

Министерство образования и науки РФ
Отделение химии и наук о материалах Российской академии наук
Российский фонд фундаментальных исследований
Факультет наук о материалах
Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова
Воронежский государственный университет

6 ВСЕРОССИЙСКАЯ ШКОЛА-КОНФЕРЕНЦИЯ

НЕЛИНЕЙНЫЕ ПРОЦЕССЫ И ПРОБЛЕМЫ САМООРГАНИЗАЦИИ В СОВРЕМЕННОМ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ (ИНДУСТРИЯ НАНОСИСТЕМ И МАТЕРИАЛЫ)

Материалы школы-конференции

**Воронеж, Россия
14 – 20 октября 2007 г.**



**Воронеж
«Научная книга»
2007**

УДК 620.22(063)

ББК 30.3я431

Н 49

Н 49 Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении (индустрия наносистем и материалы) [Текст]: материалы школы-конференции; Воронежский государственный университет. – Воронеж: Научная книга, 2007. – 268 с.

ISBN 978-5-98222-260-2

Сборник содержит тезисы докладов участников 6 Всероссийской школы-конференции «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении (индустрия наносистем и материалы)».

Материалы сборника подготовлены Организационным комитетом школы-конференции.

Материалы публикуются в авторской редакции.

УДК 620.22(063)

ББК 30.3я431

Научное издание

6 Всероссийская школа-конференция

**НЕЛИНЕЙНЫЕ ПРОЦЕССЫ И ПРОБЛЕМЫ САМООРГАНИЗАЦИИ
В СОВРЕМЕННОМ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ
(ИНДУСТРИЯ НАНОСИСТЕМ И МАТЕРИАЛЫ)**

Материалы школы-конференции

Воронеж, Россия

14 – 20 октября 2007 г.

Подписано к печати 10.10.2007. Формат 60 x 84 1/16. Усл. печ. л. 15,58. Тираж 200 экз.
Заказ № 602.

ООО Издательство «Научная книга». 394077, г. Воронеж, ул. Маршала Жукова, 3-244
[http:// www.sbook.ru](http://www.sbook.ru)

Отпечатано в ООО ИПЦ «Научная книга». г. Воронеж, пр-т Труда, д. 48.
тел. (4732) 205-715, 29-79-69. E-mail: ipc@sbook.ru

ISBN 978-5-98222-260-2

© Коллектив авторов, 2007

КОМПАКТНЫЕ БИОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ “НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМИ” МЕТОДАМИ

В.И. Путляев, А.Г. Вересов, Т.В. Сафронова

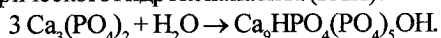
*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова,
E-mail: putl@inorg.chem.msu.ru, тел.: (495)9391034, факс: (495)9390998*

Компактные материалы на основе фосфатов кальция - широко распространенный материал, применяемый в медицине для лечения и костной пластики благодаря химическому и фазовому подобию неорганической составляющей костной ткани. Будущее таких материалов связывают с регенерационным подходом, согласно которому имплантат должен не замещать кость, а восстанавливать ее, т.е. на первый план выходят такие свойства, как резорбируемость, остеоиндукция, остеопроводимость. В идеале после лечения и реабилитации имплантат должен быть полностью заменен новообразованной костью. Это, однако, не исключает необходимости выполнения имплантатом опорной функции на период лечения [1]. В настоящее время используется две группы материалов: 1) высокорезорбируемые, но малопрочные композиты фосфат-биополимер и кальцийфосфатные цементы (КФЦ); 2) высокопрочные, но плохо резорбируемые фосфатные керамики. В рамках регенерационного подхода предпочтение отдается материалам первой группы, поскольку низкотемпературная технология получения позволяет эффективно наполнить их биоактивными элементами (антибиотиками, морфогенетическими костными белками, факторами роста, стволовыми клетками), тем самым дополнительно повышая их активность в остеосинтезе. Низкую прочность КФЦ цементов обоснованно связывают со значительной остаточной микропористостью – фактором не первостепенной значимости в формировании их биосвойств [2]. Стратегия удаления избыточной пористости активно разрабатывается для классических силикатных цементов [3], к сожалению, предложенные решения нельзя напрямую перенести на системы типа КФЦ.

В наших работах используется иной подход к получению компактных кальцийфосфатных биоматериалов – *химическое связывание*, который принципиально разделяет стадии формирования и консолидации, причем последняя обеспечивается низкотемпературными реакциями. Низкая температура формирования структуры позволяет достичь прочностных характеристик, по крайней мере, не хуже, чем у керамики аналогичного состава и плотности, за счет отсутствия термических напряжений.

Ближе всего к разрабатываемому нами подходу стоит УХАКС-технология (упрочнения за счет химической активации контактных связей), разработанная Ю.Е. Пивинским и примененная им для создания безобжиговых огнеупоров и керамобетонов в оксидных системах, содержащих SiO_2 [4].

В качестве примера рассмотрим получение компактного материала исходя из пасты на основе альфа-модификации трикальциевого фосфата (ТКФ), $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, и воды. В данной смеси протекает гидролитическая реакция, приводящая к образованию нанодисперсного нестехиометрического гидроксипатита (ГАП):



Приготовленная паста подвергается прессованию (или другому виду формования), при этом из пасты «выжимается» избыточная вода. Для консолидации сформованный образец помещают в нагретую воду, что приводит к развитию указанной выше гидролитической реакции. Конечный материал представляет собой композит с прочностью на сжатие до 90 МПа (рис. 1), состоящий из непрореагировавшего ТКФ и продукта реакции ГАП в соотношении, определяемом глубиной протекания гидролитической реакции. С точки зрения фазового состава материал подобен так называемой бифазной керамике ТКФ/ГАП – материалу, часто используемому для изготовления резорбируемых имплантатов. С точки зрения микроструктуры описанный материал должен обладать улучшенной по сравнению с бифазной керамикой резорбцией и трещиностойкостью. Отметим, что подобная технология не требует сложного оборудования и при детально описанном протоколе может быть реализована непосредственно в медицинском учреждении силами персонала.

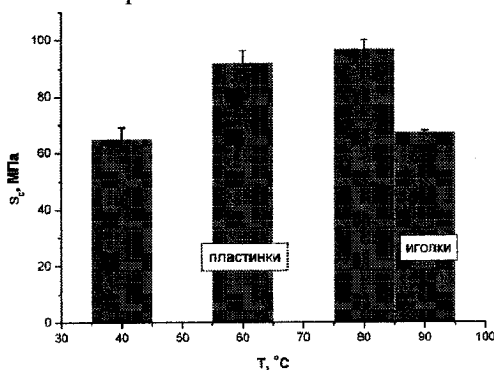


Рис. 1. Влияние температуры на прочность образцов.

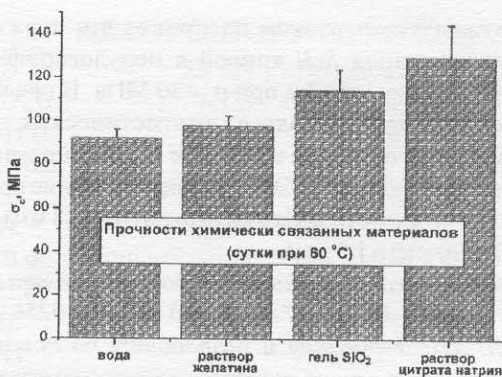


Рис. 2. Влияние модификаторов на прочность образцов.

При температуре консолидации 80°C происходит морфологический переход от кристаллов ГАП в форме удлинённых пластин к игольчатым кристаллам и достигается максимум прочностных характеристик. Можно сделать вывод о преимуществе микроструктуры из пластинок, по сравнению с таковой, построенной из иголок, в смысле прочности. Это связано, по-видимому, с большим количеством упрочняющих компактное тело межфазных контактов в массиве случайно ориентированных пластин, чем в случае хаотично расположенных игл. Кроме того, для пластинчатой микроструктуры достижима большая макроскопическая плотность.

Использование различных модифицирующих добавок (пластификаторов) позволяет добиться рекордных значений прочности (до 145 МПа, рис.2). В дополнение к известным ПАВ-свойствам добавок, предлагается новый механизм их действия - *комплексонатный*, который можно распространить и на более широкий класс паст (в частности, на портландцементные пасты). В случае КФЦ ТКФ-вода мы полагаем, что добавка-комплексонат (например, соль лимонной кислоты) а) улучшает растворимость ТКФ в воде за счет образования прочного комплекса катион кальция-цитрат, б) ускоряет нуклеацию ГАП из раствора за счет увеличения степени его пересыщения относительно ГАП, в) замедляет рост кристаллов ГАП поскольку адсорбированные цитратные анионы блокируют грани растущего кристалла. Это приводит к формированию плотной мелкозернистой микроструктуры. Предложенная комплексонатная концепция позволяет прогнозировать новые добавки-модификаторы.

Испытания материалов на кратковременную ползучесть и малоцикловую усталость показали, что при нагрузках до 100 МПа образцы не обнаруживали временной зависимости деформаций, а 15

циклов «нагружение-разгрузка» не приводили к разрушению. Линейная аппроксимация $S-N$ кривой в полулогарифмических координатах дает оценку $\lg N \geq 3.2$ при $\sigma_{-1} = 30$ МПа. В предположении распределения Вейбулла исходя из статистических данных по измерению прочности образцов на сжатие оценен модуль Вейбулла для подобных материалов $m=10$. Это означает снижение прочностных характеристик при переходе от образцов испытания (8x8 мм) к реальным имплантатам (20x20 мм) в 1.3 раза.

В докладе использованы результаты, полученные при поддержке грантов РФФИ 05-03-32768, 07-08-00576, 05-08-50256, заявки 08-03-00836, ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы» (госконтракты 02.513.11.3159 и 02.513.11.3160).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вересов А.Г., Путляев В.И., Третьяков Ю.Д. Химия неорганических биоматериалов на основе фосфатов кальция. // Российский Химический Журнал. 2004. т. XLVIII. № 4. С. 52-64.
2. Karin A. Hing. Bioceramic bone graft substitutes: influence of porosity and chemistry. // Int.J.Appl.Ceram.Technol. 2005. V. 2. № 3. P. 184-189.
3. D.M. Roy. New strong cement materials: chemically bonded ceramics. // Science. 1987. V. 235. № 4789. P. 651-658.
4. Ю.Е. Пивинский. Теоретические аспекты технологии керамики и огнеупоров. // Т. 1. Стройиздат. СПб.: 2003. С. 215-223.