

УДК 661.842.455:546.05:546.41'18

Сафронова Т.В., Корнейчук С.А., Путляев В.И., Филиппов Я.Ю., Шаталова Т.Б., Крутько В.К., Мусская О.Н., Уласевич С.А.

ПОРОШКИ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ ИЗ ГИДРОКСИАПАТИТА И ВОДНОГО РАСТВОРА ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ МОЛЬНОМ СООТНОШЕНИИ $0,35 \leq \text{Ca/P} \leq 1,0$

Сафронова Татьяна Викторовна, к.т.н., доцент, с.н.с. кафедры неорганической химии химического факультета, t3470641@yandex.ru

Корнейчук Светлана Александровна, магистрант факультета наук о материалах

Путляев Валерий Иванович, к.х.н., доцент кафедры неорганической химии химического факультета

Филиппов Ярослав Юрьевич, к.х.н., н.с. лаборатории прочности и ползучести при высоких температурах Научно-исследовательского института механики

Шаталова Татьяна Борисовна, к.х.н., доцент кафедры неорганической химии химического факультета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

119991, Москва, Ленинские горы, д.1

Крутько Валентина Константиновна, к.х.н., в.н.с. лаборатории фотохимии и электрохимии

Мусская Ольга Николаевна, к.х.н., с.н.с. лаборатории фотохимии и электрохимии

Уласевич Светлана Александровна, к.х.н., с.н.с. лаборатории фотохимии и электрохимии

Институт общей и неорганической химии НАН Республики Беларусь, Минск, Беларусь

220072, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Сурганова, 9/1

Рассмотрен синтез порошков фосфатов кальция из гидроксиапатита и водного раствора фосфорной кислоты при мольном соотношении $0,35 \leq \text{Ca/P} \leq 1,0$. Показано, что фазовый состав порошков зависит от задаваемого мольного соотношения Ca/P. Синтезированные порошки могут быть рекомендованы для получения биосовместимых биodeградируемых материалов для изготовления костных имплантатов.

Ключевые слова: гидроксиапатит; синтез; порошок; брусшит; монетит; монокальцийфосфат моногидрат

CALCIUM PHOSPHATES POWDERS SYNTHESIZED FROM HYDROXYAPATITE AND AQUEOUS SOLUTION OF PHOSPHORIC ACID AT MOLAR RATIO OF $0.35 \leq \text{Ca/P} \leq 1.0$

Safronova T.V., Korneichuk S.A., Putlyaev V.I., Filippov Ya.Yu., Shatalova T.B.

Lomonosov Moscow State University

Krut'ko V.K., Musskaya O.N., Ulasevich S.A.

Institute of General and Inorganic Chemistry National Academy of Sciences

Synthesis of calcium phosphate powders from hydroxyapatite and an aqueous solution of phosphoric acid at a molar ratio of $0.35 \leq \text{Ca/P} \leq 1,0$ are considered. It is shown that the phase composition of the powders depends on the molar ratio of Ca/P. Synthesized powders can be recommended for the production of biocompatible and biodegradable materials for bone implants production.

Keywords: hydroxyapatite; synthesis; powder; brushite; monetite; monocalcium phosphate monohydrate

Порошки фосфатов кальция (ФК) используют в пищевой промышленности в качестве пищевых добавок, в сельском хозяйстве в качестве минеральных удобрений, а также для создания материалов медицинского назначения в качестве компонентов исходных порошковых смесей [1]. Синтетические кальций-фосфатные порошки заданного фазового и гранулометрического состава необходимы при создании композитов с полимерной матрицей, изготовления цементного камня и керамических композитов [2].

Особый интерес представляют методы синтеза, которые позволяют получать порошки ФК, содержащие биосовместимые сопутствующие продукты реакции (СПР) [3], поскольку их промывание не позволяет удалить компоненты, адсорбированные поверхностью синтезированных частиц. Синтез порошков ФК из водных суспензий гидроксида или карбоната кальция и фосфорной кислоты позволяет получать порошки, содержащие в качестве СПР воду или воду и углекислый газ [4, 5].

В настоящей работе рассмотрено получение порошков ФК из гидроксиапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ($\text{Ca/P}=1,67$) и раствора фосфорной кислоты при заданном мольном соотношении для исходных компонентов в интервале $0,35 \leq \text{Ca/P} < 1,0$. Преимуществом синтеза фосфатов кальция с соотношением $\text{Ca/P} \leq 1,0$ из водной суспензии ГАП и фосфорной кислоты является отсутствие иных СПР, кроме воды.

Для синтеза порошков фосфатов кальция (ФК) использовали порошок гидроксиапатита (ГАП) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ фирмы "Riedel-de Haen" и 85% водный раствор фосфорной кислоты (ГОСТ 6550-80). Водную суспензию ГАП в воде готовили, используя 40 мл воды и 10 г порошка ГАП. К водной суспензии ГАП добавляли 40 мл водного раствора ортофосфорной кислоты в количестве, обеспечивающем различное соотношение $0,35 \leq \text{Ca/P} < 1,0$ (таблица 1).

Таблица 1. Условия синтеза порошка фосфатов кальция из гидроксипатита

№	Содержание ГАП в 40мл суспензии, г / количество ГАП, моль	Объем 85% водного раствора H_3PO_4 , мл / количество H_3PO_4 , моль	Ca/P	Доля H_3PO_4 относительно количества необходимого по реакции (3), мольн. %	Концентрация H_3PO_4 в зоне реакции	Реакции, определившие фазовый состав
1	10 г/0,00996	2,7 мл/0,03984	1,0	30%	0,5М	(1)
2	10 г/0,00996	6,0 мл/0,08765	0,7	60%	1,0М	(1) и (2)
3	10 г/0,00996	9,5 мл/0,13944	0,5	100%	1,5М	(2) и (3)
4	10 г/0,00996	15,0 мл/0,2192	0,35	160%	2,0М	(3)

Продолжительность взаимодействия компонентов до отделения осадка составила 2 часа. Полученный осадок отделяли от маточного раствора, промывали и сушили при 60°C.

По данным РФА (рис. 1) при соотношении Ca/P=1,0 фазовый состав порошка был представлен брушитом (карточка PDF № 9-77), при соотношении Ca/P=0,7 - брушитом $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ (карточка PDF № 9-77) и монетитом $CaHPO_4$ (карточка PDF № 9-80), при соотношении Ca/P=0,5 – монетитом $CaHPO_4$ (карточка PDF № 9-80) и монокальциевым фосфатом моногидратом (МКФМ) $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ (карточка PDF № 9-347), при соотношении Ca/P=0,35 - МКФМ $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ (карточка PDF № 9-347).

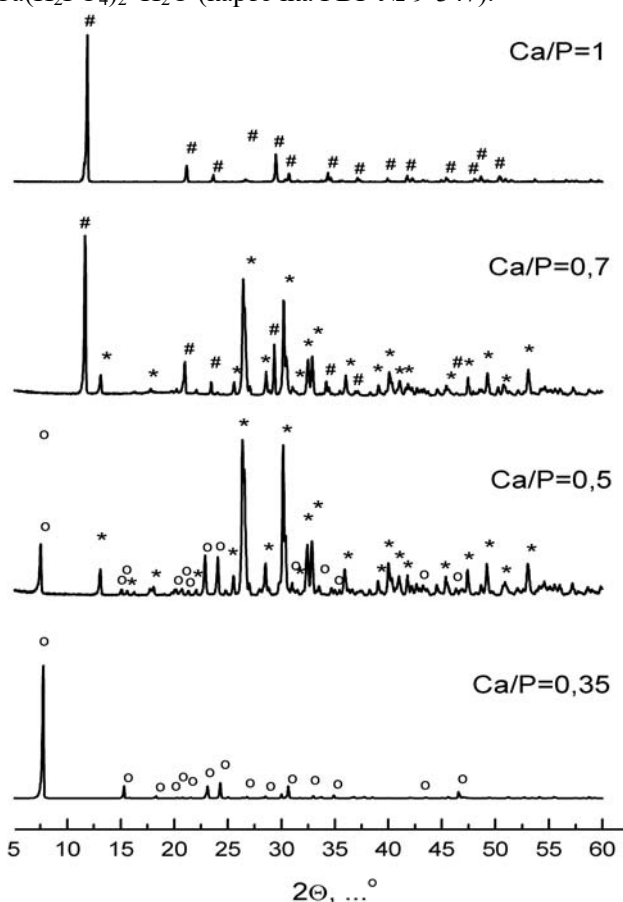
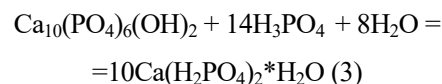
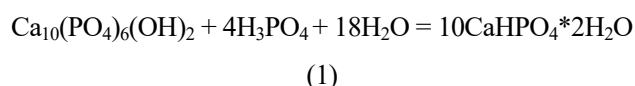


Рис.1. Данные РФА порошков ФК, синтезированных из водной суспензии ГАП и H_3PO_4 при различном соотношении Ca/P исходных компонентов

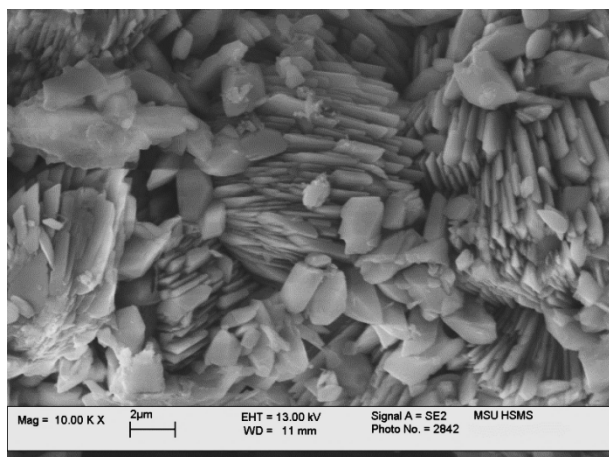
При проведении синтезов в зоне реакции могли протекать реакции (1) и (2), описывающие образование ФК, обладающих мольным соотношением Ca/P=1, и реакция (3), описывающая образование ФК с мольным соотношением Ca/P=0,5:



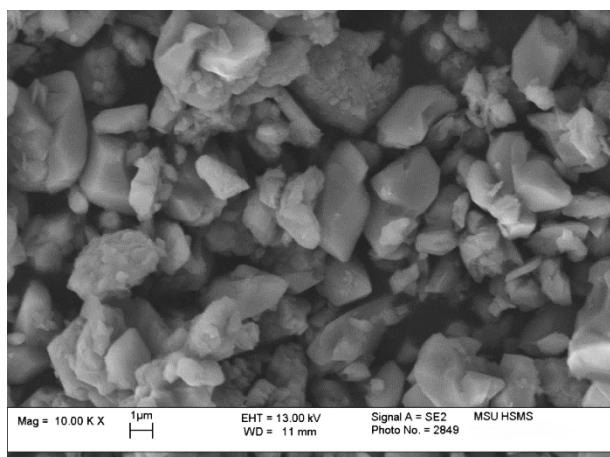
Полученные данные свидетельствуют о том, что для получения однофазного порошка МКФМ $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ из водной суспензии ГАП необходимо проводить синтез, используя избыток H_3PO_4 против рассчитанного (Ca/P=0,5) по реакции (3). В случае, если синтез проходит при соотношении $0,5 \leq Ca/P < 1,0$, возможно получение порошка, содержащего ФК как с соотношением Ca/P=0,5 ($Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, МКФМ), так и с соотношением Ca/P=1,0 ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, брушит; $CaHPO_4$, монетит).

На рис. 2 представлены микрофотографии порошков, синтезированных из суспензии порошка ГАП в воде при добавлении водного раствора H_3PO_4 . На фото можно видеть, что частицы порошка, синтезированные при Ca/P=0,7 и 0,5 и содержащие по данным РФА брушит и/или монетит, имеют характерную пластинчатую морфологию. Концентрация фосфорной кислоты в зоне реакции при соотношении $0,7 \leq Ca/P \leq 0,35$ составила 1,0-2,0М. Высокая концентрация компонентов, а также возможность роста кристаллов брушита на поверхности частиц ГАП способствует формированию более мелких частиц брушита и монетита. Толщина пластин брушита и монетита не превышает 100 нм. Порошок, синтезированный при Ca/P=0,35 (соответствует 160% избытку H_3PO_4 относительно количества необходимого по реакции (3)) состоит из частиц двух видов: достаточно крупных частиц размером 1-2 мкм и агрегатов

размером 2-4 мкм состоящих из более мелких частиц 200-400 нм.



(a)



(б)

Рис.2. Микрофотографии порошков синтезированных из водной суспензии ГАП и раствора фосфорной кислоты при мольном соотношении Са/Р исходных компонентов равном 0,7 (а) и 0,35(б).

Полученные кислые ФК являются прекурсорами высокотемпературных фаз в керамике с такими же соотношениями Са/Р, а именно пирофосфата кальция (Са/Р=1) $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и полифосфата кальция (Са/Р=0,5)

Синтезированные порошки ФК с соотношением Са/Р=1 или представляющие собой смеси ФК с соотношениями Са/Р=1,0 и Са/Р=0,5, могут быть использованы в качестве наполнителя

композиционного материала с полимерной матрицей или для получения керамических композиционных материалов, содержащих фазы пиро- и полифосфатов кальция. Керамические материалы подобного фазового состава являются биосовместимыми и биорезорбируемыми. Суспензии таких порошков могут быть использованы для получения пористых кальцийфосфатных керамических материалов одним из известных методов, включая метод реплики пенополиуритановой губки. Порошок, фазовый состав которого представлен монокальцийфосфатом моногидратом, может быть использован в качестве компонента порошковой смеси, предназначенной для получения материалов на основе ФК в результате реакций химического связывания.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ №16-53-00154 и №16-08-01172, а также гранта БРФФИ №X16P-030.

Список литературы

1. Safronova T.V., Putlyaev V.I. Powder Systems for Calcium Phosphate Ceramics //Inorganic Materials. – 2017. V. 53. – № 1. – P. 17-26.
2. Сафронова Т.В., Путляев В.И. Медицинское неорганическое материаловедение в России: кальцийфосфатные материалы //Наносистемы: физика, химия, математика. – 2013. – Т. 4. – №. 1. – С. 24-47
3. Сафронова Т. В. Фазовый состав керамики на основе порошков гидроксиапатита кальция, содержащих сопутствующие продукты реакции синтеза //Стекло и керамика. – 2009. – №. 4. – С. 21-24.
4. Суворова Е.И., Клечковская В.В., Комаров В.Ф., Северин А.В., Мелихов И.В., Буффа Ф.А. Электронная микроскопия биоматериалов на основе гидроксиапатита //Кристаллография. – 2006. – Т. 51. – №. 5. – С. 939-946.
5. Pham Minh D., Rio S., Sharrock P., Sebei H., Lyczko N., Ngoc Dung Tran, Raii M., Nzihou A., Hydroxyapatite starting from calcium carbonate and orthophosphoric acid: synthesis, characterization, and applications //Journal of Materials Science, 2014. – V. 49. – № 12. – P. 4261-4269.