ MAGNETYCZNEGO REZONANSU JĄDROWEGO

LUKASZ PAJCHEL, KAROLINA MARKOWSKA,
WAŁAW KOŁODZIEJSKI

WARSZAWSKI UNIWERSYTET MEDYCZNY,
KATEDRA I ZAKŁAD CHEMII NIEORGANICZNEJ I ANALITYCZNEJ,
BANACHA 1, 02-091 WARSZAWA, POLSKA

[*Inżynieria Biomateriałów, 116-117, (2012), 22-23*]

Wstęp

Stechiometryczny fosforan wapnia o wzorze chemicznym $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ jest uważany za materiał wzorcowy dla apatytów mineralnych. Biologiczne oraz syntetyczne apatyty są na ogół niestechiometryczne z powodu inkorporacji innymi jonami [1]. Apatyty są mineralną frakcją tkanki zębów oraz kości. Znajdują one zastosowanie w medycynie jako materiały bioceramiczne oraz implanty stomatologiczne. Powierzchnia kryształów zarówno w syntetycznych jak i biologicznych apatytach pokryta jest strukturalną warstwą wodną [2], która stanowi granicę pomiędzy frakcją mineralną i organiczną tkanek twardych. Ta uporządkowana warstwa wodna sprzyja wymianie jonów oraz wpływa na dojrzewanie kryształów hydroksyapatytów. Kryształy apatytów nanokrystalicznych są tak małe, że ich powierzchnia ma bardzo duży wpływ na wnętrze [3].

Cel badań

Celem badań jest analiza zmian zachodzących w warstwie wodnej oraz strukturalnych grupach hydroksylo- wych apatytów z uwzględnieniem wielkości kryształów, w odniesieniu do różnych metod ich nawadniania oraz suszenia.

Materiały i metody

Wyjściowy syntetyczny hydroksyapatyt został zmie- lony w młynku kulowym na sucho. Kolejne próbki były mielone przez okres 0, 1, 3, 6, 12, 24 oraz 36 godzin. W zależności od czasu mielenia otrzymano serie hydroksyapatytów o wielkości kryształów w zakresie 20-100 nm. Każda uzyskana tak próbka została podzielona na dwie części. Pierwsza z nich była poddana działaniu wrzącej wody, a druga przegrzanej pary wodnej o temperaturze 393 K. Nawadnianie prowadzono przez 24h. Następnie każda z próbek została ponownie podzielona na dwie części. Pierwsza z nich została poddana liofilizacji przez okres 48h w liofilizatorze Christ's Alpha 1-2 LD plus. Druga była suszona przez okres 24h. Tak przygotowane próbki były analizowane metodą spektroskopii w podczer- wieni (IR). Badano wiązania rozciągające dla strukturalnych grup hydroksyalowych przy liczbie falowej 3571 cm^{-1} , oraz zginające wiązania dla cząsteczek wody przy liczbie falowej

INFRARED SPECTROSCOPY AND NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE MEASUREMENTS OF WATER AND HYDROXYL GROUPS IN NANOCRYSTALLINE HYDROXYAPATITES

LUKASZ PAJCHEL, KAROLINA MARKOWSKA,
WAŁAW KOŁODZIEJSKI

MEDICAL UNIVERSITY OF WARSAW, DEPARTMENT OF INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY,
1 BANACHA STR., 02-091 WARSAW, POLAND

[*Engineering of Biomaterials, 116-117, (2012), 22-23*]

Introduction

Stoichiometric calcium hydroxyapatite with the chemical formula $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ is a reference compound of apatite minerals. Biological and synthetic apatites are usually nonstoichiometric because of ionic substitutions [1]. Apatites are mineral components of teeth and bones. In medicine, they are commonly used as constituents of bioceramics and dental implants. The crystal surface of synthetic and biological apatites is covered with a structured water layer [2]. It serves as an interface between mineral and proteinaceous compartments of hard tissues. This structured water layer influences ion exchange and provides environment for evolution of the apatite material (ion mobility, adsorption properties). In nanocrystalline apatites the crystals are so small that the crystal surface substantially affects the crystal interior [3].

Aim

The aim of our study was to evaluate surface water layer and structural hydroxyl groups of apatites with various crystal sizes, subjected to various hydration and drying treatments.

Material and methods

Samples of synthetic hydroxyapatite were ground, without any solvent added, for 0, 1, 3, 6, 12, 24 and 36 h in a ball mill. The resulting apatites were found nanocrystalline with the crystal dimensions in the 20 – 100 nm range, the size being dependent on the grinding time. Each sample was divided into two equal parts. The first part has been exposed to boiling water, while the latter has been exposed to water steam at 393 K. The experiments lasted 24 h. Each of the treated samples was then divided into two equal parts. The first one underwent lyophilisation for 48 h in Christ's Alpha 1-2 LD plus lyophilizator, while the latter underwent air drying for 24 h. Such prepared samples were analyzed using infrared spectroscopy (IR). Stretching bands at 3571 cm^{-1} from structural hydroxyl groups and water bending bands at 1640 cm^{-1} were examined [4]. The samples were then studied using solid-state proton nuclear magnetic resonance ($^1\text{H MAS NMR}$).

1640 cm^{-1} . Następnie dla uzyskanych próbek wykonano eksperymenty protonowe metodą magnetycznego rezonansu jądowego w ciele stałym (1H MAS NMR).

Wyniki: Otrzymane wyniki potwierdziły tezę, że proces mielenia wpływa na ilość wody znajdującej się na powierzchni kryształów jak i na liczbę strukturalnych grup hydroksylowych w ich wnętrzu. Mniejsze kryształy posiadają więcej wody na swojej powierzchni oraz mniej grup hydroksylowych we wnętrzu. Porównano także procesy nawodnienia przy pomocy wrzącej wody oraz pary wodnej a także procesy suszenia i liofilizacji. Zastosowanie kombinacji tych metod pozwala na otrzymanie hydroksyapatytu o pożądanej grubości warstwy wodnej.

Wnioski

Udowodniono, że mielenie oraz zastosowanie różnych procesów nawadniania oraz suszenia pozwala uzyskać odpowiednie dla apatytów biomedycznych wielkości kryształów, warstwę wodną jak i liczbę grup hydroksylowych. Metody IR i 1H MAS NMR okazały się przydatne przy badaniu wnętrza oraz powierzchni kryształów apatytów.

Results

The results showed that the grinding procedure influenced the amount of water feasible to be adsorbed on the crystal surface and the content of the structural hydroxyl groups located in the crystal lattice. The smaller crystal dimensions, the bigger was the amount of water absorbed on the apatite surface. Smaller crystals had also less hydroxyl groups in their internal structure. Hydration by boiling water and by water steam, and dehydration by lyophilization and by air drying were compared. It was found that adequate combination of those methods allows one to obtain apatite material with suitable surface water layer.

Conclusions

We have proved that by dry milling and posterior adequate hydration/drying procedures it is possible to adjust the crystal size, surface water layer and content of structural hydroxyl groups in apatites designed for medical applications. The IR and 1H MAS NMR methods were found useful in the study of the crystal surface and crystal interior of nanocrystalline apatites.

Piśmiennictwo

- [1] J.C. Elliot, *Studies in Inorganic Chemistry* 18, Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates, Elsevier, Amsterdam, 1994.
 [2] A. Kaflak, W. Kolodziejski, Complementary information on water and hydroxyl groups in nanocrystalline carbonated hydroxyapatites from TGA, NMR and IR measurements. *Journal of Molecular Structure* 990 (2011) 263-270.

References

- [3] Sadło J., Pajchel L., Michalik J., Kolodziejski W., „EPR studies of radicals generated by c-radiation in nanocrystalline hydroxyapatites prepared by dry milling”, *Journal of Molecular Structure* 1022 (2012) 61–67.
 [4] Sadło J., Strzelczak G. Lewandowska-Szumiel M. Sterniczuk M., Pajchel L., Michalik J., “Carbon-centered radicals in c-irradiated bone substituting biomaterials based on hydroxyapatite”, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* (in press).