

ТРИБОХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ С ВОДОЙ

Е.В. Степанова, В.М. Гропянов, И.С. Михайлова

Рассмотрен процесс изменения структуры хвостов апатитовой флотации, апатитового концентрата в процессе измельчения. Приведены кинетические уравнения изменения рН от времени помола. В работе показано, что скорость взаимодействия фосфорита с водой лимитируется величиной действующей поверхности, в то время как скорость взаимодействия гидроксилapatитов лимитирована диффузией воды в глубь частиц.

Введение

Разработка материалов для медицины является одной из важнейших задач современного материаловедения. Анализ литературных данных показывает, что наиболее перспективными материалами для изготовления костных имплантатов служат водонерастворимые полифосфаты кальция (фосфорит $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и гидроксилapatит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, т.к. они проявляют способность к образованию непосредственной связи с костной тканью и характеризующегося остеокондуктивным поведением, устойчивостью к биорезорбции и отсутствием отрицательных реакций организма [1].

Обычно подготовка материалов для изготовлению костных имплантатов сводится либо их синтезу из водорастворимых соединений, либо глубокой механической обработки. Это необходимо в последующем для создания микро и макро структуры имплантата, которая является наиболее близкой к живой костной ткани, и только в этом случае может происходить приживление имплантата, заполнение имплантата коллагеном и замена его живой костной тканью. В последнем случае имплантат служит в качестве депо для образования живой костной ткани.

Теоретический анализ

Биологическое поведение керамических материалов на основе гидроксилapatита (в дальнейшем – ГА) зависит от многих факторов, в том числе от химического и фазового состава, микроструктуры, размера и содержания пор [2].

По мнению многих авторов [3], недостаточная чистота природного гидроксилapatита и морфология приводят к необходимости получения синтетического гидроксилapatита. Хотя отношение к примесям, содержащимся в природном ГА, может быть двояким. С одной стороны естественная кость тоже не является идеально чистой, организм человека содержит практически все элементы таблицы Мен-

делеева, поэтому удаление “загрязнений” из исходного материала – это дополнительные затраты времени и средств, хотя и существует вероятность, что какая-то часть загрязнений удалится в процессе обжига. В связи с этим, если примеси природного ГА не включают в себя токсичных и канцерогенных веществ, то теоретически можно предположить, что продукт из такого ГА не вызовет мутагенных или аллергических реакций у пациента. Однако в настоящее время в большинстве литературных источников подчеркивается: исходный материал должен быть хорошо очищен, что помогает избежать нежелательных реакций в организме (подтверждение существования этих реакций не приводится).

Цель данной работы заключается в анализе поведения водонерастворимых фосфатов кальция при измельчении; описание сопутствующих измельчению процессов для прогнозирования оптимальных условий процесса помола. Практическая часть работы направлена на получение материала для последующего спекания и применения данных материалов в ортопедии.

Экспериментальная часть

Так как высокочистые синтетические гидроксилapatиты весьма дороги, то в качестве исходных материалов были использованы: хвосты апатитовой флотации, апатитовый концентрат и ортофосфат кальция квалификация “ч”. В таблице 1 приведен химический состав используемых материалов.

Хвосты апатитовой флотации являются отходами при выделении апатитовой составляющей флотационным методом. Хвосты апатитовой флотации (ХАФ) содержат помимо гидроксилapatита форстерит и кальцит, значительно меньше содержание в них доломита и диопсида. Данный материал имеет температуру начала деформации $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ и температуру полного расплавления образца с образованием капли $1380\text{ }^{\circ}\text{C}$. В порошкооб-

ТРИБОХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ С ВОДОЙ

разном состоянии материал имеет темно-серый цвет.

Апатитовый концентрат (АК) представляет собой серый порошок, полученный пу-

тем концентрирования апатитовых руд, т.е. отделения шламов и хвостов. В АК фосфор входит в состав гидроксилapatита.

Таблица 1

Химический состав хвостов апатитовой флотации (ХАФ) и апатитового концентрата (АК)

	Содержание, %	
	ХАФ	АК
CaO	14,24	51,6
P ₂ O ₅	2,36	38,5
SiO ₂	28,69	0,53
MgO	28,31	1,5
Fe ₂ O ₃	5,06	0,5
K ₂ O	1,84	-
Al ₂ O ₃	3,19	0,36
Na ₂ O	0,43	-
H ₂ O	-	0,79

Ортофосфат кальция квалификации "ч". Исходный материал представляет собою белый порошок. Ортофосфат кальция имеет $T_{пл} = 1670 \text{ }^{\circ}\text{C}$; плотность - $3,067 \text{ г/см}^3$; $PR = 1 \cdot 10^{-25}$ легко взаимодействует с кислотами, образуя гидрофосфаты. Входит в состав минералов – фосфорита, апатита и гидроксилapatита.

Для помола веществ использовалась вибрационная мельница типа ПМЕ082УЗ, футерованная карманами из полиуретана, в качестве мелющих тел – твердосплавные шары (сплав ВК6), в качестве дисперсионной среды – дистиллированная вода, при соотношении по массе 1 : 6 : 1.

При этом механическим изменениям исследуемых образцов сопутствуют химические реакции, в частности, взаимодействие вещества с водой. Поэтому о ходе протекания процесса можно судить по изменению pH водных растворов фосфатов.

Методика исследования заключается в определении изменения массы исследуемого материала, твердосплавных шаров и воды до и после вибропомола; и последующем периодическом измерении pH раствора в процессе измельчения.

Первое измерение pH_0 раствора проводится до включения мельницы. Последующие измерения pH проводились с интервалом 2 ÷ 3 часа. Для применялся анализатор жидкостей типа ЭКСПЕРТ – 001 и стеклянный комбинированный электрод ЭСК – 10601/7.

С целью анализа кинетики процесса использовались наиболее распространенные уравнения кинетики реакций с участием твердых тел. В процессе измельчения вибро-

ударным воздействием (~100 Гц) состав измельчаемого материала существенно меняется вследствие трибохимического разложения фосфатов, которое, судя по кинетическим кривым увеличения pH с увеличением длительности измельчения, протекает ступенчато (рис.1).

Увеличение pH в ходе измельчения вполне естественно, т.к. гидроксид кальция, входящий в состав и АК и ХАФ относится к сильным основаниям, а ортофосфорная кислота является слабой кислотой. В конце измельчения изменение массы мелющих тел не наблюдалось.

Результаты и их обсуждение

Согласно наиболее распространенной модели диффузионно - контролируемых процессов, скорость взаимодействия равновеликих сферических зерен покрываемого компонента лимитируется скоростью односторонней диффузии частиц компонента через слой продукта реакции. В соответствии с уравнением [8]:

$$\alpha = 1 - (1 - K \cdot t^{1/2})^3, \quad (1)$$

которое для удобства нахождения параметров использовалось в виде:

$$\ln [1 - (1 - \alpha)^{1/3}] = \ln K + n \cdot \ln t. \quad (2)$$

На рис. 1 показано изменение pH от времени помола водных растворов ХАФ и АК в процессе измельчения.

Для определения численных значений постоянных уравнения (1) зависимости изменения pH от времени продолжения помола t для исследуемых материалов использовались обычные методы численного анализа.

$$a = \frac{[H^+]}{[H^+]_K}$$
, где $[H^+]_K$ – предельное достижение значения концентрации при $pH = pH_K$, а уравнение (1) имеет вид:

$$1 - a = (1 - 0,5 \cdot (t)^{0,14})^3. \quad (3)$$

Уравнение (3), график которого представлен на рис. 1 непрерывной линией, достаточно удовлетворительно описывает влияние длительности измельчения на pH среды. Из данного уравнения следует, что взаимодействие с водой ХАФ и АК протекает вплоть до $pH_K = 11,5$ за время измельчения $t_K = 123$ ч. Как видно из рис. 2 скорость процесса постепенно убывает в соответствии с уравнением

(4), полученным дифференцированием уравнением (3):

$$\frac{dpH}{dt} = 2,484 \cdot t^{-0,856} - 2,484 \cdot t^{-0,712} + 0,621 \cdot t^{-0,568} \quad (4)$$

График зависимости скорости взаимодействия водных растворов ХАФ и АК с водой в процессе измельчения от времени помола представлены на рис. 2, откуда

$$\frac{d[H^+]}{d[t]} = -2,3026[H^+] \frac{dpH}{dt}. \quad (5)$$

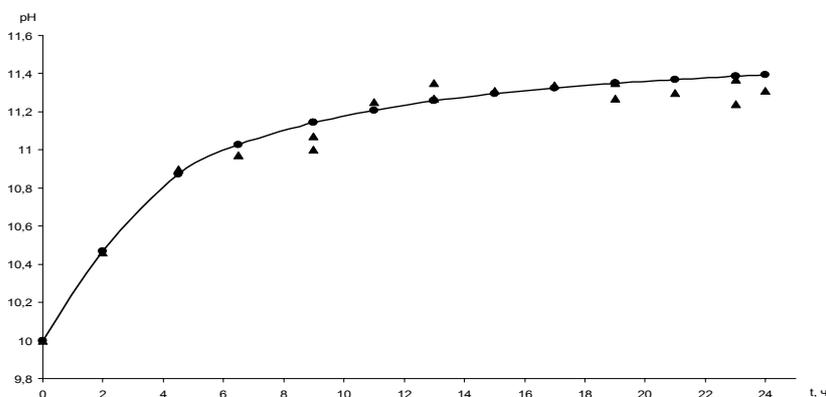


Рисунок 1 – Экспериментальные значения и рассчитанные по уравнению (1) изменение pH водных растворов АК (▲) и ХАФ (●)

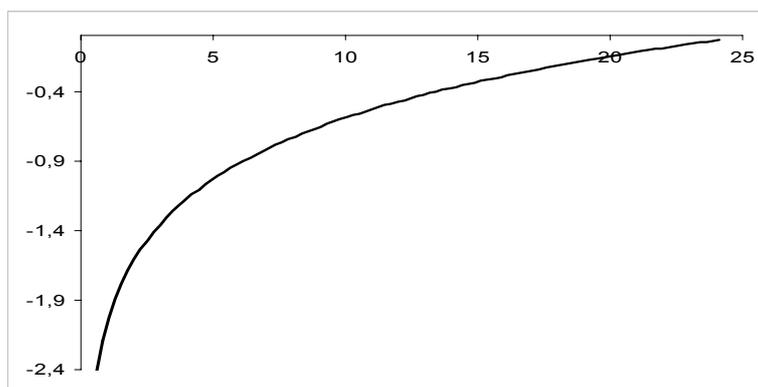


Рисунок 2 – Изменение скорости взаимодействия ХАФ и АК с водой в процессе измельчения

В случае трехкальциевого фосфата, механизм гидролиза определяется законом действующих поверхностей. Основную роль играет не диффузия уравнение (1), а закон действующих поверхностей, согласно которому концентрация продуктов реакции подчиняется закону 1-го порядка, т.к. с увеличением времени измельчения, удельная поверхность изменяется экспоненциально и ее увеличение пропорционально $(1 - e^{-kt})$.

Таким образом, концентрация ионов водорода $[H^+]$ исследуемого раствора будет изменяться экспоненциально с увеличением поверхности в процессе измельчения, иными словами, концентрация ионов водорода должна уменьшаться с увеличением поверхности в процессе измельчения.

Изменение pH водного раствора фосфата кальция в процессе измельчения отражено на рис.3.

ТРИБОХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ С ВОДОЙ

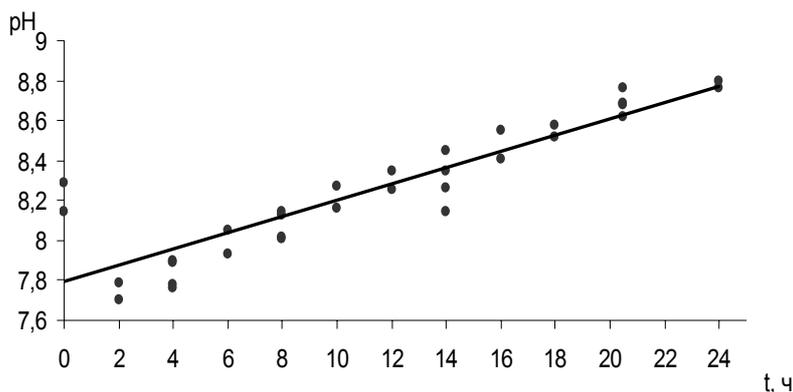


Рисунок 3 – Изменение pH водного раствора фосфата кальция в процессе измельчения

На рис. 3 представлена линейная аппроксимация и сглаживание экспериментальных данных (●), уравнение которой имеет вид:

$$pH = 7,79 + 0,04 \cdot t.$$

Соответственно концентрация активных ионов водорода в процессе измельчения изменяется следующим образом:

$$[H^+] = 1,6 \cdot 10^{-8} \exp(-0,1 \cdot t). \quad (6)$$

Для построения графика зависимости скорости взаимодействия фосфата (рис. 3) от времени измельчения дифференцируем уравнение (6) и получаем:

$$\frac{d[H^+]}{dt} = -1,6 \cdot 10^{-10} \exp(-0,1 \cdot t). \quad (7)$$

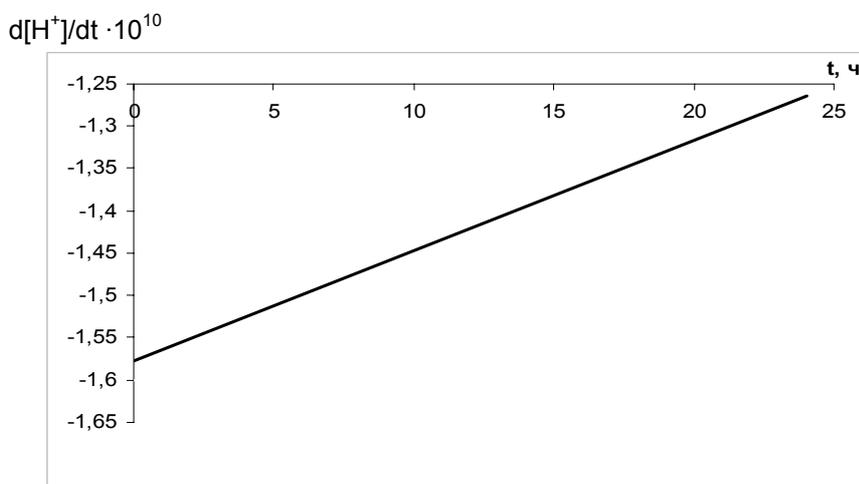


Рисунок 4 – Изменение скорости взаимодействия раствора фосфата кальция с водой в процессе измельчения

Заключение

Глубокая механическая обработка трехкальциевого фосфата, а также фосфата обогащенного гидроксилapatитом показала, что при интенсивном микроударном воздействии на частицы этих веществ приводит к заметному изменению их состава.

Механизм взаимодействия гидроксилapatита и фосфорита с водой происходит по-разному. Если скорость взаимодействия фосфорита лимитируется величиной действующей поверхности, т.е. активной поверхно-

стью, то скорость взаимодействия гидроксилapatитов лимитирована диффузией воды в глубь частиц.

Соответственно процессы взаимодействия исследуемых материалов с водой описываются разными кинетическими уравнениями. Уравнение (5) – для гидроксилapatитов, для трехкальциевого фосфата – уравнение (7). Параметры этих уравнений являются феноменологическими величинами, т.к. четкого физического смысла не имеют.

Трибохимические процессы взаимодействия фосфоритов с водой состоят в том, что в ходе интенсивного измельчения происходит разрушение структуры исходных веществ, что в последствии дает возможность создания полифосфатов (например, путем спекания) со структурой близкой к живой костной ткани.

Скорость взаимодействия ортофосфата кальция с водой на порядок выше, чем у хвостов апатитовой флотации и апатитового концентрата.

Практически полная идентичность кинетических уравнений изменения рН в процессе измельчения ХАФ и АК показывает, что взаимодействие с водой ХАФ и АК протекает только за счет содержащихся в них гидроксилapatитов, которые традиционно считаются практически водонерастворимыми соединениями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Третьяков Ю.Д., Брылев О.А. Новые поколения функциональных неорганических материалов // Журнал Рос. Хим. Общества имени Д.И.Менделеева. 2000. Т. 7. №4. С 10 – 14.
2. Орловский В.П., Суханова Г.Е., Ежова Ж.А. Гидроксоapatитовая биокерамика // Журнал Все-

союзного химического общества имени Д.И.Менделеева. 1991. Т. 36. №6. С. 683 – 688.

3. Орловский В.П., Комлев В.С., Баринов С.М. Гидроксоapatит и керамика на его основе // Журнал Неорганические материалы, 2002, Т. 38, №10, С1159 – 1172.

4. Седунов А.А., Синяев В.А., Даулбаева Р.А. Возможность применения неорганических материалов в фармацевтическом производстве // Журнал Казахстанский фармацевтический вестник. 2000. №6 (106).

5. Большая медицинская энциклопедия / Гл. ред. Б.В.Петровский.- М., "Советская энциклопедия", 1978, в 30-ти томах.

6. Третьяков Ю.Д., Брылев О.А. Новые поколения функциональных неорганических материалов // Журнал Рос. Хим. Общества имени Д.И.Менделеева. 2000. Т. 7. №4. С 10 – 14.

7. Механизмы регенерации костной ткани / Сборник статей и материалов симпозиума по регенерации костной ткани // составитель А.М.Белоус – изд. Медицина, М., 1972.

8. Балкевич В.Л. Техническая керамика: Учебное пособие для вузов. – 2-е издание, перераб. и доп. М.: Стройиздат, 1984 – С. 256.

9. Чайнике Г. Трибохимия. М.: Мир. 1987, 582с.

10. Hench L. Bioceramics // J. Am. Ceram. Soc. – London, U. K. – 1998. - №81.