



повышения качества клинкера при использовании до 20% шлака и содержании свободного оксида кальция в шлако-мело-известковом компоненте около 5%.

Список литературы

1. Классен, В.К. Особенности процессов клинкерообразования и гидратации цемента при использовании в качестве сырьевых компонентов сталеплавильных шлаков и частично декарбонизированного мела / В.К. Классен, И.А. Шилова, Е.В. Текучёва // Техника и технология силикатов. – 2007. – Т.14. – № 2. – С. 2-10.
2. Корнеев, В.И. Области составов силикатных фаз в портландцементном клинкере// 6 Международный конгресс по химии цемента. – М.: Стройиздат, 1976. – Т.1. – С. 71-74.
3. Барбанягрэ, В.Д. Жидкофазное спекание портландцементного клинкера в присутствии TiO_2 / В.Д. Барбанягрэ, Д.А. Мишин // Вестник БГТУ. – Белгород, 2003. – №5. – Ч.2. – С. 27-30.
4. Кузнецова, Т.В. Влияние микроструктуры минералов на гидратационную активность портландцемента // Материалы VII Всесоюз. научно-технического совещания по химии и технологии цемента «Наука – производству». – Москва, 1988. – Ч.1. – Вып.97. – С. 91-95.

УДК 661.842.455-033.24:61

Ю.С. Лукина

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

ИНЪЕКЦИОННЫЙ ЦЕМЕНТ ДЛЯ РЕКОНСТРУКЦИИ КОСТНОЙ ТКАНИ НА ОСНОВЕ ДИКАЛЬЦИЙФОСФАТА ДИГИДРАТА

Calcium phosphates are considered to be very promising synthetic osteoconductive bone replacement substances. Among them, injectable cements are worth mentioning. Brushite cement has been synthesized, modified cellulose ether. C_3S has been inserting for increasing pH in composition.

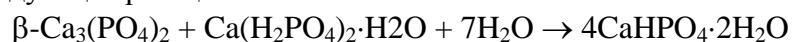
Кальцийфосфатные материалы способны восстанавливать костную ткань, реализовывая ее репаративную потенцию. Среди них – цементы, обладающие способностью инжестироваться. Получен брушитовый цемент. Для преодоления расслаивания цемент был модифицирован эфиром целлюлозы. Для увеличения pH в состав был введен C_3S .

Ежегодно миллионы людей получают переломы костей, для лечения которых в некоторых случаях требуются операции с установлением фиксаторов. Удаление фиксаторов при прошествии времени требует повторного хирургического вмешательства. Восстановления целостности и функции поврежденной костной ткани без повторного хирургического вмешательства можно добиться использованием кальцийфосфатных материалов, поскольку только в случае их использования устанавливается биохимическая связь живой кости с имплантатом, реализовывается репаративная потенция костной ткани.

Среди кальцийфосфатных материалов находят применение цементы. Цементы применяются для заполнения дефектов костной ткани, лечения остеопорозов, внутренней фиксации обломков костей, в качестве доставки лекарственных препаратов. Цементы обладают высокой удельной поверхностью, адсорбирующей эндогенные протеины, такие как факторы роста, быстро растворяются, замещаясь костной тканью и, по сравнению с используемыми полиметилметакрилатными цементами, не являются экзотермическими. Кроме того, цементы являются инъекционными, что немаловажно, учитывая увеличение популярности эндоскопических процедур в ортопедии.



Кальцийфосфатные цементы по конечному продукту можно разделить на 2 группы: апатитовые ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) и брушитовые ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). По механическим свойствам брушитовые цементы уступают апатитовым, но скорость резорбции брушитовых при физиологическом $\text{pH}=7,4$ выше, чем апатитовых, о чем свидетельствует диаграмма растворимости при 37°C . Это способствует более быстрому восстановлению целостности костной ткани. Брушитовый цемент может быть получен взаимодействием смеси порошков $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ β -трикальцийфосфата ($\beta\text{-ТКФ}$) и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ монокальцийфосфата монодигидрата (МКФМ) и водного раствора с образованием пластичной массы, затвердевающей до $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ дикальцийфосфата дигидрата (ДКФД) по следующей реакции:



Схватывание цементного теста происходит за счет кислотно-основной реакции (кислого МКФМ ($\text{Ca/P}=0,5$) и относительно основного $\beta\text{-ТКФ}$ ($\text{Ca/P}=1,5$)), вследствие которой образуются кристаллогидраты ДКФД, имеющие неравноосную морфологию.

В данной работе применялись коммерческие исходные компоненты. Коммерческий $\beta\text{-ТКФ}$ является обводненным, что показала ИК-спектроскопия, кроме того реакция взаимодействия с МКФМ происходит мгновенно после затворения, и полученный продукт реакции обладает прочностью на сжатие не более 1МПа, что не позволяет использовать данный цемент.

По литературным данным механическая прочность цементного камня повышается при увеличении размера частиц $\beta\text{-ТКФ}$ [1], который напрямую зависит от температуры обжига: увеличение температуры обжига приводит к увеличению частиц $\beta\text{-ТКФ}$, но при повышении температуры приводит к изменению модификации трехкальциевого фосфата:



Несмотря на то, что по литературным данным температура перехода одной модификации в другую 1200°C , в данной работе коммерческий трехкальциевый фосфат, обожженный при 1200°C в течение 4 часов имел β -модификацию, что подтверждается данными рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии (рис.1,2)

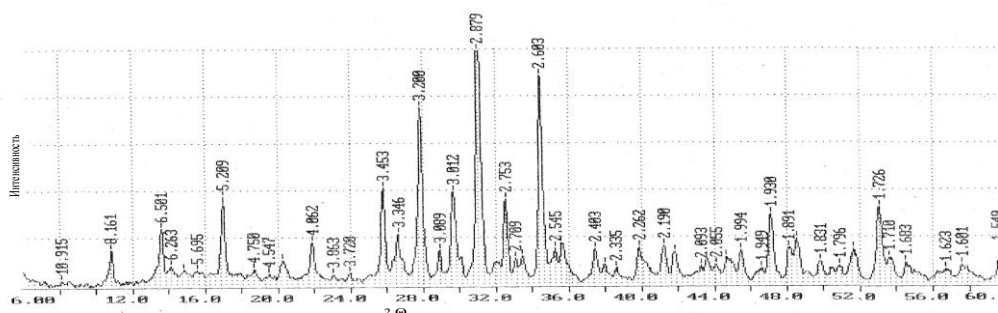


Рис.1 Рентгенограмма $\beta\text{-ТКФ}$

Стехиометрическое соотношение компонентов $\beta\text{-ТКФ}/\text{МКФМ} = 55/45$, но, учитывая тот факт, что уменьшение содержания МКФМ в цементном тесте прямо пропорционально повышению конечного значения pH , поскольку тогда значение pH определяется равновесием смеси ДКФД и $\beta\text{-ТКФ}$, предпочтительнее использовать соотношение компонентов 60/40.

Конечным продуктом взаимодействия $\beta\text{-ТКФ}$ и МКФМ является дикальцийфосфат дигидрат, о чем свидетельствуют данные РФА и ИК-спектроскопии (рис.3,4).

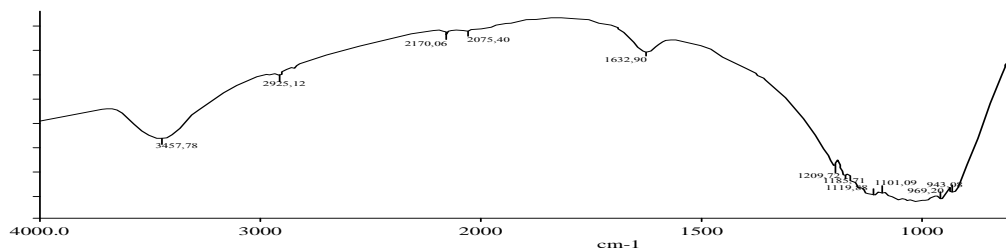


Рис. 2. Результаты ИК-спектроскопии β -ТКФ

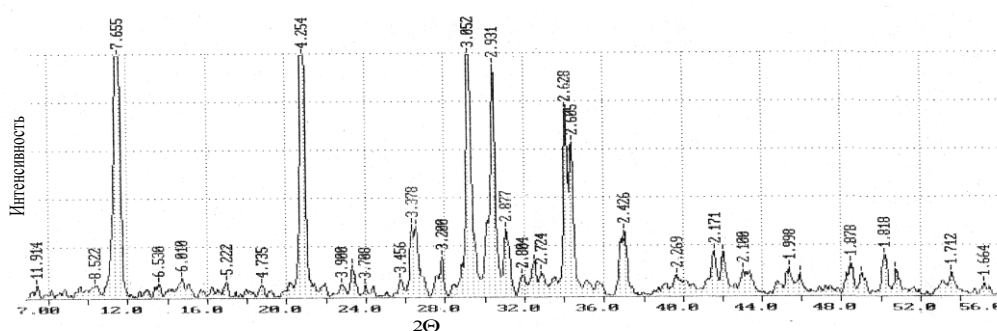


Рис. 3. Рентгенограмма дикальцийфосфата дигидрата.

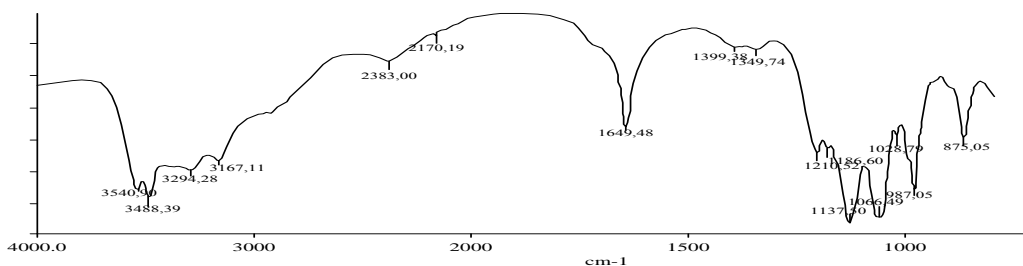


Рис. 4. Результаты ИК-спектроскопии дикальцийфосфата дигидрата

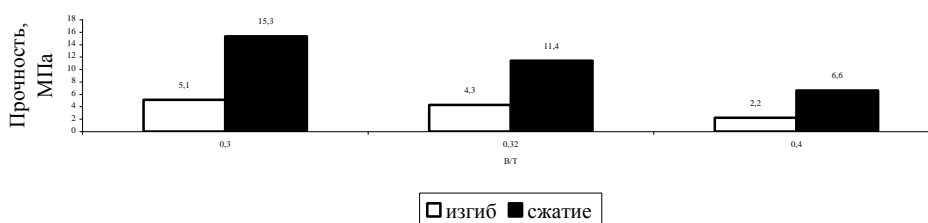


Рис. 5. Влияние В/Т на прочность цементного камня

Механическая прочность цементов образцов была измерена при разных В/Т во влажных условиях после выдерживания с термостате при 100% влажности и температуре 37⁰С 24 часа. Результаты измерения прочности представлены на гистограмме (рис.5). Как и следовало ожидать, с увеличением значений В/Т прочность падает, но пластическая прочность, измеренная на коническом пластометре Ребиндера по стандартной методике, при которой цемент может быть инжесктурирован через иглу диаметром 1,8мм и длиной 40мм, достигается только при В/Т=0,4.

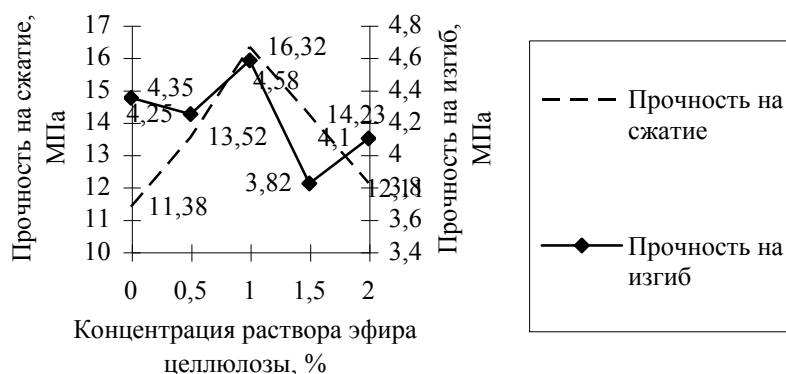


Рис. 6. Влияние концентрации эфира целлюлозы на механическую прочность цементного камня при В/Т=0,32

Цемент модифицировался полимерами с целью преодоления расслаивания при прохождении через иглу, т.е. чувствительности к фильтр-прессованию и с целью повышения когезии, что препятствует цементной пасте распадаться при воздействии водных растворов. По литературным данным в качестве полимеров используются гиалуроновая кислота, соли гиалуроновой кислоты, хитозан, полиэтиленгликоли, эфиры целлюлозы [3].

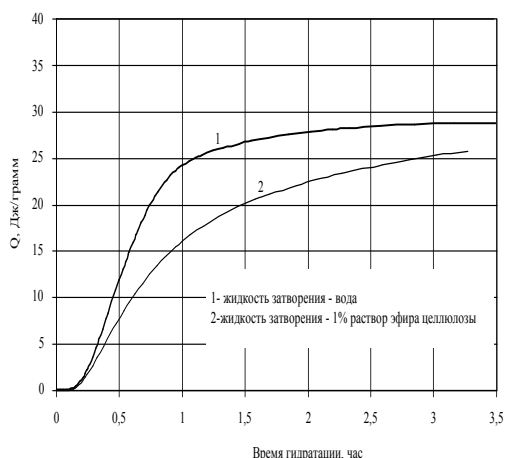


Рис. 7. Кинетика тепловыделения кальцийфосфатного цемента

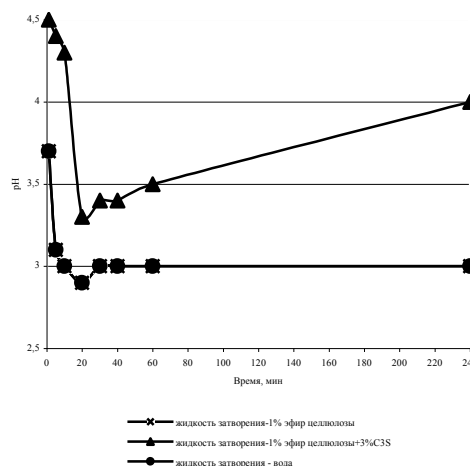


Рис. 8. Кинетика изменения pH физиологического раствора

В данной работе в качестве жидкости затворения использовалась гидроксипропилцеллюлоза Klucel™ Pharm фирмы «Аквалон» типа G с вязкостью 2% раствора – 150-400 мПа.с, которая используется в фармацевтических продуктах, включая покрытие таблеток, капсуляцию, в качестве связующего вещества в таблетках.

1-2% раствор эфира целлюлозы предотвращает расслаивание при прохождении через иглу цементного теста. Влияние концентрации эфира целлюлозы на механическую прочность показано на рис.6.

Максимальные значения прочности достигаются при затворении 1%-ным раствором эфира целлюлозы. Использование целлюлозы при затворении вяжущего в концентрационных пределах от 0 до 2 % не приводит к существенному снижению прочно-



сти по сравнению с бездобавочным составом как при изгибе так и при сжатии в поздние сроки твердения, хотя добавка целлюлозы немного снижает суммарное тепловыделение, о чем свидетельствуют данные по кинетике тепловыделения (рис.7)

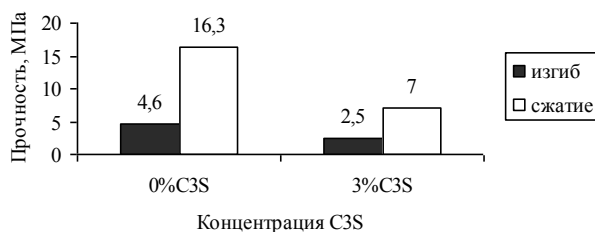


Рис. 9. Влияние добавки C₃S на механическую прочность цементного камня

Брушитовые цементы имеют низкие значения рН, что ограничивает их применение в костной пластике. Затворение 1%-ным раствором эфира целлюлозы не меняет рН физиологического раствора. Для повышения значений рН в данной работе использовался трехкальциевый силикат (C₃S). При введении C₃S в количестве 3% от массы цемента рН физиологического раствора увеличивается до 4 через 4 часа после затворения и продолжает расти (рис.8), но механическая прочность уменьшается более чем в 2 раза (рис.9).

Список литературы

1. Mirtchi ,A.A. Calcium phosphate cements: study of the β -tricalcium phosphate – monocalcium phosphate system/ Mirtchi A.A., Lemaitre J., Terao N.//Biomaterials. 1989. Vol.10. P.475-480.
2. Щегров, Л.Н. Фосфаты двухвалентных металлов/ Л.Н. Щегров Киев: Наукова думка. – 1987 - С. 52-74
3. Патент US 6,733,582 В1

УДК 666.3-127.615.46

Н.В. Свентская, Б.И. Белецкий

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

СИЛИКАТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В ИМПЛАНТОЛОГИИ

This paper describes glass-crystal materials used in medicine. Influence Si on healthy skeletal tissue is discussed. In the article a presented materials, made by us.

Настоящая статья посвящена стеклокристаллическим имплантационным материалам. Рассмотрено влияние кремния на формирование и развитие костных и хрящевых тканей. Представлены имплантационные материалы, разработанные сотрудниками лаборатории биоматериалов.

В настоящее время в России при восстановлении и замещении костных дефектов в качестве имплантатов широко применяют металлические протезы, материалы на основе металлических сплавов, полимеров, керамик и стеклокерамик. Большая часть используемых имплантатов относится к группе биорезистивных или биоактивных, и характеризуется высокой стабильностью в среде организма, пожизненно остаётся в организме выполняя роль “арматуры” в процессе формирования костной ткани. Между тем,