

УДК 666.913.3

М. М. Киселев, М. А. Вартанян\*, С. В. Кирсанова, А. А. Фирер

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская площадь, дом 9

\* e-mail: [council@muctr.ru](mailto:council@muctr.ru)

## ХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ СИНТЕЗА АРАГОНИТОВОЙ ФАЗЫ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ

### Аннотация

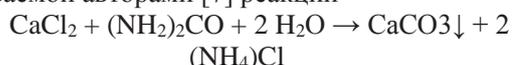
Работа посвящена разработке способа получения порошков карбоната кальция заданного фазового состава для изготовления керамических материалов биомедицинского назначения. Показано влияние на выход и свойства продукта синтеза таких технологических параметров, как вид и соотношение реагентов, температура и длительность термостатирования, а также старение осадка в маточном растворе. Предложены условия проведения синтеза, которые обеспечивают максимальный выход целевого продукта.

**Ключевые слова:** арагонит, химический синтез, карбонат аммония, мочевины.

Арагонитом называют метастабильную полиморфную модификацию карбоната кальция. Это вещество выделяется в виде игольчатых кристаллов и может служить для повышения биосовместимости биомедицинских материалов, поскольку обладает способностью срастаться с костью и, в конечном счете, заменяться костной тканью [1 – 3]. Анализ литературных данных указывает на то, что существует несколько основных методов получения арагонита: (а) выделение из морской воды [4, 5]; (б) обработка раковин моллюсков и коралловых экзоскелетов [6]; (в) синтез арагонита в растворе.

Самым распространенным способом получения арагонитовой фазы карбоната кальция является ее синтез в водном растворе, или так называемые методы «мокрой химии» [7 – 12]. В качестве исходных реагентов здесь выступают водорастворимые кальций- ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) и карбонатсодержащие соединения ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ). Также часто вводят добавки для снижения агрегации (поверхностно-активные вещества), увеличения седиментационной устойчивости частиц (желатин, полиакриловая кислота) и поддержания pH на уровне 7 – 8, необходимом для образования арагонитовой фазы карбоната кальция ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). В зависимости от условий проведения синтеза получают чистый арагонит или его смеси с кальцитом и ватеритом (фатеритом) в различных соотношениях. Полученные продукты содержат кристаллы различной формы (игольчатые, кубические, шарообразные) и размеров (от 1 до 100 мкм).

Наибольший практический интерес из рассмотренных представляет описанная в [7] схема синтеза с применением мочевины  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ , поскольку выделяющиеся при этом побочные продукты могут быть легко отделены от основного вещества. Однако возможность протекания описываемой авторами [7] реакции



вызывает сомнения ввиду слабой способности мочевины к гидролизу. По всей видимости (что подтверждается результатами ранее проведенных

авторами настоящей работы исследований по синтезу арагонита с использованием мочевины), образование карбоната кальция связано с присутствием в реактиве  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  примеси карбоната аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ .

Цель настоящего исследования – выбор методики получения арагонитовой фазы карбоната кальция, отработка условий ее получения и исследование свойств полученного материала. Для достижения поставленной цели решали следующие задачи: выбор способа получения арагонита, исходя из количественного выхода и характеристик продукта; определение зависимости свойств полученного арагонита от условий синтеза и отработка точного режима синтеза арагонита; изучение свойств полученного материала.

Для решения поставленных в работе задач определяли влияние на свойства продукта таких технологических параметров, как вид и соотношение компонентов реакционной смеси, температура и длительность термостатирования, а также старение осадка в маточном растворе.

Исходя из литературных данных [7] и ранее полученных авторами результатов для синтеза арагонита рассмотрели ряд составов на основе  $\text{CaCl}_2$ , применив в качестве карбонатсодержащего компонента карбонат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  и его смеси с мочевиной  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  в мольном соотношении 1:2 и 2:1. Для получения рабочего раствора использовали реагенты квалификации не ниже «хч», исходные вещества смешивали в виде порошков и растворяли в воде с тем расчетом, чтобы получился раствор с концентрацией 0,25 моль/л по  $\text{CaCl}_2$  и 0,75 моль/л по азотистому соединению. Полученные растворы термостатировали при температуре 90 – 100 °С с шагом 5 °С, продолжительность выдержки составляла от 60 до 120 мин. с шагом 15 мин. Выход продукта оценивали весовым методом; чтобы определить, как старение осадка в маточном растворе влияет на процесс фазообразования, термостатированные в течение 120 мин. растворы рабочей концентрации выдерживали при комнатной температуре в течение 7 сут.

Фазовый состав продуктов синтеза определяли методами технической петрографии и рентгенофазового анализа (РФА), полученные результаты хорошо согласуются. Микроструктуру порошков описывали методами технической петрографии.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что выбранные реагенты обеспечивают получение целевого продукта – арагонита, при этом для всех рассмотренных составов выход продукта с учетом возможных потерь достигал 55 – 65 % и сохраняется практически постоянным (наименьшее значение отмечено для смеси карбонат : мочевины = 1:2, что связано, по-видимому, с разложением  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  и удалением  $\text{CO}_2$  из зоны реакции). Фазовый состав продуктов синтеза в наибольшей мере зависит от содержания  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ , а их микроструктура – от продолжительности термостатирования; влияние температуры термостатирования на состав и свойства продукта выражено слабо.

Так, для всех рабочих составов осадок арагонитовой фазы образовывался во всем температурном интервале, с повышением температуры отмечалось повышение степени кристалличности продукта и образование вторичной фазы кальцита; следует отметить, что наибольший выход продукта удалось получить при температуре 95 °С, а при 100 °С осадок образовывался в следовых количествах.

В то же время, с увеличением продолжительности термостатирования (температура 95 °С) для всех составов наблюдался рост кристаллов арагонитовой фазы (от размеров  $\ll 1$  мкм до 5 – 12 мкм, рис. 1), при большой длительности выдержки происходило ее перерождение и накопление фазы кальцита.

Изменение содержания мочевины при одинаковой продолжительности термостатирования оказывает преимущественное влияние на распределение кристаллов арагонитовой фазы по размерам, а также на образование фазы кальцита. Известно, что данное соединение обладает гидротропным действием и способно модифицировать структуру воды, этим, по-видимому, объясняется тот факт, что при использовании чистого карбоната аммония уже после термостатирования в течение 60 мин. образовывалось не более 60 мас. % арагонита (размер кристаллов до 8 мкм), одновременно в виде самостоятельной фазы выделялся кальцит (размер кристаллов 10 – 12 мкм), а через 120 мин. арагонит в пробе полностью отсутствовал. По мере замещения карбоната аммония мочевиной устойчивость арагонитовой фазы в процессе термостатирования возрастает: для смеси с мольным соотношением  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 : (\text{NH}_2)_2\text{CO} = 2:1$  кристаллы кальцита в пробе наблюдались не ранее, чем через 90 мин. от начала выдержки, а при соотношении азотистых компонентов, равном 1:2, заметное нарастание фазы кальцита происходило не ранее, чем через 105 мин. от начала выдержки. В обоих случаях фаза кальцита выделялась в виде ультрадисперсных кристаллов по периферии зерен

арAGONита и очевидно, образовывалась в результате его перерождения.

В то же время присутствие мочевины не оказывает видимого эффекта на фазовый состав продуктов синтеза при их старении в маточном растворе. Для всех рабочих составов на 7-8 сутки наблюдалось полное перерождение осадка в кальцит (форма кристаллов изометрическая, средний размер от 8 до 10 мкм; присутствовали отдельные кристаллы, имевшие размер до 20 мкм; см. рис. 2).

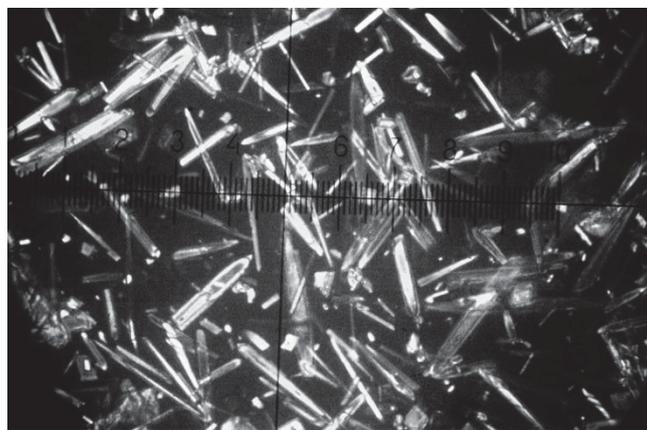


Рис. 1. Структура продуктов синтеза после термостатирования в течение 90 мин. в отсутствие мочевины (40 ×)

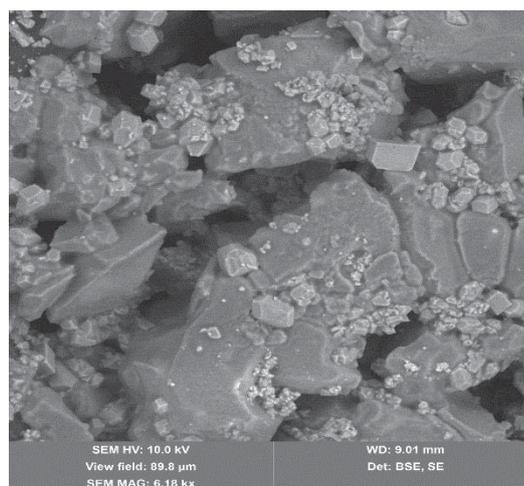


Рис. 2. Структура продуктов синтеза после старения в маточном растворе (мольное соотношение  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 : (\text{NH}_2)_2\text{CO} = 1:2$ ; 6000 ×)

Выводы:

1. Показано, что выбранный способ синтеза обеспечивает получение целевого продукта – арагонита с выходом не менее 60 % от теоретического.

2. Наиболее значительное действие на фазовый состав продуктов синтеза оказывает содержание  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ , а на их микроструктуру – продолжительность термостатирования, влияние температуры термостатирования на состав и свойства продукта выражено слабо.

3. Выявлено, что вид и соотношение компонентов реакционной смеси определяет фазовый состав и микроструктуру «свежих» осадков, характеристики состаренных осадков от условий синтеза не зависят.

4. Установлено, что для получения максимального количества арагонитовой фазы карбоната кальция целесообразно замещение карбоната аммония в составе реакционных смесей мочевиной до мольного соотношения  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 : (\text{NH}_2)_2\text{CO} = 1:2$ , рекомендуемая длительность термостатирования при температуре не выше  $95^\circ\text{C}$  не более 90 мин.

*Киселев Максим Михайлович студент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва*

*Вартамян Мария Александровна к.т.н., доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва*

*Курсанова Светлана Викторовна к.х.н., доцент кафедры общей технологии силикатов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва*

*Фирер Александр Анатольевич к.х.н., доцент кафедры общей и неорганической химии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва*

#### Литература

1. Путляев В.И. Современные биокерамические материалы // Соросовский образовательный журнал. 2004. Том 8. №1. С. 44 – 50.
2. Смирнова И. А., Беляков А. В., Вартамян М. А. Композиционные биоактивные материалы с керамической ячеистой матрицей // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. М.: РХТУ, 2011. Т. XXV. № 6 (122). С. 12 – 15.
3. Laifeng Wang, Ivan Sondi, Egon Matijevic. Preparation of Uniform Needle-Like Aragonite Particles by Homogeneous Precipitation // J. Colloid and Interface Sci. 1999. №218. P. 545 – 553.
4. Щетинина Г. П., Чернов Б. Б. Процессы кристаллизации  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  из морской воды // Вестн. Камчатского ГТУ, 2004. №3. С. 73-77.
5. Holcomb M., Cohen A. L., Gabitov R. I., Hutter J. L. Compositional and morphological features of aragonite precipitated experimentally from seawater and biogenically by corals // Geochimica et Cosmochimica Acta, 2009. № 73. P. 4166 - 4179.
6. Ковтун Н. Е., Ярыгин К. Н., Ярыгин Н. В. и др. Экспериментальная модель биокристаллизации арагонита в культуре ткани мантии моллюска // Медицина критических состояний. Экспериментальная медицина. 2008. № 2. С. 36 – 38.
7. A. Cunejt Tas Monodisperse Calcium Carbonate Microtablets Forming at  $70^\circ\text{C}$  in Prerefrigerated  $\text{CaCl}_2$  – Gelatin – Urea Solutions // Int. J. Applied Ceramic Technology. 2009. Vol. 6. №1. P. 53 – 59.
8. Кобелева А.Р. Технология получения карбоната кальция с заданными свойствами: автореф. дис. ... к.т.н. Пермь, 2006. 16 с.
9. Clifford Y. Tai, Chih-kuang Chen Particle morphology, habit, and size control of  $\text{CaCO}_3$  using reverse microemulsion technique // Chemical Engineering Science. 2008. № 63. P. 3632 – 3642.
10. Ouhenia S., Chateigner D., Belkhir M. A. a. o. Synthesis of calcium carbonate polymorphs in the presence of polyacrylic acid // J. Crystal Growth. 2008. № 310. P. 2832 – 2841.
11. Mateescu C. D., Mocioi M., Sarbu C., Branzoi F. Synthesis of super fine aragonite-type calcium carbonate by precipitation in ultrasonic field // Book of Abstracts European Congress of Chemical Engineering, 2007. P. 168 – 174
12. Ciobanu M., Bobu E., Ciolacu F. In-situ cellulose fibres loading with calcium carbonate precipitated by different methods // Cellulose Chemistry and Technology. 2010. Vol. 44. № 9. P. 379 – 387.

*М. М. Киселев, М. А. Вартамян\*, С. В. Курсанова, А. А. Фирер*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

\* e-mail: [council@muctr.ru](mailto:council@muctr.ru)

## CHEMICAL ROUTE FOR CALCIUM CARBONATE ARAGONITE PHASE SYNTHESIS

### Abstract

The paper discusses a method for producing calcium carbonate powders with tailored phase composition for bioceramics. The influence of such factors as reagent nature and ratio, temperature and duration of thermostatic treatment, as well as precipitates aging on the quantity and properties of the products is shown. Experimental conditions are suggested that provide the highest quantity of the desired crystalline phase.

**Key words:** aragonite, chemical synthesis, ammonia carbonate, urea.