

УДК 666.1.001.5

А. Б. Елфимов\*, Е. Е. Строганова, П. П. Куликов, М. И. Штильман, М. А. Чаркина

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

125047, Москва, Миусская площадь, дом 9

\* e-mail:elfimov\_anton@mail.ru

## СТЕКЛОВИДНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ ДЛЯ ПОЛИМЕР-НЕОРГАНИЧЕСКИХ БИОКОМПОЗИТОВ

### Аннотация

Были проведены исследования ряда фосфатных стекол с разным содержанием оксидов-модификаторов ( $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ), предназначенных для использования в качестве наполнителей в композиционных биоматериалах, определены их химические свойства, а также влияние состава наполнителя на свойства отформованного материала на основе полимера АмФА.

**Ключевые слова:** биоматериал, биополимер, биостекло, биоккомпозит, биоцемент.

### Введение

Существует ряд неорганических материалов, таких как силикатное и фосфатное стекло, ситаллы на их основе, гидроксипатит и ряд других фосфатов кальция, а так же керамика на их основе, различные цементы и композиты, которые можно использовать для восстановления костных дефектов. Самыми распространёнными наполнителями для биоккомпозитов и составными частями биоцементов являются гидроксипатит, трехкальциевый фосфат и некоторые виды силикатных и фосфатных стекол. Как правило, они отвечают за процессы связывания материала с живой костью, инициируют процессы, связанные с ее ростом и играют роль «депо», необходимых для этого компонентов. Наиболее существенными недостатками существующих в настоящее время полимер-неорганических костных цементов являются наличие в их составе цитотоксичного непрореагировавшего мономера, низкая скорость биодеградации, длительное время схватывания, недостаточно высокая прочность.[1]

Решением проблемы может стать использование в качестве матрицы в композиционном материале или

цементе готового полимера. В этом случае, кроме традиционных компонентов полимерной матрицы и биоактивного наполнителя, в состав вводят связующее, которое обеспечивает целостность и прочность материала.

Существует достаточно обширный ряд исследований, посвященных разработке и использованию силикатных и фосфатных стекол в качестве биоимплантатов, основанных на таком их преимуществе перед кристаллическими соединениями как возможность широкого варьирования состава и, соответственно, свойств. Однако существует ряд проблем, связанных с их применением, основными из которых являются низкая скорость биодеградации и недопустимое в условиях живого организма повышение или понижение pH среды.[2]

В данной работе было проведено исследование бинарных, тройных и поликомпонентных кальцийфосфатных стекол в которых варьировалось соотношение  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$  (от 0,73 до 1,11 в мольном отношении), и содержание добавок  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  (см. таблицу 1).

Таблица 1. Составы стекол

№	CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> мол.	Содержание сверх ста, масс. %				
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>
Состав сравнения	1,11	5,26	5	0	5	5
1с	0,73	0	0	0	0	0
2с	0,73	5,26	0	0	0	0
3с	0,73	5,26	5,26	0	0	0
5с	0,73	0	0	26,32	0	0
6с	0,73	0	5,26	26,32	0	0
7с	0,9	0	0	0	0	0
8с	0,9	0	0	26,32	0	0
9с	0,9	0	5,26	26,32	0	0

Сырьевыми материалами служили  $\text{CaCO}_3$ , водный раствор 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  марок «хч» и «чда». Режимы варки варьировались в зависимости от состава стекла, температуры варки составляли 1100 до 1300 °С. В

качестве ситалла и стекла сравнения (СС) был использован состав, разработанный ранее с известными физико-химическими и медико-биологическими характеристиками.[3]

Исследование поведения материалов в дистиллированной воде (начальный pH=5,8) и искусственной плазме (начальный pH=7,37) проводили путем термостатирования в режиме без смены водной фазы при массовом соотношении образец/среда равном 1/100 в течение 72 часов при 39 °С на порошках стекол с размерами частиц 40-60 мкм с фиксацией pH среды с помощью лабораторного иономера «АНИОН 4100». Химическая устойчивость полученных материалов была определена в соответствии с ГОСТ 10134.1-82 от 01.12.1987 по методу Б. Исследование стекол методом ИК-

спектроскопии поглощения выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева на приборе «Specord-751R» в диапазоне частот 1300 – 400 см<sup>-1</sup>.

Цементные смеси были приготовлены путем перемешивания в ступке 3-х компонентов: порошков полимера (АмфА), стекла и связующей добавки (СД). В качестве СД использовали CaCO<sub>3</sub> (С), ZnO (Z), либо смесь ZnO и CaCO<sub>3</sub> (ZC). Для затворения композиций использовали дистиллированную воду, их составы представлены в таблице 2.

Таблица 2. Соотношения компонентов в цементных системах

№	Компоненты (полимер/стекло (дисп.)/СД)	Соотношение (полимер/стекло/СД)
2п	АмфА/6с(<60)/Z	1/2/0,5
3п	АмфА/1с(<60)/Z	1/2/0,5
4п	АмфА/СС(15)/Z	1/2/0,5
5п	АмфА/СС(<40)/Z	1/2/0,5
6п	АмфА/СС(80-125)/Z	1/2/0,5
7п	АмфА/СС(125-250)/Z	1/2/0,5
8п	АмфА/ситалл(355)/Z	1/2/0,5
9п	АмфА/СС(15)/ZC	1/2/0,4 0,1
11п	АмфА/СС(15)/ZC	1/2/0,45 0,05
13п	АмфА/-/Z	2/-/1
14п	АмфА/-/C	2/-/1

Потери массы при определении химической стойкости стекол в значительной степени зависят от соотношения оксидов модификатора к оксиду фосфора в бинарных стеклах и вида остальных компонентов. Наименьшие потери массы характерны для пирофосфатных стекол, содержащих оксид железа на уровне 26 мол.%. Наибольшая скорость растворения наблюдается для бинарных кальцийфосфатных стекол, которая слабо зависит от кальцийфосфатного соотношения. При термостатировании в воде наблюдали незначительное изменение величины pH для железосодержащих стекол и заметное падение до величин 2,8 – 4,5 в присутствии бинарных стекол и четырехкомпонентного метафосфатного стекла. (см. рис. 1. и 2.)

Таким образом, наиболее пригодными для получения материалов с высокой скоростью резорбции являются составы 1с, 3с и 7с, однако полученные значения pH водной среды недопустимы для материалов, предназначенных для использования в эндопротезировании.

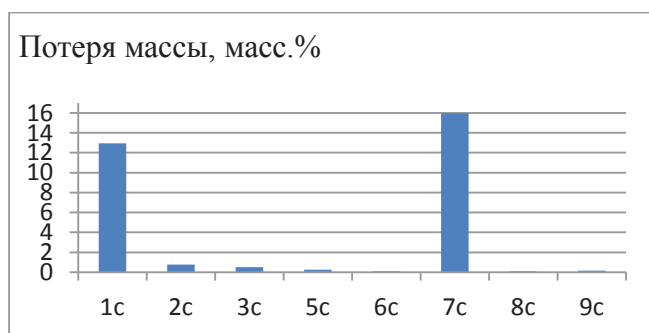


Рис. 1. Химическая устойчивость стекол

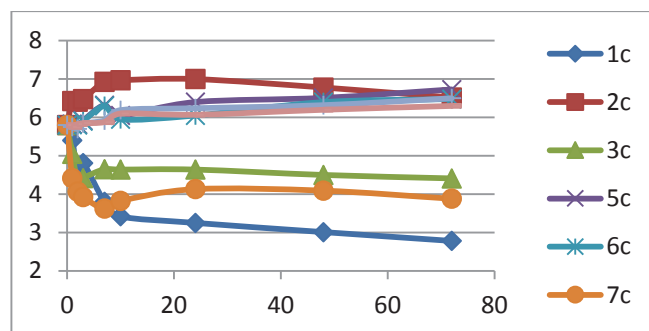


Рис. 2. Поведение стекол в водной среде

Для исследования поведения биоцементных композитов в искусственной плазме были использованы таблетки диаметром 15 и толщиной 5 мм.

Как видно из рис. 3., в начальный момент времени (1 час) для всех образцов наблюдается падение pH до 6,9 – 7,0, связанное, вероятнее всего, с наличием кислых концевых групп полимера, которые с течением времени химически связываются с ионами, содержащимися в испытательном растворе. В присутствии цементов без наполнителя (составы 13п и 14п) после 7-10 часов начинается постепенное разрушение материала, сопровождающееся снижением pH среды до значений 6,8 – 6,9. Такое же поведение характерно для составов, содержащих в качестве наполнителей ситалл, бинарное кальцийфосфатное стекло с соотношением 0,73 и при использовании в качестве связующей добавки ZC. Остальные составы, содержащие в качестве наполнителя стекла составов 6с и СС и связующую добавку Z, при воздействии искусственной плазмы не растрескались и не оказали существенного влияния на pH среды.

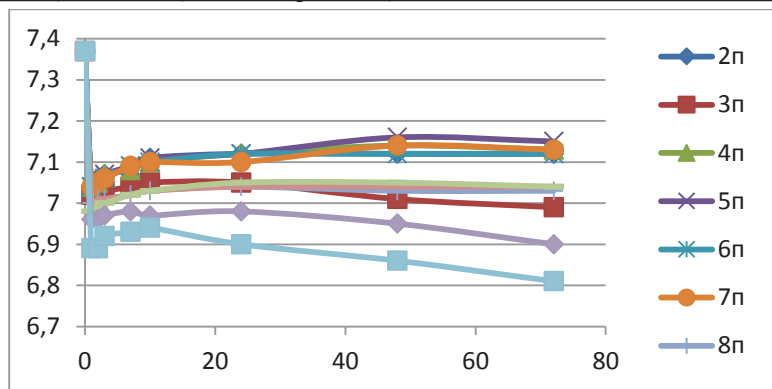


Рис. 3. Поведение отформованных материалов в искусственном физиологическом растворе

Проведенное исследование показало, что успешное формование биокomпозитных цементов происходит при использовании всех опробованных стекол. При этом, по визуальной оценке, наиболее высокой прочностью обладают композиты, содержащие в качестве наполнителя железосодержащее стекло бс. Поведение стекол в дистиллированной воде может быть критерием оценки скорости разрушения биокomпозитного цемента с полимером АмфА в искусственной плазме.

Показано, что происходит разрушение биокomпозитов, в которых в качестве наполнителей присутствовали стекла с низкой химической стойкостью.

Для полной оценки свойств биокomпозитных цементов на основе АмфА необходимы дальнейшие исследования по оптимизации состава наполнителя и проведение комплекса технических и медико-биологических испытаний.

*Елфимов Антон Борисович* аспирант кафедры ХТСиС РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

*Строганова Елена Евгеньевна* к.т.н., доцент кафедры ХТСиС РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

*Куликов Павел Павлович* ассистент УНЦ «Биоматериалы» РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

*Штильман Михаил Исаакович* д.х.н., профессор УНЦ «Биоматериалы» РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

*Чаркина Мария Арсеньевна* студент кафедры ХТСиС РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

#### Литература

- Friedman D.C. BoneSource™ Hydroxyapatite Cement: A Novel Biomaterial for Craniofacial Skeletal Tissue Engineering and Reconstruction / P.D. Costantino, Shozo Takagi, L.C. Chow // John Wiley & Sons, Inc. J Biomed Mater Res (Appl Biomater) – 1998 – 43: 428 – 432.
- Davies J.E. Bone bonding at natural and biomaterial surfaces // Elsevier – 2007. – Biomaterials 28: 5058 – 5067
- Саркисов П.Д. Пористость и растворимость биоактивных кальцийфосфатных стеклокристаллических материалов для костного эндопротезирования. / Н.Ю. Михайленко, Н.В. Бучилин, С.П. Басков // Стекло и керамика – 2012. – №5. – С. 40-45.

*Anton Borisovich Elfimov* \*, *Stroganova Elena Evgen'evna*, *Kulikov Pavel Pavlovich*, *Mikhail Isaakovich Stillmann*, *Charkina Maria Arsen'evna*

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

\* e-mail: elfimov\_anton@mail.ru

#### GLASS FILLERS FOR POLYMER-INORGANIC BIOCOMPOSITE

##### Abstract

Studies have been conducted a number of phosphate glasses with various oxide modifier content (CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), intended for use as fillers in composite biomaterials. Their chemical properties and the effect of composition on the properties of the molded material based on a polymer AmfA were determined.

**Key words:** biomaterial, biopolymer, bioglass, biocomposite, biocement.