

Таблица 3

Определение прочности магнезиального цемента с разным соотношением магнезита и золошлака

Соотношение (магнезит:золошлак)	6:4	7:3	8:2	9:1	10 (чистый магнезит)
Прочность, МПа	48,9	67,4	60,8	45,7	44,5

По данным результатам определения прочности целесообразно добавлять в магнезиальный цемент золошлак в соотношении 7:3.

Литература

1. Ваганов А.П. Ксиолит (производство и применение). – М: Металлургия, 1984. – 448 с.
2. Легостаева Н.В. Магнезиальные вяжущие и изделия на их основе из магнезитов Савинского месторождения: Автореферат. Дис. ... канд. техн. наук. – Иркутск, 2006. – 152 с.
3. Пат. 2379249 Россия МПК C04 B28/30. Адгезионная вяжущая композиция. Тюльнин В.А., Тюльнин Д.В. Заявлено. 01.07.2008; Оpubл. 20.01.2010.

ПОЛУЧЕНИЕ БИОИНСПИРИРОВАННЫХ ИМПЛАНТАТОВ МЕТОДОМ 3D-ПЕЧАТИ

Н.Е. Торпков, Н.С. Антонкин

*Научные руководители профессор Т.С. Петровская, профессор В.И. Верещагин
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия*

В настоящий момент в медицине все чаще возникает необходимость реконструкции, замещения участков костной ткани и протезирования фрагментов опорно-двигательной системы. Ведётся активный поиск биосовместимых материалов, направленных на коррекцию костных травм. Однако, доступность и экспрессное производство отсутствует.

Именно поэтому часто используют биоактивные покрытия на металлические имплантаты. Использование биоактивных покрытий позволяет увеличивать приживаемость имплантата со значительно меньшей пористостью. [1, 3, 6].

Сегодня производство имплантатов во многом идет рядом с развитием аддитивных технологий, в результате которого термопластичные полимеры, пригодные к 3D-печати, могут занять большую нишу индивидуальных костных имплантов. Новейшие возможности позволяют производить индивидуальные имплантаты из различных материалов в короткие сроки и с высокой точностью: лазерное спекание порошков, технология FDM для термопластов и т.д. В случаях обширных дефектов костей требуются использования имплантатов со сложной геометрией, которую можно получить при помощи рентгеновской томографии и 3D-печати индивидуальных протезов для каждого пациента, поэтому производство костных имплантатов методом 3D-печати является актуальным.

Цель работы:

получение кальциевых фосфатов, сходных минералогическим составом с родной человеческой костью, и получение композита на основе полилактида высокой молекулярной массы, пригодных для 3D-печати методом FDM и имеющих достаточную прочность для использования их в специальных областях восстановительной хирургии.

Материалы и методы.

Внутри структура человеческой кости представляет собой пористую матрицу, состоящую из микроскопических систем костных трубок, вставленных друг в друга [2]. Данные трубки преимущественно состоят из кристаллического ГАП. За основу композита был выбран кристаллический гидроксипатит (ГАП), который был получен по разработанной ранее технологии [4] по данным реакциям:



Существуют различные полимерные материалы, которые применяются в производстве костных имплантов, но применительно к медицине их чаще всего классифицируют на биodeградируемые (резорбируемые) и биоинертные [3]. Одним из самых крупных типов биоразлагаемых полимеров является полилактид. Нами использовался L,D-полилактид с молекулярной массой не менее 100.000 г/моль.

Для получения композитов ГА с полилактидом (ГА-ПЛА) мелкодисперсный порошок ГА добавляли к 15% раствору полилактида в хлороформе, в котором предварительно растворяли выбранное количество паратолуолсульфокислоты. Композиции составов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Состав композиционных смесей

Шифр	Содержание, мас. %		
	ГАП	ПЛА	глицерин
1	30	60	10
2	32,5	56,5	11
3	35	52,5	12,5
4	37,5	47,5	15
5	40	42,5	17,5
6	42,5	37,5	20

Композит подвергался измельчению в ротационной дробилке до частиц со средним размером 3 мм. После данный композит подвергался переработке на шнековом экструдере при температуре 120-140 °С, где на выходе получалась нить диаметра 1,74±0,01 мм. Далее производилась печать образцов для определения прочности при сжатии на кубиках 2×2×2 см, прочности на изгиб – на балках 6×1×1 см. Испытания проводились на аппарате INSTRON 5235. Электронная микроскопия проводилась на JEOL JSM-7500F. Анализ поверхности на смачиваемость проводился на приборе KRUSS DSA30.

Результаты и обсуждение.

Все композиции были подвергнуты испытаниям на сжатие и изгиб. Нами было выяснено, что L,D-полилактид при контакте с ГАП, имеет слабую адгезию и предельная концентрация в чистом композите ГАП-ПЛА составляет 10-12%, удовлетворяющая механической надежности имплантата.

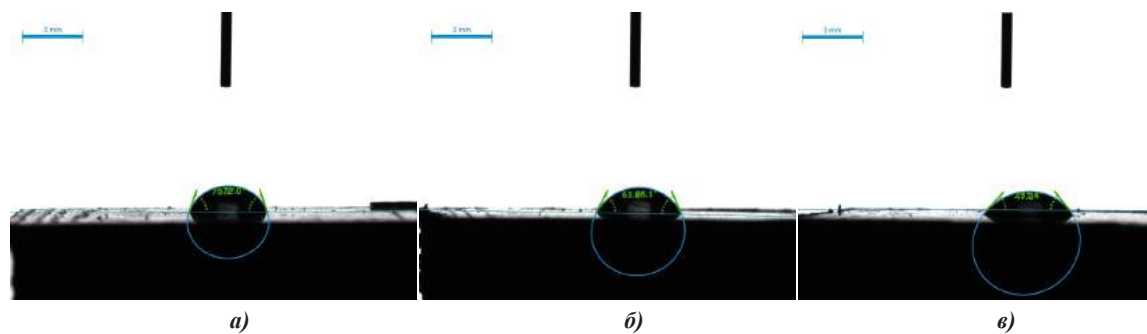
Прочности при сжатии и изгибе определенные для всех исследуемых композиций, представлены в таблице 2. Так как прочность кости измеряется по наиболее хрупкому элементу, то средняя прочность трубчатых костей составляет: на сжатие 70-80 МПа, на изгиб 40-50 МПа. Данные показатели могут варьироваться в зависимости от возраста человека и его метаболизма. Из выше сказанного следует, что перспективными являются композиции 1, 2, 7.

Таблица 2

Прочность образцов на сжатие и изгиб

Шифр	1	2	3	4	5	6	7
Прочность при сжатии, МПа	60	59	54	54	52	50	61
Прочность на изгиб, МПа	38	32	21	20	20	20	33

Определена зависимость, что при увеличении массовой доли ГАП в смеси уменьшает краевой угол смачивания, делая поверхность более смачиваемой в изотоническом физиологическом растворе. Уменьшение краевого угла смачивания влияет непосредственно на первый период приживаемости имплантата: чем меньше угол смачивания, тем легче пройдут воспалительные процессы. Введение глицерина также уменьшает угол смачивания (рисунок).



*Рисунок. Краевой угол смачивания поверхности образцов
(а – 1 образец (70,7°); б – 2 образец (63,1°); в – 7 образец (43,2°))*

Выводы.

Исследования показали, что увеличение содержания ГАП в чистом композите с ПЛА, приводит к уменьшению прочности экспоненциально, поэтому нами были подобраны пластифицирующие и стабилизирующие добавки, для упрочнения конечных свойств композита, а также улучшения реологических свойств шликера при печати на 3д-принтере. Сами добавки являются нетоксичными для организма, но и будучи введенными в композит, снижают риск отторжения, и повышают (в теории) приживаемость имплантата. Так, например, глицерин служит питательной средой для образования новых клеток.

Выбранная нами перспективная композиция №7 показала хороший результат на прочные характеристики:

61 МПа на сжатие, 33 МПа на изгиб, что соизмеримо с прочностью родной человеческой кости. Также довольно малый угол смачивания $43,2^\circ$ позволяет судить о хорошей приживаемости имплантата и его положительном поведении в будущих опытах *in vivo*.

Для более точного понимания свойств конечного материала и потенциального применения в реконструктивной медицине, необходимо дальнейшее проведение биологических испытаний.

Литература

1. Баринов С.М. Керамические и композитные материалы на основе фосфатов кальция для медицины // Успехи химии. – 2010. – Т. 79(1). – С. 15 – 32.
2. Манцуоров А.А., Гороховский А.В., Бурмистров И.Н., Третьяченко Е.В. Стрoение и свойства биосовместимых поверхностных слоев, полученных при химической обработке титановых имплантов // Фундаментальные исследования. – 2014. – №11-2. – С. 311 – 315.
3. Попков А.В. Биосовместимые имплантаты в травматологии и ортопедии (Обзор литературы) // Гений ортопедии. – 2014. – №3 – С.94 – 99.
4. Торопков Н.Е., Верещагин В.И., Петровская Т.С., Антонкин Н.С. Синтез гидроксиапатита для биоактивных материалов // Новые технологии создания и применения биокерамики в восстановительной медицине, материалы IV международной научно-практической конференции. –Томск, 2016. – С. 130 – 134.
5. Путляев В. И., Сафронова Т. В. Новое поколение кальций-фосфатных биоматериалов: роль фазового и химического составов // Стекло и керамика. – 2006. – № 3. – С. 30 – 33.
6. Буланов Е.Н. Получение и исследование наноструктурированных биосовместимых материалов на основе гидроксиапатита. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012. – 103 с.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗОЛЫ-УНОСА ТЭС В ПРОИЗВОДСТВЕ ЦЕМЕНТА – ПУТЬ СБЕРЕЖЕНИЯ ЕСТЕСТВЕННЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ РЕСУРСОВ

Ж.О. Тохиров

Научный руководитель доцент Д.Ш. Кадырова

Ташкентский архитектурно-строительный институт, г.Ташкент, Республика Узбекистан

Реализация комплексной целевой программы по использованию отходов промышленности и охраны окружающей среды соответствует решению экономических проблем, выдвинутых правительством Республики Узбекистан на ближайшие годы.

Одним из трудо-, энерго- и ресурсоемких производств является технология производства строительных материалов[1-4], в частности цементных. При получении добавочных цементов используются минеральные добавки естественного и техногенного происхождения. Использование отходов промышленности в производстве цемента дает возможность экономии естественных минеральных сырьевых ресурсов.

В связи с этим наши исследования были посвящены вопросу использования отходов энергетической промышленности (зола-уноса тепловых электростанций) в производстве цементного вяжущего.

Результаты многолетних теоретических и экспериментальных исследований показывают, что минеральная часть золы-уноса обладает многими ценными свойствами, как например, пластифицирующими, пуццолановыми. Кроме того, для его использования не требуется дополнительных механических усилий, так как зола представляет собой тонкодисперсную систему. Зола-уноса является полиминеральным материалом, в его составе имеются различные минералы, такие как дегидратированные глинистые вещества, соединения кальция, магния и др. Нами для исследования была выбрана зола-унос Ново-Ангренской ТЭС. Удельная поверхность золы уноса 3500 см²/г, содержание стекло-фазы – 68–86 % глинистых веществ – до 20–25 %, кристаллическая фаза представлена частичным содержанием кварца. Элементный состав золы-уноса приведен в таблице 1.

Таблица 1

Элементный состав золы-уноса

№	Результаты спектрального анализа	
1	Кремний	30,05%
2	Алюминий	18,4%
3	Кальций	18,3%
4	Натрий	2%
5	Железо	15,3%
6	Магний	4,15%
7	Барий	0,4%
8	Стронций	0,03%
9	Марганец	0,1%
10	Титан	0,3%
11	Хром	0,002%
12	Серебро	0,0002%