

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова
Факультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова
Научный совет по неорганической химии РАН



АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ
НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ



XXII Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: энергия +»

ПРОВОДИТСЯ ПРИ ФИНАНСОВОЙ ПОДДЕРЖКЕ

Министерства науки и высшего образования Российской Федерации,
грант № 075-15-2021-1353

Топливной компании Росатома «ТВЭЛ»

Центра НТИ “Центр технологий снижения антропогенного воздействия”

а также компаний

**СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ
СЕРВИСЛАБ**

при технической поддержке компании MESOL

Красновидово,
10-12 ноября 2023 г.

Биокерамика сложного химического состава и архитектуры на основе стабилизированных глазеритоподобных фаз

Леонтьев Н.В.¹, Евдокимов П.В.¹, Битанова В.А.¹, Ларионов Д.С.¹,
Мурашко А.М.², Филиппов Я.Ю.², Путляев В.И.^{1,2}

¹ Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,

² Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

ganzauskas@ya.ru

Регенеративный подход считается перспективным направлением применения биоматериалов, где акцент с заполнения дефекта подходящим биосовместимым имплантатом перенесен на быструю резорбцию (растворение) биоактивного материала и замену его новой костной тканью. Для этого подхода характерно требование ускорения процесса интеграции и замены имплантата нативной костью; этому способствует остеоиндуцирующий эффект материала имплантата, выполняющего роль пористого активного каркаса. Уровень же прочностных свойств становится менее важным, поскольку высокий уровень нагрузок во время лечения можно компенсировать внешними поддерживающими устройствами.

Для повышения остеогенного потенциала каркаса предлагается внедрять в ее состав неорганические ионы, обладающие комплексным остеостимулирующим эффектом и определяющие поведение материала в процессе резорбции в организме. Основу таких материалов составляют химически модифицированные фосфаты кальция в форме пористого керамического матрикса: они резорбируемы, гидрофильны и хорошо адсорбируют белки, просты в стерилизации, рентгеноконтрастны. Включение в состав биокерамики микроэлементов помимо основных макроэлементов (кальция, фосфора, кислорода) позволяет а) стабилизировать высокотемпературные полиморфные модификации с необходимым уровнем резорбции (т.е. скоростью поступления биохимически активных элементов в организм), б) целенаправленно активировать именно те процессы, которые связаны с регенерацией костной ткани.

Применение высокоэнтропийной керамики для термодинамической и кинетической стабилизации высокотемпературной фазы сложного состава с избыточной свободной энергией обеспечивает ее хорошую резорбцию. Таким образом, возможно быстрое поступление содержащихся в материале биоактивных элементов в организм со скоростью и эффектом, сравнимым с эффектом от инъекции или перорального введения растворимой формы данного элемента.

Остеокондуктивные свойства материала: содействие врастанию кости внутрь материала, формирование сетки кровеносных сосудов, обеспечение адгезии и пролиферации костных клеток, обеспечивается с помощью архитектуры взаимосвязанных макропор, созданной с помощью 3D-печати. Кроме того, макропоры керамического каркаса можно заполнить активными культурами клеток пациента для дополнительной стимуляции остеогенеза.

Таким образом, предложены osteoconductive керамические имплантаты со специфической макропористой архитектурой, созданной методом стереолитографической 3D-печати на основе сложного состава высокоэнтропийных фаз с osteoinductive элементами. Каждый элемент сложного состава предлагаемого материала имеет четко определенное назначение.

Согласно данным дилатометрии уплотнение керамики нагельшмидтитного состава $((\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Sr}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cu}, \text{Zn})_7(\text{PO}_4, \text{SiO}_4, \text{GeO}_4)_4)$ сопровождается усадкой 6 %, спекание керамики карнотитного состава $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Sr}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cu}, \text{Zn})_5(\text{PO}_4, \text{SiO}_4, \text{GeO}_4)_3$, содержащего тот же набор элементов, дает 25 %, что должно значительно снижать ее прочность. Спеченная керамика карнотитного состава содержит большое количество микротрещин, что является причиной ее низкой прочности.

Составы, отвечающие точкам экстремума на фазовой диаграмме $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{Ca}_2\text{GeO}_4$: чистый германокарнотит, а также эвтектоидный состав между германокарнотитом и германиевым нагельшмидтитом, претерпевают быстрые переходы высокотемпературный глазеритный твердый раствор $\leftrightarrow$ низкотемпературная фаза, что затрудняет для них стабилизацию метастабильного высокотемпературной полиморфной модификации путем быстрого охлаждения ввиду преимущественно бездиффузионного характера таких превращений. Путем быстрого охлаждения от 1500 °C удастся частично стабилизировать высокотемпературный твердый раствор в эвтектоидных составах систем $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{Ca}_2\text{XO}_4$ ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}$) согласно результатам рентгенофазового анализ. Рост эффективности стабилизации достигается усложнением элементного состава.

В экспериментах по растворению глазеритоподобных порошков в модельной среде (лимонной кислоте) при постоянном $\text{pH} = 5$ порошки смешанно-катионных и смешанно-анионных фосфатов-германатов-силикатов кальция-натрия обладают относительно постоянной скоростью растворения (резорбции). Доля растворившегося материала составляет около 20% за 6 часов, что позволяет их рассматривать как перспективные материалы для резорбируемых костных имплантатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 22-19-00219.