

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ГИДРОКСИЛАПАТИТА
СОЕДИНЕНИЯМИ ТИТАНА ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

**Хамова Т.В.¹, Шилова О.А.¹, Изатулина А.Р.² (alina.izatulina@mail.ru),
Кузьмина М.А.², Франк-Каменецкая О.В.², Иванов В.К.³,
Баранчиков А.Е.³**

¹ Институт Химии силикатов РАН; ² СПбГУ; ³ ИОНХ РАН, Москва

MODIFICATION OF HYDROXYAPATITE SURFACE WITH TITANIUM
COMPOUNDS BY SOL-GEL METHOD

**Khamova T.V.¹, Shilova O.A.¹, Izatulina A.R.² (alina.izatulina@mail.ru),
Kuzmina M.A.², Frank-Kamenetskaya O.V.², Ivanov V.K.³,
Baranchikov A.E.³**

¹ Institute of Silicate Chemistry RAS; ² SPbU; ³ IGIC RAS, Moscow

Материалы на основе гидроксилapatита находят широкое применение в медицине и других областях науки и техники. Поэтому мировое научное сообщество уделяет синтезу и исследованию апатитов и апатит-содержащих композитов различного состава самое пристальное внимание. У апатитов, синтезированных в присутствии в среде кристаллизации катионов титана обнаружена фотокаталитическая активность (подобная активности анатаза), а также повышенная прочность и биоактивность (Layani et al., 2000; Брик и др., 2011; Tsukada et al., 2011; Kandori et al., 2012). Проявление такой активности может быть связано, как с вхождением катионов титана в структуру, так и с адсорбцией частиц оксида титана на поверхности частиц апатита, что требует дальнейшего изучения.

Настоящая работа посвящена разработке методике модификации поверхности гидроксилapatита соединениями титана с использованием золь-гель метода. Модификация поверхности порошков является одним из приемов изменения их свойств, часто используемых на практике. Одним из успешно используемых методов получения порошков с модифицированной поверхностью является золь-гель технология (Хамова и др., 2006; Shilova, 2010). Она позволяет равномерно распределить требуемое вещество или смесь нескольких веществ по поверхности частиц за счет коллоидной обработки порошка в золе и последующего отжига.

Синтез гидроксилapatита проводили методом обратного осаждения в аммонийсодержащей среде, при котором в 100 мл нагретого до 90-95⁰С раствора нитрата кальция (Ca(NO₃)₂) при непрерывном перемешивании в течение 0,5 часа по каплям добавлялось 100 мл раствора гидрофосфата аммония ((NH₄)₂HPO₄) при pH = 8-10. Полученный раствор с мелкокристаллическим белым осадком выдерживали 2 часа при 90-100⁰С, затем осадок промывали несколько раз дистиллированной водой и высушивали при 110⁰С в течение суток.

Модифицирование порошка гидроксилapatита осуществляли путем обработки частиц порошка апатита в титанатном золе. В качестве прекурсоров золя использовали: бутиловый эфир ортотитановой кислоты (ТБТ - $\text{Ti}(\text{OBut})_4$) реактивной квалификации «хч», бутиловый спирт ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$) марки «ч» применяли в качестве растворителя, 1 N раствор азотной кислоты (HNO_3) - как кислотный катализатор. Для приготовления титанатного золя сначала смешивали бутиловый спирт и раствор азотной кислоты, а затем в полученный раствор вносили ТБТ и подвергали полученную смесь интенсивному перемешиванию. В результате после интенсивного перемешивания всех компонентов при комнатной температуре получали прозрачный золь, который был пригоден для модифицирования через 1 сутки после приготовления. Модифицирование порошка гидроксилapatита осуществляли путем обработки частиц в титанатном золе в массовом соотношении 1:1. Полученную суспензию перемешивали на магнитной мешалке вплоть до получения однородного геля. Полученный гель высушивали на воздухе при 80°C , а затем подвергался термообработке при трех температурах 400, 500 и 600°C с выдержкой в течение 1 часа.

Для оценки влияния коллоидной обработки на свойства гидроксилapatита применяли порошковую рентгенографию, сканирующую электронную микроскопию, микрорентгеноспектральный анализ и метод низкотемпературной адсорбции азота БЭТ. СЭМ исследования показали, что визуально состояние поверхности порошков меняется незначительно, как под действием обработки в титанатном золе, так и под действием температуры (от 400 до 600°C) (рис.1). Прослеживается слабая тенденция к разрыхлению поверхности частиц порошков после обработки в титанатном золе. Это визуальное наблюдение подтверждается данными БЭТ. Величина удельной поверхности после обработки в золе увеличивается на 40-50 %. (от 30-40 до 50-60 $\text{m}^2/\text{г}$). Размер кристаллитов вдоль оси с незначительно уменьшается (от 75 до 60 нм). При этом коллоидная обработка ингибирует характерный для порошков процесс уплотнения, наблюдаемый при термообработке.

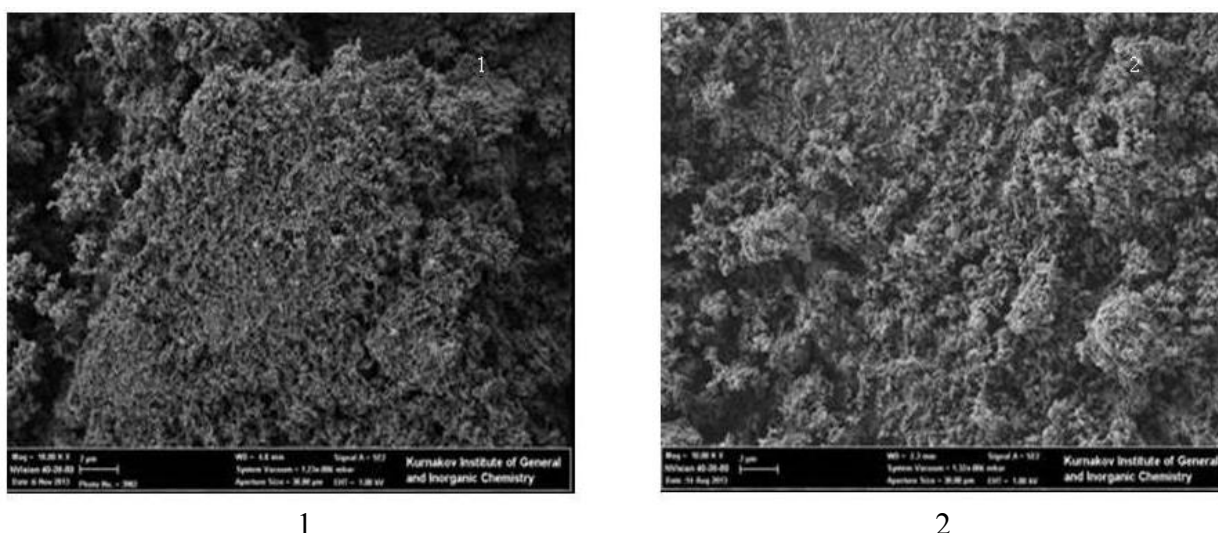


Рис. 1. СЭМ - изображения исходного гидроксилapatита (1) и подвергнутого коллоидной обработке титанатным золем (2) после термообработки при 400°C

Количественное определение элементов Р, Са и Тi в порошках гидроксилapatита, выполненное методом микрорентгеноспектрального анализа, подтвердило наличие, помимо основных компонентов Р и Са, также и элемента-модификатора – Тi, содержание, которого составляет на поверхности ~1.8 ат.%. Температура отжига практически не влияет на элементный состав поверхности.

Синтезированный гидроксилapatит с модифицированной поверхностью, перспективен для создания новых биоактивных материалов с каталитическими (в том числе, фотокаталитическими) свойствами. В настоящее время проводится изучение его свойств.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 13-05-90432 Укр_ф_а)

Layani J.D., Mayer I., Cuisinier F.J.G. Carbonated hydroxyapatites presipitated in the presence of Ti // Journal of Inorganic Biochemistry. 2000. 81, P. 57 – 63.

Брик А.Б., Дубок В.А., Франк-Каменецкая О.В., Суходуб Л.Ф. Калиниченко А.М., Шинкарук А.В. Радиоспектроскопические и рентгенофазовые характеристики синтетического гидроксилapatита с примесью титана//Наноструктурное материаловедение, 2011. № 2, с.73 - 84.

Mineharu Tsukada, Masato Wakamura, Naoya Yoshida, Toshiya Watanabe. Band gap and photocatalytic properties of Ti-substituted hydroxyapatite: Comparison with anatase-TiO₂ //Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 338 (2011) 18–23.

Kazuhiko Kandori, Makoto Oketani, Yusuke Sakita, Masato Wakamura. FTIR studies on photocatalytic activity of Ti(IV)-doped calcium hydroxyapatite Particles//Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 360 (2012) 54– 60.

Хамова Т.В., Шилова О.А., Хашиковский С.В. Золь-гель метод формирования силикатного покрытия на поверхности частиц порошка оксида алюминия//Техника и технология силикатов. 2006. Т.13, №2, с.17-32.

Shilova O.A. Heterogeneous sol-gel systems – derived ceramics//Advances in Science and Technology. 2010. Vol. 63. pp 131-140. www.scientific.net (Trans Tech Publications).