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

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

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 9

ТВЕРЬ 2017

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 об рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

www.physchemaspects.ru

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2017. – Вып. 9. – 592 с.

ISBN 978-5-7609-1275-6

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Сборник составлен из оригинальных статей 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. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

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

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1275-6

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2017

© Тверской государственной
университет, 2017

УДК 546.41:544.16

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ СУСПЕНЗИЙ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ

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

Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси

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

musskaja@igic.bas-net.by

DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.317

Аннотация: Показано влияние фазового состава, концентрации суспензий фосфатов кальция и полимерного связующего на физико-химические свойства кальцийфосфатных цементов. Установлено, что введение монетита и полимеров (поливинилового спирта, полиэтиленгликоля) в состав кальцийфосфатных цементов позволяет повысить их статическую прочность до 7,1 МПа при варьiruемом времени схватывания от 1 мин до 1,5 ч.

Ключевые слова: кальцийфосфатный цемент, трикальцийфосфат, гидроксипатит, монетит, поливиниловый спирт, полиэтиленгликоль.

В настоящее время при создании остеопластических биоматериалов особое внимание уделяется регенеративному подходу, согласно которому имплантат должен не просто замещать поврежденную костную либо хрящевую ткань, но и способствовать ее полному восстановлению [1-3]. В связи с этим значительный интерес представляют кальцийфосфатные цементы [4-6], которые в биологических жидкостях постепенно резорбируются с высвобождением ионов кальция и фосфат-ионов, необходимых для образования новой костной ткани. Как правило, такие цементы получают при смешивании кальцийфосфатных порошков (трикальцийфосфата – ТКФ, гидроксипатита – ГА и др.) и затворяющей жидкости (преимущественно растворов солей и кислот). Несмотря на многочисленные исследования в данной области, до сих пор остаются малоизученными цементы, в которых жидкая фаза представлена в виде коллоидного раствора. Целью данной работы является получение твердеющих композиций на основе суспензий фосфатов кальция и изучение влияния полимерных связующих на физико-химические свойства кальцийфосфатных цементов.

Кальцийфосфатные цементы с неорганическими компонентами получали смешиванием порошков монофазных фосфатов кальция (размер частиц ≤ 80 мкм) с затворяющей жидкостью при массовом соотношении порошок/жидкость 1,0:1,2; 1,0:1,0 и 1,2:1,0. В качестве фосфатов кальция использовали ГА $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, ТКФ $Ca_3(PO_4)_2$, монетит $CaHPO_4$ и брушит $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, синтезированные из водных растворов 0,5–1,5 моль/л $Ca(NO_3)_2$ и 0,2–0,8 моль/л $(NH_4)_2HPO_4$ при варьiruемых соотношении Ca/P от 1,0 до 1,67 и величине pH от 5 до 12 по методикам

[7, 8]. В качестве затворяющих жидкостей использовали 9–20 % суспензии фосфатов кальция (ТКФ, ГА). Кальцийфосфатные цементы с полимерными связующими получали путем смешивания 35 % суспензии ГА/ α -ТКФ с порошком полиэтиленгликоля (ПЭГ) либо 10 % раствором ПВС. Количество полимера рассчитывали таким образом, чтобы его содержание в образцах после затвердевания составляло 0,5–12,0 % (ПЭГ) и 0,3–3,0 % (ПВС). Полученную пластичную массу формовали в образцы кубической формы объемом около 1 см³ и высушивали на воздухе. Пористость цементов определяли по методу вытеснения жидкости [9]. Морфологию поверхности образцов после затвердевания изучали на сканирующем электронном микроскопе LEO 1420 Carl Zeiss (Германия). Статическую прочность цементов определяли на измерителе прочности гранул ИПГ-1.

Кальцийфосфатные цементы с неорганическими компонентами, полученные на основе 9 % суспензии ТКФ при соотношении фосфат кальция/вода 1,2:1,0, схватываются в течение 10–45 мин. Повышение концентрации суспензии ТКФ до 14–20 % (при постоянном соотношении фосфат кальция / вода) ускоряет схватывание композиции до 1 мин. После затвердевания объемная усадка таких образцов составляет от 30 до 50 %. Полученные цементы характеризуются пористостью 16–30 % и статической прочностью от 0,7 до 3,7 МПа (см. рис. 1 а). Характерно, что при использовании суспензии ТКФ с максимальной концентрацией (20 %) наблюдается снижение пластичности влажной цементной массы из-за разрыва целостности в высококонцентрированных дисперсных системах в местах локализации структурных дефектов, вследствие чего ухудшается сцепление частиц и после затвердевания материал становится менее прочным (0,7 МПа).

Анализ прочностных свойств образцов показывает, что максимальная статическая прочность (3,7 МПа) характерна для кальцийфосфатных цементов на основе 14 % суспензии ТКФ и порошка монетита, однако данные цементы характеризуются низкими значениями пористости (16 %). С целью повышения пористости материала данного фазового состава варьировали соотношение фосфат кальция/вода. Установлено, что при повышении содержания фосфата кальция (при соотношениях фосфат кальция/вода; 1,0:1,0 и 1,0:1,2) в цементах на основе 14 % суспензии ТКФ и порошка монетита происходит снижение статической прочности (1,9 МПа) и возрастание пористости кальцийфосфатных цементов до 29 % (см. рис. 1 б). Упрочнение цементов при введении в их состав монетита, вероятно, связано с образованием кристаллогидратов солей после переосаждения. Новые продукты, согласно

данным рентгенофазового анализа, не образуются после затвердевания цементов, поэтому можно сделать вывод о том, что повышение прочности цементов происходит только за счет структурирования компонентов материала и взаимодействия коагуляционных структур.

Рис. 1. Диаграмма зависимости статической прочности от фазового состава кальцийфосфатных цементов на основе 9–20% суспензии ТКФ (а); зависимость статической прочности и пористости кальцийфосфатных цементов на основе 14% суспензии ТКФ и порошка монетита от соотношения фосфат кальция/вода (б).

При использовании 14% суспензии ГА в качестве затворяющей жидкости цементы, полученные при соотношении фосфат кальция/вода 1,0:1,2, характеризуются временем схватывания от 10 мин до 1,5 ч, объемной усадкой 20–35%, пористостью 10–20% и статической прочностью до 2,1 МПа. Максимальной прочностью обладают цементы ГА/монетит, однако они долго схватываются (1,5 ч).

Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения поверхности цементов, полученных при соотношении фосфат кальция/вода (1,0:1,2): а – 14% суспензия ТКФ и порошок монетита; б – 14% суспензия ГА и порошок ТКФ.

Морфология поверхности кальцийфосфатных цементов с

неорганическими компонентами характеризуется значительной неоднородностью (см. рис. 2). Поверхность материалов сформирована скоплением отдельных агломератов неправильной формы. В случае цементов, содержащих монетит, видны скопления пластинчатых частиц.

Кальцийфосфатные цементы с полимерными связующими. Как было отмечено выше, цементы на основе пастообразного фосфата кальция при уплотнении характеризуются недостаточной прочностью после затвердевания из-за напряжений в структуре. В связи с этим в их состав вводили водорастворимые биосовместимые полимерные связующие – ПЭГ и ПВС. В качестве затворяющего компонента использовали концентрированную (35 %) суспензию двухфазного фосфата кальция ГА/α–ТКФ.

Цементы на основе 35 % суспензии ГА/α–ТКФ и порошка ПЭГ характеризуются временем схватывания 5–15 мин, заметной объемной усадкой после затвердевания 55–60 %, пористостью 10–24 %. Установлено, что с ростом массовой доли ПЭГ от 0,5 до 2,0 % наблюдается увеличение статической прочности материала от 0,9 до 1,8 МПа (см. рис. 3). При дальнейшем увеличении содержания ПЭГ до 12 % происходит падение прочности в 2 раза по сравнению с максимальным значением.

Рис. 3. Зависимость статической прочности кальцийфосфатных цементов на основе 35 % суспензии ГА/α–ТКФ и порошка ПЭГ либо 10 % раствора ПВС от содержания полимера в цементах.

При введении ПЭГ в виде 10–20 % раствора (вместо порошка полимера) в концентрированную суспензию ГА/α–ТКФ наблюдается значительное снижение статической прочности цементов (в 15 раз) и увеличение их времени схватывания до 2 ч при сопоставимых соотношениях сухое вещество/вода.

Кальцийфосфатные цементы на основе 35 % суспензии ГА/α–ТКФ и 10 % раствора ПВС схватываются в течение 20–80 мин, после затвердевания объемная усадка образцов составляет 50–60 %, пористость

321

удельная поверхность составляет 87 и 109 м²/г соответственно, что в 3–6 раз больше, чем для цементов, не содержащих полимеры.

Таким образом, на основе 9–20% суспензий фосфатов кальция получены цементы, характеризующиеся временем схватывания от 1 минуты до 1,5 часа, пористостью 10–35% и статической прочностью до 3,7 МПа. Введение монетита и биосовместимых полимерных связующих (ПВС, ПЭГ) в концентрированную (35%) суспензию ГА/ α -ТКФ способствует упрочнению цементов в 2 раза. Изменение фазового состава и соотношения фосфат кальция/вода позволяет регулировать физико-химические свойства цементов, что может быть использовано при создании биоматериалов для заполнения костных дефектов.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы ГПНИ «Химические технологии и материалы» (подпрограмма 2.1).

Библиографический список:

1. **Баринов, С.М.** Керамические и композиционные материалы на основе фосфатов кальция для медицины / С.М. Баринов // Успехи химии. – 2010. – Т. 79. – № 1. – С. 15-32.
2. **Крутько, В.К.** Электрохимическое осаждение апатит-полимерных покрытий на поверхности титана / В.К. Крутько, А.И. Кулак, О.Н. Мусская // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2015. – Вып. 7. – С. 322-228.
3. **Yanovska, A.** Synthesis and characterization of hydroxyapatite-gelatine composite materials for orthopedic application / A. Yanovska, V. Kuznetsov, A. Stanislavov et al. // Materials Chemistry and Physics. – 2016. – V. 183. – I. 1. – P. 93-100.
4. **Bohner, M.** Technological issues for the development of more efficient calcium phosphate bone cements: a critical assessment / M. Bohner, U. Gbureck, J.E. Barralet // Biomaterials. – 2005. – V. 26. – I. 33. – P. 6423-6439.
5. **Мусская, О.Н.** Наноконпозиционные биоматериалы на основе ксерогеля гидроксиапатита / О.Н. Мусская, А.И. Кулак, В.К. Крутько и др. // Физика и химия стекла. – 2011. – Т. 37. – № 5. – С. 702-713.
6. **Ярмошкина, И.В.** Синтез и исследование свойств гидроксиапатитовых цементов / И.В. Ярмошкина, Н.В. Свентская, С.П. Сивков // Успехи в химии и химической технологии. – 2012. – Т. 26. – № 6 (135). – С. 55-59.
7. **Крутько, В.К.** Влияние способа дегидратации геля гидроксиапатита на физико-химические свойства нанокристаллического ксерогеля / В.К. Крутько, А.И. Кулак, Л.А. Лесникович и др. // Журнал общей химии. – 2007. – Т. 77. – № 3. – С. 366-373.
8. **Щегров, Л.Н.** Фосфаты двухвалентных металлов / Л.Н. Щегров. – Киев: Наукова думка, 1987. – 216 с.
9. **Pramanik, N.** Chemical synthesis and characterization of hydroxyapatite (HAp)-poly (ethylene co vinyl alcohol) (EVA) nanocomposite using a phosphonic acid coupling agent for orthopedic applications / N. Pramanik, S. Mohapatra, P. Bhargava, P. Pramanik // Materials Science and Engineering: C. – 2009. – V. 29. – I. 1. – P. 228-236.