

Е.Е. СЫЧ, аспирантка, Институт проблем материаловедения
им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ, ФИЗИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОРИСТЫХ ГРАНУЛ БИОГЕННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА

В роботі досліджено основні хімічні, фізичні та технологічні властивості біогенного гідроксиапатиту, який застосовується для отримання композиційних матеріалів медичного призначення. Встановлено, що зменшуючи розмір пористих гранул гідроксиапатиту від 1000 до 160 мкм проявляється здатність порошку до агломерації. Величини питомої поверхні пористих гранул ($5 - 8 \text{ м}^2/\text{г}$) свідчать про крупність їх пор. Ущільнення матеріалу є максимальним для найдрібніших гранул та залежить від насипної густини та густини утрушування.

The main chemical, physical and technological properties of biogenic hydroxyapatite used for preparation of composites medical purpose have been investigated. It was established that size decrease of porous hydroxyapatite granules from 1000 down to 160 μm shown ability to agglomeration. Specific surface area ($5 - 8 \text{ m}^2/\text{g}$) of porous granules indicatives of its pore fineness. Material densification is maximal for finest granules and depend on packed and tap densities.

У миллионов людей в результате травм и заболеваний поражаются костные ткани, заместить которые и восстановить тем самым нормальное функционирование органа, можно с помощью имплантата. На сегодня используют широкий спектр материалов. Так как гидроксиапатит (ГА) является важнейшим неорганическим компонентом костной ткани, именно он получил наибольшее применение в восстановительной хирургии [1]. Известно, что биогенный гидроксиапатит (БГА) по сравнению с синтетическим сохраняет исходный химический состав и природную пористую структуру костного минерала [2]. Усовершенствовать механические и биохимические свойства ГА позволяет создание композитов, например, с применением биостёкол [3].

Несмотря на многочисленность работ, посвящённых исследованию свойств как синтетического, так и биогенного ГА, до сих пор не было проведено систематическое исследование свойств на гранулах ГА разного размера, в то время как на практике известно их широкое применение. Поэтому целью данной работы было получение и исследование основных химических, физических и технологических свойств пористых гранул БГА.

Материалы и методы.

В данной работе порошок (гранулы, частицы, агломераты) БГА был получен в соответствии с технологией, описанной в Патенте Украины № 61938 [4], и рассеян на фракции < 160, 160 – 250, 250 – 630 и 630 – 1000 мкм. Для полученных пористых гранул были исследованы химические, физические и технологические свойства.

Химический состав был определён методом неразрушающего энергодисперсионного рентгенофлуорисцентного анализа (ЭДРФА) с использованием прибора «EXPERT 3L». Рассчитано отношение Са/Р, выражающее стехиометрию состава и являющееся важнейшей характеристикой ГА.

Форма и размер частиц порошка установлена оптическим методом, а фазовый состав – с применением рентгенофазового анализа.

Адсорбционным методом была получена удельная поверхность, исходя из которой, с учётом пористости и плотности, рассчитан размер пор гранул БГА.

Истинная плотность материала определялась стандартным пикнометрическим методом.

Кроме того, были исследованы такие важные технологические свойства как насыпная плотность и плотность утряски, на основании которых рассчитаны величины насыпной пористости и пористости утряски.

Из пористых гранул БГА методом одностороннего изостатического прессования (давление прессования 100 МПа) были получены цилиндрические образцы диаметром 15 мм. Для полученных компактов рассчитаны величины плотности и пористости.

Результаты и обсуждения.

Химические свойства.

По результатам химического анализа пористые гранулы БГА содержат, мас. %: 38,1 – 38,5 Са, 18,6 – 19,0 Р, 0,1 – 0,5 Fe и 0,02 – 0,05 Zn. При этом теоретическое содержание кальция и фосфора в ГА составляют, соответственно 39,4 и 18,3 масс. %. Наличие железа и цинка связано с «намолом» при получении. Установлено, что соотношение Са/Р составляет 1,66, что свидетельствует о высокой стехиометрии, что в свою очередь позволяет прогнозировать высокую термостабильность ГА.

Физические свойства

На рис. 1 приведены пористые гранулы БГА разного размера. Как видно из рисунка, гранулы меньше 160 мкм склонны к образованию агрегатов от

0,03 мм в отличие от более крупных фракций, для которых не характерна агломерация. Полученные результаты согласуются с нашими предыдущими исследованиями [5], в которых методом просвечивающей электронной микроскопии было изучено морфологическое строение порошка БГА и установлено, что порошки состоят из не имеющих регулярной формы агломератов округлых частиц (100 – 500 нм), образующих многочисленные агрегаты со сложной округло-хлопьевидной формой. Приведенные на рис. 1 пористые гранулы БГА имеют угловатую форму, которая характерна для порошков, полученных механическим измельчением.

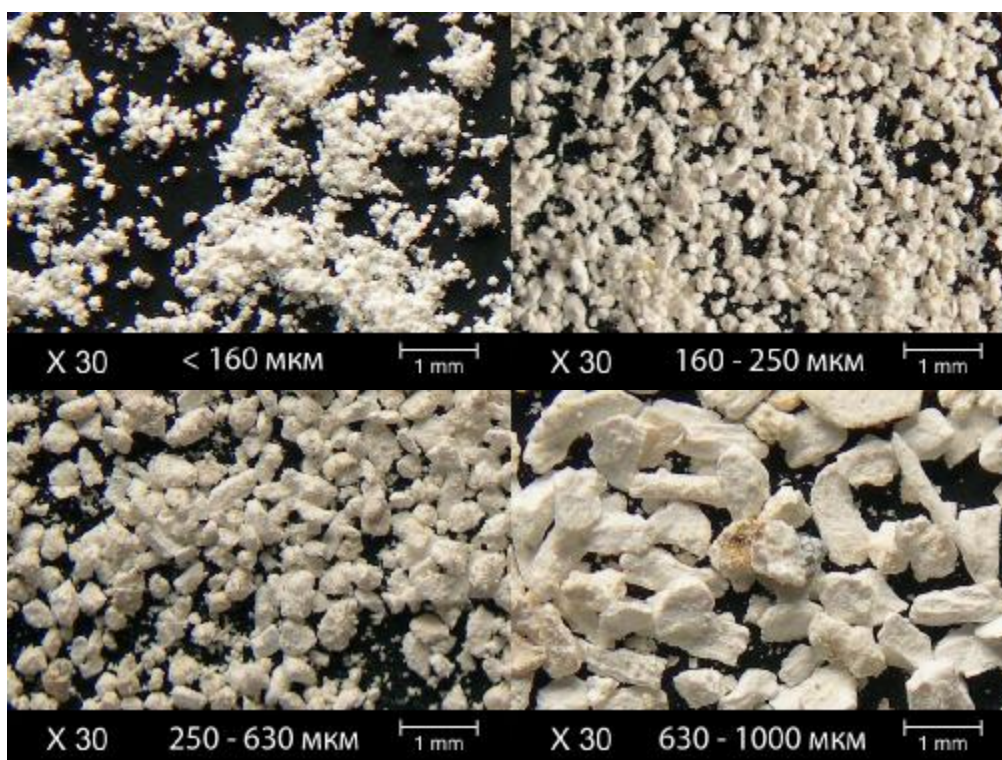


Рис. 1. Макроструктура пористых гранул биогенного гидроксиапатита разного размера

Результат рентгенофазового анализа БГА представлен на рис. 2. Размытые линии на рентгенограмме связаны с высокой степенью аморфизации, которая свидетельствует о наноструктурном состоянии материала.

В табл. 1 приведены величины удельной поверхности. Как видно из таблицы, наибольшую удельную поверхность имеет ГА самой мелкой фракции. Для гранул 630 – 1000 мкм наблюдается увеличение удельной поверхности по сравнению с гранулами от 160 до 630 мкм, для которых удельная поверхность значительно уменьшается. Для пористых материалов удельная поверхность отражает не размер гранул, а внутреннюю поверхность, которая в свою очередь зависит от размера пор в гранулах БГА.

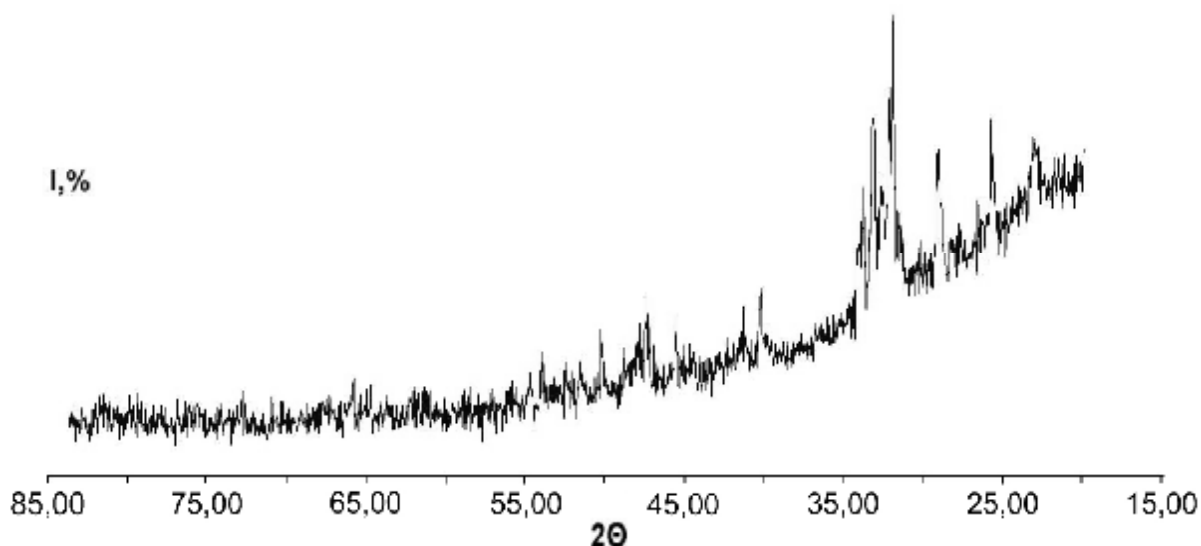


Рис. 2. Рентгенограмма биогенного гидроксиапатита

Таблица

Физические и технологические свойства пористых гранул и компактов из гранул биогенного гидроксиапатита

Фракция биогенного гидроксиапатита, мкм		<160	160-250	250-630	630-1000
Гранулы	Удельная поверхность, м ² /г	7,82	4,61	4,94	5,66
	Средний размер пор, мкм	0,77	1,30	1,21	1,06
	Насыпная плотность, г/см ³	0,135	0,212	0,217	0,220
	Плотность утряски, г/см ³	0,243	0,281	0,268	0,233
	Насыпная пористость, %	95,5	92,9	92,8	92,7
	Пористость утряски, %	91,9	90,6	91,1	92,2
Компакты	Кажущаяся плотность, г/см ³	1,88	1,78	1,80	1,70
	Общая пористость, %	46,8	40,6	39,8	43,3

Невысокие значения удельной поверхности свидетельствуют о крупности пор. Действительно, установлено, что порошок БГА имеют собственную внутреннюю пористую структуру, при этом средняя внутригранульная пористость составляет 50 %, а размер пор – от 0,77 до 1,30 мкм в зависимости от фракционного состава (табл.). С увеличением крупности порошка уменьшается размер пор, за исключением фракции < 160 мкм, для которой наблюдается минимальная величина размера пор. Установлено, что пикнометрическая плотность БГА составляет $3,05 \pm 0,10$ г/см³.

Технологические свойства

Из приведенных в таблице результатов по технологическим свойствам пористых гранул БГА следует, что наименьшую насыпную плотность имеет

БГА с размером гранул < 160 мкм. С ростом размера гранул насыпная плотность увеличивается до 0,220 г/см³. После утряски плотность увеличивается на 6,1 – 79,4 %. Установлено, что насыпная пористость и пористость утряски практически не зависят от фракционного состава и лишь для гранул с размером < 160 мкм эти величины максимальны.

После формования образцов из пористых гранул БГА разного размера пористость и кажущаяся плотность компактов имеют следующую закономерность: установлено, что уплотняемость при прессовании компактов из порошка самой мелкой фракции при давлении 100 МПа минимальна, что объясняется максимальной пористостью насыпки и утряски. В целом, уплотняемость порошка БГА коррелирует со значениями плотностей и пористостей гранул в свободно насыпанном состоянии.

Выводы

Установлено, что биогенный гидроксиапатит имеет надлежащую стехиометрию, а рентгенограмма свидетельствует о высокой степени аморфизации материала. Сравнительно невысокие значения удельной поверхности (5 – 8 м²/г) объясняются размерами внутригранульных пор, которые по порядку величины не достигают наноразмерного диапазона. Установлено, что гранулы фракции < 160 мкм имеют максимальное значение насыпной пористости и пористости утряски, чем и объясняется её меньшая уплотняемость по сравнению с крупной фракцией.

Список литературы: 1. *Drouet C. Nanocrystalline apatites: From powders to biomaterials / [C. Drouet, F. Bosc, M. Vanu, et al.] // Powder Technology. – 2009. – Vol. 190, Issue 1 – 2. – P. 118 – 122.* 2. *Oktar F. N. Microstructure and mechanical properties of sintered enamel hydroxyapatite / F. N. Oktar // Acta Biomaterialia. – 2007. – Vol. 33, Issue № 7. – P. 1309–1314.* 3. *Padilla S. Hydroxyapatite SiO₂–CaO–P₂O₅ glass materials: In vitro bioactivity and biocompatibility / [S. Padilla, J. Roman, S. Sanchez–Salcedo, M. Vallet–Regi] // Acta Biomaterialia. – 2006. – Vol. 2, Issue 3. – P. 331 – 342.* 4. Пат. 61938 Україна, МПК А61К35/32, А61К33/00, А61К6/02, А61Р19/00. Гідроксіапатит і спосіб його одержання (варіанти) / Подрушняк Е. П., Іванченко Л. А., Іванченко В. Л., Пінчук Н.Д.; заявники та власники Подрушняк Е. П., Іванченко Л. А., Іванченко В. Л. – № 99095233; заявл. 21.09.1999; опубл. 15.12.2003, Бюл. № 12. 5. *Sych O. Morphology structure and properties of new porous biocomposites based on biogenic hydroxyapatite and synthetic calcium phosphates / [O. Sych, N. Pinchuk, A. Parkhomety, et al.] // Functional Materials. – 2007. – Vol. 14, Issue 4. – P. 430 – 435.*

Поступила в редколлегию 15.06.09