

УДК 546.41'33'18

КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫЙ ПОРОШОК ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОЙ БИОКЕРАМИКИ*

М.Р. КАЙМОНОВ¹, Т.В. САФРОНОВА¹, канд. техн. наук, Я.Ю. ФИЛИППОВ¹, канд. хим. наук, Т.Б. ШАТАЛОВА¹, канд. хим. наук, И.И. ПРЕОБРАЖЕНСКИЙ¹

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, 119991, РФ,
e-mail: M.R.Kaimonov@yandex.ru

DOI: 10.31044/1684-579X-2020-0-3-39-44

Поступила в редакцию 27.08.2019; после доработки 27.09.2019; принята к публикации 19.11.2019

Кальцийфосфатный порошок был синтезирован из водных растворов лактата кальция $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2$ и гидрофосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ при мольном соотношении $\text{Ca}/\text{P} = 1$. По данным РФА, фазовый состав порошка после синтеза был представлен брушитом $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и гидроксиапатитом $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. После термообработки при 350–600 °C вследствие деструкции сопутствующего продукта реакции порошок был окрашен в темно-коричневый цвет. Порошок после термообработки при 350 °C включал монетит CaHPO_4 и гидроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, а при 600 °C — гидроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ и γ -пирофосфат кальция $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Фазовый состав керамики, полученной из синтезированного порошка, после обжига при 1100 °C был представлен β -пирофосфатом кальция $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и β -трикальцийфосфатом $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Окрашенные после термообработки в интервале 350–600 °C порошки могут быть использованы в качестве исходных для формирования пористых биосовместимых композиционных кальцийфосфатных материалов с заданной геометрией порового пространства методом стереолитографической печати. Полученный синтетический порошок может быть рекомендован для создания биосовместимых биodeградируемых композиционных материалов для костных имплантатов как керамических, так и композитов с полимерной или неорганической матрицей.

Ключевые слова: карбонат кальция, лактат кальция, гидрофосфат аммония, синтез, брушит, монетит, гидроксиапатит, пирофосфат кальция, трикальцийфосфат, композит.

Введение

Современная медицина активно использует искусственные биоматериалы для замены и восстановления поврежденной костной ткани [1]. В зависимости от назначения, вводимые в организм имплантаты должны замещать живую ткань, т.е. быть биорезорбируемыми, и/или функционировать длительное время в среде организма, т.е. быть биорезистивными. В регенеративных методах лечения предпочтение отдается биосовместимым и биорезорбируемым материалам, которые получают преимущественно из синтетических порошков фосфатов кальция (ФК) [1–4]. Это объясняется тем, что главным компонентом неорганической составляющей костной ткани является такой ФК, как гидроксиапатит (ГАП) [5, 6]. Резорбируемую керамику

на основе ФК получают из порошков с мольным соотношением Ca/P в интервале $0,5 < \text{Ca}/\text{P} < 1,5$ [7, 8]. Следующие ФК обладают мольным соотношением в данном интервале: $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ (поли-ФК, $\text{Ca}/\text{P} = 0,5$), тромелит $\text{Ca}_4\text{P}_6\text{O}_{19}$ ($\text{Ca}/\text{P} = 0,67$), пирофосфат кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (ПФК, $\text{Ca}/\text{P} = 1,0$), трикальцийфосфат $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (ТКФ, $\text{Ca}/\text{P} = 1,5$). Перечисленные ФК образуются в результате высокотемпературной обработки синтетических гидратированных кислых или основных ФК или при использовании твердофазного синтеза [3].

Биоматериалы, предназначенные для создания имплантата, должны удовлетворять ряду требований, к которым относятся отсутствие коррозии и нежелательных химических реакций с тканями и межтканевыми жидкостями; механические характеристики, позволяющие выполнять необходимые манипуляции при имплантации; отсутствие реакций со стороны иммунной системы организма; а также наличие в имплантате сквозных

* Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-11079.

пор размером 100—1000 мкм, которые должны составлять 60—90% объема имплантата, для быстрого прорастания костной ткани [1, 9—12].

Существуют различные методы создания пористых керамических материалов с хаотичной пористостью: метод дублирования полимерной матрицы на основе порошков фосфатов кальция [13, 14]; метод обработки природного коралла растворимыми соединениями, содержащими фосфат-ионы, с последующей термообработкой [15]; метод выгорающих добавок [13]; метод замораживания заготовки на основе фосфатов кальция с использованием в качестве порообразующих веществ камфена [16] или воды [17]; метод формования из вспененного шликера [13, 18, 19]; метод спекания порошков стекла, содержащих порообразующие добавки (карбонаты) в количестве 1—5% [20, 21].

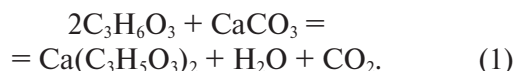
Для создания заданной архитектуры применяют аддитивные методы формования прекерамических заготовок, такие как струйная 3D-печать (inkjet 3D-printing) [22], селективное лазерное спекание [23], экструзионная 3D-печать (robocasting) [24, 25], использование удаляемого полимерного прототипа порового пространства [26], стереолитографическая печать [27]. В работах [10] и [28] была продемонстрирована возможность использования стереолитографической 3D-печати из суспензий кальцийфосфатных порошков в смеси мономеров для изготовления керамических матриц с заданной геометрией порового пространства. Для повышения разрешения и снижения латерального рассеяния при стереолитографической печати керамических полуфабрикатов в состав суспензии вводят красители [29]. Углерод является наиболее эффективным красителем, снижающим латеральное рассеивание света при использовании стереолитографической печати из суспензий неорганического порошка в смеси мономеров [30]. Добиться окраски порошков ФК (от темно-коричневой, черной до различных оттенков серого) можно, используя при синтезе соли кальция карбоновых кислот. Термическая обработка при 400—800 °С порошков, включающих соли аммония карбоновых кислот, приводит к образованию углерода из сопутствующего продукта реакции (СПР) органической природы [31—33]. Стоит отметить, что образующийся в порошке ФК углерод может препятствовать спеканию до своего полного удаления, способствуя формированию субмикронной микроstructures керамики [33].

Целью данной работы являлось получение окрашенного порошка ФК, пригодного для из-

готовления биокерамики, из лактата кальция и гидрофосфата аммония при мольном соотношении Ca/P исходных растворов, равном 1.

Экспериментальная часть

1 л водного раствора лактата кальция $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2$ с концентрацией 0,5М получали, добавляя 0,5М порошка карбоната кальция CaCO_3 (Химмед, ГОСТ-4530—76) к 1 л 1М водного раствора молочной кислоты $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ (РусХим, Россия). При этом протекала реакция



Затем к полученному водному раствору лактата кальция $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2$ по каплям в течение 1 ч добавляли 1 л 0,5М водного раствора гидрофосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Мольное соотношение Ca/P исходных компонентов составляло 1. Полученную суспензию при комнатной температуре перемешивали на магнитной мешалке в течение 1 ч.

Полученный осадок отделяли от маточного раствора на воронке Бюхнера и сушили в тонком слое на воздухе при температуре 40 °С. Порошок после сушки подвергали термообработке при 350 и 600 °С в течение 2 ч при скорости нагрева 5 °С/мин, охлаждение производили с печью. Образцы высотой 2 мм и диаметром 12 мм, весом около 0,3 г были отпрессованы на ручном прессе Carver Laboratory Press Model C (USA) из порошка, полученного после термообработки при 350 °С. Удельное давление прессования составляло 100 МПа. После прессования таблетки обжигали при 1100 °С в течение 2 ч при скорости нагрева 5 °С/мин, охлаждение производилось с печью.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов после синтеза и термообработки проводили на дифрактометре Rigaku D/Max-2500 с вращающимся анодом (Япония). Для проведения качественного определения фаз использовали базу данных порошковой дифракции ICDD PDF2 [34]. Съемку вели в режиме на отражение (геометрия Брегга—Брентано) с использованием CuK_α -излучения (ускоряющее напряжение 40 кВ, ток трубки 200 мА, интервал углов $2\theta = 2—70^\circ$ с шагом по $0,02^\circ$, скорость регистрации спектров $5^\circ/\text{мин}$).

Микроструктуру порошков и керамики после термообработки исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на растровом электронном микроскопе LEO SUPRA 50VP (Carl Zeiss, Германия; автоэмиссионный источник); съемку осуществляли в режиме низ-

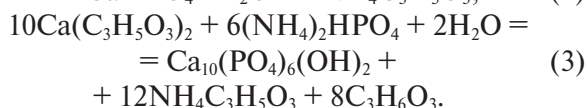
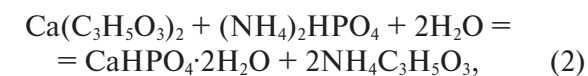
кого вакуума при ускоряющем напряжении 20 кВ (детектор вторичных электронов VPSE) и при напряжениях 3—20 кВ (детектор SE2). Изображения получали во вторичных электронах при увеличениях до $\times 20\,000$ и регистрировали в оцифрованном виде на ЭВМ.

Термический анализ (ТА) выполняли на термоанализаторе NETZSCH STA 409 PC Luxx (NETZSCH, Германия). Исследование состава образующейся при разложении образцов газовой фазы проводили при помощи квадрупольного масс-спектрометра QMS 403C Aeolos (NETZSCH, Германия), совмещенного с термоанализатором NETZSCH STA 409 PC Luxx. Масс-спектры записывали для массовых чисел 18 (H_2O); 15 (NH); 30 (NO), 44 (CO_2). Скорость нагрева $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$, интервал температур 40— $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Масса образца составляла не менее 10 мг.

Результаты и их обсуждение

По данным РФА (рис. 1), фазовый состав порошка после синтеза из водных растворов лактата кальция и гидрофосфата аммония и сушки при $40\text{ }^\circ\text{C}$ был представлен преимущественно брушитом $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и гидроксиапатитом $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

При этом могли одновременно протекать реакции (2) и (3):



Формирование ФК при взаимодействии водных растворов зависит от уровня pH в зоне реакции [35]. Молочная кислота, за счет наличия гидроксильной ($-\text{OH}$) и карбоксильной ($-\text{COOH}$) групп, способна к поликонденсации с образованием димеров из молочной кислоты [36] или низкомолекулярных полилактоидов $((\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2)_n)$ [37]. Присутствие в зоне реакции ионов аммония, не связанных с лактат-ионами, благодаря возможному образованию полилактоидов при продолжительном хранении молочной кислоты, в свою очередь, приводит к смещению pH от 3—5, предпочтительного для синтеза брушита $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и монетита CaHPO_4 , к pH 6—8, предпочтительно для синтеза гидроксиапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

Данные РФА указывают на увеличение мольного соотношения Ca/P в синтезированном продукте против заданного мольного соотношения Ca/P = 1. Таким образом, в маточном растворе мог оста-

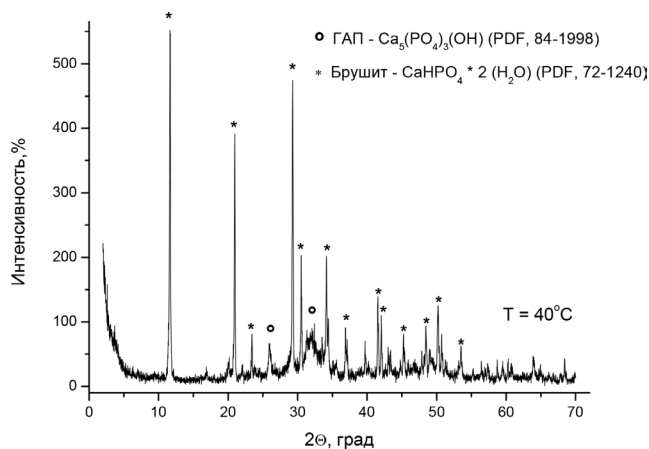


Рис. 1. Данные РФА порошка после синтеза из водных растворов лактата кальция и гидрофосфата аммония и сушки при $40\text{ }^\circ\text{C}$

ваться не вступивший в реакцию гидрофосфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, который при отделении осадка от маточного раствора был отфильтрован.

Ранее при синтезе фосфатов кальция из растворов лактата кальция и гидрофосфата аммония различной концентрации, по данным РФА, были получены порошки, фазовый состав которых был представлен брушитом и не содержал гидроксиапатита [31]. Данное отличие может быть связано как с различной продолжительностью синтеза, которая в работе [31] составила 24 ч, так и с образованием димеров и полилактоидов в водных растворах молочной кислоты при продолжительном хранении [36].

Микрофотография порошка (рис. 2), синтезированного из 0,5М водных растворов лактата кальция $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2$ и гидрофосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ при мольном соотношении Ca/P = 1,00 показывает, что порошок состоит из частиц преимущественно пластинчатой и нерегулярной формы. При этом на микрофотографии можно видеть крупные частицы пластинчатой формы размером 6—10 мкм и мелкие частицы размером от 100 нм до 0,5 мкм нерегулярной формы, собранные в крупные агломераты размером 2—6 мкм. Так как пластинчатая форма характерна для частиц синтетического брушита $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, следовательно, можно предположить, что агрегаты частиц нерегулярной формы представляют собой гидроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

По данным термического анализа (рис. 3), общая потеря массы синтезированного продукта при нагревании до $1000\text{ }^\circ\text{C}$ составила 32%.

Данные масс-спектрометрии (рис. 4) позволяют судить о том, что термическое разложение образца сопровождается выделением воды, углекислого газа, аммиака и оксидов азота.

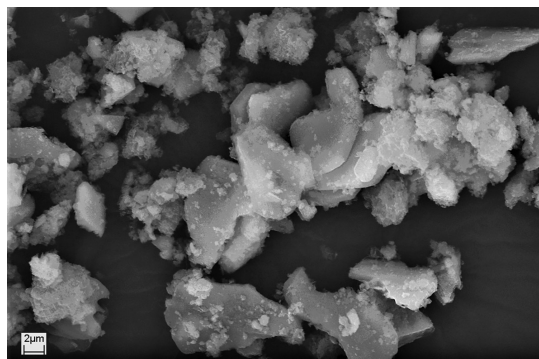


Рис. 2. Микрофотография порошка ФК после синтеза и сушки при 40 °С

Потеря массы, обусловленная удалением адсорбированной, физически связанной воды, составила 2%. На кривой для ионизированных частиц с массой 18 а.е.м. (дублирующая кривая для частиц с массой 17 а.е.м.) присутствует пик с максимумом при 180 °С. Основная потеря массы в интервале 120–300 °С приходится на разложение брушита до монетита. В интервалах 130–220 °С и 110–400 °С зафиксировано выделение оксидов азота (по кривой для частиц с массой 30 а.е.м. (NO)) и аммиака (по кривой для частиц с массой 17 а.е.м., если она соответствует NH₃; и по дублирующей кривой для частиц с массой 15 а.е.м. (NH)). Причем наибольшая интенсивность выделения аммиака приходится на 195 и 310 °С.

Выделение CO₂ (частицы с массой 44 а.е.м.) зафиксировано в интервале 150–800 °С с максимумами при 195, 350 и 780 °С, что связано с разложением СПР, предположительно представляющего собой лактат аммония/молочную кислоту.

Порошок после термообработки при 350 °С и спрессованные из него таблетки были коричневого цвета. Окраску порошку придавали продукты деструкции сопутствующего продукта реакции синтеза ФК.

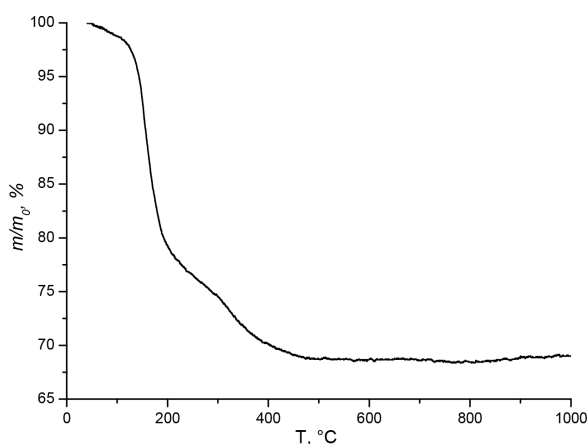


Рис. 3. Зависимость массы синтезированного порошка после сушки от температуры

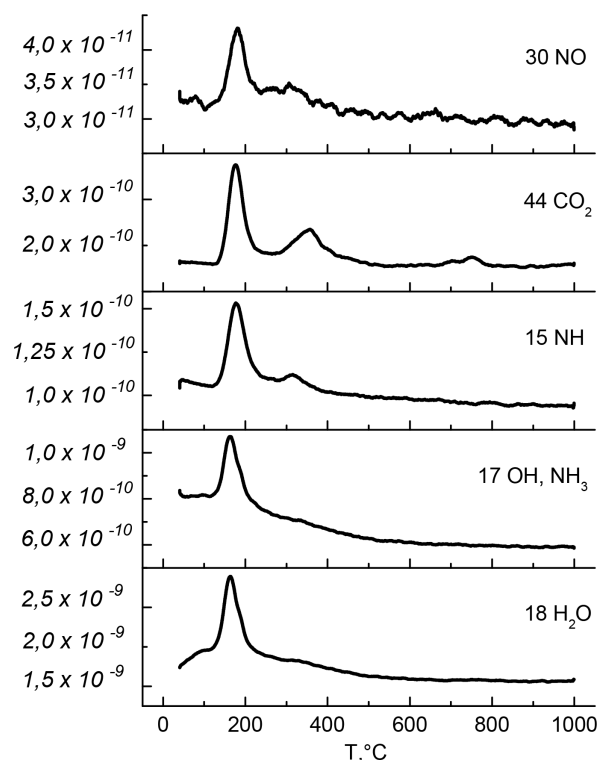
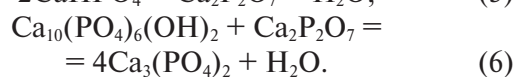
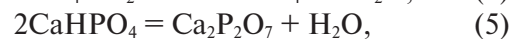


Рис. 4. Зависимость ионного тока (I) от температуры для $m/Z = 18$ (H₂O), 17 (OH, NH₃), 15 (NH), 44 (CO₂), 30 (NO)

По данным рентгенофазового анализа (РФА) (рис. 5), порошок после термообработки при 350 °С содержал монетит (CaHPO₄, PDF 9–80) и гидроксиапатит (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, PDF 84–1998). После термообработки при 600 °С фазовый состав порошка был представлен гидроксиапатитом (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, PDF 84–1998) и γ-пирофосфатом кальция (γ-Ca₂P₂O₇, PDF 17–499). После обжига отпрессованных таблеток при 1100 °С фазовый состав образцов керамики был представлен биосовместимыми и биорезорбируемыми фазами β-пирофосфата кальция (β-Ca₂P₂O₇, PDF 81–2257) и β-трикальций-фосфата (β-Ca₃(PO₄)₂, PDF 9–146).

Формирование фазового состава при термообработке может быть отражено следующими реакциями:



ПФК образуется из брушита в результате протекания реакций (4) и (5). Превращение γ-Ca₂P₂O₇ в β-Ca₂P₂O₇ происходит при 700 °С [35]. Образование фазы ТКФ при нагревании обусловлено реакцией (6).

По данным РЭМ, морфология порошка после термообработки при 350 и 600 °С (рис. 6, а, б) от-

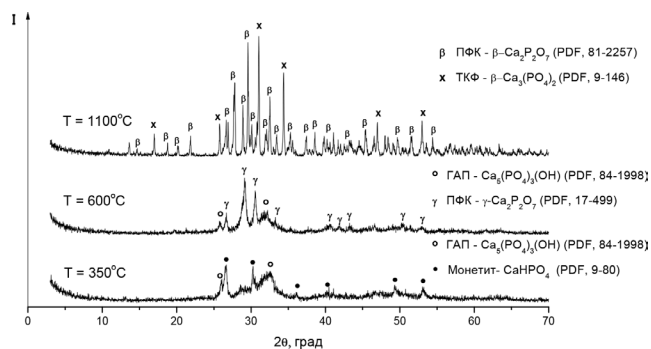


Рис. 5. Данные РФА порошка, синтезированного из водных растворов лактата кальция и гидрофосфата аммония, после термообработки при 350, 600 и 1100 °С

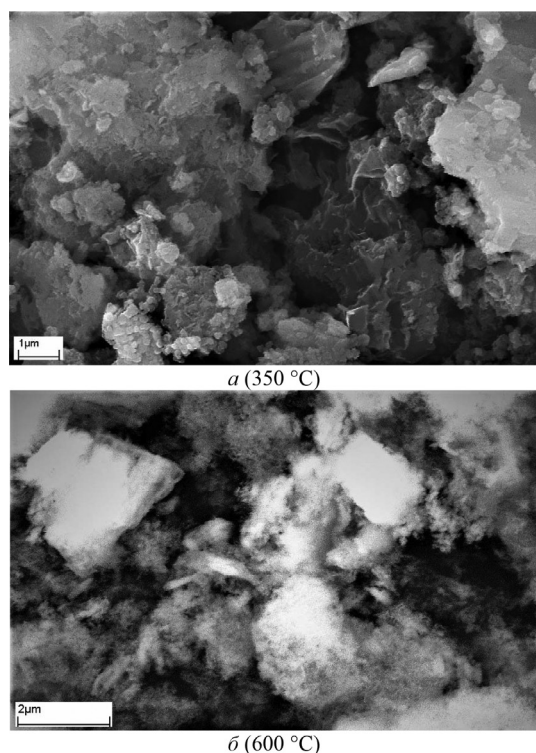


Рис. 6. Микрофотографии порошка, синтезированного из водных растворов лактата кальция и гидрофосфата аммония, после термообработки при 350 °С (а), 600 °С (б)

личается от порошка после синтеза. При 350 °С можно видеть агломераты размером 1–5 мкм, состоящие из более мелких частиц нерегулярной формы размером 20–300 нм. При 600 °С наблюдаются агломераты нерегулярной формы размером 0,5–3 мкм из частиц 50–100 нм. После термообработки образца при 1100 °С (рис. 7) средний размер зерен в керамике составил 1–3 мкм. Наблюдается спекание частиц, о чем свидетельствует образование перемычек между отдельными элементами структуры, а также рост частиц. Плотность отпрессованного образца до обжига составила 0,8 г/см³, а после обжига при 1100 °С — 1,3 г/см³. Линейная усадка после обжига при 1100 °С составила 19,8%. Невысокая плотность

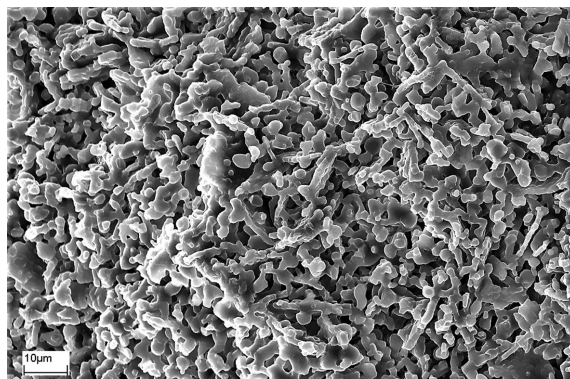


Рис. 7. Микрофотография керамики после обжига при 1100 °С в течение 2 ч

керамики после обжига, по всей видимости, может быть связана с малой исходной плотностью порошковой заготовки (образца после прессования), а также с присутствием органического компонента, который может выполнять роль выгорающей порообразующей добавки [13], а также высокой активностью порошка к спеканию, которое для синтетических ФК наблюдается уже при 600 °С [37]. Высокая активность синтетических порошков ФК приводит к спеканию частиц внутри агрегата, образуя прочные ажурные сетки, которые в дальнейшем препятствуют спеканию образца керамики в целом. Следует, однако, отметить, что полученная микропористая керамика (см. рис. 7) образует шероховатую поверхность, необходимую для пролиферации костных клеток и развития процесса регенерации костной ткани [38].

Выводы

Использование водных растворов лактата кальция и гидрофосфата аммония позволяет получить кальцийфосфатный порошок, фазовый состав которого представлен брушитом $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и гидроксиапатитом $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. По данным ТА, продукты термической деструкции сопутствующего продукта реакции, придающие порошку ФК окрашивание, сохраняются в порошке до температуры 800 °С. Полученный после термообработки в интервале 350–600 °С окрашенный порошок может быть использован для подготовки суспензий для стереолитографической печати высокого разрешения порошковых полуфабрикатов керамики сложной формы. При нагревании в синтезированном порошке происходит изменение фазового состава неорганического компонента и деструкция компонента органической природы. Фазовый состав порошка после термообработки при 350 °С представлен монетитом (CaHPO_4)

и гидроксиапатитом ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), а после 600 °С гидроксиапатитом ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) и γ -пирофосфатом кальция ($\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$). Фазовый состав керамики, полученной из синтезированных порошков после обжига при 1100 °С, представлен биосовместимыми и биорезорбируемыми фазами ПФК $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и ТКФ $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Полученные керамические материалы на основе ФК из синтетических порошков могут быть рекомендованы для создания костных имплантатов, а также в качестве наполнителя для создания композитов с полимерной или неорганической биосовместимой и биодеградируемой матрицей.

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Barinov S.M. Calcium phosphate-based ceramic and composite materials for medicine // Russian Chemical Reviews. 2010. V. 79. No 1. P. 13—30.
- Pina S., Ribeiro V.P., Marques C.F., Maia F.R., Silva T.H., Reis R.L., Oliveira J.M. Scaffolding Strategies for Tissue Engineering and Regenerative Medicine Applications // Materials. 2019. V. 12. No 11. P. 1824.
- Safronova T.V., Putlyaev V.I. Powder systems for calcium phosphate ceramics // Inorg. Mater. 2017. V. 53. No 1. P. 17—26.
- Vasant S.R., Joshi M.J. A review on calcium pyrophosphate and other related phosphate nano bio-materials and their // Reviews on Advanced Materials Science. 2017. V. 49. No 1. P. 44—57.
- Данильченко С.Н. Структура и свойства апатитов кальция с точки зрения биоминералогии и биоматериаловедения (обзор) // Вісник СумДУ. Серія Фізика, математика, механіка. 2007. № 2. С. 33—59.
- Wu V.M., Uskoković V. Is there a relationship between solubility and resorbability of different calcium phosphate phases in vitro? // Biochim. Biophys. Acta. 2016. P. 2157—2168.
- Chengde Gao, Shuping Peng, Pei Feng, Cijun Shuai. Bone biomaterials and interactions with stem cells // Citation: Bone Research. 2017. V. 5. P. 17059.
- Barinov S., Komlev V. Calcium phosphate based bioceramics for bone tissue engineering. Zurich: TransTech Publications Inc., 2008. 170 p.
- Hing K.A. Bioceramic bone graft substitutes: Influence of porosity and chemistry. Int. // J. Appl. Ceram. Technol. 2005. V. 2. No 3. P. 184—199.
- Путляев В.И., Евдокимов П.В., Мамонов С.А., Зорин В.Н., Климашина Е.С., Родин И.А., Сафронова Т.В., Гаршев А.В. Стереолитографическая 3d-печать остеокондуктивных биокерамических матриц заданной формы и архитектуры для регенерации костной ткани // Перспективные материалы. 2019. № 5. С. 28—40.
- Klawitter J.J., Bagwell J.G., Weinstein A.M., Sauer B.W. An evaluation of bone growth into porous high density polyethylene // J. Biomed. Mater. Res. 1976. V. 10. No 2. P. 311—323.
- Karageorgiou V., Kaplan D. Porosity of 3D biomaterial scaffolds and osteogenesis // Biomaterials. 2005. V. 26. P. 5474—5491.
- Stuart A.R., Gonzebach U.T., Tevroot E., Gauskler L.J. Processing routes to macroporous ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2006. V. 89. No 6. P. 1771—1789.
- Ramay H.R., Zhang M.Q. Preparation of porous hydroxyapatite scaffolds by combination of the gel-casting and polymer sponge methods // Biomat. 2003. V. 24. No 10. P. 3293—3302.
- Patent US 4861733. 29.08.1989. Calcium phosphate bone substitute materials. E.W. White
- Yoon B.-H., Koh Y.-H., Park C.-S., Kim H.-E. Generation of large pore channels for bone tissue engineering using camphene-based freeze casting // J. Am. Ceram. Soc. 2007. V. 90. No 6. P. 1744—1752.
- Deville S., Saiz E., Nalla R.K., Tomsia A.P. Freezing as a path to build complex composites // Science. 2006. V. 311. P. 515—518.
- Gonzenbach U.T., Stuart A.R., Tevroot E., Gauskler L.J. Ultra-stable particle-stabilized foams // Angew. Chem. Ed. 2006. V. 45. P. 1—5.
- Ren F., Smith I.O., Baumann M.J., Case E.D. Three-demention microstructural characterization of porous hydroxyapatite using confocal laser scanning microscopy // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2005. V. 2. No 3. P. 200—211.
- Химическая технология стекла и ситаллов / Под ред. Н.М. Павлушкина. М.: Стройиздат, 1983. 432 с.
- Spiridonov Y.A., Orlova L.A. Problems of producing foamed glass // Glass and Ceramics (English translation of Steklo i Keramika). 2003. No 10. P. 10—11.
- Barinov S.M., Vakhrushev I.V., Komlev V.S., Mironov A.V., Popov V.K., Teterina A.Yu., Fedotov A.Yu., Yarygin K.N. 3D printing of ceramic scaffolds for engineering of bone tissue // Inorganic Materials: Applied Research. 2015. V. 6. No 4. P. 316—322.
- Shuai C., Li P., Liu J., Peng S. Optimization of TCP/HAP ratio for better properties of calcium phosphate scaffold via selective laser sintering // Materials Characterization. 2013. V. 77. P. 23—31.
- Miranda P., Pajares A., Saiz E., Tomsia A.P., Guiberteau F. Mechanical properties of calcium phosphate scaffolds fabricated by robocasting // Journal of Biomedical Materials Research Part A. 2008. V. 85A. No 1. P. 218—227.
- Houmar M., Fu Q., Saiz E., Tomsia A.P. Sol-gel method to fabricate CaP scaffolds by robocasting for tissue engineering // Journal of Materials Science: Materials in Medicine. 2012. V. 23. No 4. P. 219—230.
- Krut'ko V. K., Kulak A.I., Musskaya O.N., Safronova T.V., Putlyaev V.I. Calcium phosphate foam ceramic based on hydroxyapatite — brushite powder mixture // Glass and Ceramics. 2019. V. 76. No 3—4. P. 113—118.
- Путляев В.И., Евдокимов П.В., Сафронова Т.В., Климашина Е.С., Филиппов Я.Ю., Ларионов Д.С. Стереолитографическое формование остеокондуктивной кальцийфосфатной биокерамики // Сборник трудов XIII Российско-Китайского Симпозиума Новые материалы и технологии. ISBN 978-5-902063-53-7. Т. 2. М.: Интерконтакт Наука. 2015. С. 571—576.
- Putlyaev V.I., Evdokimov P.V., Safronova T.V., Klimashina E.S., Orlov N.K. Fabrication of osteoconductive $\text{Ca}_{3-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$) calcium phosphate bioceramics by stereolithographic 3D printing // Inorganic Materials. 2017. V. 53. No 5. P. 529—535.
- Li Y., Wang M., Wu H., He F., Chen Y., Wu S. Cure behavior of colorful ZrO suspensions during Digital light processing (DLP) based stereolithography process // Journal of the European Ceramic Society. 2019. P. 4921—4927.
- Евдокимов П.В. Двойные фосфаты $\text{Ca}_{(3-x)}\text{M}_x(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$) как основа макропористой биокерамики со специальной архитектурой // автореф. дис... к.х.н. 2014. 18 с.
- Safronova T.V., Putlyaev V.I., Andreev M.D., Filippov Ya.Yu., Knotko A.V., Shatalova T.B., Evdokimov P.V. Synthesis of calcium phosphate powder from calcium lactate and ammonium hydrogen phosphate for the fabrication of bioceramics // Inorganic Materials. 2017. V. 53. No 8. P. 874—884.
- Safronova T.V., Putlyaev V.I., Filippov Ya.Yu., Vladimirova S.A., Zuev D.M., Cherkasova G.S. Synthesis of calcium-phosphate powder from calcium formate and ammonium hydrophosphate for obtaining biocompatible resorbable biphasic ceramic materials // Glass and Ceramics (English translation of Steklo i Keramika). 2017. V. 74. No 5—6. P. 185—190.
- Safronova T.V., Putlyaev V.I., Kazakova G.K., Korneichuk S.A. Biphasic $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ ceramic based on powder synthesized from calcium acetate and ammonium hydrophosphate // Glass and Ceramics (English translation of Steklo i Keramika). 2013. V. 70. No 1—2. P. 65—70.
- ICDD, PDF-4 + 2010 (Database), in: Dr. Soorya Kabekkodu (Ed.) International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA, USA, 2010 (<http://www.icdd.com/products/pdf2.htm>).
- Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы / Пер. с англ., под ред. А.П. Шпака, В.Л. Карбовского. Киев: Наукова Думка, 1998. 297 с.
- Holten C.H. Lactic acid properties and chemistry of lactic acid and derivatives. Verlag Chemie. 1971. 566 p.
- Lee C., Hong S. An Overview of the synthesis and synthetic mechanism of poly (lactic acid) // J. Modern Chemistry and Applications. 2014. V. 15. No 3. P. 3640—3659.
- Bernache-Assollant D., Ababou A., Champion E., Heughebaert M. Sintering of calcium phosphate hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$: Calcination and particle growth // Journal of the European Ceramic Society. 2003. V. 23. No 2. P. 229—241.
- Хлусов И.А., Карлов А.В., Суходоло И.В. Генез костной ткани на поверхности имплантатов для остеосинтеза // Гений ортопедии. 2003. № 3. С. 16—26.