

Natur. Bur. Stand. – 1966. – Vol. 70A, № 6. – P. 487 – 523. **7.** Vyazovkin S. A unified approach to kinetic processing of nonisothermal data / S. Vyazovkin // Int. J. Chem. Kin. – 1996. – Vol. 28, № 2. – P. 95 – 101. **8.** Kissinger H.E. Reaction kinetics in differential thermal analysis / H.E. Kissinger // Anal. Chem. – 1957. – Vol. 29, № 11. – P. 1703 – 1706. **9.** Zvetkov V.L. Comparative DSC kinetics of the reaction of DGEBA with aromatic diamines. I. Non-isothermal kinetic study of the reaction of DGEBA with m-phenylene diamine / V.L. Zvetkov // Polymer. – 2001. – Vol. 42, № 16. – P. 6687 – 6697. **10.** Kamal M.R. Kinetics and thermal characterization of thermoset cure / M.R. Kamal, S. Sourour // Polym. Eng. Sci. – 1973. – Vol. 13, № 13. – P. 59 – 64. **11.** Kramarenko V.Yu. Kineticheskaia model' neizotermicheskoi trimerizacii geksametilendiizocianata v prisutstvii kataliticheskoi sistemy jepoksid – tretichnyj amin (Kinetic model of non-isothermal trimerization of hexamethylene diisocyanate in the presence of a catalyst system epoxide-tertiary amine) / V.Yu. Kramarenko // Ukrainskij himicheskij zhurnal. – 2007. – Vol. 73, № 11. – P. 58 – 63 (in Russian). **12.** Ramis X. Curing of thermosetting powder coatings by means of DMTA, TMA and DSC / [X. Ramis, A. Cadenato, J.M. Morancho, J.M. Salla] // Polymer. – 2003. – Vol. 44, № 7. – P. 2067 – 2079.

Поступила (Received) 10.11.15

УДК 661.842:666.3

С.П. КРИВИЛЕВА, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПИ»

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СИНТЕЗА ГИДРОКСИЛАПАТИТА БИМЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ И ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

В статье рассмотрены различные методы получения синтетического гидроксилапатита биомедицинского назначения. Выполнена оценка возможностей синтеза кристаллического $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ высокой чистоты «мокрым» способом из растворов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и H_3PO_4 , и гидротермальным методом из CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и предварительно синтезированного $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Определены оптимальные концентрации растворов, сроки и параметры смешения, режимы термообработки, pH среды, время выдержки в исходных растворах, а также соотношение исходных компонентов и режимы автоклавирования. Определено, что для получения гидроксилапатита стехиометрического состава наиболее перспективным является растворный метод.

Ключевые слова: гидроксилапатит, трехкальциевый фосфат, гидратация, биокерамические материалы, рентгенофазовый анализ, процессы фазообразования.

Введение.

Различные разновидности синтетического гидроксилапатита стехиометрического или близкого к нему состава (с дефицитом Ca за счет вакансий или

© С.П. Кривилева, 2015

замещения в кристаллической решетке [1, 2] и/или на поверхности) получают одним из следующих методов [3 – 5]:

- осаждением из растворов с последующей выдержкой в маточных растворах, фильтрованием, сушкой и последующим обжигом;
- соосаждением из растворов с последующей сушкой;
- гидролизом;
- гидратацией безводных фосфатов кальция;
- пиролизом;
- синтезом в твердой фазе в гидротермальных условиях;
- автоклавированием или горячим прессованием.

Однако все эти способы получения гидроксилapatита осложнены образованием промежуточных и сопутствующих фаз, наличием непрореагировавших соединений и различных фосфатов кальция в широком диапазоне составов системы $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$.

Экспериментальная часть

Близкий к идеальной формуле гидроксиланатит проще всего получить "растворным" методом, смешивая $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с разбавленной ортофосфорной кислотой; завершать процесс нейтрализации можно кипячением.

В качестве исходных материалов для получения гидроксилapatита использовали $\text{Ca}(\text{OH})_2$ марок «ч.д.а.» или «х.ч.», дистиллированную воду; пентоксид фосфора вводили в виде ортофосфорной кислоты марки «ч.д.а.». Измельчение CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ проводили в шаровой мельнице периодического действия с корундовыми мелющими телами.

Усреднение шихт расчетных составов производили растиранием в корундовых ступках, обжиг – в корундовых и циркониевых тиглях. Контроль температур осуществляли с помощью оптической пирометрической системы, а также с помощью платино-родиевых термопар. Минералогический состав определяли с помощью петрографических исследований на поляризационном микроскопе МИН-8 с применением серии стандартных иммерсионных препаратов, в которых сопоставимой средой служили жидкости с определёнными оптическими константами.

Рентгенофазовый анализ производили на установках ДРОН-2 в излучении Fe- κ , анодный ток 30 мА и ДРОН-3 в излучении Cu- κ_α с никелевым фильтром, анодный ток 16 мА. Расшифровка осуществлялась по справочным

таблицам ASTM на образцах препаратов в виде таблеток диаметром 10 мм и толщиной 2 мм. Инфракрасные спектры регистрировались на УК спектрометре в области от 400 до 3800 см^{-1} .

В 0,5 М суспензию $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в 1000 мл дистиллированной воды при постоянном подогреве и интенсивном перемешивании в расчетном соотношении по каплям добавляли (в течение 1 – 2 ч) раствор H_3PO_4 (в дистиллированной воде) до получения гелеобразной массы со значениями $\text{pH} = 7 - 9$.

В течение 3 – 6 часов полученный продукт непрерывно перемешивали, после чего выдерживали 40 – 180 часов при нормальной температуре для старения.

После этого продукт фильтровали, осадок дегидратировали на воздухе при комнатной температуре, затем высушивали при 80 – 100 $^{\circ}\text{C}$ в течении часа при 800 – 1000 $^{\circ}\text{C}$ в течении 3 – 5 часов в электропечи с хромит-лантановыми нагревателями в атмосфере воздуха при многоступенчатом подъеме температуры со скоростью 120 – 150 $^{\circ}\text{C}$ в час.

Свежеосажденные кристаллы гидроксилapatита имеют очень малый размер и представляют собой гексагональные пластины со сторонами около 500 \AA и площадью поверхности не менее 95 – 100 $\text{м}^2/\text{г}$. При дефиците кальция в материале может содержаться некоторое количество $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, что устраняется погружением в насыщенный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Полученный гидроксилapatит прессовали при давлении 40 – 100 МПа в смеси с 1 % декстрина, после чего обжигали при 100 – 1450 $^{\circ}\text{C}$ на протяжении 3 – 5 часов в атмосфере воздуха.

Рентгенограммы проб препаратов при синтезе гидроксилapatита из растворов, подтверждающие их мономинеральный состав, приведены на рис. 1.

Проведенные исследования показали, что при малейших отклонениях от оптимальных концентраций и параметров выдержки синтез осложняется образованием псевдоapatитов с соотношением $\text{Ca}/\text{P} < 1,5$, что делает непригодным полученный продукт для биомедицинского применения, поскольку наличие в его составе даже минимальных примесей псевдоapatитов и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ приводит к преждевременному старению материала в биологической среде организма, а примеси $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ снижают биосовместимость материала с живой тканью и препятствуют его включению в нормальные метаболические процессы в организме.

В связи с этим была изучена возможность синтеза кристаллического гидроксилapatита высокой чистоты с отношением $\text{Ca}/\text{P} = 1,67$ в гидро-

термальных условиях в диапазоне температур 22 – 300 °С при давлении водяного пара от 0,2 до 1,8 МПа в лабораторных автоклавах высокого давления, предназначенных для обработки материалов насыщенным водяным паром при давлении.

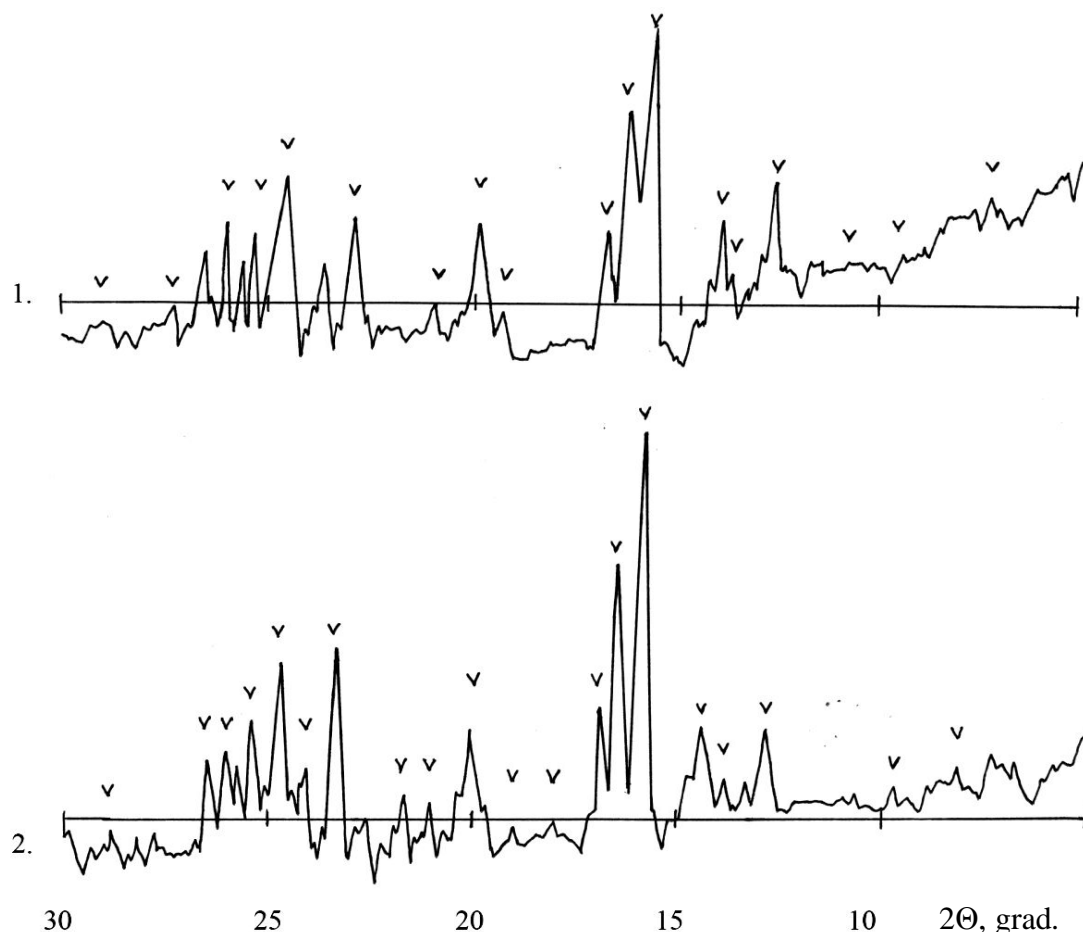
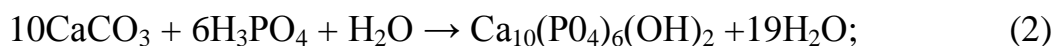
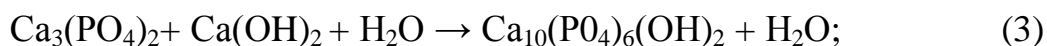


Рис. 1 – Рентгенограммы проб препаратов при синтезе гидроксилapatита из растворов после термообработки при различных температурах. Температура термообработки: 1 – 800 °С, 2 – 1200 °С.

Синтез проводили при использовании в качестве исходных компонентов шихты кристаллических материалов с размером зерен 44 мкм и 100 мкм соответственно – карбоната и гидроксида кальция при их взаимодействии с ортофосфорной кислотой марки «х.ч.», а также предварительно синтезированного $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CaCO_3 по реакциям, протекание которых термодинамически возможно во всем интервале давлений и температур обработки:





Образование гидроксилapatита наряду с рентгенофазовым анализом контролировали данными ИК-спектроскопии по наличию полосы поглощения в области валентных колебаний OH^- групп $3400 - 3600 \text{ см}^{-1}$. Для контроля образцы прокаливали при $700 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 часов. Для проб, содержащих гидроксилapatит, соотношение Ca/P в нем определяли на основании данных химического анализа свежеполученного после гидротермальной обработки материала.

Рентгенографирование проб, осуществленное после автоклавной обработки образцов расчетных составов показало, что при использовании в качестве исходных компонентов шихт с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CaCO_3 в смеси с ортофосфорной кислотой практически все материалы содержат примесные фазы. Аналогичная картина имеет место и при использовании в качестве исходных компонентов шихт предварительно синтезированного трехкальциевого фосфата, CaCO_3 и воды: все образцы, подвергшиеся гидротермальной обработке при $0,6 - 0,7 \text{ МПа}$ и $t_{\text{обр}} = 165 - 170 \text{ }^\circ\text{C}$ независимо от времени выдержки кроме $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ содержат в качестве примесных фаз CaO и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Только увеличение давления насыщенного водяного пара до $1,8 \text{ МПа}$ приводит к исчезновению их следов.

В результате проведенных исследований установлено, что фазовый состав материалов при синтезе гидроксилapatита автоклавным способом зависит от условий синтеза, а именно от давления, температуры и времени выдержки при максимальном давлении; от массового соотношения компонентов и размера зерна кристаллических составляющих исходных шихт.

Выводы:

Синтез практически однофазного кристаллического гидроксилapatита, пригодного для биомедицинского применения и имеющего соотношение $\text{Ca/P} = 1,66 - 1,68$, близкое к стехиометрическому $1,67 \pm 0,02$, возможен как растворным методом, так и в гидротермальных условиях.

При синтезе $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ “мокрым” способом из смеси концентрированных растворов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и H_3PO_4 очень важен показатель pH среды: оптимальные условия синтеза достигаются при $\text{pH} = 7$.

При этом способе стехиометрическое соотношение компонентов и гео-

метрические размеры получаемых кристаллов варьируются состоянием фосфатных ионов в исходном растворе и временем старения.

Свежеосажденная фаза (при ее получении без выдержки в маточном растворе) представляет собой “аморфный” гидроксилapatит с соотношением $Ca/P = 1,58 \pm 0,03$.

Переход в кристаллическое состояние осуществляется не менее чем за 160 – 180 часов старения при комнатной температуре, причем стехиометрический состав реализуется за счет поглощения остаточного кальция из маточного раствора.

Такой длительный переход в кристаллическое состояние, в котором характер связей $Ca^{2+} - PO_4^3 - OH^-$ сохраняется неизменным, предполагает взаимное упорядочение первичных микроэлементов гидроксилapatитовой структуры и объединение их в кристаллы, сопровождающееся “залечиванием” контакта с помощью ионов кальция.

При гидротермальном методе синтез практически однофазного гидроксилapatита возможен только при автоклавировании шихты, состоящей из $Ca_3(PO_4)_2$ и $Ca(OH)_2$ в условиях избыточного давления не менее 1,8 МПа и двенадцатичасовой выдержки при максимальной температуре (280 °С) и давлении.

Таким образом, синтезированный обоими методами $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ имеет состав и структуру, близкие к биологическому (природному) гидроксилapatиту, входящему в состав костной ткани человека и может быть использован в биомедицинских целях, однако получение $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ из растворов менее энергозатратно.

Список литературы: 1. *Hideki S.* Hydroxyapatite of great promise for biomaterials / *S. Hideki* // Trans. J.W.R.J. – 1982. – Vol. 17, № 1. – P. 107 – 112. 2. *Саркисов П.Д.* Биоактивные неорганические материалы для костного эндопротезирования / *П.Д. Саркисов, Н.Ю. Михайленко, Е.Е. Стrogанова* // Техника и технология силикатов. – 1994 – № 2. – С. 5 – 10. 3. *Koji I.* Getting apatite hydrothermal ceramic hot pressing / *I. Koji* // Ceram. Jap. – 1991. – Vol. 26, № 1. – P. 214 – 215. 4. *Takeo H.* Preparation of hydroxyapatite powder using a freeze-drying method / *H. Takeo, I. Hirashi, S. Kenichi* // *J. Ceram. Soc. Jap.* – 1987. – Vol. 95, № 8. – P. 825 – 827. 5. *Heughebaert J.* Bioceramiques constitues de phosphates de calcium / *J. Heughebaert* // *Silicat ind.* – 1988. – Vol. 53, № 3 – 4. – P. 37– 41.

References: 1. *Hideki S.* Hydroxyapatite of great promise for biomaterials / *S. Hideki* // Trans. J.W.R.J. – 1982. – Vol. 17, № 1. – P. 107 – 112. 2. *Sarkisov P.D.* Bioaktivnyie neorganicheskie materialy dlya kostnogo endoprotezirovaniy (Bioactive inorganic materials for bone endoprotheses) / *P.D. Sarkisov, N.Y. Mikhailenko, Ye.Ye. Stroganova* // *Tehnika i tehnologiya silikatov.* – 1994. – № 2. – P. 5 – 10. (in

Russian). 3. *Koji I.* Getting apatite hydrothermal ceramic hot pressing / *I. Koji* // *Ceram. Jap.* – 1991. – Vol. 26, № 1. – P. 214 – 215. 4. *Takeo H.* Preparation of hydroxyapatite powder using a freeze-drying method / *H. Takeo, I. Hirashi, S. Kenichi* // *J. Ceram. Soc. Jap.* – 1987. – Vol. 95, № 8. – P. 825 – 827. 5. *Heughebaert J.* Bioceramiques constitues de phosphates de calcium / *J. Heughebaert* // *Silicat ind.* – 1988. – Vol. 53, № 3 – 4. – P. 37– 41.

Поступила (Received) 07.07.15

УДК 666.9.015

С.М. ЛОГВИНКОВ, д-р техн. наук, проф., ХНЭУ, Харьков,
В.Г. КОБЗИН, канд. техн. наук, ХНЭУ, Харьков,
Г.Н. ШАБАНОВА, д-р техн. наук, глав. научн. сотр., НТУ «ХПИ»,
А.Н. КОРОГОДСКАЯ, канд. техн. наук, ст. научн. сотр., НТУ «ХПИ»,
Е.В. ХРИСТИЧ, канд. техн. наук, мл. науч. сотр., НТУ «ХПИ»

МЕТОДИКА РАСЧЕТА РАВНОВЕСНОГО КОЛИЧЕСТВА ФАЗ ПРИ СИНТЕЗЕ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$

В статье приведен способ определения начальных концентраций реагентов твердофазных реакций в системе $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ по заданному оксидному составу шихты для синтеза материалов. Предложена методика расчета параметра λ -координат твердофазных реакций, протекающих при синтезе материалов системы $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$. Рассчитанные для заданного оксидного состава шихты значения координат твердофазных реакций полностью определяют равновесные концентрации фаз при прогнозируемых температурах синтеза материалов.

Ключевые слова: система $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$, твердофазные реакции, координата реакций, методика расчета, равновесный состав фаз, изменение концентраций.

Введение. Современные отрасли промышленности широко применяют значительный ассортимент материалов системы $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$: различных классов огнеупоров (динасовых, корундовых, периклазовых, форстеритовых, алюмосиликатных), электро- и термостойкой керамики (кварцевой, кордиеритовой, клиноэнстатитовой, шпинельной), композитов и конструкционных материалов [1 – 6]. Для получения материалов системы $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ используют как природные, так и заранее синтезированные сырьевые ингредиенты. При этом главная технологическая задача – прогнозирование качественного и количественного состава фаз в синтезируемых материалах на основе количественного содержания исходных оксидов в сырьевой шихте.

© С.М. Логвинков, В.Г. Кобзин, Г.Н. Шабанова, А.Н. Корогодская, Е.В. Христоч, 2015