

Леонова Лилия Александровна

Leonova Liliya Aleksandrovna

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
кафедра Химической технологии редких,
рассеянных и радиоактивных элементов физико-технического института
National Research Tomsk Polytechnic University, Institute of Physics and Technology,
Department of Rare, Scattered and Radioactive Element Technology
Старший преподаватель/Senior lecturer
Кандидат технических наук
E-Mail: leonovala@tpu.ru

05.17.02 - Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Оптимизация условий синтеза гидроксиапатита

The Optimization of conditions for the synthesis of hydroxyapatite

Аннотация: Проведено изучение условий синтеза гидроксиапатита в условиях гомогенного осаждения. Получены оптимальные значения технологического процесса синтеза: концентрации исходных реагентов, температуры, времени и pH синтеза.

The Abstract: The conditions of synthesis of hydroxyapatite in homogeneous precipitation was investigated. The optimal values of the synthesis process: the concentration of reactants, temperature, time and pH of the synthesis are determined.

Ключевые слова: Гидроксиапатит (ГА), этилендиаминтетраацетат (ЭДТА), гомогенное осаждение, области оптимизации.

Keywords: Hydroxyapatite (HA), ethylenediaminetetraacetate (EDTA), homogeneous precipitation, the optimization.

Введение

Большой интерес к материалам на основе гидроксиапатита (ГА) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ обусловлен возможностями их использования в восстановительной хирургии, стоматологии, а также в качестве компонентов зубных паст, косметических и гигиенических средств, биологически активных добавок [1, 6, 8]. Для медицинских целей используется ГА как животного происхождения (извлеченный из костей крупного рогатого скота), так и синтезированный в лабораторных условиях.

В работе проведена отработка технологии и изучен процесс синтеза гидроксиапатита в режиме гомогенного осаждения с применением комплексообразователя кальция – натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (Na_2 -ЭДТА) [3], с целью получения порошка с высокой удельной поверхностью, явной стехиометрией и кристалличностью.

Для оптимизации предложенного способа синтеза необходимо детальное исследование процессов формирования химического осадка (гидроксиапатита): изучение хода химического взаимодействия, состава образующихся твердых фаз, в зависимости от соотношений реагирующих веществ и т.д. Эти задачи могут быть решены при использовании методов физико-химических исследований определения свойств и структуры осадка [2, 4].

Экспериментальная часть

Для синтеза гидроксиапатита смешивали растворы нитрата кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (ч.д.а.) и $\text{Na}_2\text{-ЭДТА}$ (о.с.ч.) в стехиометрических соотношениях. Затем к полученной смеси при перемешивании приливали раствор гидрофосфата аммония (ч.д.а.). В ходе синтеза соотношение реагентов (осадитель/осаждаемый ион) изменяли от 0,1 до 1 (в объемных долях), для достижения стехиометрического соотношения Ca/P равного 1,67. Необходимую кислотность среды поддерживали водным раствором аммиака. Далее осадок старили, отфильтровывали, промывали и высушивали на фильтре. Затем полученный порошок прокаливали в муфельной печи при 700-800 °С до постоянной массы [3, 5].

При выполнении экспериментов по оптимизации условий синтеза, исследовался процесс получения ГА при варьировании концентраций исходных реагентов, температуры и pH, а так же времени синтеза.

Обсуждение результатов

В работе было определено влияние условий гомогенного осаждения на фильтруемость (коэффициент фильтрации), выход по массе, скорость и объем отстаивания, дисперсность и удельную поверхность [2].

Количественное изучение свойств осадков ГА, синтезированных из растворов различной концентрации солей $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ проводилось в диапазоне температур 20–80 °С, pH среды в интервале 5–10, при варьировании времени синтеза от 2 до 60 минут и времени старения осадка от 30 минут до 2 суток. Реакционный объем суспензии ГА для всех опытов был постоянным – 35 мл. Результаты исследований представлены на рисунках 1-4, позволившие определить закономерности осаждения ГА с наилучшими технологическими свойствами. На приведенных зависимостях при пересечении двух графиков пунктирной окружностью выделены области оптимизации.

Оптимизация концентрации исходных реагентов

Уменьшение коэффициента фильтрации с увеличением концентрации исходных растворов (рис. 1) связано с уменьшением размеров кристаллов, и более быстрым формированием автофильтрующего слоя.

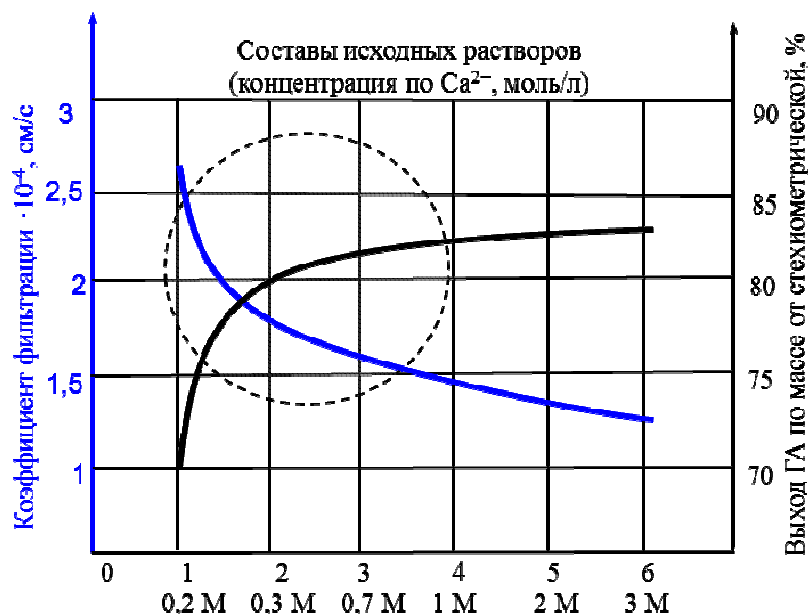


Рис.1. График зависимостей коэффициента фильтрации и выхода по массе ГА от концентрации исходного реагента

При синтезе ГА из более концентрированных растворов осадки первоначально выпадают в виде желеобразной массы, с течением времени переходящей в объёмный мелкозернистый осадок, коэффициенты фильтрации при этом имеют низкие значения (рис. 1). При уменьшении концентраций исходных реагентов, коэффициент фильтрации осадка возрастает. Это связано с тем, что в пересыщенных растворах образуется большое количество центров кристаллизации. Высокая скорость роста кристаллов в данном случае приводит к образованию множества кристаллов дефектной структуры малых размеров, забивающих фильтр. Несовершенства (всевозможные дефекты – трещины, дислокации) при кристаллизации ГА из концентрированных растворов приводят к увеличению объёма осадка.

С уменьшением пересыщения раствора скорость роста кристаллов снижается, в результате чего из немногочисленных центров кристаллизации формируются кристаллы более правильной формы большего размера [2].

Таким образом, осадки ГА, синтезированные из менее концентрированных растворов (растворы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ оптимальной концентрацией в интервале 0,17–1 М и соответствующие им в стехиометрических соотношениях растворы $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и ЭДТА), обладают лучшими технологическими свойствами.

Оптимизация температуры синтеза

Результаты экспериментов по исследованию влияния условий синтеза на свойства осадков в зависимости от температурных условий синтеза представлены на рис. 2.

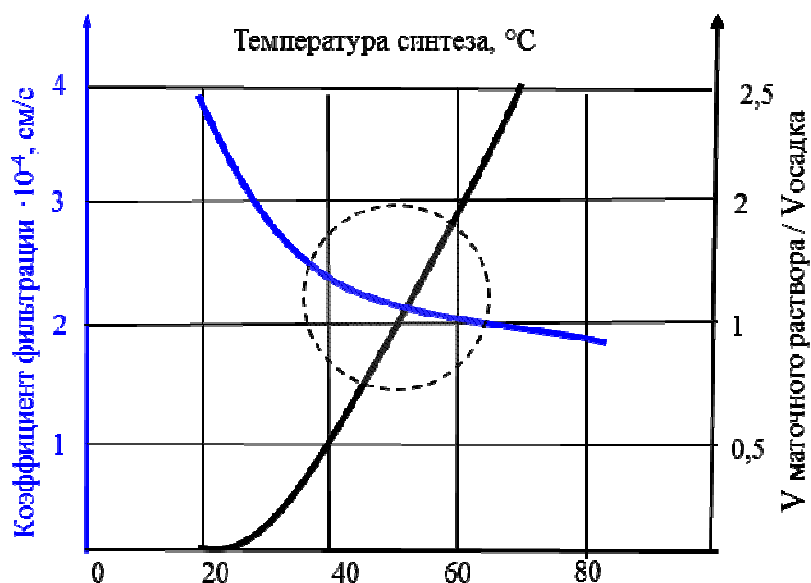


Рис. 2. График зависимостей коэффициента фильтрации и объема осадка от температуры синтеза

С увеличением температуры синтеза с 20 до 80 °C наблюдается снижение скорости (коэффициента) фильтрации. При комнатной температуре формирование аморфного, но в тоже время хорошо фильтрующегося осадка ГА, по-видимому, обусловлено тем, что при кристаллообразовании в начальный период времени тепловой энергии молекул достаточно для образования центров кристаллизации. Скорость роста кристаллов при этом зависит от скорости передачи энергии путем последовательных случайных столкновений – то есть от теплопередачи в окружающую среду [7].

В охлаждённой жидкости повышается вязкость, приближая её к гелеобразному состоянию. При этом создаются диффузионные торможения, препятствующие интенсивному

движению молекул, скорость роста кристаллов и вероятность образования новых зародышей снижается. Таким образом, первоначально образованные центры кристаллизации способствуют агломерации кристаллитов. За счет этого осадок имеет большой объем конечного отстоя и, соответственно, значительную толщину слоя осадка (рис. 2).

Установлено, что температура проведения реакции осаждения ГА существенно влияет на кинетику превращения образующегося первоначально аморфного фосфата кальция в ГА [9].

С повышением температуры образования осадка (40–80 °С) происходит растворение мелких кристаллов и, в результате остальдовского созревания, средний размер кристаллов увеличивается, а их число уменьшается. Причем повышенная температура позволяет снизить дефектность кристаллитов, составляющих осадок ГА и уменьшает его объем [10]. Однако коэффициент фильтрации при этом падает. Вероятно, при повышенных температурах (60–80 °С) растворение мелких кристаллов (зародышей на поверхности образовавшихся кристаллов) происходит активнее, чем образование кристаллов более крупного размера, и, тем самым, приводит к формированию мелкокристаллического осадка. Так же возможен рост кристаллов за счёт растворения мелких до тех пор, пока в условиях непрерывного перемешивания реакционной смеси кристаллы не начнут раскалываться при соударениях и через некоторое время приобретать стационарную дисперсность.

Оптимальной температурой синтеза ГА для формирования осадков с лучшими технологическими свойствами является интервал 40–60 °С.

Оптимизация pH синтеза

Кислотность среды оказывает существенное влияние на синтез ГА и на свойства осадка. Известно [6], что гидроксиапатит формируется при $\text{pH} > 5$, поэтому были определены свойства осадков ГА, полученных при $\text{pH} = 5\text{--}10$. Результаты приведены на рис. 3.

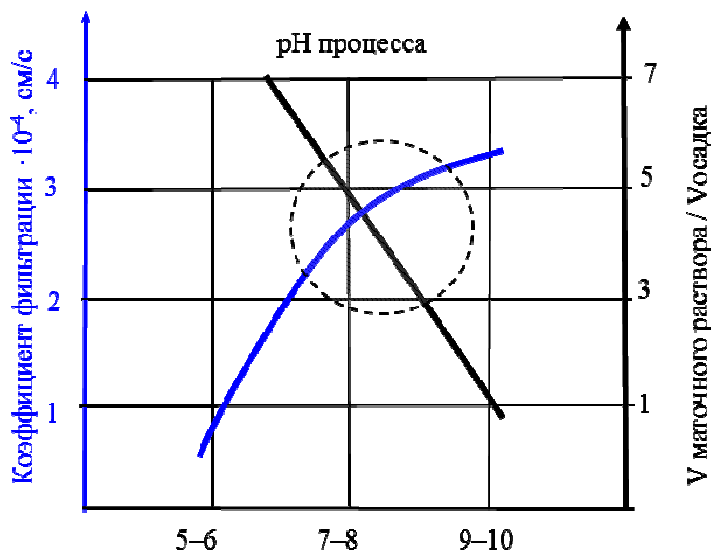


Рис. 3. График зависимостей коэффициента фильтрации и объема осадка от pH синтеза

При $\text{pH}=5\text{--}6$ скорость фильтрации и объем осадка оказались наименьшими. Осадки, полученные при более высоких значениях pH 7–10, характеризуются большим объемом отстоя и более высоким коэффициентом фильтрации. При увеличении pH уменьшается растворимость осадка (рис. 3), возрастает пересыщение и повышается скорость зародышеобразования, что, в свою очередь, приводит к образованию мелкодисперсной суспензии, которая медленно отстаивается.

Эти явления обуславливают агрегирование частиц и увеличение объёма осадка. Аномальное увеличение коэффициента фильтрации при возрастании объёма осадка при pH = 8–9 косвенным образом подтверждает агрегирование системы. Крупные агрегаты дают большой объём осадка с высокой пористостью и фильтруемостью.

Оптимизация времени синтеза

Длительность синтеза и выдерживание осадка в избытке соли кальция могут оказывать существенное влияние на технологические свойства ГА. Установлено, что форма осадка зависит от способа приливания осадителя. При быстром приливания всего объёма осадителя (время синтеза – 2 мин) осадок выпадает в аморфной форме. Однако, по утверждениям П.П. Веймарна [2], так называемые аморфные осадки являются псевдоаморфными и также имеют кристаллическое строение. Их отличие от обычных кристаллических осадков заключается лишь в очень малой величине частиц и несовершенстве их формы. Поэтому они занимают большой объём и, за счет агрегирования кристаллитов, хорошо фильтруются. Превращение аморфного осадка в кристаллический наблюдается лишь в процессе старения через 24 часа, и сопровождается уменьшением объёма отстоя осадка. По Ф. Габеру [2], на структуру образующегося осадка можно воздействовать путём быстрого или постепенного перехода через границу растворимости, в зависимости от соотношения между скоростями ориентации частиц и их агрегации.

При медленном капельном приливания осадителя (время приливания раствора $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ – 60 мин), отмечается выпадение ГА в кристаллическом виде, так как скорость ориентации превосходит скорость агрегации. Совершенствование структуры кристаллической решетки и компактирование осадка также наблюдается при выдержке кристаллического осадка под маточным раствором в течение 24 часов. Таким образом, для получения осадка ГА с хорошими физическими и технологическими свойствами, следует вести химическое осаждение из разбавленных растворов, при капельном (порционном) приливания осадителя и интенсивном перемешивании.

Осадки после выдержки приобретают меньший объём, легче фильтруются, быстрее и полнее отмываются от примесей, за счет снижения дефектности структуры частиц.

Одной из важных характеристик порошков является значение удельной поверхности. Результаты измерений удельной поверхности по методу БЭТ представлены на рис. 4.

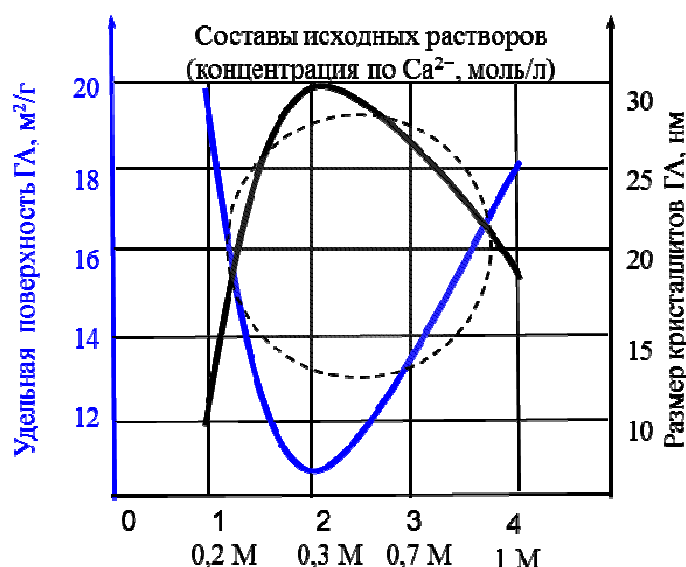


Рис. 4. График зависимостей удельной поверхности ГА и размера кристаллитов осадка от концентрации исходного реагента

Удельная поверхность образцов имеет высокие значения при осаждении из концентрированных растворов и уменьшается при снижении концентрации исходных растворов. Однако, уменьшение удельной поверхности при высоких концентрациях исходных реагентов (рис. 4), по-видимому, обусловлено образованием большого числа центров кристаллизации, что способствует агломерации кристаллитов.

Аномальное значение удельной поверхности порошка ГА, полученного из разбавленных растворов и состаренного в течение 24 часов, может быть связано с установлением подвижного равновесия между избытком кальция в растворе и ЭДТА.

Выводы

Оптимальными условиями синтеза ГА с наилучшими технологическими свойствами является: концентрации $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ в интервале 0,17–1 М (и соответствующие им в стехиометрических соотношениях $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и ЭДТА), температура 40–60 °С, $\text{pH} \geq 8$, капельное приливание осадителя и выдерживание осадка под слоем маточного раствора не менее 24 часа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Безруков В.М. Оперативное лечение кист челюстей с использованием гидроксиапатита ультравысокой дисперсности / В.М. Безруков, Л.А. Григорьянц, В.П. Зуев, А.С. Панкратов // *Стоматология*. – 1998. – №1. – С.31-35.
2. Вассерман И.М. Химическое осаждение из растворов. – Л.: Химия, 1980. – 208 с.
3. Гузеева Т.И., Гузеев В.В., Леонова Л.А., Лелюк О.А., Крикуненко А.С., Шатохина Ю.В. Получение порошка гидроксиапатита в ходе жидкофазного синтеза // *Известия Томского политехнического университета*. – 2009. – Т. 315. – № 3. *Химия*. – С. 47-50.
4. Лайтинен Г.А., Харрис В.Е. Химический анализ. М: Химия, 1979. – 624 с.
5. Леонова Л.А., Гузеева Т.И., Гузеев В.В. Изучение процесса синтеза гидроксиапатита // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2010. – № 1. – С. 107-110.
6. Путляев В.И. Современные биокерамические материалы // *Соросовский образовательный журнал*. – 2004. – № 1. – С. 44–50.
7. Кристаллизация и физико-химические свойства кристаллических веществ / Е.В. Хамский, Е.А. Подозерская, Б.М. Фрейдин и др. – Л.: Наука, 1969. – 135 с.
8. Hench L. Bioceramics: from concept to clinic / L.Hench // *J.Am.Ceram.Soc.* – 1991. – V. 74, №7. – P. 1487-1510.
9. Liu C., Huang Y., Shen W., Cui O. Kinetics of hydroxyapatite precipitation at pH 10 to 11 // *Biomaterials*. – 2001. – V. 22. – P. 301–306.
10. Rodrigues-Lorenzo L.M., Vallet-Regi M. Controlled crystallization of phosphate apatites // *Chem. Mater.* – 2000. – V. 12. – P. 2460–2465.

Рецензент: Хабас Тамара Андреевна, профессор, доктор технических наук, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, кафедра Технологии силикатов и наноматериалов Института физики высоких технологий.