

1. Брагина Л.Л. Изучение механизма сцепления двухслойных покрытий однократного обжига со сталью / Л.Л. Брагина, В.В. Резникова, Г.К. Воронов // Вопросы химии и химической технологии. – 2003. – №1. – С. 44–46. 2. Родцевич С.П. Влияние оксидов щелочных металлов на свойства титаносодержащих стеклоэмалей / С.П. Родцевич, В.В. Тавгень, Т.С. Минкевич // Стекло и керамика. – 2007. – № 7. – С. 25–27. 3. Makita K. Sol-gel preparation of reflective coatings. Handbook of sol-gel science and technology: processing, characterization, and applications / K. Makita, Ed. Sumio Sakka. – New York: Kluwer Academic Publishers, 2005. – P. 661–675. 4. Yamazaki S. Sol-gel preparation of antireflective coatings. Handbook of solgel science and technology: processing, characterization, and applications / S. Yamazaki, Ed. Sumio Sakka. – New-York: Kluwer Academic Publishers, 2005. – P. 677–689. 5. Жаростойкие эмалевые покрытия для защиты коррозионностойких сталей и жаропрочных сплавов от воздействия агрессивных сред / С.С. Солнцев, Н.В. Исаева, В.В. Швагирева, Г.А. Соловьева // Авиационные материалы и технологии. – 2008. – № 1. – С. 29–31. 6. Низкотемпературные покровные эмали для стали и алюминия / О.Р. Лазуткина, А.К. Казак, Е.А. Пушкарева, И.Ф. Хайрисламова // Стекло и керамика. – 2008. – № 2. – С. 32–33. 7. Веропаха Н.В. Эмалирование как способ повышения износо- и коррозионной стойкости порошковых сталей / Н.В. Веропаха, Д.Н. Веропаха, Р.К. Калын // Практика противокоррозионной защиты. – 2000. – № 3. – С. 13–16. 8. Николаева Л.В. Тонкослойные стеклоэмалевые и стеклокерамические покрытия / Л.В. Николаева, А.И. Борисенко. – Л.: Наука, 1980. – 88 с. 9. Вахула Я. І., Мацігін М. Я. Склоутворення в системах $\text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ та $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ на основі колоїдних розчинів // Вісник НУ “Львівська політехніка” “Хімія, техн. речовин та їх застосування”. – № 553. – 2006. – С. 245–248. 10. Вахула Я.І. Дослідження умов синтезу і режимів формування склопокрив / Я.І. Вахула, В.О. Васійчук // Вісник Львівського політехнічного інституту. – 1992. – № 260. – С. 84–85. 11. Вахула Я.І. Зміна властивостей колоїдних силікатних розчинів в процесі geleутворення / Я.І. Вахула, В.О. Васійчук, М.Я. Мацігін // Вопросы химии и химической технологии. – 2007. – № 1. – С. 28–31.

І.В. Солоха, О.М. Сірий, М.Г. Пона, А.І. Чверенчук, З.І. Боровець
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології силікатів

ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ОТРИМАННЯ КЕРАМІЧНИХ ІМПЛАНТАТІВ НА ОСНОВІ КАЛЬЦІЙ-ФОСФАТНИХ МАТЕРІАЛІВ

© Солоха І.В., Сірий О.М., Пона М.Г., Чверенчук А.І., Боровець З.І., 2011

Проведено синтез біологічно активного мінералу гідроксиапатиту та показана можливість виготовлення масивних блоків на його основі з різною пористістю як матеріалів, що можуть бути використані для кісткової хірургії.

Ключові слова: гідроксиапатит, біоматеріали, резорбція, кісткова хірургія.

Synthesis of biological active mineral hydroxyapatite (HA) was organized and shown possibility of production massive blocks based on HA with different porosity as materials which can be used for bone repairing.

Key words: hydroxyapatite, biomaterials, resorbtion, bone repairing.

Постановка проблеми. Сучасний стан науки і техніки дає можливість вирішувати багато проблем у сфері кісткової пластики, щелепно-лицьової хірургії, стоматології за рахунок створення штучних відповідників елементів організму. Використання для вказаних цілей таких матеріалів, як титан і його сплави, кераміки на основі оксиду цирконію та окремих видів легованої нержавіючої сталі не повною мірою відповідають вимогам щодо групи імплантатів, оскільки вони не сумісні з тканинами організму. Такі матеріали не піддаються резорбції, що фактично виключає можливість

регенерації пошкодженої частини кістки. Серед представників новітнього покоління імплантатів найбільший практичний інтерес являють матеріали на основі гідроксиapatиту (ГА), з якого на 77 % складається кісткова тканина людини. Найціннішою властивістю ГА є його висока біосумісність та здатність створювати матрицю для утворення нової кістки і фіброзної тканини шляхом прямого біохімічного зв'язування. Проведення досліджень, скерованих на розроблення технології отримання препаратів з гідроксиapatиту у вигляді масивних блоків з заданими міцністю та параметрами пористості, є актуальною проблемою сучасної хімії та медицини.

Аналіз досліджень та публікації. Залежно від цілей використання до гідроксиapatиту висуваються різноманітні вимоги стосовно таких властивостей, як фазова і хімічна чистота, кристалічність, дефектність тощо. [1]. Властивості синтезованого гідроксиapatиту і біокераміки на його основі багато в чому залежать від способів одержання, складу добавок, розміру гранул, пор тощо [2].

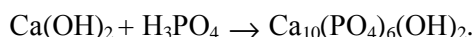
Під час використання гідроксиapatиту як імплантат, що вводиться в організм, основними вимогами стосовно нього є біологічна сумісність з тканинами і відсутність резорбції. Це досягається використанням стехіометричного гідроксиapatиту високого ступеня кристалічності. Незважаючи на багаточисленні публікації, використання гідроксиapatиту в медичній практиці відсутні систематизовані дані щодо умов утворення ГА, механізму його ролі в імплантології, а часто отримані результати є доволі суперечливими.

Сьогодні науковий і практичний інтерес являє питання отримання масивних блоків на основі монофазного ГА з належною міцністю та із заданою пористістю.

Мета роботи – розробити технологічні параметри отримання масивних пористих блоків на основі монофазного ГА високого ступеня кристалічності.

Результати досліджень. Отримання масивних блокових імплантатів із заданими фізико-технічними параметрами найбільш технологічно прийнятливо може бути здійснено з використанням класичної керамічної технології. У зв'язку з цим процес передбачає дві стадії: синтез дрібнодисперсного порошку гідроксиapatиту та температурної обробки сформованих зразків на основі гідроксиapatиту з різним вмістом вигоряючих пороутворювальних додатків. При цьому важливо було забезпечити міцність отриманого в такий спосіб імплантату. Отримання порошку гідроксиapatиту відбувалося реакцією осадження у водному розчині, який містить іони Ca^{2+} і PO_4^{3-} за $\text{pH} \geq 7$ за стехіометричного співвідношення $\text{Ca/P} = 1,67$. Як джерело іонів Ca^{2+} використовували $\text{Ca}(\text{OH})_2$, який отримували випалом за температури 1050°C і подальшої гідратації хімічно чистого CaCO_3 . Як джерело іонів фосфору використовували 5 %-й розчин H_3PO_4 .

Синтез ГА проводили в реакторі із $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і ортофосфатної кислоти за постійного перемішування за схемою:



Після витримки 24 год одержаний ГА відфільтровували і висушували за температури 105°C упродовж 48 год.

Осаджені частинки ГА характеризуються нечіткістю контурів кристалів, а після висихання – агрегатами розміром від 3–50 мкм (рис. 1). Дифрактограма отриманого порошку ГА вказує, що частинки характеризуються тонкодисперсним станом, недосконалістю будови кристалічної ґратки, розпорядкованою структурою (рис. 2).

З метою одержання однофазного ГА високого ступеня кристалічності додатково проводили твердофазове спікання одержаного порошку у вигляді спресованих циліндрів за температури $900 - 1150^\circ\text{C}$.

У лабораторних умовах висушений порошок ГА розмелювали у кульовому млині до розміру частинок 0,056 мм. Для забезпечення пороутворення за випалу в млин одночасно додавали сахарозу і клітковину до 40 мас %. Одержану суміш зволожували 0,5 %-м водним розчином ПВС та витримували в ексикаторі упродовж 48 год. Відпресовані зразки випалювали в електричній печі за температур $900 - 1150^\circ\text{C}$. Випал здійснювався в окисному середовищі з середньою швидкістю нагрівання 5 град/хв та витримкою за кінцевої температури одну годину.

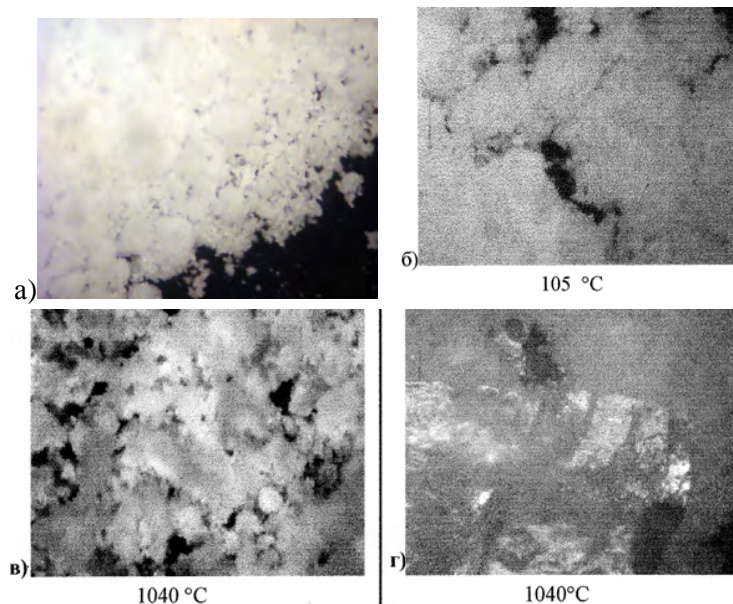


Рис. 1. Мікроструктура одержаних ГА порошків (а*, б, в і кераміки (z) залежно від температури випалу. ($\times 250$)
* порошок фірми ІНТЕРПОР (США) ($\times 100$)

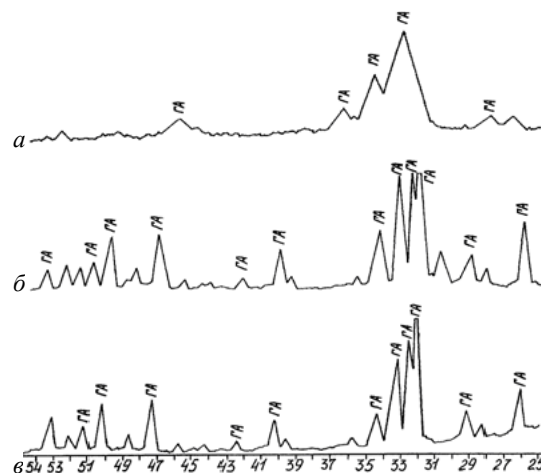


Рис. 2. Дифрактограми гідроксиапатиту із дослідних складів: а – вихідного; б – випаленого за температури 1140 °C; в – виробництва «ІНТЕРПОР» (США)

Результати спікання оцінювали за величинами водопоглинання, міцності та загальної пористості. На рис. 3 показано залежність зміни пористості синтезованих матеріалів від вмісту пороутворювальних додатків. Із цього рисунка зрозуміло, що із збільшенням вмісту добавок сахарози і клітковини загальна пористість зростає з 45 до 78 %. Для забезпечення загальної пористості композиту в межах 50 – 60 % було приготовлено маси із вмістом 10 % клітковини та 30 % сахарози.

Максимальна температура випалу зразків вибрана з врахуванням температури розкладу ГА з утворенням трикальційфосфату становить 1160 – 1170 °C.

Істинна густина ГА із збільшенням температури змінюється незначно і становить 3,10 – 3,16 г/см³. Середня густина (рис. 5) кераміки із збільшенням температури зростає з 1,2 до 1,72 г/см³ – для ГА без додатків, із 1,04 до 1,25 г/см³ та з 1,06 до 1,48 г/см³ – з додатком сахарози і клітковини відповідно.

Результати зміни водопоглинання від температури випалу (рис. 4) свідчать про інтенсивне спікання і зменшення водопоглинання за температури вище 1000 °C, подібне пояснення має зростання середньої густини за цієї температури (рис. 5).

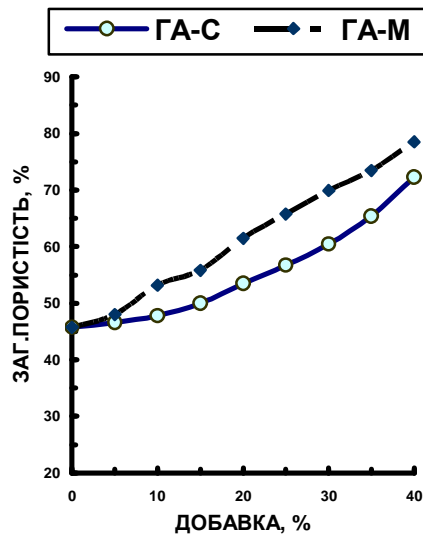


Рис. 3. Залежність загальної пористості ГА кераміки від вмісту пороутворювальної добовки: ГА-С – гідроксиапатит-сахароза; ГА-М – гідроксиапатит-клітковина

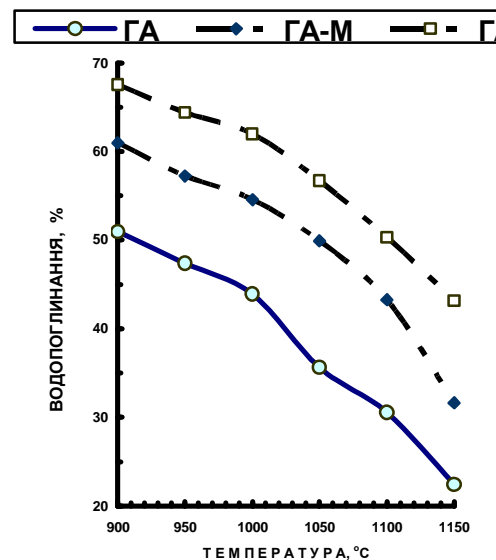


Рис. 4. Залежність водопоглинання ГА кераміки від температури випалу: ГА – гідроксиапатит; ГА-С – гідроксиапатит-сахароза; ГА-М – гідроксиапатит-борошно

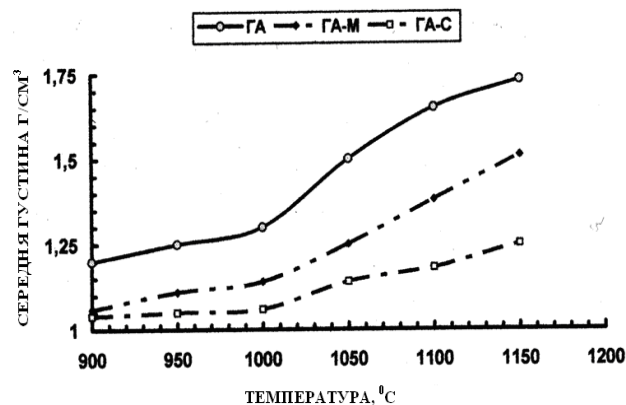


Рис. 5. Залежність середньої густини ГА кераміки від температури випалу: ГА – гідроксиапатит; ГА-М – гідроксиапатит - клітковина; ГА-С – гідроксиапатит-сахароза

Фізико-механічні показники кераміки на основі гідроксиапатиту

Маса	Температура випалу, °С	Істинна густина, г/см ³	Пористість, %			Міцність на стиск, кгс/см ²
			відкрита	закрита	загальна	
Чистий ГА	900	3,10	61,11	0,08	61,19	14,63
	1000	3,12	57,32	1,03	58,35	17,70
	1140	3,16	41,86	3,89	45,75	25,14
ГА + клітковина (10 %)	900	3,09	64,65	1,05	65,70	13,92
	1000	3,12	62,34	1,14	63,48	14,75
	1140	3,16	48,34	4,81	53,15	18,24
ГА + сахароза (30 %)	900	3,10	66,27	0,18	66,45	12,76
	1000	3,12	65,67	0,35	66,02	13,85
	1140	3,16	55,23	5,21	60,44	17,13

Випалені зразки випробовувалися на міцність. У результаті визначень виявилось, що найбільше значення міцності мають керамічні матеріали на основі чистого гідроксиапатиту. Основні визначувані фізико-хімічні величини наведені у таблиці.

На основі аналізу зміни відкритої, закритої і загальної пористості зразків можна резюмувати, що використання пороутворювальних додатків не забезпечує значних змін у формуванні відкритих і закритих пор під час випалу. Із зростанням температури випалу міцність кераміки зростає. Найінтенсивніше набір міцності проходить для кераміки без додатків, а введення сахарози чи клітковини веде до зниження міцності кераміки, особливо за температури 1140 °С ($\approx 40\%$).

Висновок. Рідкофазовий синтез ГА з подальшим випалом дає змогу синтезувати монофазний ГА. Використання пороутворювальних додатків дає можливість направлено регулювати пористу структуру ГА кераміки.

1. Дьяконенко Е.Е., Козырева Н.А., Лонгинова Н.М., Линочкин С.В., Михайличенко А.И., Захарова А.А. *Возможность получения гидроксиапатита заданного фазового и гранулометрического состава, с различной степенью закристаллизованности* // *Новое в стоматологии*. – 2000. – № 7. 2. Сафина М.Н., Сафронова Т.В., Лукин Е.С. *Керамика на основе фосфатов кальция с пониженной температурой спекания, содержащая резорбируемую фазу* // *Стекло и керамика*. – 2007. – № 7. – С.19 – 32.