

А. Н. Шиманская, ассист., канд. техн. наук;
А. Д. Подсосонная, студ.; Д. А. Байгазин, студ.
(БГТУ, г. Минск)

ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА СПОСОБОМ ГЕЛЕВОГО ЛИТЬЯ

Целью настоящего исследования является разработка составов и технологических параметров получения кальцийфосфатных керамических материалов способом гелевого литья и установление зависимости физико-химических свойств синтезированных материалов, особенностей их структуры от природы применяющейся желатинирующей добавки.

В настоящем исследовании в качестве связующих для гелевого литья использовались желатин и агар-агар, находящие широкое применение в технологических процессах во многих отраслях промышленности. Данные компоненты желатинизируются при охлаждении, обеспечивая мгновенное затвердевание изделий [1].

Желатин – продукт денатурации фибриллярного белка коллагена. Важнейшим фактором, определяющим возможность гелеобразования желатина, является температура. Как известно, полипептидные цепи желатина проявляют тенденцию к частичному восстановлению коллагеноподобных спиралей, играющих роль узлов пространственной сетки геля, при температуре ниже 40 °С. Свойства гелей желатина зависят также от рН среды, ионной силы раствора и наличия в системе модифицирующих агентов, изменяющих пространственное строение и свойства макромолекул [2].

Агар-агар представляет собой смесь, по крайней мере, двух полисахаридов – агарозы и агаропектина [3]. Агароза входящая в состав агар-агара (50–80 %) – линейный полисахарид, построенный из строго чередующихся остатков 3-О-замещенной β-D-галактопиранозы (изредка 6-О-метил-β-D-галактопиранозы) и 4-О-замещенной 3,6-ангидро-α-L-галактопиранозы. Высокую способность агар-агара к гелеобразованию объясняют по-разному. Многие исследователи склонны считать ответственным за исключительно высокую вязкость и склонность к гелеобразованию в растворах с невысокой концентрацией агарозы, которая отличается высокой структурной организацией и образует большое число упорядоченных водородных связей [4]. Некоторые авторы отводят важную роль в гелеобразовании наличию в структуре агара сульфатных групп [5]. В этом случае гелеобразование водных растворов агара объясняют образованием межмолекулярных

ионных связей между сульфатными группами полимерных цепей и многовалентным катионом, чаще всего – кальцием.

Синтез гидроксиапатита (ГА) проводился методом осаждения из водных растворов [6] с использованием в качестве исходных компонентов нитрата кальция 4-х водного, х.ч. (ГОСТ 4142); аммоний фосфорнокислого 2-замещенного, марки А (ГОСТ 8515), гидроксида аммония, 25 % водного раствора, ос.ч. (ГОСТ 24147).

Рентгенофазовый анализ (дифрактомер ДРОН-2, Россия) подтвердил, что полученный порошок представляет собой гидроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (карточка PDF № 9–432).

Исследования гранулометрического состава синтезированного ГА на лазерном измерителе ANALYSETTE 22 MicroTec (Fritsch GmbH, Германия) показали наличие частиц размером от 0,05–35 мкм, преобладающая фракция – 10–20 мкм.

На первом этапе исследования шликер для литья изделий готовился следующим образом: в дистиллированной воде, нагретой до 60 °С, растворялся желатин. Затем к раствору добавлялось необходимое количество гидроксиапатита при тщательном перемешивании. Соотношение ГА : желатин составляло 1 : 1; 1,5 : 1; 2 : 1; 2,5 : 1 и 3 : 1. Текучесть полученных суспензий варьировалась в пределах 8–15 с, причем при повышении количества дисперсной фазы – ГА – наблюдалось закономерное увеличение ее значений.

Шликеры с различными соотношениями ГА : желатин заливались в пластмассовые формы и замораживались, затем образцы извлекались, сушились в естественных условиях и обжигались при температурах 1150 и 1200 °С.

Полученные материалы характеризовались равномерной окраской белого цвета. Текстура образцов на изломе пористая, хорошо спеченная. Определение физико-химических свойств изделий проводилось в соответствии с требованиями ГОСТ 40711 и ГОСТ 2409. Значения водопоглощения и открытой пористости образцов при температуре обжига 1150 °С составляли 40,8–48,8 % и 54,3–58,8 %; при 1200 °С – 40,5–45,2 % и 51,5–53,9 % соответственно. Показатели кажущейся плотности и механической прочности при сжатии варьируются в пределах: 1150 °С – 1199–1397 кг/м³ и 0,8–4,9 МПа; 1200 °С – 1190–1491 кг/м³ и 2,0–5,3 МПа соответственно. Следует отметить, что показатели физико-химических свойств полученных изделий не зависят от соотношения ГА : желатин, что объясняется процессом синерезиса.

С помощью рентгенофазового анализа определено присутствие двух кристаллических фаз в материалах, полученных при соотношении ГА : желатин – 3 : 1: гидроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (карточка

PDF № 9–432) и трикальциевый фосфат $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (карточка PDF № 9–169). Как известно [7], трехзамещенный ортофосфат кальция является желательной фазой, поскольку является более растворимым по сравнению с ГА, вследствие чего обеспечивает повышение биоактивности керамики. Причем количество $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ закономерно увеличивается с повышением температуры обжига.

С помощью электронной микроскопии (JSM-5610 LV с системой EDX JED-2201 JEOL, Япония) установлено, что материал, полученный при соотношении ГА : желатин – 3 : 1 и обожженный при температуре 1200 °С, характеризуется присутствием значительного количества пор различной конфигурации, размер которых составляет от 2 до 13 мкм (рисунок 1). Кристаллическая фаза представлена зернами произвольной формы, средний размер которых равен 2–5 мкм.

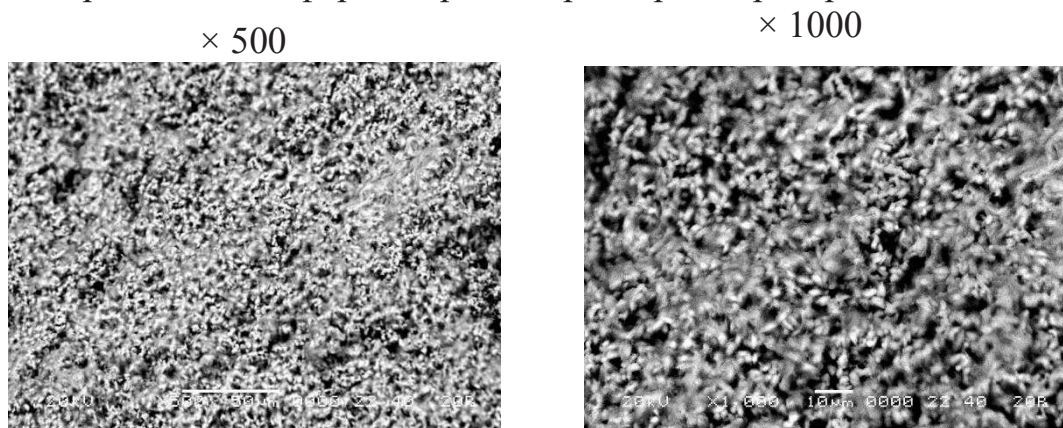


Рисунок 1 - Электронно-микроскопические снимки биоматериала, полученного при соотношении ГА : желатин – 3 : 1 ($T_{\text{обж}} - 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$)

На втором этапе исследования в качестве связующей добавки для литья изделий использовался агар-агар. Синтез образцов ГА-керамики проводилось аналогичным способом. Соотношение ГА : агар-агар в приготовленных суспензиях составляло 5,7 : 1; 8,6 : 1; 11,4 : 1; 14,3 : 1 и 17,1 : 1. Текучесть суспензий – 4–26 с.

Пористой, хорошо спеченной структурой обладают только образцы, синтезированные из суспензии с соотношением ГА : агар-агар – 17,1 : 1. Остальные изделия рассыпались при соприкосновении ввиду низкой механической прочности.

Значения водопоглощения образцов ГА-керамики находятся в пределах 54,2–76,0 %, открытой пористости – 58,3–67,0 %, кажущейся плотности – 883–1066 кг/м³, механической прочности при сжатии – 1,1–3,0 МПа.

Фазовый состав образцов биокерамики, полученных при соотношении ГА : агар-агар – 17,1 : 1, также представлен гидроксипатитом $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ и трикальциевым фосфатом $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Их струк-

тура высокопористая. Размер пор находится в пределах от 3 до 150 мкм (рисунок 2).

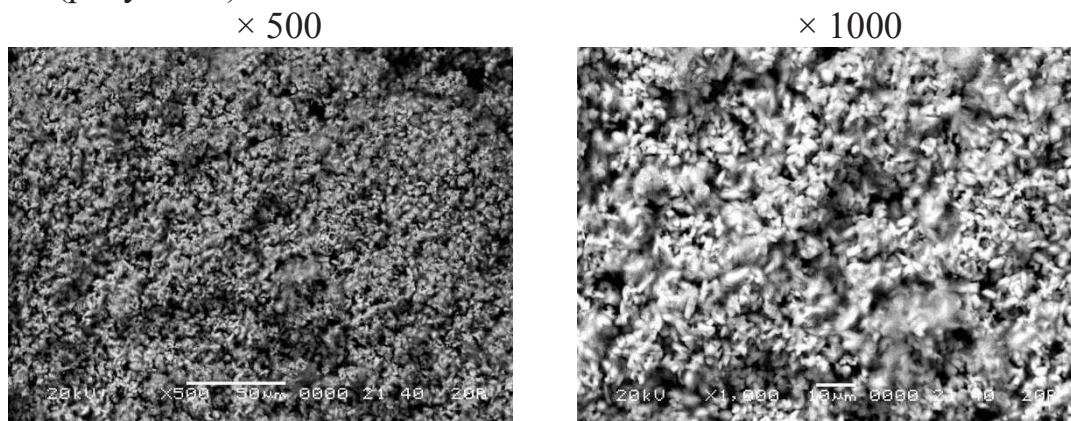


Рисунок 2 - Электронно-микроскопические снимки биоматериала с соотношением ГА : агар-агар – 17,1 : 1 ($T_{обж} - 1200^{\circ}C$)

Таким образом, в результате проведенных исследований для литья ГА-керамики в качестве связующего рекомендуется использовать агар-агар, оптимальное соотношении ГА : агар-агар в суспензии – 17,1 : 1.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Скрипова, П. Н. Гелевое литье керамических материалов / П. Н. Скрипова, Л. Д. Сиротенко // Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение. – 2011. – № 1. – С. 117–119.
- 2 Гелеобразование в желатине и многокомпонентных системах на ее основе / В.Н. Измайлова [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия С. – 2004. – Т. 4. – № 12. – С. 2216–2240.
- 3 Influence of the extraction process on the rheological and structural properties of agars / A. M. Sousa [et al.] / Carbohydrate Polymers. – 2013. – Vol. 96. – Iss. 1. – P. 163–171.
- 4 Шипунов, Б. Особенности реологии растворов агар-агара / Б. Шипунов // Химия растительного сырья. – 2018. – № 1. – С. 53–60.
- 5 Максимова, О. А. Определение динамики гелеобразования агар-агара / О. А. Максимова, В. В. Митин // Пищевая промышленность. – 2013. – № 7. – С. 45.
- 6 Синтез гидроксиапатита для биоактивных материалов / Н. Е. Торопков [и др.] // Новые технологии создания и применения биокерамики в восстановительной медицине: материалы IV Международной научно-практической конференции, 13–15 октября 2016 г. – Томск: Изд-во ТПУ, 2016. – С. 130–134.
- 7 Современные биокерамические материалы / В. И. Путляев [и др.] // Соросовский образовательный журнал. – 2004. – Т. 8. – № 1. – С. 44–50.