

9. Методология планирования эксперимента: методические указания к лабораторным работам / сост. Т. П. Абомелик. – Ульяновск: УлГТУ, 2011 – 38 с.
10. Зальмай Г. Физико-химические основы керамики. – М.: Госстройиздат, 1959. – 310 с.

REFERENCES

1. Gus V. A., Vysoczkiy E. V., Zharko V. I. Shlaki i ikh ispol'zovanie v stroitel'noy otrasli [Slags and their use in the construction industry]. *Cement i ego primenie*, 2009, vol. 4, pp. 41–45 (in Russian).
2. Chernyak L. P., Trubachev V. I., Pyshnoy B.C. Ispol'zovanie domennogo shlaka v keramicheskikh massakh [Using of blast furnace slag in ceramic charges]. *Steklo i keramika*, 1981, no. 10, pp. 17–19 (in Russian).
3. Ilin A. P., Prokofev V. Yu. *Fiziko-khimicheskaya mekhanika v tekhnologii katalizatorov i sorbentov: Monografiya* [Physico-chemical mechanics in technologies catalysts and adsorbents]. Ivanovo: Ivan. gos. khim.-tekhno. un-t, 2004, 316 p (in Russian).
4. Danforth S. C., Talo I. K., Kwarq S. Rheological Behavior of Injection Molding Ceramic-ceramic Composite Formulations. *CIM Bull.*, 1989, D2, no. 926. 88 p.
5. Ozkan N., Oysu C., Briscoe B. J., et al. Rheological analysis of ceramic pastes. *J. European Ceramic Society*, 1999, vol. 19, № 16, pp. 2883–2891.
6. Shakhov S. A., Rudaya T. L., Kozhemyachenko A. S. Izuchenie vozmozhnosti primeneniya osadka vodoochistki v proizvodstve stroitel'noy keramiki [Studying the possibility of using water treatment sludge in the production of building ceramics]. *Izvestie Vuzov. Stroitel'stvo*, 2013, no. 1, pp. 54–61 (in Russian).
7. Briscoe B. J., Ozkan N. Characterization of Ceramic Pastes by an Indentation Hardness Test. *J. European Ceramic Society*, 1997, vol. 17, no. 14, pp. 1675–1683.
8. Doraiswamy D., Tsao I. K., Danforth S. C. Analysis of the Rheological Behavior of Concentrated Ceramic Suspensions. *Ceram. Mater. and Compon. Engines*, 1989, pp. 380–398.
9. *Metodologiya planirovaniya eksperimenta: metodicheskie ukazaniya k laboratornym rabotam* [The methodology of experimental design: guidelines for laboratory work]. Sost. T. P. Abomelik. Ul'yanovsk: UIGTU, 2011, 38 p (in Russian).
10. Zalmay G. *Fiziko-khimicheskie osnovy keramiki* [Physical and chemical bases of ceramics]. M.: Gosstroyizdat, 1959, 310 p (in Russian).

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЦЕМЕНТА ДЛЯ КОСТНОЙ ПЛАСТИКИ

**Ю. С. Лукина, П. А. Осипова, Н. В. Свентская,
РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва;**

А. Е. Зайцев, ООО Фирма «ЦЕМИСКОН», г. Подольск, Московская обл.

Ключевые слова: кальцийфосфатный цемент, брушит, костная пластика

Key words: calcium phosphate cement, brushite, bone grafting

Развитие стоматологии в последние десятилетия нашло отражение, в частности, в применении костно-реконструктивных операций с целью стимулирования направленной регенерации костной ткани [1–5]. Такой подход представляет собой комбинирование заполняющего материала с резорбируемой или нерезорбируемой мембраной. Наполнитель служит стабилизатором окружающих костных структур, в то время как предполагается, что мембрана препятствует прорастанию внутрь материала нежелательных тканей, например, таких, как эпителиальная или соединительная ткани, образуя изолированное пространство для формирования кости [6] Цементы являются альтернативой для заполнения костных дефектов и не требуют использования мембраны, поскольку после твердения представляют собой кальцийфосфатный конгломерат, препятствующий прорастанию соединительной ткани внутрь дефекта.

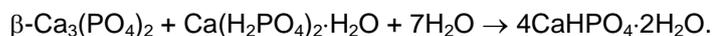
Динамика резорбции остеозамещающих материалов в условиях *in vivo* определяется их химическим составом, их микро- и макроструктурой, а также факторами организма. Очевидно, что полное рассасывание остеозамещающего материала во время регенерации кости хозяина является предпочтительным свойством материала. Вновь образованная костная ткань может реконструироваться беспрепятственно с помощью интегрированных остатков остеозамещающего материала, чтобы она соответствовала биомеханическим стимулам опорно-двигательного аппарата или стоматологических и ортопедических имплантатов. Тем не менее, резорбция и формирование новой кости необязательно могут проходить параллельно, что может привести к неполной регенерации костной ткани в участках, где регенерация кости не успевает за скоростью резорбции материала [7–9].

Наиболее распространенные фосфаты кальция, такие как бета-трикальцийфосфат (β -ТСП) и гидроксипатит (НАР) широко применяются в виде блоков, цементов, паст, порошков и гранул, на-

пример, в качестве заполнителей периодонтальных дефектов [10–11]. Скорость растворения ГАП меньше, чем ТКФ. Еще более высокой скоростью растворения обладает дикальцийфосфат дигидрат (ДКФД), что позволяет его использовать у пациентов с высоким регенераторным потенциалом.

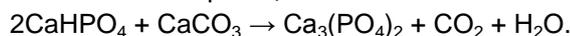
Основными недостатками цемента на основе ДКФД являются быстрое схватывание и низкие прочностные характеристики. Целью данной работы явился синтез и исследование свойств цемента на основе ДКФД, имеющего начало схватывания не ранее 2 мин, конец – 3–5 мин. Прочностные характеристики должны соответствовать прочности губчатой кости (5–15 МПа).

Твердение цемента обусловлено взаимодействием монокальцийфосфата моногидрат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и β -трикальцийфосфата $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. В присутствии воды они реагируют между собой в соответствии с реакцией:

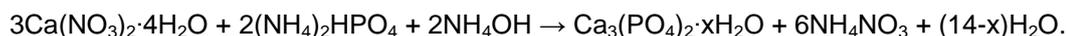


Кристаллы ДКФД, имеющие более низкую плотность, чем исходные фазы, срстаются между собой и заполняют поры материала с образованием прочного камневидного тела. Пористость затвердевшего материала регулируется водотвердым отношением (В/Т) при перемешивании порошка цемента с водой.

В качестве исходных компонентов в работе использовался МКФМ (ООО «Вектон») и β -ТКФ, синтезированный в лаборатории раствором (ТКФ-Р) или твердофазным методом (ТКФ-ТФ). Твердофазный синтез проводили путем обжига смеси дикальцийфосфата ангидрита и карбоната кальция при температуре 1000–200 °С в соответствии с реакцией:



Растворный синтез проводили смешением в дистиллированной воде нитрата кальция тетрагидрата с гидрофосфатом аммония с поддержанием pH на уровне 12 аммиачной водой в соответствии с реакцией:



Гидрат полученного трикальцийфосфата обжигали при температурах 1000–1200 °С. Рентгенограммы ТКФ-ТФ, обожженных при разных температурах имеют абсолютно идентичные пики, характерные для трикальцийфосфата (витлокタイト) ($d = 3,45, 3,21, 2,61, 1,78 \text{ \AA}$) (карточка 9-169 базы ICDD PDF-2), трикальцийфосфата ($d = 3,88, 3,69, 2,91, 2,62 \text{ \AA}$) (карточка 9-348 базы ICDD PDF-2) (рис. 1).

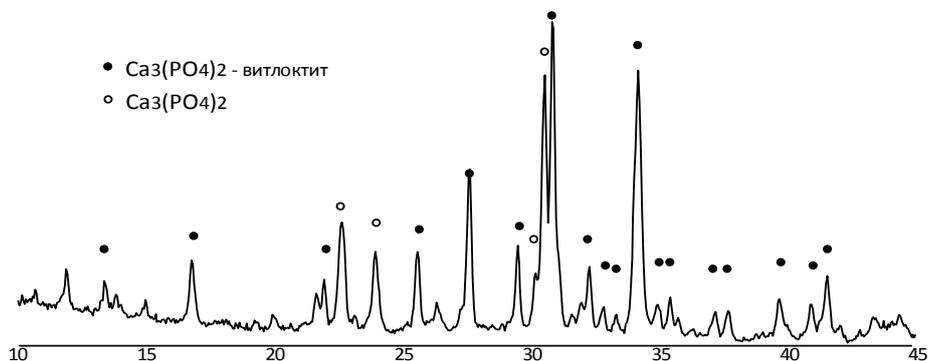


Рис. 1. Рентгенограмма ТКФ-ТФ

Рентгенограммы ТКФ-Р, обожженных при разных температурах (рис. 2), имеют четкие пики β -ТКФ ($d = 3,45, 3,21, 2,61, 1,78 \text{ \AA}$) (карточка 9-169 базы ICDD PDF-2).

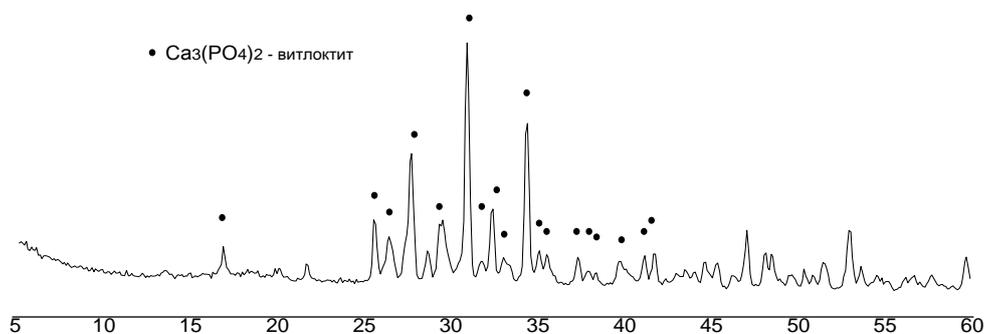


Рис. 2. Рентгенограмма ТКФ-Р

Действительно, кристаллы ТКФ-ТФ имеют различную форму, что подтверждается данными электронной микроскопии (рис. 3). Обнаружены формы кристаллов призматические и пластинчатые, что, по всей вероятности, соответствует смеси двух фаз различных сингоний: ромбоэдрической и ор-

торомбической, соответственно. ТКФ-Р кристаллизуется в виде одинаковых по форме призматических кристаллов, соответствующих ТКФ ромбоэдрической сингонии (рис.4).

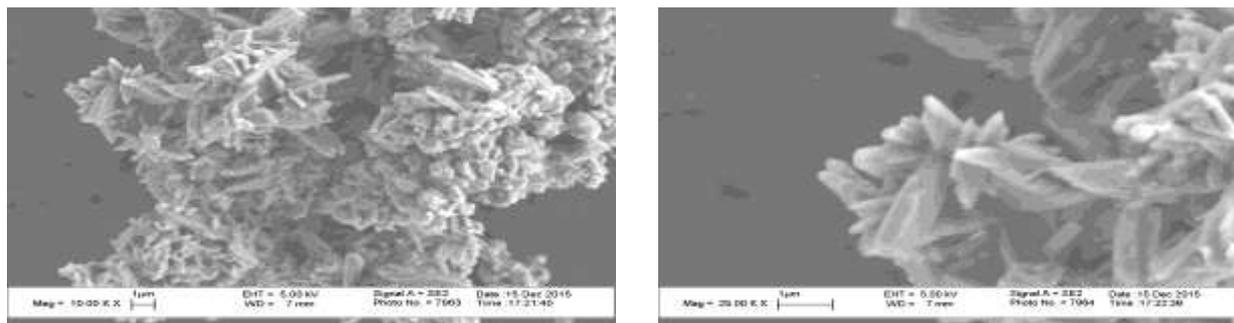


Рис. 3. Микроструктура ТКФ-ТФ

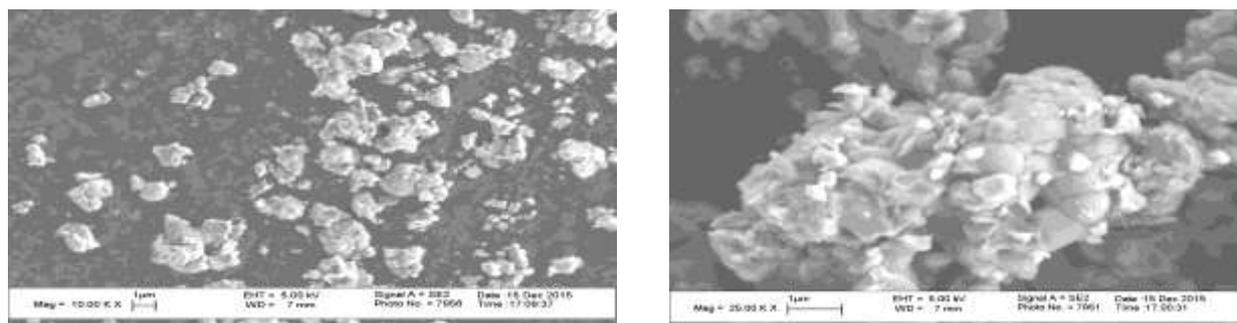


Рис. 4. Микроструктура ТКФ-Р

Таким образом, отличие ТКФ, полученного твердофазным и растворным синтезом, заключается в наличии фаз, существующих в разных сингониях. Так, единственная фаза ТКФ, полученного растворным синтезом, существует в ромбоэдрической сингонии, тогда как ТКФ, полученный твердофазным синтезом, имеет смесь двух фаз различных сингоний: ромбоэдрической и орторомбической.

При получении цемента используемое В/Т подбиралось для каждого состава таким образом, чтобы при замешивании получалось цементное тесто консистенции сметаны, обладающее хорошей удобоукладываемостью (табл. 1). Сроки схватывания цементов на основе ТКФ-ТФ короткие, в отличие от цементов на основе ТКФ-Р, конец сроков схватывания которых наступает от 30 до 60 мин в зависимости от температуры обжига ТКФ (табл. 2).

Таблица 1

Водотвердое отношение составов цементов ТКФ

| Температура обжига ТКФ, °С | В/Т | |
|----------------------------|-------------------|---------------------|
| | растворный синтез | твердофазный синтез |
| 1000 | 0,22 | 1* |
| 1100 | 0,22 | 0,8* |
| 1200 | 0,22 | 0,8* |

* 10% раствор пирофосфата натрия

Таблица 2

Сроки схватывания составов цементов ТКФ

| Номер состава | Состав цементной смеси | Температура обжига ТКФ, °С | Схватывание, мин-с | |
|---------------|------------------------|----------------------------|--------------------|-------|
| | | | начало | конец |
| 1 | ТКФ-ТФ/МКФМ | 1200 | 1-30 | 3-00 |
| 2 | | 1100 | 1-30 | 3-00 |
| 3 | | 1000 | 0-30 | 2-00 |
| 4 | ТКФ-Р/МКФМ | 1200 | 32-00 | 57-00 |
| 5 | | 1100 | 35-00 | 59-00 |
| 6 | | 1000 | 19-00 | 28-00 |

Обозначенные сроки схватывания в обоих случаях не приемлемы для цементов, застывающих в организме, поскольку за длительный срок они способны вымываться с места имплантации, тогда как начало схватывания ранее 2 мин не даст возможности хирургу адаптировать цемент к месту имплантации.

Таким образом, в связи с неподходящими под задачи стоматологии сроками схватывания, в работе использовали смесь ТКФ-ТФ и ТКФ-Р с целью получения цемента с требуемыми сроками схватывания и прочностными характеристиками. Для дальнейших исследований использовались:

ТКФ-ТФ, обожженный при 1100 °С;

ТКФ-Р, обожженный при 1000 °С.

Были выбраны следующие соотношения ТКФ-ТФ/ТКФ-Р: 90/10, 80/20, 70/30, 60/40 и 50/50. Соотношение ТКФ(общее)/МКФМ = 3/2.

Для каждого состава было подобрано В/Т, таким образом, чтобы при затворении водой смеси, образовывалось пластичное удобоукладываемое тесто. В ходе исследований не удалось получить удобоукладываемое цементное тесто ни одного из составов без регуляторов схватывания. Наименьшая концентрация десятиводного пирофосфата натрия ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), при которой полученное цементное тесто является удобоукладываемым – 10% от массы цементной смеси (или 16,7% от массы ТКФ(общее)). Подобранные В/Т составов указаны в табл. 3.

Таблица 3

Водотвердое отношение составов цемента ТКФ-ТФ/ТКФ-Р

| Номер состава | Соотношение ТКФ-ТФ/ТКФ-Р | В/Т цементной смеси |
|---------------|--------------------------|---------------------|
| 1 | 50/50 | 0,60 |
| 2 | 60/40 | 0,65 |
| 3 | 70/30 | 0,70 |
| 4 | 80/20 | 0,75 |
| 5 | 90/10 | 0,80 |

В составах с различным соотношением ТКФ-ТФ/ТКФ-Р водопотребность увеличивается с увеличением содержания ТКФ-ТФ. Сроки схватывания выше обозначенных составов представлены в табл.4.

Таблица 4

Сроки схватывания цементов с различным соотношением ТКФ-ТФ к ТКФ-Р в цементной смеси ТКФ/МКФМ

| Номер состава | Соотношение ТКФ-ТФ к ТКФ-Р в цементной смеси ТКФ/МКФМ | Схватывание, мин-с | |
|---------------|---|--------------------|-------|
| | | начало | конец |
| 1 | 50/50 | 3-00 | 5-00 |
| 2 | 60/40 | 2-30 | 5-00 |
| 3 | 70/30 | 2-00 | 4-00 |
| 4 | 80/20 | 0-40 | 3-00 |
| 5 | 90/10 | 0-30 | 2-00 |

Механическая прочность затвердевшего цементного камня определяется в большей степени прочностью и количеством контактов между частицами, которое обусловлено их размером и способом их упаковки, что связано с пористостью. Цемент, содержащий большое количество воды, является более пористым, а значит, характеризуется большим количеством напряжений, снижая механическую прочность. Однако прочность на сжатие возрастает с увеличением содержания ТКФ-ТФ, а значит и В/Т (рис. 5).

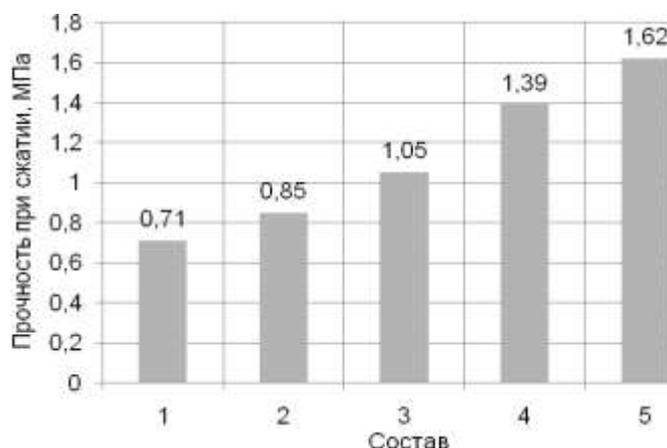
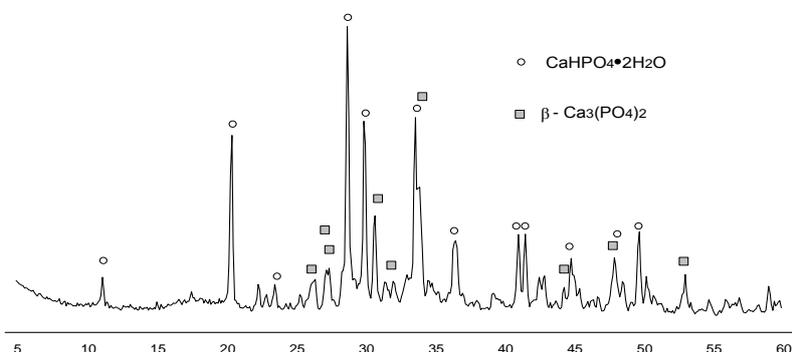


Рис. 5. Механическая прочность цементного камня составов с соотношением ТКФ-ТФ/ТКФ-Р: 1 – 50/50; 2 – 60/40; 3 – 70/30; 4 – 80/20; 5 – 90/10

Составы 1 и 2 отличаются высоким водоотделением, что вызывает образование между слоями цемента прослоек с увеличенным содержанием воды, нарушая однородность и ослабляя прочность. Водоотделение является нежелательным при использовании *in vivo*, в связи с ухудшением сцепления с костной тканью реципиента. Рентгенофазовый анализ цементного камня во всех случаях показал присутствие дигидрата дикальцийфосфата с остаточным непрореагировавшим ТКФ (рис. 6). Основные пики ДКФД: $d = 7,62, 4,23, 3,04, 2,92, 2,61 \text{ \AA}$, основные пики β -ТКФ: $d = 3,45, 3,21, 2,88, 2,61, 1,72 \text{ \AA}$.

а)



б)

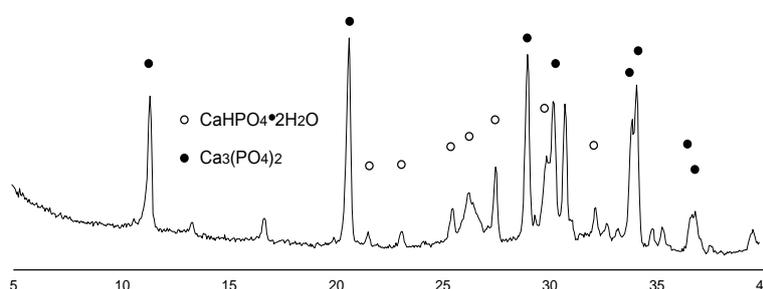


Рис. 6. Рентгенограмма цементного камня составов с соотношением ТКФ-ТФ/ТКФ-Р: а – 50/50; б – 90/10

На электронном изображении цементного камня, одним из компонентов которого является смесь ТКФ-ТФ/ТКФ-Р = 90/10 (состав 5) видны пластинчатые кристаллы длиной 1–3 мкм дикальцийфосфата дигидрата (значительное количество) на поверхности призматических кристаллов ТКФ (рис. 7).

На изображении, полученном с помощью электронной микроскопии цемента, одним из компонентов которого смесь ТКФ-ТФ/ТКФ-Р = 50/50 (состав 1), видны кристаллы ТКФ ромбоэдрической сингонии и незначительное количество кристаллов дигидрата дикальцийфосфата. ДКФД соединил непрореагировавший ТКФ в единый конгломерат (рис. 8).

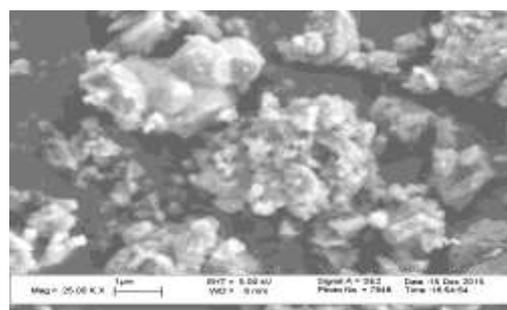
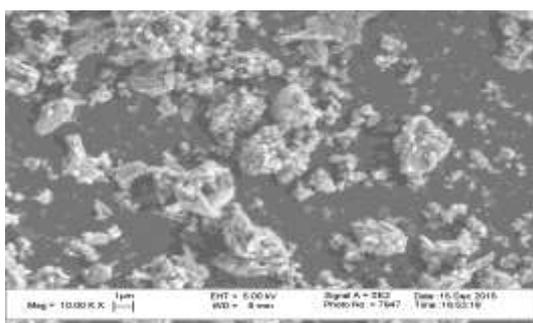


Рис. 7. Микроскопия цементного камня состава 5 с соотношением ТКФ-ТФ/ТКФ-Р = 90/10

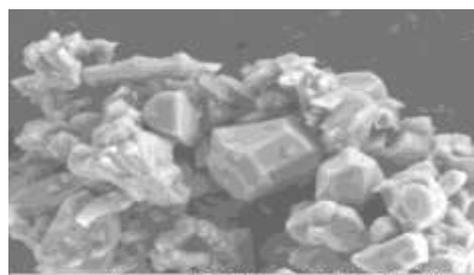
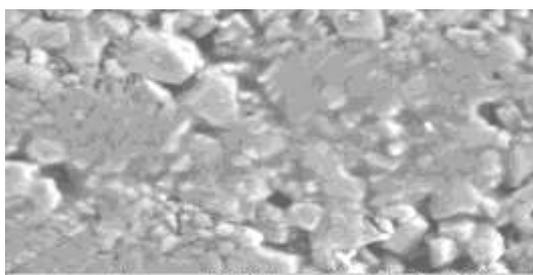


Рис. 8. Микроскопия цементного камня состава 1 с соотношением ТКФ-ТФ/ТКФ-Р = 50/50

Выводы

Таким образом, в ходе исследований было установлено, что составы 1 и 2 обладают высоким водоотделением. Это связано с высокой водопотребностью ТКФ-ТФ по сравнению с ТКФ-Р, но уменьшение В/Т для этих составов невозможно, поскольку, вследствие очень коротких сроков схватывания цементов на основе ТКФ-ТФ, это приводит к моментальному схватыванию. Прочностные характеристики цементного камня повышаются в ряду соотношений ТКФ-ТФ/ТКФ-Р от 50/50 до 90/10, несмотря на повышение В/Т в данном ряду, что связано с низкой реакционной способностью ТКФ-Р, что не позволяет проведению полной реакции, тем более в присутствии водоотделения и расходованию воды затворения на гидратирование ТКФ-ТФ.

Также было установлено, что наиболее приемлемым является цемент состава 3, содержащий смесь ТКФ-ТФ/ТКФ-Р в соотношении 70/30. Его сроки схватывания: начало 2 мин., конец – 4 мин., прочность при сжатии 1МПа. Однако данная прочность не соответствует требованиям стоматологического цемента, что требует других способов уменьшения сроков схватывания при использовании ТКФ, полученного растворным способом, в качестве исходного компонента для получения цемента, либо увеличения сроков схватывания и улучшения прочностных характеристик при использовании ТКФ, полученного твердофазным способом. Состав 3 (цементная смесь ТКФ/МКФМ = 60/40, где ТКФ представляет собой смесь ТКФ-ТФ/ТКФ-Р = 70/30) может быть использован для залечивания мелких дефектов костной ткани в местах отсутствия механической нагрузки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dahlin C., Sennerby L., Lekholm U. [et al]. Generation of new bone around titanium implants using a membrane technique: an experimental study in rabbits // International Journal of Oral & Maxillofacial Implants. – 1989. – № 4. – P. 19–25.
2. Nyman S., Lang N. P., Buser D. [et al]. Bone regeneration adjacent to titanium dental implants using guided tissue regeneration: a report of two cases // International Journal of Oral & Maxillofacial Implants. – 1990. – № 5. – P. 9–14.
3. Becker B. E., Becker W. Regeneration procedures: grafting materials, guided tissue regeneration, and growth factors // Current Opinion in Dentistry. – 1991. – № 1. – P. 93–97.
4. Lang N. P., Hammerle C. H., Bragger U. [et al]. Guided tissue regeneration in jawbone defects prior to implant placement // Clinical Oral Implants Research. – 1994. – № 5. P. 92–97.
5. Jung R. E., Zwahlen R., Weber F. E. [et al]. Evaluation of an in situ formed synthetic hydrogel as a biodegradable membrane for guided bone regeneration // Clinical Oral Implants Research. – 2006. – № 17. – P. 426–433.
6. Schmidlin P. R., Nicholls F., Kruse A., [et al]. Evaluation of moldable, in situ hardening calcium phosphate bone graft substitutes // Clin. Oral Impl. Res. – 2011. – № 10. – P. 1–9. doi: 10.1111/j.1600-0501.2011.02315.x.
7. Yuan H., DeBruijn J. D., Li Y. [et al]. Bone formation induced by calcium phosphate ceramics in soft tissue of dogs: a comparative study between porous-alpha-TCP and beta-TCP // J. Mater. Sci. Mater. Med. – 2001. – № 12. – P. 7–13.
8. Kueemmerle J. M., Oberle A., Oechslin C. [et al]. Assessment of the suitability of a new brushite calcium phosphate cement for cranioplasty – an experimental study in sheep // J. Craniomaxillofac. Surg. – 2005. – № 33. – P. 37–44.
9. Habibovic P., Sees T. M., van den Doel M. A. [et al]. Osteoinduction by biomaterials – physi-chemical and structural influences // J. Biomed. Mater. Res. – 2006. – Vol. A 77. – P. 747–762.
10. Dorozhkin S. V. Bioceramics based on calcium orthophosphates (review) // Glass. Ceram. – 2007. – Vol. 64. – P. 442–447.
11. Dorozhkin S. V. Bioceramics of calcium orthophosphates // Biomaterials. – 2010. – Vol. 31. – P. 1465–1485.

ВЛИЯНИЕ ВЫГОРАЮЩИХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ПОРИСТОЙ ПРОНИЦАЕМОЙ КЕРАМИКИ ИЗ ЭЛЕКТРОПЛАВЛЕННОГО КОРУНДА

**А. В. Беляков, Зо Е Мо У, Н. А. Попова, Йе Аунг Мин,
РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва**

Ключевые слова: пористая проницаемая керамика, электроплавленный корунд, открытая пористость, выгорающие добавки

Key words: porous permeable ceramics, electrofusion corundum, open porosity, burnable additives

Введение

Эффективным способом увеличения пористости керамики и получения пор каналоподобной формы является введение порообразующих добавок, выгорающих при обжиге. В тоже время введение порообразователей приводит к снижению прочности материала. Метод выгорающих добавок за-