

УДК 631.859.412

В.К. БИШИМБАЕВ, А.Ф. ГАФАРОВА, А.Б. НУРЛЫБЕКОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СОСТАВ И СВОЙСТВА ГИДРОСИЛАПАТИТОВ КАЛЬЦИЯ

Как известно, [1, 2, 3], существует ряд соединений, имеющих структуру гидросилапатита, но с различным содержанием кальция и фосфора. Чаще всего апатиты бывают нестехиометрическими, т.е. его грамм-молекула содержит от девяти до одиннадцати грамм ионов металла в местах ионов кальция и два или менее аниона в местах ионов фтора. Число грамм-молекул фосфатных анионов чаще всего остается равным шести. Соединения ряда гидросилапатита идентичны по своему составу неорганической части костной ткани. Данные материалы обладают хорошей биосовместимостью и при внедрении в костную ткань непосредственно стимулируют процессы регенерации и костеобразования.

Гидросилапатиты с дефицитом кальция нашли широкое применение в промышленности в качестве адсорбентов и катализаторов [4,5,6]. Процесс дегидратации последних изучен достаточно подробно. Так, согласно [4], гидросилапатит с дефицитом кальция есть не что иное, как стехиометрический гидросилапатит с сорбированными на поверхности двухвалентными ионами HPO_4 . При этом в прокаленных образцах

наблюдается присутствие пиррофосфатных групп, которые образуются за счет кислых фосфатных групп, адсорбированных на поверхности.

Данные о термообработке стехиометрических гидросилапатитов и гидросилапатитов с повышенным, по сравнению со стехиометрическим, содержанием кальция в литературе практически отсутствуют. В связи с чем, целью данной работы явилось исследование влияния термообработки на состав и свойства гидросилапатитов стехиометрического состава и с повышенным, по сравнению со стехиометрическим содержанием кальция

На рисунке 1 представлены дериватограммы стехиометрического гидросилапатита и гидросилапатита с повышенным, по сравнению со стехиометрическим содержанием кальция.

Сравнивая дериватограммы, следует отметить, что они характеризуются общим эндотермическим эффектом в области $80 - 320^\circ\text{C}$, который обусловлен удалением адсорбционной влаги, находящейся на внутренней и внешней поверхности межкристаллитных пор, а также идентичным ходом дегидратации до 650°C . Однако

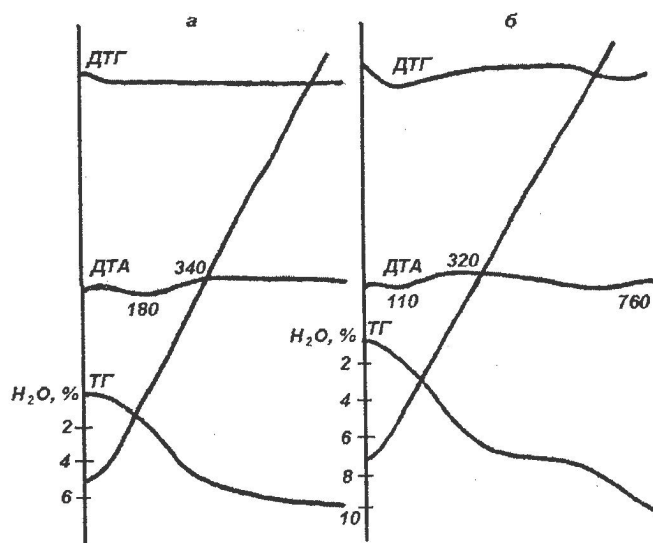


Рис. 1. Дериватограммы гидросилапатитов кальция различного состава:
а - $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ - 3,33; б - $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ - 3,60

Таблица 1. Влияние температуры термообработки на содержание свободного оксида кальция в продукте

Мольное отношение CaO/P ₂ O ₅	Температура термообработки, °С	Содержание свободного CaO, %
3,60	150	отсутств.
	340	отсутств.
	640	0,10
	800	1,48

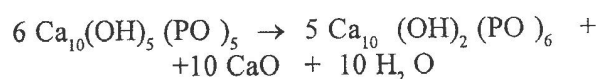
потеря массы у второго образца превышает потерю массы стехиометрического гидроксилапатита при той же температуре.

Более существенное различие в поведении образцов (а и б) при термообработке наблюдается в области высоких температур. Для образца с повышенным содержанием кальция при температуре 760 °С характерен эндотермический эффект, сопровождающийся потерей массы, равной 4,4%. В этом же температурном интервале отмечено и появление в твердой фазе данного образца свободного оксида кальция (табл. 1), идентифицированного с помощью химического и ИК-спектроскопического методов анализа.

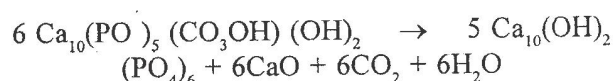
Согласно химического анализа содержание свободного оксида кальция после прокаливания данного образца при 800° С достигает 1,5 %.

На ИК-спектре образца (б) наличие свободного оксида кальция подтверждается присутствием полосы при 3640 см⁻¹, которая характерна для колебаний гидроксильных групп связи Са – ОН. Данный вид колебаний отсутствует в исходных образцах. Рентгенографически оксид кальция в виде отдельной фазы не обнаруживается. Можно полагать, что это связано с тем, что сравнительно небольшие количества плоховыкристаллизованной новой фазы в образце трудно идентифицировать на фоне основной кристаллической фазы гидроксилапатита кальция.

Таким образом, условно процесс термической обработки гидроксилапатита с повышенным по сравнению со стехиометрическим содержанием кальция можно разделить на два этапа: в температурном интервале 70 – 540° С, который связан с выделением гигроскопической влаги и структурно-свободной влаги и в области температур 650 – 800° С, обусловленный протеканием процесса, который можно представить уравнением:



Адсорбированные на поверхности апатита ионы кальция в данном температурном интервале под воздействием кислорода воздуха могут окисляться с образованием фазы оксида кальция. Кроме того в этих температурных интервалах происходит выделение углекислого газа, содержащегося в осадке в виде карбонатапатита



Согласно масс-спектрометрической кривой (рисунок 2), углекислый газ выделяется в два этапа в области 150 – 300° С и выше 600° С. Это дает основание полагать, что карбонат-ион присутствует в образце в виде адсорбирован-

Таблица 2. Влияние температуры термообработки на дисперсность гидроксилапатита кальция с мольным отношением СаО/ Р₂ О₅ равным 3,6

Температура термообработки, °С	Удельная поверхность, м ² /г	Размер частиц, нм
80	121,5	24,0
340	117,4	70,0
640	61,7	96,0
800	14,6	377,0

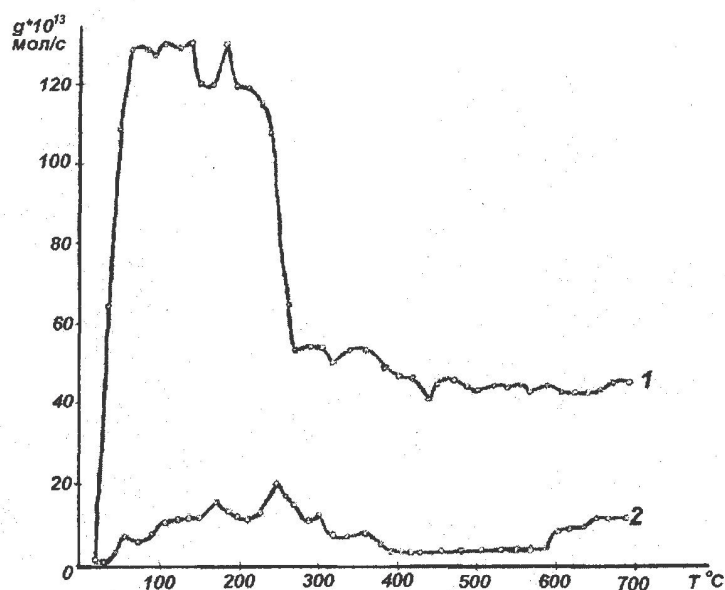


Рис. 2. Масс-спектрометрические кривые гидроксилapatита с $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$ 3,60
1 – молекул воды, 2 – молекул углекислого газа

ных молекул углекислого газа и в виде карбонат-ионов, входящих в структуру гидроксилapatита. Вероятней всего карбонат-ион входит в структуру гидроксилapatита в процессе синтеза, а адсорбируется на поверхности – при сушке продукта.

По мере термообработки происходит изменение дисперсности образцов (таблица 2).

Как видно из таблицы, повышение температуры прокаливания приводит к уменьшению удельной поверхности образцов. Резкое снижение удельной поверхности приходится на температурный интервал $640 - 800^\circ\text{C}$, который соответствует второму эндоэффекту на кривой ДТА. Уменьшение удельной поверхности с возрастанием температуры термообработки связано с уплотнением осадка за счет спекания мелких частиц фосфата в более крупные агрегаты. При этом средний диаметр частиц возрастает, увеличивается расстояние между частицами или другими словами, возрастает размер пор.

Как пористость, так и дисперсность фосфатов кальция имеет немаловажное значение при использовании апатитов в медицинской практике при внутрикостной имплантации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ван Везер. Фосфор и его соединения. – М.: ИЛ, 1962
2. Колбридж Р. Фосфор. – М.: Мир, 1982.
3. Вейдерма М.А., Кнубовец Р.Г. Природные фосфаты и фосфатное сырьё. – 4. Неорг. матер., 1984, т. 20, № 6, с. 991
5. Bett J.F.S., Christner L.G. Hall W.K. Studies of the Hydrogen Held by solids
6. X11 Hydroxyapatite Catalysts. – J- Am. Chem. Soc., 1967, 89:22, s 5535 – 5541.
7. Posner A.S., Bett F. Sintetic Amorphous Calciumphosphate and its Relation to Bone Mineral Structure. – Bone Mineral Structure, 1975, v. 8, p. 273
8. Posner A.S., Perloff A. Apatites Deficient in Divalent Cations. – J. Res. Nat. Bur. Standards, 1957, v. 58, 5, s. 279 – 286.

Резюме

CaO мен P_2O_5 әртүрлі қатынастағы кальций гидроксилapatиті нұсқаларын термоөндеу кезіндегі тәртіптерін зерттеу нәтижелері келтірілген.

Summary

In given article the research results of behaviour of calcium hydroxylapatite samples with different relation CaO and P_2O_5 at thermal processing are considered.

Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауезова

Поступила 01.06.09