

Таким образом, по результатам проведенных исследований установлено, что наибольшую биоактивность проявляют стекла исследуемой области системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ с соотношением $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$, составляющим 5,0, включающие 3,0–3,5 мас. % P_2O_5 .

Исследования выполнены при поддержке Министерства образования Республики Беларусь в рамках задания 2.2.10 (НИР 1) ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия» подпрограммы «Синтез и направленное модифицирование регуляторов биопроцессов».

ЛИТЕРАТУРА

1 Wacławska I., Szumera M. Influence of MgO (CaO) on the structure of silicate-phosphate glasses TA and NMR study // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2006. – Vol. 84. – № 1. – P. 185–190.

УДК 666.1.001.5

М.В. Дяденко, вед. науч. сотр., канд. техн. наук, доц.;
И.А. Левицкий, д-р техн. наук, проф.;
А.С. Глинский, стажер мл. науч. сотр.
(БГТУ, г. Минск)

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ВЛИЯНИЕ ОКСИДОВ MgO, ZnO И SrO НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$

Разработка составов биостекол предполагает как изучение особенностей их взаимодействия с биологической жидкостью человека, так и комплекса физико-химических и технологических свойств. Составы биостекол содержат модифицирующие катионы, наличие которых способствует деполимеризации их кремнекислородного каркаса, формированию структурных полостей, обуславливающих снижение локальной симметрии структурной сетки стекла и, как результат, повышение его растворимости в биологической среде [1].

Кроме того, использование оксидов-модификаторов позволяет регулировать химическую и кристаллизационную устойчивость опытных стекол, а также величину их плотности.

В связи с этим целью настоящей работы является изучение влияния содержания оксидов MgO, SrO, ZnO на комплекс физико-химических свойств стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$.

В базовый состав стекла системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$, включающий, мас. %: 55 SiO_2 и 41,5 ($\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO}+\text{P}_2\text{O}_5$), вводились последовательно оксиды MgO, SrO и ZnO взамен SiO_2 в количестве от 3,5 до 11,0 мас. % с шагом 2,5 мас. %.

Выбор оксидов магния, цинка и стронция обусловлен их способностью участвовать в процессе резорбции костной ткани и лечении остеопороза, а также оказывать бактерицидное действие.

Наличие в составе опытных стекол значительного количества оксидов натрия, кальция, магния, стронция и цинка обуславливает формирование немостиковых атомов кислорода, определяющих разрывы в структурной сетке стекла, и, как результат, процесс деградации и высвобождения ионов. По мере увеличения количества немостиковых атомов кислорода биологическая активность материала возрастает.

Ввиду этого указанные стекла склонны к неконтролируемой кристаллизации не только в процессе их термообработки, но и выработки в дальнейшем, препятствуя ионному обмену между стеклом и биологической жидкостью [2]. Вместе с тем, склонность стекол к кристаллизации определяет их высокую реакционную способность, которая зависит от степени деполимеризации и подвижности структурного каркаса такого стекла и определяет его высокую биоактивность. В связи с этим приемлемыми являются составы стекол, которые кристаллизуются, но при этом обладают достаточно широким температурным интервалом $T_x - T_g$ (где T_g – температура стеклования, °C, T_x – температура начала кристаллизации, °C), позволяющим осуществлять термическую обработку биостекла (спекание порошка биостекла или вытягивание волокна) без проявления признаков кристаллизации [3].

Для оценки кристаллизационной способности синтезируемых стекол проведено их изучение методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК).

Выявлено, что повышение содержания MgO, вводимого взамен SiO₂ в количестве от 3,5 до 11,0 мас. %, вызывает увеличение интервала $T_x - T_g$ на 90 °C, а SrO – на 100 °C, что свидетельствует о повышении технологичности опытных стекол.

На кривых ДСК присутствуют эндоэффекты, соответствующие температуре начала размягчения стекол, при этом рост данного показателя с повышением содержания оксида магния от 3,5 до 11,0 мас. % составляет порядка 3,5 °C, для ZnO – 13 °C, а SrO – 40 °C.

На наш взгляд, повышение показателей T_g при замене SiO₂ оксидами магния, цинка и стронция можно объяснить более высокой прочностью и средней плотностью на единицу объема поперечных химических связей между катионом R^{2+} (где $R^{2+} - Mg^{2+}, Sr^{2+}, Zn^{2+}$) и немостиковыми атомами кислорода. Этим обеспечивается жесткость структурного каркаса стекла [4].

С ростом содержания MgO разница между температурами стеклования и деформации уменьшается, что свидетельствует о менее выраженном разбросе в показателях прочности химических связей.

С целью оценки скорости развития и протекания процессов кристаллизации для исследуемых стекол определен критерий Груби. Установлено, что более выраженная устойчивость стеклообразного состояния в исследуемом ряду характерна для магнийсодержащих стекол.

Таким образом, предпочтение следует отдать магний- и цинксодержащим составам, так как температура начала размягчения таких стекол характеризуется минимальными значениями в сравнении со стронцийсодержащими составами.

Плотность биоактивных стекол является индикатором взаимной диффузии ионов из стекла в модельный раствор. Различия в структурном расположении и стабильности координационных центров щелочных и щелочноземельных катионов определяют механизм их миграции и скорость растворения стекла.

Плотность опытных стекол, изученная методом гидростатического взвешивания, изменяется в пределах от 2663 до 3256 кг/м³.

Введение в состав стекол бинарного сочетания оксидов щелочноземельных металлов с резко отличающимися по величине ионными радиусами приводит к формированию плотной упаковки структурных элементов [5].

Выявлено, что в интервале до 8,5 мас. % по влиянию в сторону увеличения плотности оксиды располагаются в ряд $\text{MgO} \rightarrow \text{SrO} \rightarrow \text{ZnO}$, что обусловлено различием в плотности вводимых оксидов цинка, стронция и магния (рисунок).

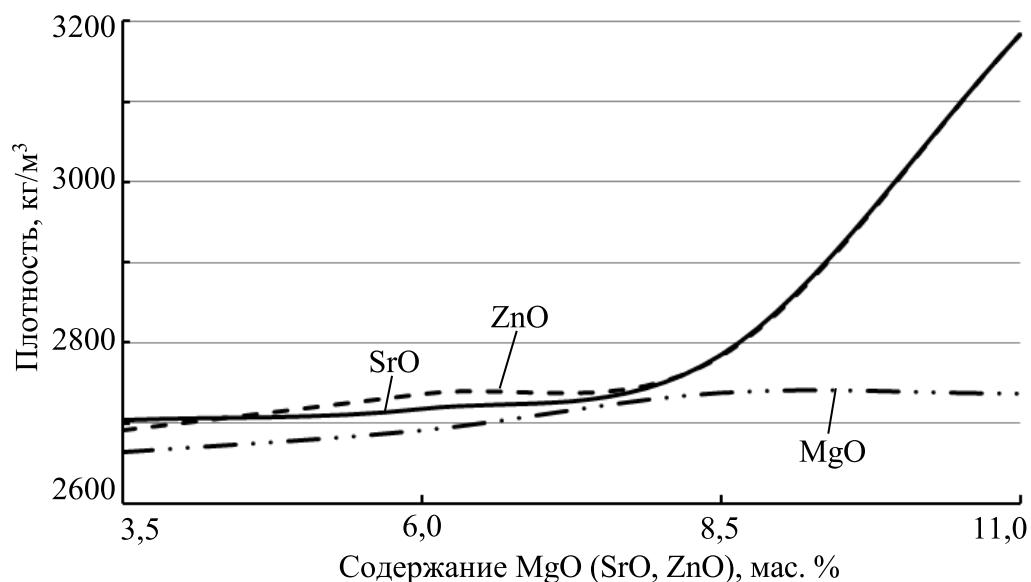


Рисунок – Сравнительное влияние MgO , SrO и ZnO на плотность опытных стекол

Использование ZnO и SrO в количестве более 8,5 мас. % обуславливает рост плотности по экспоненциальной зависимости, что вызвано более высокими молекулярными массами вводимых оксидов (SrO – 103,62 г/моль, ZnO – 81,39 г/моль, MgO – 61,98 г/моль).

Таким образом, оптимальные показатели плотности, при которых будет обеспечиваться требуемая диффузия катионов из стекла в водный раствор, достигаются введением оксидов MgO, SrO и ZnO в количестве 3,5–8,5 мас. %.

Микротвердость стекла отражает прочность химических связей его поверхностного слоя, изменение межатомных и межмолекулярных связей в стеклах и определяется количественным соотношением компонентов, степенью связности структурного каркаса стекла, а также природой катиона-модификатора.

Микротвердость опытных стекол, измеренная по методу Виккерса, находится в пределах от 4030 до 5020 МПа.

Установлено, что по влиянию в сторону повышения микротвердости оксиды располагаются в ряд $\text{MgO} \rightarrow \text{ZnO} \rightarrow \text{SrO}$, при этом зависимость носит нелинейный, близкий к параболическому характер. По-видимому, это вызвано конкурирующим влиянием двух факторов: прочности связи катион–кислород и относительного количества структурных группировок, формируемых MgO, SrO и ZnO.

С ростом содержания вводимых оксидов до 6–8,5 мас. % микротвердость опытных стекол несколько снижается ввиду уменьшения относительного содержания мостиковых связей Si–O–Si.

При последующем увеличении количества вводимых оксидов до 11,0 мас. % значения микротвердости возрастают. По-видимому, это связано с присутствием в составе стекол катионов Ca^{2+} и Sr^{2+} с различными по величине ионными радиусами, что вызывает повышение механических свойств [5].

Таким образом, получение порошка на основе биостекол будет менее энергетически затратным при использовании магний- и цинксо-держающих составов.

Внутриклеточная и внеклеточная реакция биоактивного стекла зависит от степени высвобождения растворимых ионных форм кремния, кальция, фосфора и натрия с его поверхности. Растворимость стекла возрастает по мере уменьшения его структурной связности: стекла с невысокой степенью структурной связности являются потенциально биологически активными.

Склонность стекла к растворению косвенно оценивается его химической устойчивостью по отношению к реагентам I группы. Установлено, что опытные стекла относятся к III гидролитическому классу.

Также изучено влияние оксидов магния, стронция и цинка на характер температурной зависимости вязкости.

Установлено, что оксид SrO в исследуемом диапазоне концентраций в максимальной степени повышает вязкость опытных стекол. Как известно [6], в стронцийкальциевых стеклах при достаточно высокой концентрации катиона Ca^{2+} с малым ионным радиусом вязкость возрастает из-за увеличения прочности ионных связей Si-O-Me^{2+} , способствующих поперечной полимеризации кремнекислородных тетраэдров.

Влияние изучаемых оксидов группы RO на вязкостные характеристики подчиняется правилу радиуса: с ростом радиуса вводимого катиона показатели вязкости смещаются в высокотемпературную область.

Таким образом, с точки зрения технологичности при разработке составов стекол с комплексом биоактивных свойств предпочтение следует отдавать магнийсодержащим составам, а количество оксидов стронция и цинка следует ограничивать содержанием 3,5–6,0 мас. %.

Выводы, сделанные при исследовании вышеуказанных свойств, подтверждены результатами изучения структуры исследуемых стекол методом инфракрасной спектроскопии.

Таким образом, по результатам изучения влияния оксидов магния, стронция и цинка на комплекс технологических и физико-химических свойств стекол системы $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ установлено, что предпочтительным является использование MgO в количестве 3,5–8,5 мас. %, а SrO – 3,5–6,0 мас. %.

Исследования выполнены при поддержке Министерства образования Республики Беларусь в рамках задания 2.2.10 (НИР 1) ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия» подпрограммы «Синтез и направленное модифицирование регуляторов биопроцессов».

ЛИТЕРАТУРА

1. Заяц Н.И. Разработка стеклокристаллических материалов для костного эндопротезирования: диссерт. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук: 05.17.11 / Белорус. гос. технол. ун-т. – Минск: БГТУ, 1997. – 170 с.
2. Marchi J. Biocompatible Glasses: From Bone Regeneration to Cancer Treatment. – Switzerland: Springer International Publishing, 2016. – 336 p.
3. Souza M.T., Rennó A.C.M., Peitl O., Zanotto E.D. New highly bioactive crystallization-resistant glass for tissue engineering applications // Transl. Mater. Res. – 2017. – Vol.4. – P. 014002.
4. Ben-Arfa B.A.E., Miranda Salvado I.M., Ferreira J.M.F., Pullar R.C. The effect of functional ions (Y^{3+} , F^- , Ti^{4+}) on the structure,

sintering and crystallization of diopside-calcium pyrophosphate bioglasses / Journal of Non-Crystalline Solids. – 2016. – Vol. 443. – P. 162–171.

5. Бобкова Н.М., Русак В.И., Трунец И.А., Силич Л.М. Исследование стеклообразования в системе $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--MgO--BaO}$ // Стеклообразные системы и новые стекла на их основе: мат-лы Всесоюзного совещания. – М.: ВНИИНТИиЭПСМ, 1971. – С. 201–203.

6. Штейнберг Ю.Г., Зорина М.Л. Вязкость и структура стронциевых силикатных стекол на основе равновесных систем $\text{SrSiO}_3\text{--MeSiO}_3$ // Стеклообразные системы и новые стекла на их основе: мат-лы Всесоюзного совещания. – М.: ВНИИНТИиЭПСМ, 1971. – С. 113–117.

УДК 666.9.022.2

М.И. Кузьменков, проф., д-р техн. наук;
Е.В. Лукаш, доц., канд. техн. наук;
Н.М. Шалухо, доц., канд. техн. наук;
Д.М. Кузьменков, ст. преп., канд. техн. наук;
М.К. Анкуда, ассист.
(БГТУ, г. Минск)

ПЕРСПЕКТИВЫ ИМПОРТОЗАМЕЩЕНИЯ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

В последние годы в цементной промышленности все более широкое применение находят отходы смежных отраслей промышленности вместо природного – карбонатного и глинистого сырья используют алюмосиликатные техногенные продукты (шлаки, золы и др.).

В зарубежной практике эксплуатируется ряд цементных предприятий, производящих цемент из техногенных отходов. В России в 1980-е годы доля отходов в производстве цемента достигала 26 % (на выпуск 83 млн. т. цемента из 137 млн. т. сырьевых материалов 36 млн. т. было заменено отходами). В настоящее время этот показатель по разным причинам снизился до 15–17 %. Это касается, в том числе, и фосфогипса, учитывая, что к настоящему времени в России по данным [1] в отвалах предприятий его скопилось около 430–430 млн т., в Республике Беларусь – более 22 млн. т. [2].

В производстве портландцемента применение фосфогипса позволяет регулировать сроки схватывания цемента и способствует снижению температуры обжига клинкера.

Апатиты являются одним из высококачественных сырьевых материалов для получения экстракционной фосфорной кислоты. Сегодня это сырье является дефицитным. В связи с этим многие заводы, в том числе и ОАО «Гомельский химический завод», переходят на исполь-