

*На правах рукописи*



**Солоненко Анна Петровна**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ  
НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХИМИЧЕСКИ  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ**

02.00.04 – физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Тюмень – 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского»

**Научный руководитель:** доктор геолого-минералогических наук,  
профессор  
**Голованова Ольга Александровна**

**Официальные оппоненты:** **Федосеев Виктор Борисович**  
доктор химических наук,  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского», профессор кафедры физического материаловедения

**Русейкина Анна Валерьевна**  
кандидат химических наук,  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тюменский государственный университет», доцент кафедры неорганической и физической химии

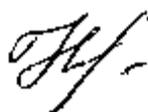
**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова Российской академии наук (Лаборатория керамических композиционных материалов, № 20)

Защита состоится «01» июля 2014 г. в 14<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 212.274.11, созданного на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Тюменский государственный университет», по адресу: 625003, г. Тюмень, ул. Перекопская, 15а, аудитория 410.

С диссертацией можно ознакомиться в информационно-библиотечном центре Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Тюменский государственный университет» и на сайте <http://d21227411.utmn.ru/defenses/year/2014>.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2014 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Н.В. Нестерова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Фосфаты кальция (ФК) широко применяются в качестве компонентов материалов, предназначенных для восстановления дефектов костной ткани. Многолетний опыт их использования диктует необходимость корректировки механических и химических характеристик синтетических конструкций для обеспечения эффективной интеграции с организмом. В этой связи актуальны исследования, нацеленные на создание новых форм ФК, модифицирование их состава, изменение физико-химических свойств.

Известно, что характеристики веществ во многом определяются условиями их получения. Так, стехиометрию состава, морфологию, дисперсность, реакционную способность, растворимость, термическую стабильность ФК удается варьировать за счет изменения условий кристаллизации, введения в состав реакционных сред добавок. С этой позиции активно изучаются водные растворы, содержащие ионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{H}^+/\text{OH}^-$ . При этом до настоящего момента не выполнялись систематические исследования термодинамики фазовых превращений в подобных системах, не проводился теоретический анализ возможных равновесий и процессов кристаллизации ФК в условиях варьирования в широком диапазоне рН среды и концентраций исходных реагентов. Данные термодинамического моделирования (наряду с результатами натуральных экспериментов) необходимы для целостного понимания физико-химической сущности процессов, связанных с фазовыми и химическими превращениями соединений кальция в водных растворах, выявления закономерностей формирования материалов с заданным составом и свойствами.

Вместе с тем актуальны комплексные экспериментальные исследования, направленные на установление природы процессов кристаллизации в сложных кальциево-фосфатных системах. В качестве последних перспективно использование растворов  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4-\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ -желатин- $\text{H}_2\text{O}$ . Изучение закономерностей образования в данных средах малорастворимых ФК и изменения их свойств позволит обосновать эффективность использования силикат-ионов (активных участников процессов минерализации *in vivo*), желатина (ближайшего аналога костного белка коллагена) и брушита ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , более растворимого ФК в сравнении с гидроксипатитом (ГА)) для модифицирования физико-химических характеристик используемых на сегодняшний день гидроксипатитовых биоматериалов.

**Цель работы** заключалась в установлении связи между физико-химическими свойствами фосфатов кальция и условиями их кристаллизации в кальциево-фосфатных водных растворах.

**Задачи исследования:**

1) Изучить термодинамику фазовых превращений соединений кальция в системах  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4-\text{H}_2\text{O}$  с различным рН и Са/Р-коэффициентом при 298 К.

2) Исследовать влияние условий кристаллизации (варьирование рН, Са/Р, концентрации исходных реагентов) на состав, структуру и свойства формирующейся твердой фазы.

3) Определить природу фазовых превращений, происходящих в веществах при воздействии высоких температур.

4) Установить кинетические закономерности растворения химически модифицированных фосфатов кальция в физиологическом растворе (0.9% NaCl) при 310 К.

**Научная новизна** результатов диссертационной работы:

1) Впервые изучена термодинамика фазовых превращений в системах  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-(NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{-H}_2\text{O}$  с рН=0÷14 и Са/Р=1.00÷2.00 при 298 К и определены условия кристаллизации в них  $\text{CaHPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  и их смесей.

2) Предложен новый способ получения смесей брушита и нестехиометрического карбонатгидроксиапатита (нКГА) Б-типа с Са/Р≈1.50 путем совместного осаждения в слабокислых разбавленных системах состава  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-(NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .

3) Впервые установлено, что в водно-желатиновых системах кристаллизация протекает по пути образования аморфного фосфата кальция (АФК) и октакальция фосфата (ОКФ) в смеси с термодинамически более устойчивыми ФК. В результате, в вязких средах формируются композиты на основе нескольких ФК, количество органической составляющей в которых снижается по мере роста рН растворов.

4) Реализован новый подход, позволяющий получать нКГА, содержащий до 7 масс. % силикат-ионов и изоморфно включенные примеси  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , степень замещения которыми повышается при уменьшении рН реакционной системы.

5) Впервые показано, что снижение скорости растворения в 0.9% NaCl при 310 К происходит в ряду: смеси на основе брушита и нКГА > силикатзамещенный нКГА > композиты на основе ФК и желатина.

**Практическая значимость.** Полученные в диссертации данные по термодинамике фазовых превращений соединений кальция в системах  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-(NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{-H}_2\text{O}$  с различными рН, Са/Р-коэффициентом и концентрациями реагентов могут быть использованы при разработке и оптимизации технологий получения брушита, ГА и их смесей. Результаты исследования процесса кристаллизации, а также состава, структуры и физико-химических свойств химически модифицированных ФК могут быть применены при создании новых керамических материалов и цементных масс для травматологии, ортопедии, челюстно-лицевой хирургии и стоматологии.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Результаты термодинамического анализа равновесий в системах  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-(NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{-H}_2\text{O}$  с различным рН и Са/Р-коэффициентом при 298 К.

2. Условия кристаллизации в водных растворах двухкомпонентных смесей на основе гидрофосфата кальция и нКГА с варьлируемым содержанием компонентов.

3. Закономерности формирования в водно-желатиновых средах органоминеральных композитов и зависимости их физико-химических свойств от условий осаждения.

4. Данные физико-химического исследования влияния условий кристаллизации на состав, структуру и физико-химические свойства силикатзамещенных нКГА.

5. Закономерности начального этапа растворения порошков химически модифицированных ФК в физиологическом растворе (0.9% NaCl) при 310 К.

**Достоверность и надежность** полученных результатов обеспечена применением отработанных методик расчетов, экспериментов по кристаллизации и измерений, использованием комплекса взаимодополняющих методов исследования, воспроизводимостью результатов повторных измерений, а также согласием с имеющимися литературными данными.

**Апробация работы.** Результаты работы представлены на следующих научных конференциях: Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2012, 2013); Международная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации» (Иваново, 2010, 2012); Всероссийская молодежная конференция «Медицинские основы жизнедеятельности организма в норме, патологии и эксперименте» (Омск, 2012); Всероссийская научная школа «Превентивная медицина: вызовы XXI века» (Омск, 2011); IV Международный симпозиум «Биокосные взаимодействия в природных и антропогенных системах» (Санкт-Петербург, 2011); XVII Международное совещание «Кристаллохимия, рентгенография и спектроскопия минералов – 2011» (Санкт-Петербург, 2011); V Всероссийская конференция студентов и аспирантов с международным участием «Химия в современном мире» (Санкт-Петербург, 2011); Всероссийская молодежная научная конференция «Минералы: строение, свойства, методы исследования» (Миасс, 2011); Всероссийская научно-практическая конференция студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2010).

**Публикации.** По результатам проведенных исследований опубликовано 18 работ, в том числе 8 статей в журналах из перечня российских рецензируемых научных журналов и 10 тезисов докладов.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (№№ 14.740.11.0548-0723, 16.740.11.0602), ФГБОУ ВПО «ОмГУ им. Ф.М. Достоевского» (грант «Молодым ученым ОмГУ»), Министерства по делам молодежи, физической культуре и спорта Омской области (грант победителю Молодежного форума «РИТМ/2012»).

**Личный вклад автора** состоит в критическом обзоре имеющихся литературных данных по теме работы, на основании которого сформулированы задачи исследования и спланированы эксперименты. Основная часть результатов, приведенных в диссертации, получена непосредственно автором или при его личном участии. Физико-химические исследования частично

проведены на базе ОНЦ СО РАН. Соискателем самостоятельно выполнены обработка, анализ и обобщение полученных данных.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов и списка литературы (240 наименований). Общий объем диссертации составляет 171 страницу, включая 58 рисунков и 25 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность исследования, сформулированы цель и задачи, обозначена научная новизна и практическая значимость работы.

**Первая глава** посвящена обзору литературы. В ней приведены общие сведения о составе, структуре, свойствах и способах получения некоторых ФК. Особое внимание уделено проблеме изоморфных замещений и влиянию примесей на морфологию, реакционную способность, физико- и биохимические свойства соединений. Описаны элементный и фазовый состав, структура и свойства костной ткани. С позиции возможности замещения поврежденных ее участков рассмотрены различные типы биоматериалов на основе ФК, в том числе стеклокерамики и синтетические органо-минеральные композиты. Приведены сведения об их механических свойствах и биологическом поведении. В отдельную часть литературного обзора включено описание методов оценки биоактивности, биосовместимости и остеозамещающих свойств синтетических материалов, названы подходы к исследованию кинетики деградации и отражены существующие представления о механизме растворения.

**Во второй главе** изложены основные методики исследований.

Эксперименты по кристаллизации ФК различной стехиометрии проводили в водных растворах при комнатной температуре ( $t=295\div 298$  К). В качестве исходных реагентов использовали  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (х.ч.),  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (ч.д.а.),  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (ч.), желатин (марка П-11),  $\text{NH}_4\text{OH}$  (ч.д.а.),  $\text{HNO}_3$  (ч.д.а.),  $\text{NaOH}$  (ч.д.а.), дистиллированную воду. В ходе экспериментов варьировали состав среды и условия кристаллизации согласно таблице 1. Каждый опыт проводили в трехкратной повторности.

Для приготовления систем с  $\text{Ca}/\text{P}=1.70$  к раствору  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  добавляли 5 мл  $\text{NH}_4\text{OH}$  (конц.), после чего к полученной смеси со скоростью  $4.5\div 5.0$  мл/мин при постоянном перемешивании приливали раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . Обратный порядок смешения реагентов и высокую скорость их сливания соблюдали при получении осадкообразующих сред с  $\text{Ca}/\text{P}=1.00$ . Водно-желатиновые растворы готовили аналогичными способами, смешивая фосфатный раствор с кальциевым, содержащим биополимер. Добавку кремния в третьей серии экспериментов вводили к  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . Корректировку кислотности среды осуществляли при помощи  $\text{HNO}_3$  (1:1) или  $\text{NaOH}$  (20%) после полного прибавления компонентов системы. По истечении 48 часов полученные осадки отфильтровывали под вакуумом, сушили при 353 К, взвешивали, подвергали помолу в фарфоровой ступке и исследовали с применением группы физико-химических методов.

## Условия кристаллизации ФК

№ п/п	Состав системы	Условия экспериментов
1	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$	(а) $\text{Ca}/\text{P}=1.00$ , $C_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2} = 0.010, 0.025, 0.050, 0.20 \text{ M}$ , $\text{pH}=5.50 (\pm 0.05)$ ; (б) $\text{Ca}/\text{P}=1.70$ , $C_{(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4} = 0.02 \text{ M}$ , $\text{pH}=6.00, 9.00, 12.00$ $(\pm 0.05)$ .
2	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ - желатин- $\text{H}_2\text{O}$	$C_{\text{жел}}=0.5\div 2.0 \text{ г/л}$ , (а) $\text{Ca}/\text{P}=1.00$ , $C_{\text{исх}} = 0.20 \text{ M}$ , $\text{pH}=5.50 (\pm 0.05)$ ; (б) $\text{Ca}/\text{P}=1.70$ , $C_{(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4} = 0.02 \text{ M}$ , $\text{pH}=6.00, 9.00, 12.00 (\pm 0.05)$ .
3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ - $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}/\text{P}=1.70$ , $C_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2} = 0.034 \text{ M}$ , $X_{\text{Na}_2\text{SiO}_3} = C_{\text{Na}_2\text{SiO}_3} / (C_{(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4} + C_{\text{Na}_2\text{SiO}_3}) = 0.5\div 30 \%$ , $\text{pH}=9.00, 12.00 (\pm 0.05)$

Рентгенофазовый анализ (РФА) твердых фаз проводили на дифрактометре «D8 Advance» (Bruker) с расшифровкой дифрактограмм в программном комплексе «EVA» (Bruker). Количественный фазовый анализ смесей ФК и расчет размеров кристаллитов (областей когерентного рассеяния – ОКР, L) выполняли в программе «TOPAS 3.0» (Bruker). ИК-спектры поглощения осадков регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре «ФТ-801» (СИМЕКС), пробы готовили прессованием в таблетки с КВг. Количественное определение содержания Ca, P и Si в образцах проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) на спектрометре «710-ES» (Varian). Удельную поверхность порошков измеряли по методу БЭТ на приборе «Сорбтометр». Анализ дисперсионного состава осадков выполняли методом лазерной дифракции на лазерном дифракционном анализаторе размеров частиц «SALD-2101» (Shimadzu). Морфологию частиц исследовали с применением оптической микроскопии (микроскоп «МБР-1»). Закономерности процессов термопревращения веществ, слагающих образцы, изучали методами термогравиметрии («STA-449C Jupiter», Netzsch) и гравиметрии (муфельная печь «LF-7/13-G2», LOIP; масса навески  $0.3000\pm 0.0002 \text{ г}$ ). Процесс растворения ФК изучали при потенциометрическом контроле  $\text{pCa}$  и  $\text{pH}$  в 0.9% NaCl. Измерения выполняли в термостатируемой ячейке при 310 K в течение 2 часов в условиях постоянного перемешивания и неизменного объема жидкой фазы. Морфологический и функционально-групповой состав осадков после растворения определяли методами оптической микроскопии и ИК-Фурье-спектроскопии.

**В третьей главе** обсуждаются результаты теоретического и экспериментального исследования процессов кристаллизации в средах  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$ , наиболее часто используемых для синтеза ФК.

Первый раздел посвящен термодинамическому анализу равновесий в кальциево-фосфатных системах различного количественного состава и

кислотности. Для получения информации о закономерностях протекания процессов кристаллизации  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  по формулам (1) – (4) рассчитывали величины условных произведений растворимости ( $\text{PP}'_s$ ), индексов пересыщения (SI), изменения свободной энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) и констант равновесия реакций осаждения ( $K_{\text{осажд.}}$ ). При вычислениях соотношение концентраций исходных компонентов ( $C_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2} / C_{(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4}$ , Ca/P) варьировали в пределах 1.00÷2.00, концентрации  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  задавали равными от 0.010 до 0.20 моль/л, в изучаемый диапазон pH включали значения от 0 до 14. В расчетах использовали значения констант ионизации и произведений растворимости соединений при температуре 298 К.

$$\text{PP}'_s = (C_{\text{M}^{m+}} \cdot \alpha_{\text{M}^{m+}} \cdot \gamma_{\text{M}^{m+}})^n \cdot (C_{\text{X}^{n-}} \cdot \alpha_{\text{X}^{n-}} \cdot \gamma_{\text{X}^{n-}})^m, \quad (1)$$

где  $C_{\text{M}^{m+}}$ ,  $C_{\text{X}^{n-}}$  – общая концентрация иона в системе, моль/л;  $\alpha_{\text{M}^{m+}}$ ,  $\alpha_{\text{X}^{n-}}$  – мольная доля иона в системе;  $\gamma_{\text{M}^{m+}}$ ,  $\gamma_{\text{X}^{n-}}$  – коэффициент активности иона в системе, рассчитанный по уравнению Девиса; m и n – стехиометрические коэффициенты при ионе в формуле вещества.

$$\Omega = \left( \frac{\text{PP}'_s}{\text{PP}^{\circ}_s} \right)^{\frac{1}{m+n}} \Rightarrow \text{SI} = \lg(\Omega), \quad (2)$$

где  $\Omega$  – пересыщение, возникающее в системе для данной соли,  $\text{PP}^{\circ}_s$  – термодинамическое произведение растворимости малорастворимого соединения.

$$\Delta G = -RT \ln \Omega = -\frac{RT}{m+n} \cdot \ln \frac{\text{PP}'_s}{\text{PP}^{\circ}_s}, \quad (3)$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – температура в градусах Кельвина.

$$K_{\text{осажд.}} = \exp \left\{ -\frac{\Delta G}{RT} \right\}. \quad (4)$$

В первой серии вычислительных экспериментов в интервале от 0.010 до 0.20 моль/л варьировали концентрации (C) исходных реагентов в системе  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -( $\text{NH}_4$ ) $_2$ HPO $_4$ -H $_2$ O, при этом соблюдали равенство Ca/P=1.00.

По результатам расчетов установлено, что в растворах заданного качественного и количественного ионного состава при 298 К термодинамически возможна кристаллизация  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (для них  $\text{PP}'_s > \text{PP}^{\circ}_s$ ,  $\text{SI} > 0$ ,  $\Delta G < 0$ ,  $K_{\text{осажд.}} > 0$ ). Условия образования твердых фаз определяются величинами исходных концентраций ионов. Так, при  $C < 0.050$  моль/л брусит и ОКФ менее устойчивы по сравнению с ГА (рис. 1а). Кристаллизация ГА термодинамически возможна во всем изучаемом диапазоне кислотности среды, начиная с pH  $\approx 5.0$ . Повышение содержания осадкообразующих ионов в растворе вызывает увеличение значения pH начала осаждения ГА и расширение области устойчивости брусита. При этом возникают условия, в которых система пересыщена только относительно гидрофосфата кальция и

термодинамически возможно его монофазное осаждение (рис. 1б, область Iб). Кристаллизация в исследуемых системах брушита, как единственной или основной фазы, может протекать в узком интервале рН ( $\approx 4.7 \div 6.0$ ), причем данный диапазон тем шире, чем выше концентрации исходных реагентов в растворах.

Пересыщение по  $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в слабокислой и нейтральной средах (вплоть до  $\text{pH} \approx 6.0 \div 8.0$ , в зависимости от концентрации осадкообразующих ионов в растворах) оказывается более низким по сравнению с таковыми для  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , что указывает на неустойчивое состояние соли и малую вероятность ее кристаллизации в том числе в смеси с ФК другого стехиометрического состава.

Значение рН начала осаждения  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  лежит в сильнощелочной области ( $\text{pH} \geq 12$ ). При этом величины  $\Delta G$ , SI и  $K_{\text{осажд.}}$  гидроксида кальция значительно меньше таковых для  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  и  $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , в связи с чем его образование в изучаемых условиях маловероятно.

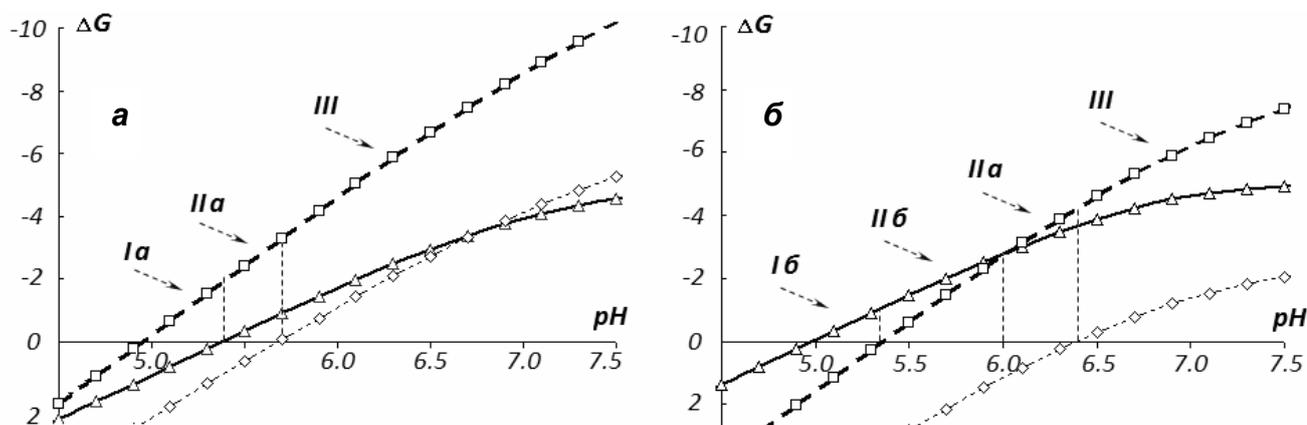


Рисунок 1. Зависимости от рН изменения свободной энергии Гиббса для процесса кристаллизации малорастворимых ФК в системах, где концентрации ионов кальция и фосфатов равны: а – 0.010, б – 0.20 моль/л.

\* Области термодинамической устойчивости Ia – ГА, Ib – брушита, IIa – брушита и ГА (преимущественно кристаллизуется ГА), IIб – брушита и ГА (преимущественно кристаллизуется брушит), III – ГА, брушита и ОКФ (преимущественно кристаллизуется ГА).

Во второй серии вычислительных экспериментов в интервале от 1.33 до 2.00 варьировали величину Са/Р в системе  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Концентрацию гидрофосфата аммония фиксировали на уровне 0.020 моль/л.

Расчет показал, что в изучаемых условиях возможно образование  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (для них  $\text{PP}_s' > \text{PP}_s^\circ$ ,  $\text{SI} > 0$ ,  $\Delta G < 0$ ,  $K_{\text{осажд.}} > 0$ ). Термодинамическая устойчивость веществ и природа процессов кристаллизации инвариантны по отношению к величине Са/Р в заданном интервале значений и определяются кислотностью среды. Сравнение  $\Delta G$ , SI,  $K_{\text{осажд.}}$ , рассчитанных для ФК различного стехиометрического состава, показало, что, начиная с  $\text{pH}=4.9$ , возможна кристаллизация ГА. Во всем интервале кислотности среды ОКФ и брушит – менее устойчивые фазы по отношению к  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Однако в слабокислой и нейтральной средах

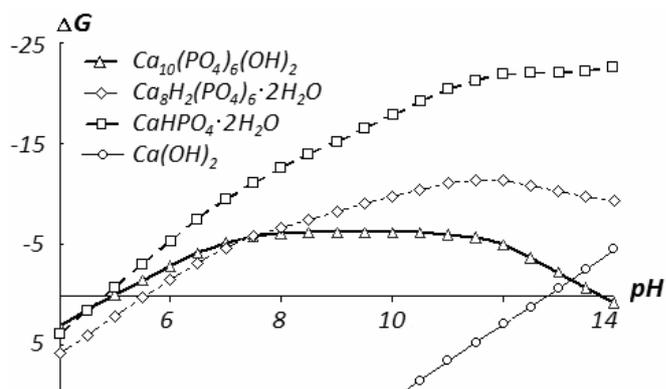


Рисунок 2. Зависимости от pH среды изменения свободной энергии Гиббса для процесса кристаллизации малорастворимых соединений кальция (Ca/P=1.70).

( $pH \approx 5 \div 7$ ) значения  $\Delta G$ , SI и  $K_{\text{осажд}}$  солей относительно близки (рис. 2), в связи с чем в данных условиях возможна их совместная кристаллизация. При этом ввиду больших абсолютных значений  $\Delta G$  и SI преобладающим компонентом в данных смесях должен быть основной ФК.

В целом по итогам теоретического анализа равновесий установлено, что в системах  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$  при варьировании значений

соотношения Ca/P, концентраций реагентов и pH термодинамически вероятна кристаллизация:

смесей 1) Ca/P = 1.00, C < 0.050 M, pH  $\approx$  4.8 ÷ 6.0 (5)  
 брусита и ГА 2) Ca/P = 1.33 ÷ 2.00, pH = 5.0 ÷ 7.0

брусита Ca/P = 1.00, C > 0.050 M, pH = 4.7 ÷ 6.0 (6)

ГА Ca/P = 1.00 ÷ 2.00, C < 0.050 M, pH > 7.5 (7)

Для верификации расчетных данных выполнено экспериментальное исследование процессов осаждения в названных условиях. Результаты физико-химического анализа продуктов кристаллизации в кальциево-фосфатных средах приведены во втором разделе третьей главы.

*Экспериментальное исследование состава, дисперсности и морфологии продуктов кристаллизации.* В условиях, при которых по данным термодинамических расчетов  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  и  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  обладают близкими значениями  $\Delta G$ , SI и  $K_{\text{осажд}}$ , кристаллизация, согласно результатам РФА и ИК-Фурье-спектроскопии, протекает по пути образования смесей, содержащих до 90 масс. % брусита и нКГА Б-типа (таблица 2).

Таблица 2

Условия кристаллизации и характеристики твердых фаз

№	Условия	$W_{\text{Бру}}, \% *$	Ca/P	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	$D_{\text{modal}}, \text{мкм}$	
I	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$ , Ca/P=1.70	pH = 12.00	0	$1.67 \pm 0.01$	$130 \pm 7$	~ 140
II		pH = 6.00	~ 17	$1.34 \pm 0.13$	$69 \pm 4$	~ 70
III	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$ , Ca/P=1.00	C = 0.010 M	~ 28	$1.27 \pm 0.09$	$66 \pm 2$	~ 170
IV		C = 0.025 M	~ 61	$1.16 \pm 0.05$	$29 \pm 2$	~ 110
V		C = 0.050 M	~ 90	$1.07 \pm 0.03$	$14 \pm 1$	~ 60
VI		C = 0.20 M	100	$1.00 \pm 0.02$	$4 \pm 1$	~ 50

\* Рассчитано по данным РФА в программе «TOPAS 3.0» (Bruker).

Исследования изменения морфологии частиц твердых фаз в процессе созревания под маточным раствором показали, что в условиях, соответствующих образованию смесей, на начальных этапах кристаллизации формируются пластинчатые кристаллы брушита (рис. 3, фото II-V-1). С течением времени происходит его частичная трансформация в ГА (рис. 3, фото II-V-2,3). Это указывает на выполнение брушитом роли фазы-предшественника в процессе кристаллизации основного ФК из водных растворов. В составе сухих осадков фиксируются частицы двух типов: агрегаты ГА, построенные, согласно данным РФА, из нанокристаллитов ( $OKP \approx 13 \text{ нм}$ ) (рис. 3, фото I-3), и пластины брушита (средний диаметр,  $D_{mid} \approx 50 \text{ мкм}$ ) (рис. 3, фото VI-3). Различия морфологии частиц твердых фаз обуславливают зафиксированную тенденцию изменения площади удельной поверхности двухфазных образцов (таблица 2).

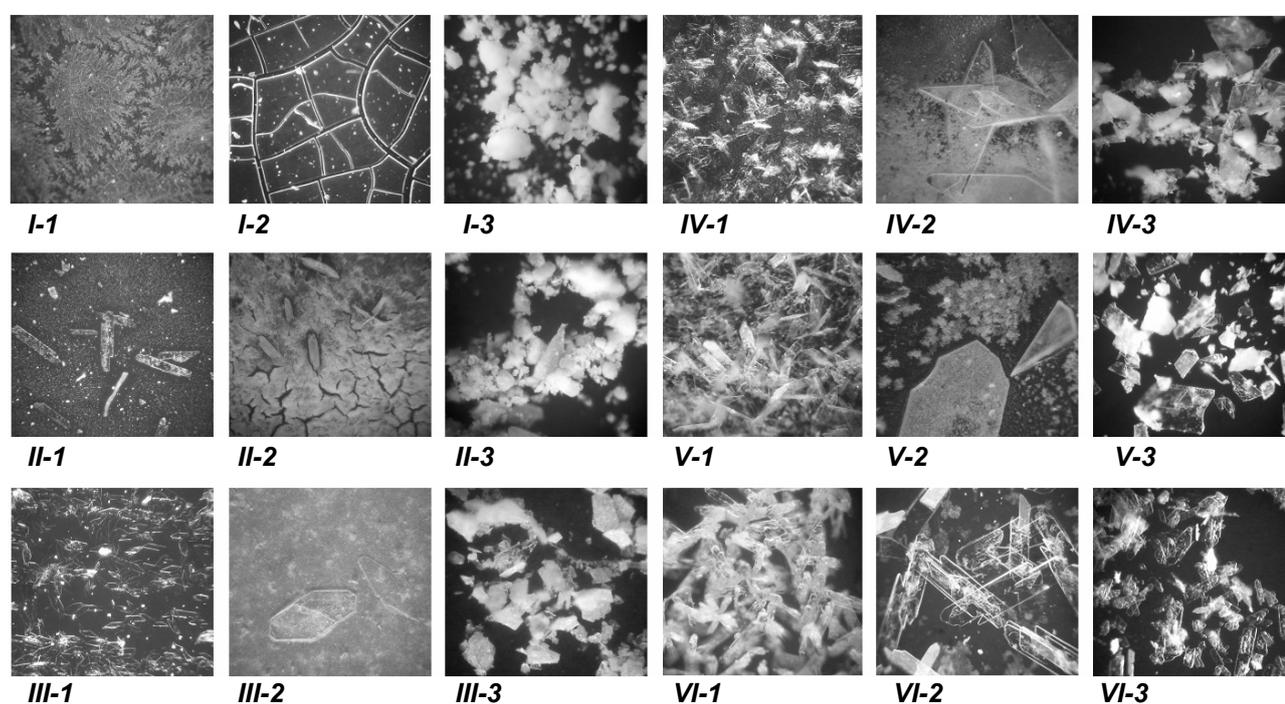


Рисунок 3. Микрофотографии частиц 1 – кристаллизовавшихся после корректировки рН, 2 – после 48 часов созревания, 3 – в составе сухого образца (120-ти кратное увеличение).

\* Римскими цифрами обозначены условия осаждения согласно таблице 2.

*Фазовые превращения в продуктах кристаллизации при высоких температурах.* При воздействии высоких температур (до 1373 К) кристаллические фазы претерпевают ряд последовательных превращений, схемы которых составлены на основании данных исследования образцов методами ТГА и ИК-Фурье-спектроскопии и представлены в таблице 3.

Установлено, что смеси характеризуются невысокой термической устойчивостью. При этом, согласно данным ИК-Фурье-спектроскопии, деструкция нКГА из состава смесей протекает с образованием фазы только  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Следовательно, в слабокислых средах совместно с брушитом кристаллизуется нКГА,  $\text{Ca/P}$  которого имеет значение близкое к 1.50.

## Процессы, происходящие при прокаливании образцов

$\Delta T, K$	Процесс, вызывающий убыль массы
I 298 ÷ 353	Удаление химически не связанной воды $[nKGA \cdot NH_4NO_3 \cdot H_2O] H_2O_{(тв.)} \xrightarrow{25-100^\circ C} nKGA \cdot NH_4NO_3 \cdot H_2O_{(тв.)} + H_2O_{(г.)} + Q$ $[CaHPO_4 \cdot 2H_2O] H_2O_{(тв.)} \xrightarrow{<80^\circ C} CaHPO_4 \cdot 2H_2O_{(тв.)} + H_2O_{(г.)} + Q$
II 353 ÷ 503	Удаление слабосвязанной (адсорбированной) воды из состава твердой фазы и кристаллизационной воды из структуры брушита, формирование монетита $nKGA \cdot NH_4NO_3 \cdot H_2O_{(тв.)} \xrightarrow{100-200^\circ C} nKGA \cdot NH_4NO_3_{(тв.)} + H_2O_{(г.)} + Q$ $CaHPO_4 \cdot 2H_2O_{(тв.)} \xrightarrow{>80^\circ C} CaHPO_4_{(тв.)} + 2H_2O_{(г.)} + Q$
III 503 ÷ 633	Разложение нитрата аммония, включенного в состав образца $NH_4NO_3_{(тв.)} \xrightarrow{200-260^\circ C} N_2O_{(г.)} + H_2O_{(г.)} - Q$ $NH_4NO_3_{(тв.)} \xrightarrow{>260^\circ C} N_2_{(г.)} + O_2_{(г.)} + H_2O_{(г.)} - Q$
IV 633 ÷ 773	Плавление монетита с образованием пирофосфата кальция $2 CaHPO_4_{(тв.)} \xrightarrow{>360^\circ C} Ca_2P_2O_7_{(тв.)} + H_2O_{(г.)} - Q$
V > 773	Удаление карбонат-ионов и разложение нКГА $Ca_9(PO_4)_{6-x-y}(HPO_4)_y(CO_3)_x(OH)_{2-y}_{(тв.)} \xrightarrow{>500^\circ C} 3 \beta-Ca_3(PO_4)_2_{(тв.)} + x CO_2_{(г.)} + 2 H_2O_{(г.)} - Q$

*Закономерности растворения смесей в 0.9% NaCl.* В ходе экспериментов по растворению установлено, что при взаимодействии с изотоническим раствором происходит постепенный выход в жидкую фазу ионов из состава ФК. Это фиксируется по нарастанию содержания  $Ca^{2+}$  в системе и изменению pH (рис. 4).

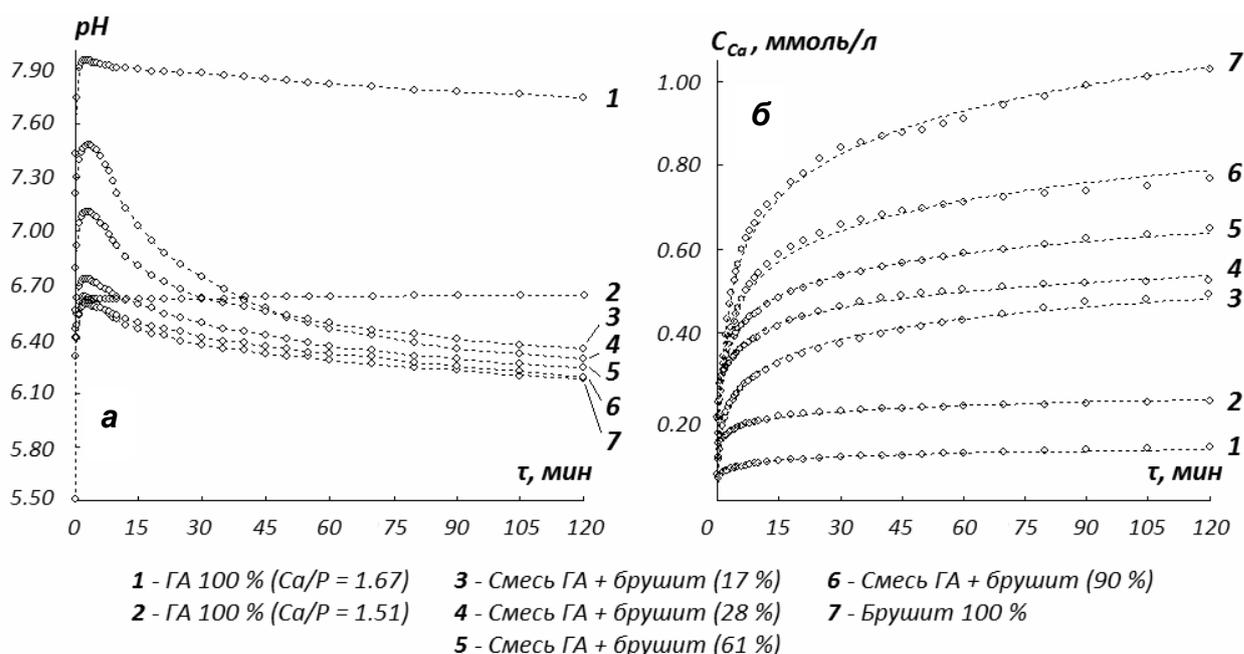


Рисунок 4. Зависимости pH (а) и концентрации ионов  $Ca^{2+}$  в системе (б) от времени растворения смесей брушита и нКГА и чистых фаз в 0.9% NaCl.

Таблица 4

## Характеристики процесса растворения смесей и чистых фаз

$W_{\text{Бру}}, \%$	0/1.67*	0/1.51*	17	28	61	90	100
$C_{\text{Ca}^{2+}(\text{кон})}, \text{ммоль/л}$	0.13	0.24	0.51	0.59	0.65	0.77	1.03
$C_{\text{PO}_4^{3+}(\text{кон})}, \text{ммоль/л}$	0.090	0.34	1.70	1.84	1.96	2.26	2.34
$\text{Ca/P}$	1.44	0.71	0.30	0.33	0.33	0.34	0.44
$\text{pH}_{\text{max}}$	7.95	6.64	6.64	6.59	6.73	7.11	7.48
$V_{\text{уд.}}, \frac{\text{мкмоль} \cdot \text{с}}{\text{л} \cdot \text{мин} \cdot \text{м}^2}$	0.91	2.3	4.7	6.6	17	37	99

\* Величина Ca/P в образце ГА до растворения.

$C_{\text{Ca}^{2+}(\text{кон})}, C_{\text{PO}_4^{3+}(\text{кон})}$  – концентрация ионов в растворе по окончании эксперимента ( $\tau = 120$  мин);  $\text{Ca/P}$  – соотношение концентраций ионов в растворе по окончании эксперимента;  $\text{pH}_{\text{max}}$  – максимальное значение pH, достигаемое за время измерений;  $V_{\text{уд.}}$  – скорость растворения образца, рассчитанная по кальцию и нормированная на величину его удельной поверхности, для  $\tau = 0.5$  мин.

Из данных таблицы 4 видно, что по мере возрастания содержания  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в составе образцов происходит закономерное увеличение максимального достигаемого значения концентрации ионов кальция, фосфат-ионов и pH среды, что может указывать на повышение растворимости материалов. Удельная скорость растворения смесей возрастает по мере увеличения доли брусита в них.

В условиях эксперимента зафиксировано вторичное осаждение  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ : в течение измерений визуально фиксируется опалесценция реакционной среды, на ИК-спектрах не растворившейся части образцов (рис. 5) усиливаются полосы ГА, что указывает на рост доли основного ФК в составе твердой фазы. Данный процесс вызывает снижение pH систем, наблюдаемое на кривых  $\text{pH} = f(\tau)$  при  $\tau > 8$  мин (рис. 4), и приводит к монотонному уменьшению скорости растворения во времени.

В четвертой главе приведены результаты сравнительного исследования процессов кристаллизации в водных и водно-желатиновых средах. Для изучения готовили системы: 1)  $\text{Ca/P} = 1.00$ ,  $\text{pH} = 5.50 (\pm 0.05)$  и 2)  $\text{Ca/P} = 1.70$ ,  $\text{pH} = 6.00, 9.00, 12.00 (\pm 0.05)$ . Концентрацию желатина в растворах варьировали в диапазоне  $0 \div 2$  г/л.

Экспериментальное исследование состава, дисперсности и морфологии продуктов кристаллизации. Установлено, что в процессе кристаллизации в водно-желатиновых системах в изучаемом диапазоне концентраций белка

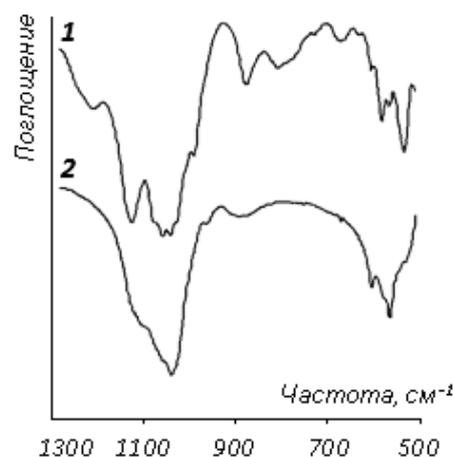


Рисунок 5. ИК-спектры смеси ( $W_{\text{бру}} = 90\%$ ,  $\text{Ca/P} = 1.07$ ): 1 – до и 2 – после растворения в 0.9% NaCl.

(0.5÷2.0 г/л) природа формирующейся фазы определяется значением рН среды. Влияние на фазовый состав образцов количества органической добавки достоверно не установлено. Анализ фазового состава продуктов кристаллизации показал, что в водно-желатиновых растворах совместно с брушитом и нКГА осаждаются ОКФ и аморфный фосфат кальция (АФК,  $\text{Ca}_x\text{H}_y(\text{PO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )<sup>\*</sup> (таблица 5). Их присутствие в составе осадков вызвано, по-видимому, диффузионными затруднениями в вязких средах, за счет которых замедляются процессы перекристаллизации первоначально сформировавшихся метастабильных частиц.

Таблица 5

Состав минеральной части продуктов кристаллизации

рН	С <sub>жель</sub> , г/л	Фазовый состав	
		0	0.5 ÷ 2.0
5.50		Брушит	Брушит + АФК
6.00		нКГА + брушит	нКГА + ОКФ + АФК + брушит
9.00		нКГА	нКГА + АФК
12.00		КГА	нКГА + АФК

Согласно данным ИК-Фурье-спектроскопии, в водных и водно-желатиновых растворах с рН=9.00 формируется нКГА преимущественно А-типа (на ИК-спектрах присутствует плечо при  $525 \text{ см}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{HO-PO}_3}$  и моды карбонат-ионов при  $1540, 1450 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_3$ ) и  $880 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_2$ )). В более щелочных средах (рН=12.00) кристаллизуется КГА Б-типа (на ИК-спектрах содержатся максимумы при  $1460, 1422 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_3$ ) и  $875 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_2$ )). Смена механизма встраивания анионов может быть связана с повышением доли полностью депротонированной формы карбонат-ионов в щелочных средах.

Присутствие на ИК-спектрах твердых фаз, кристаллизовавшихся в водно-белковых растворах, полос колебаний функциональных группировок желатина ( $3300\text{--}3100 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{N-H}}$ ),  $2940$  и  $2880 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-H}}$ ),  $1650 \text{ см}^{-1}$  ( $\delta_{\text{N-H}}$ ,  $\nu_{\text{C=O}}$ ,  $\nu_{\text{O-H}}$ )) свидетельствует о его включении в состав образцов, что связывается с участием органической компоненты в процессе фазообразования. При формировании ФК в среде, содержащей белок, зарождение новой фазы инициируется активными центрами (группировками  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ), входящими в состав органических молекул. Одновременное присутствие в системе большого числа центров кристаллизации, а также диффузионные затруднения массопереноса в вязких средах, вероятно, обуславливают преимущественное протекание стадии зарождения без существенного последующего роста образовавшихся частиц. Как следствие, кристаллиты нКГА в составе композитов имеют меньшие размеры в сравнении с таковыми для монофазного образца ГА ( $L=7$  и  $13 \text{ нм}$ , соответственно).

<sup>\*</sup> Формирование АФК наряду с нКГА, брушитом и ОКФ отмечается по плечу в районе  $1225 \text{ см}^{-1}$  на ИК-спектрах композитов.

Морфологических различий между образцами, кристаллизовавшимися в водных и водно-желатиновых растворах, не обнаружено. Желатин не оказывает влияния на форму и текстуру осаждающихся частиц ФК.

Фазовые превращения в продуктах кристаллизации при высоких температурах, согласно данным ТГА, гравиметрии и ИК-Фурье-спектроскопии, протекают в четыре этапа (рис. 6):

- 1) удаление воды и разложение легколетучих примесей,  $t = 298 \div 553 \text{ K}$ ;
- 2) пиролиз желатина,  $t = 553 \div 673 \text{ K}$ ;
- 3) формирование фазы пирофосфата кальция,  $t = 673 \div 873 \text{ K}$ ;
- 4) выход карбонат-ионов из структуры ГА и его разложение,  $t > 873 \text{ K}$ .

При этом в зависимости от условий кристаллизации, разложение нКГА из состава образцов протекает по двум маршрутам. Так, образование  $\beta$ -ТКФ в процессе термообработки органоинеральных агрегатов, полученных при pH = 6.00 и 9.00, указывает на то, что при кристаллизации в данных условиях формируется основной ФК, для которого Ca/P близко к 1.50. Кристаллизация смеси ГА и  $\beta$ -ТКФ в результате прокаливании композитов, осажденных при pH=12.00, указывает на то, что в щелочных водно-желатиновых растворах образуется нКГА, для которого значение Ca/P лежит в интервале 1.50÷1.67.

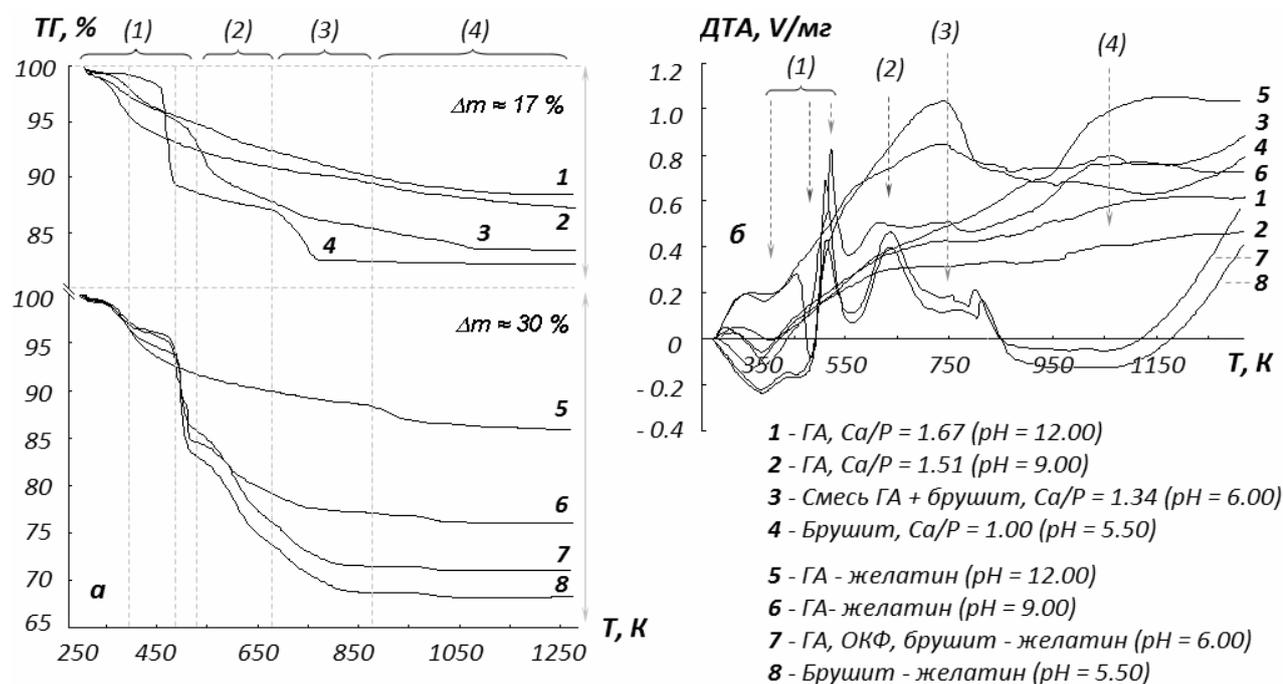


Рисунок 6. ТГ (а) и ДТА кривые (б) образцов, осажденных в водных и водно-желатиновых растворах ( $C_{\text{жел}}=1 \text{ г/л}$ ).

Количество органической компоненты, включающейся в состав осадков в процессе кристаллизации, оценено с применением метода ТГА по величинам массовых потерь на этапе пиролиза желатина. Установлено, что количество желатина в образцах не зависит от исходного количества белка в системе (в изучаемом диапазоне), но увеличивается при подкислении реакционной

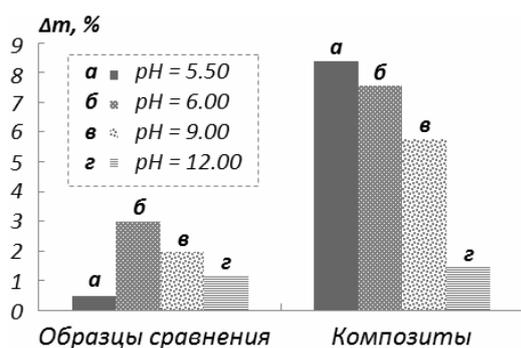


Рисунок 7. Потери массы образцов при  $t = 553 \div 673$  К.

экспериментов для образцов, кристаллизовавшихся при одном значении рН и  $C_{\text{жел}} = 0.5 \div 2.0$  г/л, не выявлено достоверных отличий в фиксируемых значениях  $C_{\text{Ca}^{2+}(\text{кон})}$ ,  $C_{\text{PO}_4^{3-}(\text{кон})}$ ,  $\text{Ca/P}$ ,  $\text{pH}_{\text{max}}$ ,  $\text{pH}_{\text{кон}}$ ,  $V_{\text{уд}}$ , что обусловлено близостью качественного и количественного составов образцов, формировавшихся в условиях одинаковой кислотности среды. Конечные концентрации осадкообразующих ионов ( $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{PO}_4^{3-}$ ) в растворах достоверно превышают данные значения для чистых ФК (таблицы 4, 6), что может свидетельствовать о большей растворимости органоминеральных композитов. Величина скорости их деградации в среднем в 2 раза превышает данную характеристику стехиометрического ГА и нарастает при переходе к материалам, содержащим ОКФ и брусит. Вероятно, это обусловлено большей растворимостью АФК, ОКФ, нКГА и желатина по сравнению со стехиометрическим основным ФК.

Таблица 6

Характеристики процесса растворения композитов

Параметр	рН	5.50	6.00	9.00	12.00
	$C_{\text{жел}} = 0.5 \div 2.0$ г/л				
$\text{Ca/P}$ (в образце)		$1.08 \pm 0.02$	$1.38 \pm 0.05$	$1.64 \pm 0.04$	$1.81 \pm 0.03$
$C_{\text{Ca}^{2+}(\text{кон})}$ , ммоль/л		$1.48 \pm 0.21$	$0.75 \pm 0.05$	$0.35 \pm 0.01$	$0.16 \pm 0.02$
$C_{\text{PO}_4^{3-}(\text{кон})}$ , ммоль/л		$4.15 \pm 0.37$	$1.54 \pm 0.12$	$0.43 \pm 0.01$	$0.15 \pm 0.02$
$\text{Ca/P}$ (в растворе)		$0.36 \pm 0.06$	$0.49 \pm 0.03$	$0.81 \pm 0.03$	$1.07 \pm 0.03$
$\text{pH}_{\text{max}}$		$7.20 \pm 0.03$	$6.83 \pm 0.04$	$6.76 \pm 0.10$	$9.04 \pm 0.05$
$\text{pH}_{\text{кон}}$		$5.97 \pm 0.03$	$6.36 \pm 0.06$	$6.65 \pm 0.04$	$8.84 \pm 0.04$
$V_{\text{уд}}$ , $\frac{\text{мкмоль} \cdot \text{г}}{\text{л} \cdot \text{мин} \cdot \text{м}^2}$		$76 \pm 4$	$17.9 \pm 0.2$	$4.2 \pm 0.8$	$1.6 \pm 0.2$

\* Параметры процесса растворения фаз ФК приведены в таблице 4.

При деградации композитов, кристаллизовавшихся из водно-желатиновых растворов с рН = 9.00, 6.00 и 5.50, в течение эксперимента отмечено вторичное осаждение ГА. Причем интенсивность опалесценции реакционной среды и изменение состава осадков, фиксируемое методом ИК-Фурье-спектроскопии, тем сильнее, чем выше содержание желатина и кислых ФК в составе образцов. Следовательно, возможность варьирования исходного состава органоминераль-

ных композитов за счет подбора рН и условий кристаллизации позволяет получать материалы с контролируемым уровнем скорости растворения и активности в отношении инициирования повторного осаждения.

**В пятой главе** содержатся результаты исследования влияния силикат-ионов на процессы фазообразования в кальциево-фосфатных системах, а также на состав, дисперсность, морфологию, термическую стабильность и растворимость формирующихся твердых фаз.

*Экспериментальное исследование состава, дисперсности и морфологии продуктов кристаллизации.* Кристаллизация в щелочных кальциево-фосфатных растворах, содержащих 0.5÷30 % силикат-ионов, протекает по пути образования ГА, кристаллиты которого имеют нанометровые размеры и вытянуты вдоль кристаллографической оси *c* (таблица 7). Причем по мере увеличения количества Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> в растворах асимметрия частиц нарастает.

Данные ИК-Фурье-спектроскопии свидетельствуют о наличии связи между изменениями морфологии, п.э.я. образцов и включением в структуру ГА изоморфных примесей. На ИК-спектрах порошков наряду с модами колебаний связей в составе PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> и OH<sup>-</sup> проявляются полосы поглощения группировок HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (525 и ~1225 см<sup>-1</sup>) и CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (рН = 9.00: 877, 1420, 1460 и 1550 см<sup>-1</sup>; рН = 12.00: 872, 1430 и 1460 см<sup>-1</sup>). Это свидетельствует о формировании в изучаемых условиях нКГА. Вывод о включении в состав осадков SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> можно сделать по слабым пикам при 504 см<sup>-1</sup> и 800 см<sup>-1</sup>. Небольшой рост их интенсивности наблюдается при увеличении содержания кремния в исходных реакционных средах. Происходящее одновременно с этим угасание мод колебаний OH<sup>-</sup> ионов ГА (630 и 3570 см<sup>-1</sup>) указывает на преимущественное замещение фосфатов силикатами, в котором задействованы гидроксильные группировки. В таблице 8 приведены схемы названных типов замещений и условия их реализации. Направления изменения п.э.я. ГА коррелируют с зафиксированными тенденциями варьирования величин *a* и *c* (таблица 7).

Таблица 7

Характеристики твердых фаз по данным РФА

рН	X <sub>SiO<sub>2</sub></sub> %	Фаза	L <sub>a</sub> , нм	L <sub>c</sub> , нм	F	a, Å	c, Å	v, Å <sup>3</sup>
9.00	0	ГА 100 %	6.4	20.0	3.1	9.442±0.003	6.868±0.003	530.3
	0.5		6.1	23.8	3.9	9.437±0.003	6.870±0.003	529.9
	2.5		5.9	21.6	3.7	9.428±0.003	6.874±0.003	528.9
	15		5.1	20.9	4.1	9.422±0.004	6.877±0.004	528.7
	30		4.5	20.2	4.5	9.415±0.004	6.883±0.004	528.4
Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> (PDF 9-432)						9.418	6.884	528.8
12.00	0	ГА 100 %	11.2	23.0	2.1	9.406±0.003	6.884±0.002	527.5
	0.5		8.3	21.9	2.6	9.402±0.004	6.877±0.004	526.2
	2.5		7.2	19.3	2.7	9.397±0.004	6.882±0.003	526.3
	15		5.7	18.0	3.2	9.411±0.003	6.890±0.003	528.5
	30		5.1	16.7	3.3	9.419±0.006	6.894±0.005	529.7

Обозначения: L<sub>a</sub> и L<sub>c</sub> – размеры кристаллитов в направлениях кристаллографических осей *a* и *c*; F – форм-фактор, рассчитанный как отношение L<sub>c</sub>/L<sub>a</sub>; v – объем элементарной ячейки.

## Механизмы замещений, реализующихся в условиях кристаллизации

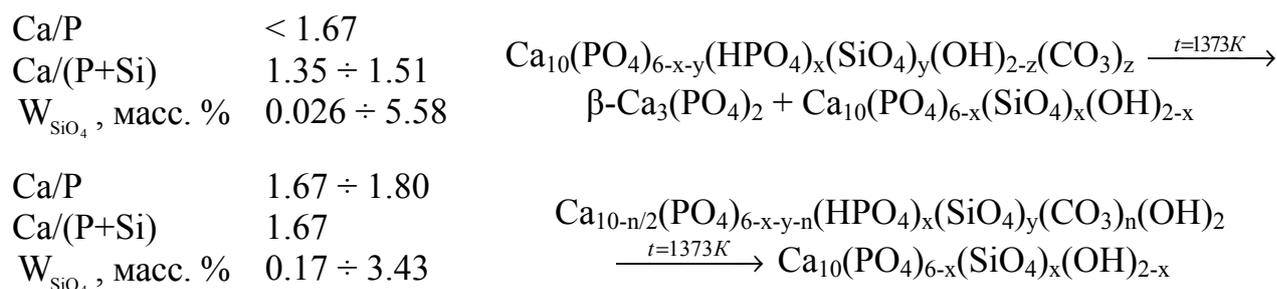
Схема замещения	Изменения п.э.я.*	Условия реализации
$\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+} + \text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons \frac{1}{2} \square_{\text{Ca}} + \text{HPO}_4^{2-}$	$\uparrow a, \downarrow c$	9.00, 12.00 ( $X_{\text{SiO}_4} > 2.5 \%$ )
$\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \square_{\text{Ca}} + (\square_{\text{OH}}, \text{H}_2\text{O})$		9.00, 12.00 ( $X_{\text{SiO}_4} > 2.5 \%$ )
$2 \text{OH}^- \rightleftharpoons \square_{\text{OH}} + \text{CO}_3^{2-}$		9.00
$\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+} + \text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons \frac{1}{2} \square_{\text{Ca}} + \text{CO}_3^{2-}$	$\downarrow a, \uparrow c$	12.00
$\text{PO}_4^{3-} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{SiO}_4^{4-} + \square_{\text{OH}}$		9.00, 12.00

Обозначения: ( $\square_{\text{OH}}, \text{H}_2\text{O}$ ) – вакансии в позициях OH-ионов, занятые молекулами воды.

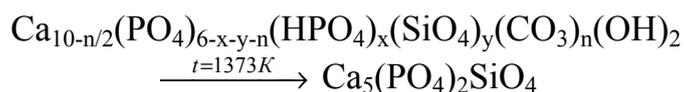
\* В сравнении с п.э.я. стехиометрического ГА (PDF № 9-432).

Включение изоморфных примесей приводит к снижению массовых долей кальция и фосфора в твердых фазах по мере повышения исходной концентрации  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  в реакционной среде. При этом количество Si ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ) в осадках каждой pH-серии возрастает. Снижение доли кальция в образцах при реализации фосфат-силикатного замещения свидетельствует о существовании косвенной связи между количеством  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Si}/\text{SiO}_4^{4-}$  в составе осадков. Согласно принятым представлениям (таблица 8) катион металла не задействован при ионной замене. Однако на основании результатов исследования можно предположить, что внедрение группировок  $\text{SiO}_4$ , несущих больший заряд и более крупных по сравнению с тетраэдрами  $\text{PO}_4$ , за счет повышения дефектности структуры ГА способствует включению других примесных частиц в позиции фосфат- и гидроксил-ионов, что влечет за собой возникновение/усиление дефицита по кальцию. Причем данная связь реализуется в широком интервале кислотности среды (из области устойчивости ГА) и величиной pH определяется интенсивность сопряженных процессов, но не их возможность.

*Фазовые превращения, протекающие при прокаливании силикатзамещенных НКГА*, согласно данным ТГА и ИК-Фурье-спектроскопии, включают удаление адсорбционной воды ( $t_1 = 298 \div 473 \text{ K}$ ) и карбонатов ( $t_2 > 773 \text{ K}$ ). При этом потери в пределах  $3.67 \div 7.34 \text{ масс.}\%$  происходят на этапе выхода  $\text{CO}_3$ -групп из состава материалов. Результаты анализа состава прокаленных твердых фаз методами ИК-Фурье-спектроскопии и РФА показали, что маршрут термопреобразования зависит от величин молярных соотношений Ca/P, Ca/(P+Si), а также содержания силикат-ионов следующим образом:



Ca/P > 1.80  
 Ca/(P+Si) < 1.67  
 W<sub>SiO<sub>4</sub></sub>, масс. % > 3.43



Наибольшей термической стабильностью характеризуются силикатзамещенные нКГА, кристаллизовавшиеся при pH = 12.00 и X<sub>SiO<sub>4</sub></sub> = 0.5 ÷ 10 %.

Исследование закономерностей растворения силикатзамещенных нКГА в 0.9% NaCl показало, что в течение изучаемого периода данный процесс протекает инконгруэнтно (таблица 9). По мере увеличения содержания кремния в образцах из обеих pH-групп относительно количества ионов кальция и фосфатов, растет число молей SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>, выделяющихся в раствор. Это указывает на активное участие силикат-ионов в процессе резорбции. На этом основании с учетом кислотно-основных свойств анионов предположена следующая последовательность перехода в раствор ионов из структуры кремнийсодержащего нКГА: 1) OH<sup>-</sup>, 2) Ca<sup>2+</sup>, 3) SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>, 4) PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 5) CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. При этом интенсивность выхода карбонатов определяется их положением в структуре основного ФК: группировки CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> быстрее покидают положения OH-ионов, чем PO<sub>4</sub>-тетраэдров. Об этом свидетельствует практически полное исчезновение полос карбонатов со спектров не растворившейся части кремнийсодержащих нКГА А-типа, и слабое снижение их интенсивности в образцах нКГА Б-типа.

Таблица 9

Характеристики процесса растворения силикатзамещенных нКГА

pH	W <sub>SiO<sub>4</sub></sub> , %	Ca/P в образце	Концентрация в растворе по окончании измерений, мМ			Ca/P в растворе	Ca <sup>2+</sup> :PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> :SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup>	V <sub>уд.</sub> мкмоль·с л·мин·м <sup>2</sup>
			Ca <sup>2+</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup>			
6	0	1.34	0.59	1.94	0	0.30	1 : 3	4.7
	0	1.51	0.24	0.34	0	0.71	5 : 7	2.3
9	0.026	1.49	0.72	0.67	0.064	1.07	11 : 11 : 1	8.3
	0.14	1.48	0.69	0.57	0.069	1.21	10 : 8 : 1	6.1
	3.38	1.50	0.64	0.41	0.31	1.56	2 : 1 : 1	8.2
	5.58	1.51	0.84	0.38	0.42	2.21	2 : 1 : 1	10.5
12	0	1.67	0.13	0.090	0	1.44	7 : 5	0.91
	0.17	1.67	0.45	0.47	0.075	0.96	6 : 6 : 1	3.6
	0.88	1.69	0.39	0.076	0.11	7.50	5 : 1 : 2	2.2
	4.75	1.83	0.41	0.030	0.35	13.7	14 : 1 : 12	3.2
	7.36	1.95	0.69	0.027	0.48	25.6	26 : 1 : 18	5.4

За счет введения в структуру основного ФК до 7 масс. % SiO<sub>4</sub>-групп возможно 2 ÷ 5 кратное повышение удельной скорости растворения вещества.

## ВЫВОДЫ

1. Установлены термодинамические закономерности процессов кристаллизации соединений кальция в системах  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-(NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{-H}_2\text{O}$  с различным рН и Са/Р-коэффициентом при 298 К. Теоретически определены условия осаждения  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и смесей данных солей.

2. Экспериментально исследованы процессы кристаллизации в многокомпонентных системах  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-(NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-(NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{-Na}_2\text{SiO}_3\text{-H}_2\text{O}$  и  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-(NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{-желатин-H}_2\text{O}$ . Установлено, что состав формирующейся в них твердой фазы зависит от величины рН, концентрации исходных реагентов, а также присутствия и количества примеси ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , желатин). Получены новые данные о зависимости физико-химических свойств твердых фаз (дисперсного состава, удельной площади поверхности, п.э.я.) от условий осаждения.

3. Изучены фазовые превращения химически модифицированных ФК в температурном интервале 298÷1373 К. Установлено, что термическое поведение образцов определяется наличием в их составе брусита и желатина, а для силикатзамещенных нКГА – сочетанием значений молярных соотношений Са/Р, Са/(Р+Si) и содержанием силикат-ионов.

4. Выполнено сравнительное изучение процесса растворения химически модифицированных ФК в 0.9% NaCl при 310 К. Показано, что на начальном этапе растворение протекает инконгруентно, при этом удельная скорость процесса зависит от состава образцов и снижается в ряду: смеси брусита и нКГА > силикатзамещенный нКГА > композиты на основе ФК и желатина.

5. Обоснована эффективность химического модифицирования ГА за счет введения в его состав различных количеств силикат-ионов или смешения с более растворимым компонентом (бруситом или желатином) для изменения термической устойчивости и способности переходить в раствор. Подбор условий кристаллизации дает возможность получать материалы с заданной скоростью растворения в физиологических жидкостях.

## ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

*Статьи в российских рецензируемых научных журналах:*

1. Солоненко, А.П. Синтез и физико-химическое исследование смесей состава гидроксилapatит – брусит / **А.П. Солоненко**, О.А. Голованова // Журнал неорганической химии. – 2014. – Т. 59, № 1. – С. 12–20. – 0,92 / 0,46 п.л.
2. Солоненко, А.П. Термические эффекты в композитных материалах на основе фосфатов кальция / **А.П. Солоненко**, О.А. Голованова // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2013. – Т. 56, № 1–2. – С. 33–38. – 0,69 / 0,35 п.л.

3. Солоненко, А.П. Синтез силикатзамещенных гидроксилapatитов различного стехиометрического состава / **А.П. Солоненко**, О.А. Голованова // Вестник Омского университета. – 2013. – № 4. – С. 149–153. – 0,81 / 0,41 п.л.
4. Солоненко, А.П. Композиты на основе фосфатов кальция и желатина, полученные при варьировании рН среды / **А.П. Солоненко**, О.А. Голованова // Вестник Омского университета. – 2013. – № 4. – С. 154–159. – 0,69 / 0,35 п.л.
5. Солоненко, А.П. Физико-химическое исследование систем состава «гидроксилapatит – брусит», полученных совместным осаждением / **А.П. Солоненко** [и др.] // Вестник Омского университета. – 2012. – № 2. – С. 135–142. – 0,92 / 0,12 п.л.
6. Голованова, О.А. Изучение процессов кристаллизации в системе  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 / \text{Si}(\text{OEt})_4$  / желатин –  $\text{H}_2\text{O}$  / О.А. Голованова, М.В. Фильченко, **А.П. Солоненко** // Вестник Омского университета. – 2011. – № 4. – С. 131–138. – 0,92 / 0,31 п.л.
7. Солоненко, А.П. Термодинамическое моделирование процессов образования ортофосфатов кальция / **А.П. Солоненко**, О.А. Голованова // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 24, № 2. – С. 106–112. – 0,81 / 0,41 п.л.
8. Солоненко, А.П. Определение возможности и условий осаждения брусита из водных растворов при варьировании параметров кристаллизационной среды / **А.П. Солоненко**, О.А. Голованова, В.С. Ишутина // Бутлеровские сообщения. – 2010. – Т. 21, № 8. – С. 17–27. – 1,27 / 0,64 п.л.

*Публикации в других научных изданиях:*

9. Солоненко, А.П. Порошковые материалы на основе смесей гидроксилapatита и брусита, полученные совместным осаждением из водных растворов / **А.П. Солоненко** // Сборник материалов X Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». – Москва, 2013. – С. 209–211. – 0,23 / 0,23 п.л.
10. Солоненко, А.П. Сравнительное физико-химическое исследование брусита и гидроксилapatита, осажденных в водно-желатиновом растворе / **А.П. Солоненко** // Сборник материалов IX Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». – Москва, 2012. – С. 254–256. – 0,23 / 0,23 п.л.
11. Солоненко, А.П. Биорезорбируемые материалы на основе желатина и ортофосфатов кальция / **А.П. Солоненко**, О.А. Голованова, М.В. Фильченко, В.С. Ишутина // Материалы VII международной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения». – Иваново, 2012. – С. 216. – 0,11 / 0,025 п.л.

12. Солоненко, А.П. Смеси гидроксилapatит – брусит, полученные совместным осаждением / **А.П. Солоненко**, О.А. Голованова, В.С. Ишутина, М.В. Фильченко // Материалы Всероссийской молодежной конференции «Медицинские основы жизнедеятельности организма в норме, патологии и эксперименте». – Омск, 2012. – С. 108. – 0,23 / 0,12 п.л.
13. Томашевский, И.А. Исследование термической стабильности синтетических ортофосфатов кальция / И.А. Томашевский, **А.П. Солоненко**, О.А. Голованова // Тезисы докладов Всероссийской научной школы «Превентивная медицина: вызовы XXI века». – Омск, 2011. – С. 165–168. – 0,35 / 0,12 п.л.
14. Фильченко, М.В. Исследование возможности модификации состава и свойств гидроксилapatита путем осаждения в присутствии силикат-ионов / М.В. Фильченко, О.А. Голованова, **А.П. Солоненко** // Материалы IV Международного симпозиума «Биокосные взаимодействия в природных и антропогенных системах». – Санкт-Петербург, 2011. – С. 433–436. – 0,35 / 0,12 п.л.
15. Солоненко, А.П. ИК-спектроскопическое исследование нестехиометрического гидроксилapatита и его смесей с бруситом после растворения в средах различного состава / **А.П. Солоненко**, М.В. Фильченко, О.А. Голованова // Материалы XVII международного совещания «Кристаллохимия, рентгенография и спектроскопия минералов – 2011». – Санкт-Петербург, 2011. – С. 189–190. – 0,12 / 0,04 п.л.
16. Солоненко, А.П. Термодинамический расчет возможности фазообразования в системе  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  с различным исходным соотношением Ca/P / **А.П. Солоненко**, О.А. Голованова // Материалы III Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования». – Миасс, 2011. – С. 266–269. – 0,35 / 0,18 п.л.
17. Солоненко, А.П. Определение условий кристаллизации брусита / **А.П. Солоненко**, В.С. Ишутина, О.А. Голованова // Материалы VI международной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Самоорганизация при фазообразовании». – Иваново, 2010. – С. 220. – 0,12 / 0,04 п.л.
18. Солоненко, А.П. Исследование минеральной фазы, образующейся из системы  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$  при варьировании pH / **А.П. Солоненко**, М.В. Фильченко // Материалы XI Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке». – Томск, 2010. – С. 44–47. – 0,23 / 0,13 п.л.

---

Подписано в печать 07.05.2014. Формат бумаги 60x84 1/16.  
Печ. л. 1,0. Уч.-изд. л. 1,5. Тираж 100 экз. Заказ 94.

---

Издательство Омского государственного университета  
644077, Омск-77, пр. Мира, 55а  
Отпечатано на полиграфической базе ОмГУ  
644077, Омск-77, пр. Мира, 55а