

УДК 542.65

## ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКА ГИДРОКСИАПАТИТА В ХОДЕ ЖИДКОФАЗНОГО СИНТЕЗА

Т.И. Гузеева, В.В. Гузеев\*, Л.А. Леонова, О.А. Лелюк, А.С. Крикуненко, Ю.В. Шатохина

Томский политехнический университет

\*Северская государственная технологическая академия, г. Северск

E-mail: liliya@phtd.tpu.ru

Разработан метод синтеза порошков гидроксиапатита осаждением из водных растворов солей кальция и фосфора с использованием ЭДТА. Методом рентгенофлуоресцентного анализа установлено, что введение комплексообразователя в раствор приводит к образованию гидроксиапатита с соотношением Ca/P, близким к 1,67.

**Ключевые слова:**

Гидроксиапатит, этилендиаминтетраацетат натрия, рентгенофлуоресцентный анализ, дифференциально-термический анализ, инфракрасная спектроскопия.

**Key words:**

Hydroxyapatite, sodium ethylene diamine tetraacetate, X-ray fluorescence analysis, differential-thermal analysis, infrared spectroscopy.

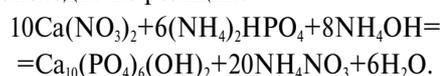
Интерес к гидроксиапатиту  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (ГА) обусловлен большим значением его для биологических исследований и практической медицины вследствие того, что он является главной неорганической составляющей костной ткани живого организма и обладает высокой биологической совместимостью [1]. В качестве материала имплантатов и покрытий в стоматологии и ортопедии применяется гидроксиапатит. В настоящее время преимущественно используется естественный (биологический) гидроксиапатит, полученный из костей крупного рогатого скота. При этом получают порошки с широким спектром дисперсности с частицами до 50...100 мкм. Взаимодействие ГА с живым объектом зависит от его химического состава, размера и морфологии кристаллов. Поэтому получение синтетического аналога минеральной составляющей кости является задачей актуальной и востребованной.

При создании биосовместимых материалов заданного состава и морфологии остро стоит проблема разработки методов их синтеза.

Основными методами синтеза ГА являются растворные и твердофазные. Растворные методы включают осаждение, гидротермальный синтез, гидролиз фосфатов кальция [2]. Эти методы наиболее многообразны и, при использовании различных технических приемов, позволяют получать порошки с воспроизводимой и регулируемой формой кристаллов, степенью кристалличности, заданным соотношением Ca/P (для биологического ГА определено отношение Ca/P=1,67).

Хорошие результаты по заявленным параметрам были получены при использовании метода постоянного состава [2].

В основу классического синтеза мелкокристаллических порошков ГА положен метод осаждения, в котором в качестве исходных реагентов использовали растворы нитрата кальция и гидроортофосфата аммония [3]. Взаимодействие между реагентами происходит по реакции:



Известно также, что синтез гидроксиапатита в присутствии различных полимерных добавок (например, коллагена, желатина, стеариновой кислоты, полиакриловой кислоты и др.) способствует кристаллизации наноразмерного порошка ГА и влияет на форму получаемых кристаллов [4].

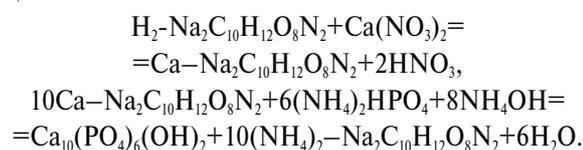
Для получения композиционных материалов с использованием различных полимерных матриц, наполненных ГА, перспективным является использование микрокристаллического порошка или микроволокон. Формирование осадков в виде микроволокон может быть осуществлено при гомогенном осаждении.

**Экспериментальная часть**

Синтез ГА проводили из водных растворов по методике [3], воспроизводя условия эксперимента, указанные в работе [5].

Вторая методика синтеза ГА основана на использовании натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты. 1 М раствор  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  смешивали в стехиометрическом соотношении с раствором  $\text{Na}_2$ -ЭДТА (этилендиаминтетраацетат натрия) при температуре 40...70 °С. К этой смеси по каплям приливали раствор гидроортофосфата аммония при постоянном перемешивании, выдерживали раствор с осадком при pH 8...9 и температуре 40...60 °С, непрерывно перемешивая 10...20 мин, и оставляли осадок при температуре 20 °С на сутки. Затем осадок отфильтровывали и промывали на фильтре горячей дистиллированной водой, высушивали также на фильтре при 100...150 °С, нагревали при 250 °С в течение часа для удаления остатков  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и прокаливали при 700 °С до постоянной массы, как правило, в течение часа.

Синтез ГА проводили в две стадии по реакциям:





структуре ГА свойственно биологическому ГА, составляющему костные ткани организма [7]. В спектре образца, полученного синтезом с ЭДТА, также присутствуют слабые полосы поглощения карбонатных групп. При синтезе ГА образование и внедрение карбонат-ионов в структуру ГА происходит при взаимодействии диоксида углерода, растворенного в воде и содержащегося в атмосфере воздуха.

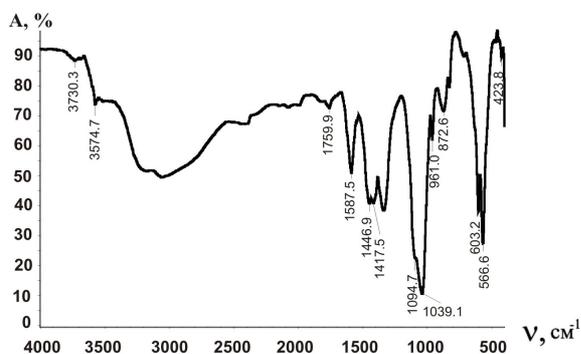


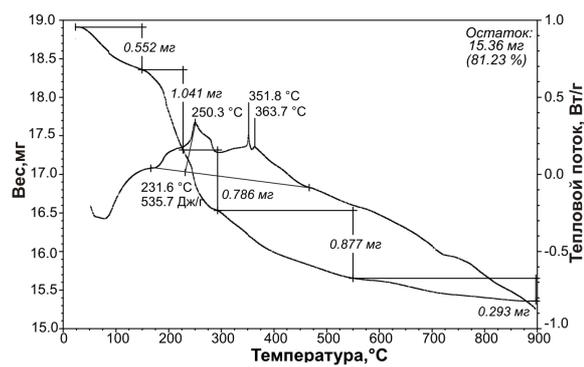
Рис. 3. ИК-спектр порошка ГА, синтезированного с ЭДТА, высушенного при 100 °С

Стоит отметить, что спектры синтезированных порошков, не прошедших стадию прокаливания при 700 °С, имеют существенное отличие от спектра биологического порошка (рис. 3): спектры высушенных порошков, синтезированных с ЭДТА, отличают моды колебаний С=О и свободных СОО-групп [8]. Нами сделано предположение, что соответствующие полосы могут появляться в результате образования химической связи между карбокси-ионами ЭДТА и кальцием в составе гидроксиапатита.

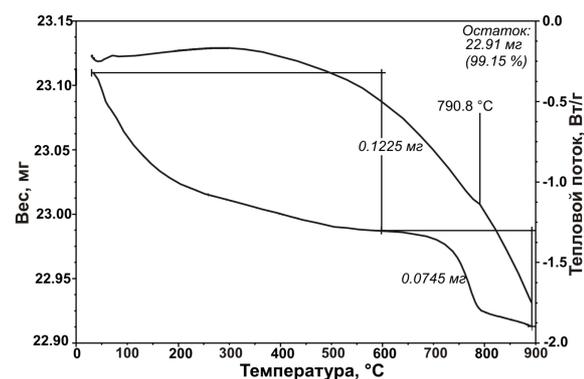
Эти предположения подтверждаются результатами ДТА (рис. 4, а): при 180 °С начинается термодеструкция молекулы комплексона, находящейся в структуре ГА. В соответствии с [9] максимальная скорость разложения молекулы комплексона отмечается при 240...250 °С.

Согласно термогравиметрическому (ТГ) анализу (рис. 4, а), масса порошка ГА при нагревании до 900 °С значительно снижается – до 81 %. На кривых ТГ можно выделить следующие этапы (рис. 4, а). Первый этап (уменьшение ~3 мас. %, до 150 °С) можно связать с удалением физической воды. Второй этап (~5,5 мас. %, 150...230 °С) связан с разложением нитрата аммония. Третий этап (~4 мас. %, 230...300 °С) может быть отнесен к термодеструкции комплексона. Четвертый этап (~5 мас. %, 300...550 °С) связан с удалением хемосорбированной воды.

Поскольку синтез проводили на воздухе, захват щелочным раствором CO<sub>2</sub> и вхождение CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> в структуру гидроксиапатита были неизбежны. Поэтому уменьшение массы на пятом этапе (~1,5 мас. %) при температурах 550...900 °С может быть связано с разложением карбонатгидроксиапатита и удалением CO<sub>2</sub> [5].



а



б

Рис. 4. Термограммы синтезированного гидроксиапатита: высушенного при 100 °С (а), прокаленного при 700 °С (б). Скорость нагрева 10 град/мин, среда – воздух

На термограмме синтезированного порошка после прокаливания при 700 °С (рис. 4, б) убыль массы не превышает 1 %, что свидетельствует об удалении остаточной влаги и CO<sub>2</sub>.

В работах, посвященных синтезу ГА [2, 5, 10], ставились различные цели и в качестве функции отклика рассматривались дисперсность порошка, его пресуемость, спекаемость. При использовании ГА как керамического материала эти параметры имеют определяющее значение. Для применения ГА в качестве наполнителя для покрытий эндопротезов, с точки зрения биологической совместимости, необходимо более точно выдерживать соотношение Ca/P=1,67.

Для формирования микрокристаллического гидроксиапатита и достижения соотношения Ca/P, близкого к 1,67, был осуществлен синтез ГА в режиме гомогенного осаждения с применением комплексобразователя – ЭДТА. Известно, что его натриевая соль образует прочный комплекс с кальцием и взаимодействует с ионами Ca<sup>2+</sup> стехиометрически в соотношении 1:1 [9].

Методы гомогенного осаждения применяют для направленного формирования осадков определенной морфологии [11]. Эти методы относятся, как правило, к диффузионным, «медленным» процессам. Их особенность заключается в том, что осадитель не приливают к раствору, содержащему ос-

аждаемые ионы, а он образуется непосредственно в ходе процесса за счет разложения нейтрального вещества, комплексного соединения, медленной окислительно-восстановительной реакции или замены растворителя. Гомогенное осаждение позволяет избегать локальных пересыщений раствора, возникающих в местах ввода одного из реагентов. Данный метод способствует получению гидроксиапатита заданного состава и с требуемыми свойствами.

В работе [10] установлено, что при периодических процессах осаждения происходит изменение физико-химических условий, которые приводят к получению осадков переменного состава. При периодическом приливании осадителя, в данном случае  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , процесс протекает в две стадии: первичный процесс – осаждение  $\text{CaHPO}_4$  и вторичный – химическая межфазовая реакция между свежесформованным осадком и избытком соли кальция, находящегося в данный момент в растворе. Вторичный процесс, протекающий частично по топахимическому механизму, при уменьшении концентрации кальция в растворе приводит к образованию осадка переменного состава и увеличению доли кальция в его составе. Вероятно, в разбавленных растворах это процесс протекает быстрее и при одном времени старения приводит к получению

осадков ГА с соотношением Са/Р, близким к биологическому. Не исключается влияние увеличения диффузионной составляющей гетерогенного процесса осаждения при разбавлении растворов, лимитирующей скорость процесса и способствующей формированию более совершенных кристаллов.

#### Выводы

1. Осаждением из водных растворов солей кальция и фосфора с использованием комплексообразователя ЭДТА получен синтетический гидроксиапатит со свойствами, соответствующими биологическому.
2. Методом рентгенофлуоресцентного анализа установлено, что способ синтеза гидроксиапатита с ЭДТА позволяет получать порошки с соотношением Са/Р=1,67, соответствующим стехиометрическому соединению.
3. ИК-спектрометрическим методом доказана идентичность качественного состава биологического и искусственного гидроксиапатита.
4. Дифференциально-термическим методом определены оптимальные температуры термической обработки гидроксиапатита, которая включает три температурных режима 100...150, 200...300 и 700...800 °С.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Орловский В.П., Ежова Ж.А., Родичева Г.В., Коваль Е.М., Суханова Г.Е., Тезикова Л.А. Изучение условий образования гидроксиапатита в системе  $\text{CaCl}_2\text{-(NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{-NH}_4\text{OH-H}_2\text{O}$  (25 °С) // Журнал неорганической химии. – 1992. – Т. 37. – Вып. 4. – С. 881–883.
2. Вересов А.Г., Путляев В.И., Третьяков Ю.Д. Достижения в области керамических биоматериалов // Российский химический журнал. – 2000. – Т. 94. – № 6. – Ч. 2. – С. 32–45.
3. Руководство по неорганическому синтезу: В 6 т. / Под ред. Г. Брауэра. Пер. с нем. – М.: Мир. – 1985. – Т. 2. – 657 с.
4. Фомин А.С., Комлев В.С., Баринов С.М., Фадеева И.В., Ренгини К. Синтез нанопорошков гидроксиапатита для медицинских применений // Перспективные материалы. – 2006. – № 2. – С. 51–54.
5. Сафронова Т.В., Шехирев М.А., Путляев В.И., Третьяков Ю.Д. Керамические материалы на основе гидроксиапатита, полученные из растворов различной концентрации // Неорганические материалы. – 2007. – Т. 43. – № 8. – С. 1005–1014.
6. Лосев Н.Ф., Смагунова А.Н. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. – М.: Химия, 1982. – 206 с.
7. Путляев В.И. Современные биокерамические материалы // Соросовский образовательный журнал. – 2004. – № 1. – С. 44–50.
8. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / Пер. с англ. – М.: Мир, 1991. – 536 с.
9. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексоны металлов. – М.: Химия, 1988. – 544 с.
10. Орловский В.П., Комлев В.С., Баринов С.М. Гидроксиапатит и керамика на его основе // Неорганические материалы. – 2002. – Т. 38. – № 10. – С. 1159–1172.
11. Вассерман И.М. Химическое осаждение из растворов. – Л.: Химия, 1980. – 208 с.

Поступила 19.06.2009 г.