

Министерство науки и высшего образования  
Российской Федерации  
Федеральное государственное  
бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ  
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,  
НАНОСТРУКТУР  
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS  
OF THE STUDY OF CLUSTERS,  
NANOSTRUCTURES AND  
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY  
IZUČENIÂ KLASTEROV,  
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

выпуск 12

ТВЕРЬ 2020

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в журнале «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

**Официальный сайт издания в сети Интернет:**

**<https://www.physchemaspects.ru>**

**Ф50** Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2020. – Вып. 12. – 908 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Журнал предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

*Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials*

*Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov*

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2020

© Тверской государственный университет, 2020

## СИНТЕЗ ФОСФАТОВ МАГНИЯ В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ

О.Н. Мусская, В.К. Крутько, А.И. Кулак

ГНУ «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси»

220072, Республика Беларусь, Минск, ул. Сурганова, 9/1

*musskaja@igic.bas-net.by*

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.860

**Аннотация:** Изучена зависимость фазового состава наноразмерных фосфатов магния ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ,  $Mg(H_2PO_4)_2$ ,  $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ ,  $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ ) с размером кристаллитов 13–54 нм от условий осаждения из водных растворов в присутствии поливинилового спирта и его смеси с поливинилпирролидоном. В полимерной матрице дополнительно образуется примесная фаза  $MgOHCl$ . Наличие средних и двузамещенных фосфатов магния в пленках поливинилового спирта и поливинилового спирта / поливинилпирролидона ингибируют их термическую деструкцию.

**Ключевые слова:** фосфаты магния, струвит, ньюберит, поливиниловый спирт, поливинилпирролидон, композиционные полимерные пленки.

### 1. Введение

Среди костнозамещающих имплантатов особое место занимают кальцийфосфатные материалы, преимущественно на основе гидроксиапатита (ГА) – неорганического аналога костной ткани [1,2]. Характерной особенностью ГА является низкая растворимость [3]. В связи с этим в последние годы при выборе компонентов остеопластических материалов значительный интерес также уделяется соединениям, характеризующимся более высокой растворимостью, – кислым либо средним фосфатам кальция и магния, что позволяет эффективно регулировать резорбцию костнозамещающих материалов [4-6]. Отмечается, что соединения магния в условиях *in vivo* играют важную роль в процессах минерализации костной ткани [7].

Известно, что в зависимости от условий синтеза могут быть получены фосфаты магния различного фазового состава –  $MgHPO_4$ ,  $MgNH_4PO_4$ ,  $Mg_3(PO_4)_2$  и др., как в безводной, так и гидратированной форме [8–10]. В основе большинства методов получения фосфатов магния лежит взаимодействие ионов магния и фосфатных ионов в водной среде. Однако до сих пор не имеется достаточно сведений о синтезе фосфатов магния в присутствии биосовместимых синтетических полимерных компонентов, которые могут быть использованы при получении биоматериалов в виде пленок.

Цель данной работы – синтез фосфатов магния из водных растворов солей в присутствии биосовместимых полимеров (поливинилового спирта – ПВС, поливинилпирролидона – ПВП), а также получение и исследование термической устойчивости композиционных полимерных пленок на их основе.

## 2. Методика эксперимента

Синтез фосфатов магния осуществляли взаимодействием 0,1 М раствора хлорида (либо сульфата) магния и 0,3 М раствора гидрофосфата аммония (либо натрия) в водной среде, а также в присутствии 5 % водных растворов полимеров при мольном соотношении  $Mg/P$  1,0 и 1,5. Фосфаты магния осаждали 3 способами: 1) путем быстрого сливания водных растворов, содержащих фосфат-ионы и ионы аммония; 2) медленным прикапыванием (4 мл/мин) водного раствора, содержащего фосфат-ионы, к водному раствору соли магния; 3) медленным прикапыванием (4 мл/мин) водного раствора соли магния к водному раствору, содержащему фосфат-ионы и полимерное связующее. В качестве полимеров использовали ПВС ( $M_r = 72000$ ) и его смесь с ПВП ( $M_r = 40000$ ) при массовом соотношении ПВС/ПВП 4:1. Количество полимерного связующего рассчитывали с учетом соотношения полимер/(фосфат магния) 9:1. Полученную суспензию дополнительно выдерживали от 3 суток до 4 месяцев, отмывали дистиллированной водой и высушивали при 20 °С.

Композиционные полимерные пленки получали методом полива на стеклянные подложки магнифосфатных суспензий, осажденных при взаимодействии ионов магния и фосфат-ионов в водных растворах полимеров. Пленки высушивали при 20 °С, отделяли от подложки, затем промывали дистиллированной водой.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре ADVANCE D8 (Bruker, Германия) при  $Cu_{K\alpha} = 1,5405 \text{ \AA}$ . Термогравиметрию (ТГ), дифференциальный термический (ДТА) и термогравиметрический (ДТГ) анализ образцов проводили в воздушной атмосфере на совмещенном термическом анализаторе NETZSCH STA 409 PC LUXX (Германия); скорость нагрева 5 °С/мин, масса навески 18–43 мг.

## 3. Обсуждение результатов

На рентгенограммах фосфатов магния, синтезированных при соотношениях  $Mg/P$  1,0 и 1,5 в присутствии ионов аммония, наблюдаются рефлексы кристаллогидрата аммониймагниевого фосфата типа минерала струвит  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ , независимо от способа смешивания компонентов. Струвит образуется, как в свежесосажденном осадке, так и при его выдерживании под маточным раствором в течение 14 суток (см. рис. 1). В случае длительного созревания (4 месяца) струвит может трансформироваться в тригидрат кислого фосфата магния  $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$  (ньюберит). Отмечается, что при быстром сливании растворов водорастворимых солей магния и фосфатов по сравнению с

медленным прикапыванием образуются более крупные кристаллиты (см. Таблицу).

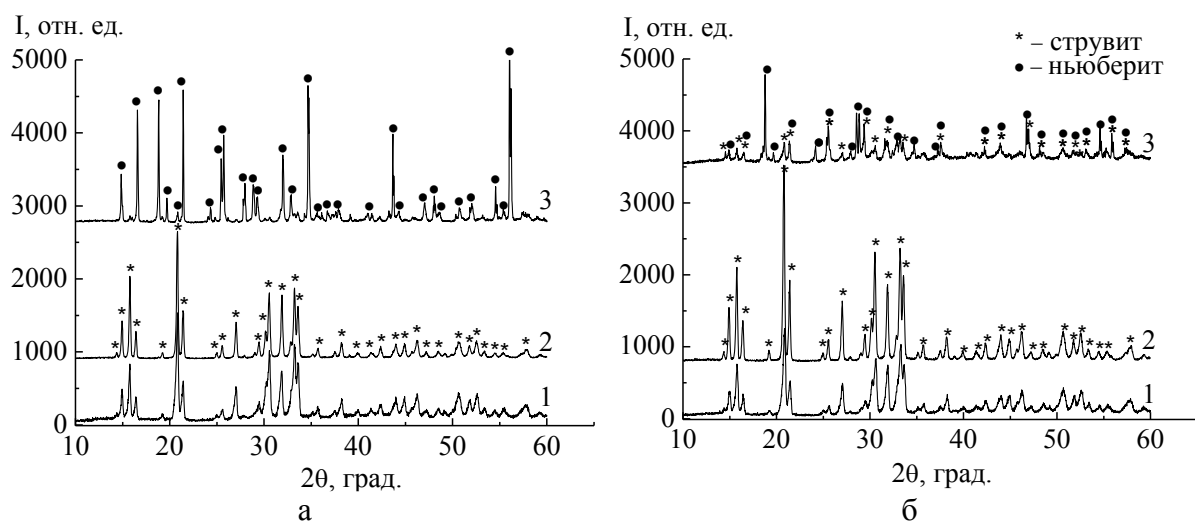


Рис. 1. Рентгенограммы фосфатов магния, синтезированных при быстром (а) и медленном (б) сливании водных растворов гидрофосфата аммония и хлорида магния при разном времени созревания, соотношение  $Mg/P$  1,5: 1 – исходное состояние, 2 – после 14 суток, 3 – после 120 суток.

Таблица. Фазовый состав и размер кристаллитов фосфатов магния, синтезированных разными способами при мольном соотношении  $Mg/P$  1,5 и варьируемом времени созревания

Способ	Время созревания, сутки	Фазовый состав (по данным РФА)	Размер кристаллитов, нм
быстрое сливание растворов гидрофосфата аммония и хлорида магния	0	струвит	29
	14	струвит	44
	120	ньоберит	54
медленное прикапывание раствора гидрофосфата аммония к раствору хлорида магния	0	струвит	26
	14	струвит	43
	120	40% струвит 60% ньоберит	31 23

В отсутствие ионов аммония осаждается кристаллогидрат среднего фосфата магния  $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$  с размером кристаллитов 13–20 нм независимо от мольного соотношения  $Mg/P$ . В полимерной матрице дополнительно образуется гидроксохлорид магния  $MgOHCl$  (см. рис. 2). На рентгенограммах исходных и композиционных полимерных пленок видны рефлексы, соответствующие текстурированию полимеров. Кроме того, при недостаточном промывании образцов обнаруживается сопутствующий продукт реакции – хлорид аммония. В отсутствие ионов аммония

осаждается  $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ . Особенностью синтеза в среде ПВС/ПВП в отличие от ПВС является возможность образования монофосфата магния  $Mg(H_2PO_4)_2$  при длительном созревании осадка в маточной среде.

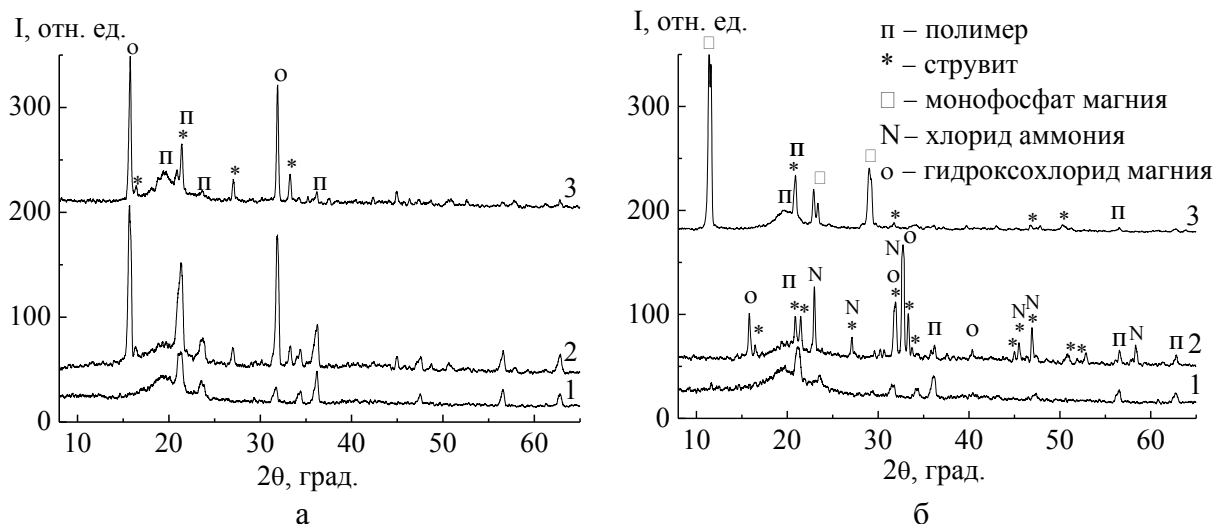


Рис. 2. Рентгенограммы композиционных пленок, содержащих фосфаты магния с соотношением  $Mg/P$  1,5 в матрице ПВС (а) и ПВС/ПВП (б): 1 – исходный полимер; 2 – без созреваия фосфатов магния; 3 – через 6–16 суток созреваия фосфатов магния.

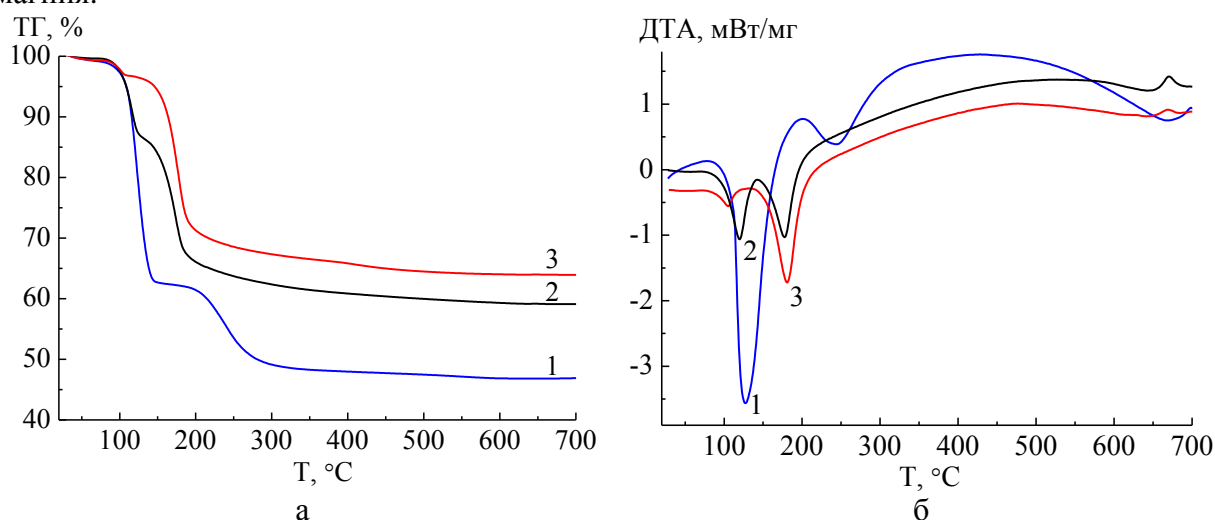


Рис. 3. ТГ (а) и ДТА (б) кривые: 1 – струвит; 2 – струвит/нюберит; 3 – нюберит.

Термический анализ двузамещенных магниевых и смешанных магнийаммониевых фосфатов показал, что основные потери массы наблюдаются в 2 стадии. На кривых ДТА отмечаются выраженные эндоэффекты в низкотемпературной области, что связано с дегидратацией солей. Характерно, что термические превращения струвита происходят в более широком температурном интервале ( $80 - 325^\circ\text{C}$ ) в отличие от тех, в составе которых имеется двузамещенный фосфат магния ( $80 - 200^\circ\text{C}$ ) (см. рис. 3).

В композиционных пленках дегидратация фосфатов магния осложняется деструкцией полимерных связующих и сопутствующего продукта реакции – гидроксохлорида магния (см. рис. 4).

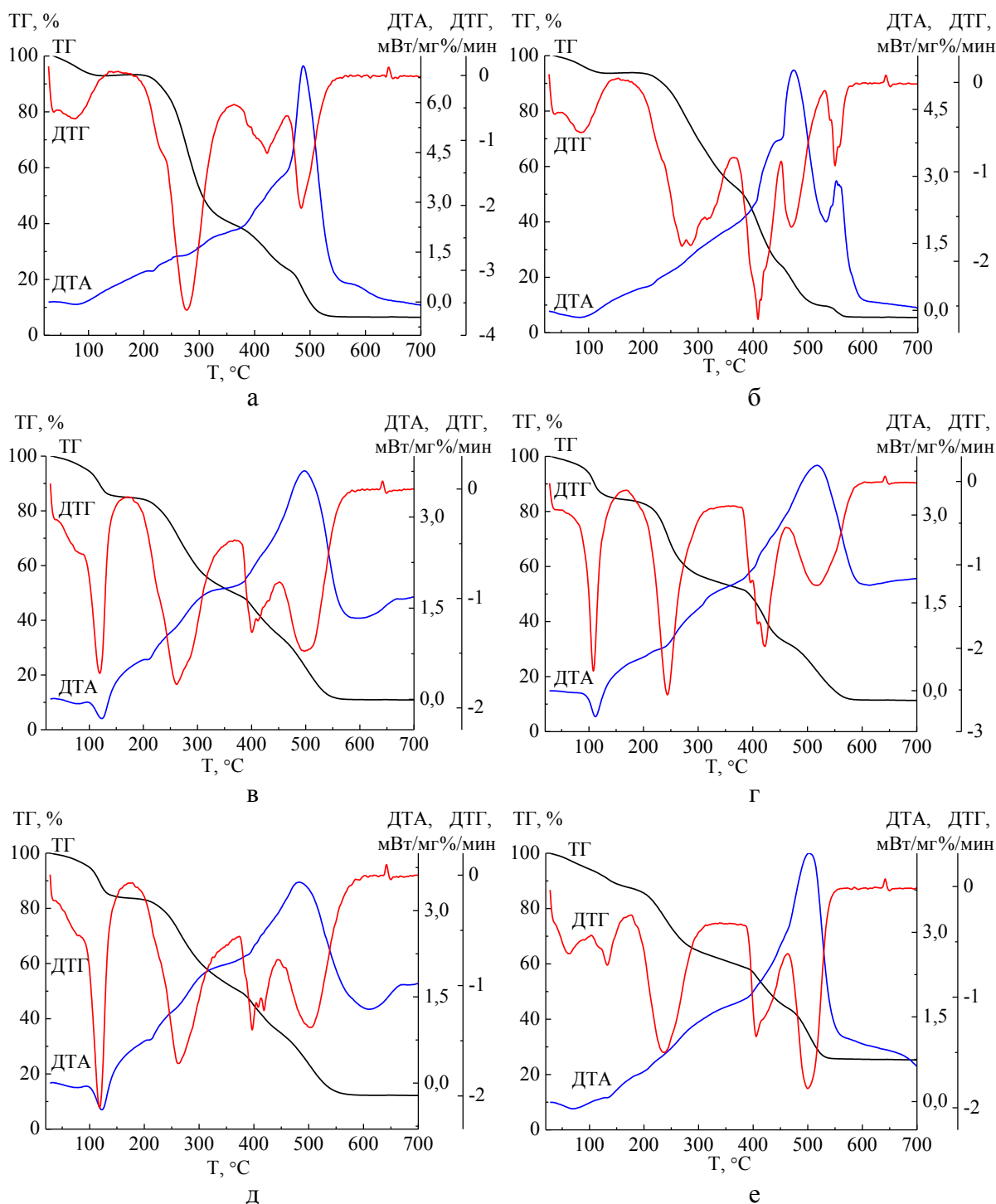


Рис. 4. Кривые термического анализа исходных и композиционных полимерных пленок: а – ПВС, б – ПВС/ПВП, в – ПВС/(гидроксохлорид магния, струвит), г – ПВС/ПВП/(гидроксохлорид магния, струвит), д – ПВС/(кристаллогидрат среднего фосфата магния), е – ПВС/ПВП/(струвит, однозамещенный фосфат магния).

На кривых ДТА наблюдаются эндоэффекты в температурном интервале 80–200°C (соответствуют преимущественно процессам дегидратации) и экзоэффекты в интервале 400–600°C (связаны с деструкцией полимеров). Исходные полимерные пленки практически полностью выгорают при 510°C (ПВС) и 560°C (ПВС/ПВП). Повышенная устойчивость пленок ПВС/ПВП объясняется образованием интерполимерного комплекса. Установлено, что в присутствии гидроксохлорида магния, струвита и среднего фосфата магния кривые ТГ выходят на плато при более высоких температурах (смещение составляет 10–30°C и максимально в случае ПВС). Однако однозамещенный фосфат магния в отличие от средних и двузамещенных фосфатов магния наоборот катализирует разложение полимера, о чем свидетельствует смещение температуры начала выхода на плато на 25°C в низкотемпературную область.

Таким образом, в зависимости от скорости взаимодействия, наличия полимерного связующего и времени созревания фосфатов магния из водных растворов могут осаждаться наноразмерные продукты разного фазового состава. Температурный диапазон термической деструкции композиционных полимерных пленок на основе ПВС либо ПВС/ПВП может изменяться в присутствии фосфатов магния.

#### **4. Заключение**

Осаждение фосфатов магния при мольном соотношении 1,0 и 1,5 из водных растворов солей, содержащих ионы аммония, способствует образованию преимущественно струвита. Длительное выдерживание под маточным раствором осадка струвита способствует его полной либо частичной трансформации в ньюберит. В полимерной матрице (ПВС, ПВС/ПВП) в присутствии хлорид-ионов возможно образование примесной фазы – гидроксохлорида магния. Средние фосфаты магния образуются из водных растворов солей, не содержащих ионы аммония. Средние и двузамещенные фосфаты магния могут выступать в роли ингибиторов термической деструкции композиционных полимерных пленок ПВС и ПВС/ПВП.

*Работа выполнена при финансовой поддержке программы ГПНИ «Химические технологии и материалы» (задание 1.04).*

#### **Библиографический список:**

1. **Мусская, О.Н.** Получение биоактивных мезопористых кальцийфосфатных гранул / О.Н. Мусская, А.И. Кулак, В.К. Крутько и др. // Неорганические материалы. – 2018. – Т. 54. – № 2. – С. 130-137. DOI: 10.7868/S0002337X18020033.



2. **Мусская, О.Н.** Адсорбционно-структурные свойства ксерогелей фосфатов кальция, полученных жидкофазным синтезом / О.Н. Мусская, А.И. Кулак, В.К. Крутько, И.Е. Глазов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2018. – Вып. 10. – С. 468-476. DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.468.
3. **Dorozhkin, S.V.** Calcium orthophosphates. Occurrence, properties, biomineralization, pathological calcification and biomimetic applications / S.V. Dorozhkin // Biomatter. – 2011. – V. 1. – I. 2. – P. 121-164. DOI: 10.4161/biom.18790.
4. **Blum, C.** *Mg:Ca* ratio as regulating factor for osteoclastic in vitro resorption of struvite biocements / C. Blum, T. Brückner, A. Ewald, A. Ignatius, U. Gbureck // Materials Science and Engineering: C. – 2017. – V. 73. – P. 111-119. DOI: 10.1016/j.msec.2016.12.002.
5. **Kanter, B.** Bone regeneration capacity of magnesium phosphate cements in a large animal model / B. Kanter, A. Vikman, T. Brückner, et al. // Acta Biomaterialia. – 2018. – V. 69. – P. 352-361. DOI: 10.1016/j.actbio.2018.01.035.
6. **Yu, S.** Magnesium phosphate based cement with improved setting, strength and cytocompatibility properties by adding  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$  and citric acid / S. Yu, L. Liu, C. Xu, H. Dai // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. – 2019. – V. 91. – P. 229-236. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2018.12.004.
7. **Cabrejos-Azama, J.** Magnesium substitution in brushite cements for enhanced bone tissue regeneration / J. Cabrejos-Azama, M.H. Alkhraisat, C. Rueda, et al. // Materials Science and Engineering: C. – 2014. – V. 43. – P. 403-410. DOI: 10.1016/j.msec.2014.06.036.
8. **Zhou, H.** Microwave assisted synthesis of amorphous magnesium phosphate nanospheres / H. Zhou, T.J.F. Luchini, S.B. Bhaduri // Journal of Materials Science: Materials in Medicine. – 2012. – V. 23. – I. 12. – P. 2831-2837. DOI: 10.1007/s10856-012-4743-y.
9. **Bensalem, A.** Ambient pressure and temperature synthesis of new layered magnesium phosphate:  $MgHPO_4 \cdot 0,78H_2O$  / A. Bensalem, G. Iyer // Journal of Solid State Chemistry. – 1995. – V. 114. – I. 2. – P. 598-600. DOI: 10.1006/jssc.1995.1092.
10. **Ostrowski, N.** Systematic assessment of synthesized tri-magnesium phosphate powders (amorphous, semi-crystalline and crystalline) and cements for ceramic bone cement applications / N. Ostrowski, V. Sharma, A. Roy, P.N. Kumta // Journal of Materials Science & Technology. – 2015. – V. 31. – I. 5. – P. 437-444. DOI: 10.1016/j.jmst.2014.12.002.

### References:

1. **Musckaya, O.N.** Preparation of bioactive mesoporous calcium phosphate granules / O.N. Musckaya, A.I. Kulak, V.K. Krut'ko, et al. // Inorganic Materials. – 2018. – V. 54. – I. 2. – P. 117-124. DOI: 10.1134/S0020168518020115.
2. **Musckaya, O.N.** Adsorbtsionno-strukturnye svoistva kserogelei fosfatov kal'tsiya, poluchennykh zhidkofaznym sintezom [Adsorption-structural properties of calcium phosphates xerogels obtained by liquid-phase synthesis] / O.N. Musckaya, A.I. Kulak, V.K. Krut'ko, I.E. Glazov // Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials. – 2018. – I. 10. – P. 468-476. DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.468. (In Russian).
3. **Dorozhkin, S.V.** Calcium orthophosphates. Occurrence, properties, biomineralization, pathological calcification and biomimetic applications / S.V. Dorozhkin // Biomatter. – 2011. – V. 1. – I. 2. – P. 121-164. DOI: 10.4161/biom.18790.
4. **Blum, C.** *Mg:Ca* ratio as regulating factor for osteoclastic in vitro resorption of struvite biocements / C. Blum, T. Brückner, A. Ewald, A. Ignatius, U. Gbureck // Materials Science

- and Engineering: C. – 2017. – V. 73. – P. 111-119. DOI: 10.1016/j.msec.2016.12.002.
5. **Kanter, B.** Bone regeneration capacity of magnesium phosphate cements in a large animal model / B. Kanter, A. Vikman, T. Brückner, et al. // *Acta Biomaterialia*. – 2018. – V. 69. – P. 352-361. DOI: 10.1016/j.actbio.2018.01.035.
6. **Yu, S.** Magnesium phosphate based cement with improved setting, strength and cytocompatibility properties by adding  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$  and citric acid / S. Yu, L. Liu, C. Xu, H. Dai // *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. – 2019. – V. 91. – P. 229-236. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2018.12.004.
7. **Cabrejos-Azama, J.** Magnesium substitution in brushite cements for enhanced bone tissue regeneration / J. Cabrejos-Azama, M.H. Alkhraisat, C. Rueda, et al. // *Materials Science and Engineering: C*. – 2014. – V. 43. – P. 403-410. DOI: 10.1016/j.msec.2014.06.036.
8. **Zhou, H.** Microwave assisted synthesis of amorphous magnesium phosphate nanospheres / H. Zhou, T.J.F. Luchini, S.B. Bhaduri // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. – 2012. – V. 23. – I. 12. – P. 2831-2837. DOI: 10.1007/s10856-012-4743-y.
9. **Bensalem, A.** Ambient pressure and temperature synthesis of new layered magnesium phosphate:  $MgHPO_4 \cdot 0,78H_2O$  / A. Bensalem, G. Iyer // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1995. – V. 114. – I. 2. – P. 598-600. DOI: 10.1006/jssc.1995.1092.
10. **Ostrowski, N.** Systematic assessment of synthesized tri-magnesium phosphate powders (amorphous, semi-crystalline and crystalline) and cements for ceramic bone cement applications / N. Ostrowski, V. Sharma, A. Roy, P.N. Kumta // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2015. – V. 31. – I. 5. – P. 437-444. DOI: 10.1016/j.jmst.2014.12.002.

*Original paper*

### **SYNTHESIS OF MAGNESIUM PHOSPHATES IN A POLYMERIC MATRIX**

O.N. Musskaya, V.K. Krut'ko, A.I. Kulak

*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus,  
Minsk, Belarus*

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.860

**Abstract:** The dependence of the phase composition of nanoscale magnesium phosphates ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ,  $Mg(H_2PO_4)_2$ ,  $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ ,  $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ ) with 13–54 nm crystallite size on the conditions of precipitation from aqueous solutions in the presence of the polyvinyl alcohol and its mixture with polyvinylpyrrolidone was studied. In the polymer matrix an additional impurity phase  $MgOHCl$  is formed. The presence of medium and disubstituted magnesium phosphates in polymer films of polyvinyl alcohol and polyvinyl alcohol / polyvinylpyrrolidone inhibit their thermal destruction.

**Keywords:** *magnesium phosphates, struvite, newberite, polyvinyl alcohol, polyvinylpyrrolidone, composite polymer films.*

*Мусская Ольга Николаевна – к.х.н., доцент, с.н.с. лаборатории фотохимии и электрохимии ГНУ «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси»*

*Крут'ко Валентина Константиновна – к.х.н., доцент, заведующая лабораторией фотохимии и электрохимии ГНУ «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси»*

*Кулак Анатолий Иосифович – д.х.н., член-корреспондент, профессор, директор ГНУ «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси»*

*Olga N. Musskaya – Ph. D., Docent, Senior Researcher of Photochemistry and Electrochemistry Laboratory, Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Belarus*

*Valentina K. Krut'ko – Ph. D., Docent, Head of Photochemistry and Electrochemistry Laboratory, Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Belarus*

*Anatoly I. Kulak – Corresponding Member, D. Sc., Professor, Director of Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Belarus*

Поступила в редакцию/received: 31.08.2020; после рецензирования/revise: 20.09.2020; принята/accepted 26.09.2020.