МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБ-РАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

УДК 666.11.002.69.61

АРИПОВА МАСТУРА ХИКМАТОВНА

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СИНТЕЗА БИОСИТАЛЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ОРТОФОСФАТ МАГНИЯ, ФТОРАПАТИТ И АНОРТИТ

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук

Работа	выполнена	на	кафедре	"Технология	силикатных	материалов"
Ташкентског	о химико-те	хно	логическо	ого института.		

Научный консультант	доктор химических наук, профессор ИСМАТОВ А.А.
Официальные оппоненты	доктор технических наук, профессор КАСЫМОВА С.С.
	доктор технических наук, профессор ЮНУСОВ М.Ю.
	доктор технических наук МУМИНОВ М.И.
Ведущая организация	Институт Материаловедения НПО «Физика-Солнце» Академии Наук Республики Узбекистан
лизированного Совета Д	2005 г. в часов на заседании Специа- 067.24.01 при Ташкентском химико- адресу: 700011, Ташкент, ул. Навои, 32.
-	ознакомиться в библиотеке Ташкентского хи- ута по адресу: 700011, Ташкент, ул. Навои, 32.
	в двух экземплярах), заверенные гербовой пе- имя ученого секретаря специализированного ент, ул. Навои, 32.
Автореферат	разослан «» 2005 г.
Ученый секретарь специализированного Совета доктор технических наук	Искандарова М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИИ

Введение. Наиболее перспективными областями применения стеклокристаллических материалов на протяжении долгих лет считались направления, ориентированные на использование их повышенной механической прочности, термостойкости, износостойкости, специальных спектральных характеристик. В большинстве печатных изданиях освещены главным образом теоретические и технологические вопросы синтеза этих типов ситаллов. Новым, нетрадиционным направлением в технологии ситаллов является разработка материалов, обладающих биологической совместимостью.

Появление такого материала как биокерамика привело к улучшению качества жизни. Появилась возможность заменить, реконструировать поврежденные костные ткани. Для клинического успеха необходимо одновременное достижение стабильного прочного взаимодействия имплантата с соединительной тканью, которую он заменяет. Только малая часть биокерамических материалов отвечает этим требованиям. Исследования последних десятилетий показали, что биосовместимые стеклокристаллические материалы могут быть получены на основе фосфатных систем, ввиду того, что они являются основой минеральной части натуральной кости.

Объектами исследования были выбраны фосфатные и фосфатоалюмосиликатные системы, служащие основой для синтеза биосовместимых стеклокристаллических материалов для изделий ортопедической хирургии и стоматологии. Предметом исследования являлись стеклокристаллические материалы плотной и пористой структуры для костных имплантатов и плотной структуры для зубных имплантатов.

Разработка научных и технологических основ синтеза биоситаллов является актуальной задачей, позволяющей получать материалы с прогнозируемыми и регулируемыми свойствами. Особенно это актуально в тех случаях, когда имеется непосредственная угроза для жизни (злокачественные изменения костей), либо выраженный дискомфорт (нарушение жевательных функций и деформация лица), однако, высокая стоимость импортируемых материалов резко сокращает число потребителей биокерамики. В Узбекистан биокерамика для этих целей не импортируется. Поэтому получение материалов подобного типа в нашей республике является социально значимой задачей. Другой актуальной проблемой является разработка современных материалов для ортопедической стоматологии. Потребность в них постоянно растет и в данное время полностью обеспечивается за счет импортных поставок. Разработка научных и технологических основ получения таких материалов позволит создать производство биосовместимых материалов в Узбекистане в соответствии с Постановлением Кабинета Министров Республики Узбекистан от 14 августа 1996 года «О мерах государственной поддержки развития медицинской и фармацевтической промышленности Узбекистана».

Связь работы с Государственными научно-техническими программами. Выполнение исследований по теме диссертационной работы стимулировалось планами НИР в рамках следующих Государственных научнотехнических программ.

- 1. ГНТП 4.3. Исследование и разработка экологически чистых технологий производства передовых конструкционных и специальных материалов для нужд машиностроения, энергетики и других отраслей промышленности. 1997-1999 гг. Шифр темы 4.3.2. Исследование и разработка экологически чистых технологий получения стеклокристаллических материалов биоситаллов и пироксеновых ситаллов, № госрегистрации 01.970006160.
- 2. ГНТП 3.4. Разработка экологически чистых технологий производства конструкционных и специальных материалов на основе местного сырья. 2000-2002 гг. Шифр темы 3.4.9. Разработка биосовместимых стеклокристаллических материалов на основе Са-, Мg-фосфатсодержащих систем по энергосберегающей технологии и исследование их токсического влияния на организм, № госрегистрации 01.200009398.

Цель исследования - реализация научного подхода к выбору составов биосовместимых стеклокристаллических материалов и разработка технологических основ получения биоситалловых изделий для ортопедической и стоматологической хирургии.

Задачи исследования. Для достижения поставленной цели потребовалось решить следующие задачи:

- исследовать фазовые равновесия в системах $Mg_3(PO_4)_2$ — $Ca_5(PO_4)_3F$; $Mg_3(PO_4)_2$ — $CaAl_2Si_2O_8$; $Mg_3(PO_4)_2$ — $Ca_5(PO_4)_3F$ — $CaAl_2Si_2O_8$.
- синтезировать новые биосовместимые стеклокристаллические материалы на основе исследования систем $Mg_3(PO_4)_2$ — $Ca_5(PO_4)_3F$; $Mg_3(PO_4)_2$ — $CaAl_2Si_2O_8$; $Mg_3(PO_4)_2$ — $Ca_5(PO_4)_3F$ — $CaAl_2Si_2O_8$;
- выявить области стеклообразования и сосуществования минеральных фаз в исследованных системах;
- исследовать процессы стеклообразования, кристаллизационную способность стекол, фазовый состав продуктов кристаллизации и их взаимосвязь с физико-химическими свойствами ситаллов;
- изучить биосовместимость стеклокристаллических материалов, полученных на основе исследованных систем;
- установить особенности получения изделий для ортопедической хирургии;
- установить особенности получения изделий для ортопедической стоматологии;
 - изучить свойства и структуру костных имплантатов;
 - изучить свойства и структуру зубных имплантатов;

Новизна работы. Впервые исследованы фазовые равновесия в системах $Mg_3(PO_4)_2$ – $Ca_5(PO_4)_3F$; $Mg_3(PO_4)_2$ – $CaAl_2Si_2O_8$; $Mg_3(PO_4)_2$ – $Ca_5(PO_4)_3F$ – $CaAl_2Si_2O_8$.

Установлены области стеклообразования и ликвации;

Исследована кристаллизационная способность стекол в системах $Mg_3(PO_4)_2$ – $Ca_5(PO_4)_3$ F; $Mg_3(PO_4)_2$ – $CaAl_2Si_2O_8$; $Mg_3(PO_4)_2$ – $Ca_5(PO_4)_3$ F– $CaAl_2Si_2O_8$.

Выявлена взаимосвязь состав-структура-свойство стекол и ситаллов, что позволило определить концентрационные границы оптимальных составов стеклокристаллических материалов, теоретически обосновать и экспериментально доказать возможность направленного управления свойствами и структурой ситаллов.

Исследованы на совместимость с живым организмом стеклокристаллические материалы на основе систем $Mg_3(PO_4)_2$ – $Ca_5(PO_4)_3F$; $Mg_3(PO_4)_2$ – $CaAl_2Si_2O_8$; $Mg_3(PO_4)_2$ – $Ca_5(PO_4)_3F$ – $CaAl_2Si_2O_8$.

Доказана возможность синтеза биоситаллов на основе стекол систем $Mg_3(PO_4)_2$ – $Ca_5(PO_4)_3F$; $Mg_3(PO_4)_2$ – $CaAl_2Si_2O_8$; $Mg_3(PO_4)_2$ – $Ca_5(PO_4)_3F$ – $CaAl_2Si_2O_8$ для замены костной ткани.

Доказана возможность синтеза биоситалловых покрытий — грунтового, дентинного, глазурного и эмалевого на основе стекол систем $Mg_3(PO_4)_2$ — $Ca_5(PO_4)_3F$; $Mg_3(PO_4)_2$ — $CaAl_2Si_2O_8$; $Mg_3(PO_4)_2$ — $Ca_5(PO_4)_3F$ — $CaAl_2Si_2O_8$ для металлокерамики.

Исследованы свойства и структура костных имплантатов.

Исследованы свойства и структура зубных имплантатов.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Установлены закономерности регулирования фазовых переходов в системах $Mg_3(PO_4)_2$ - $Ca_5(PO_4)_3$ F; $Mg_3(PO_4)_2$ - $CaAl_2Si_2O_8$; $Mg_3(PO_4)_2$ - $Ca_5(PO_4)_3$ F- $CaAl_2Si_2O_8$ что позволило разработать составы и технологию получения биоситалловых изделий для ортопедической хирургии и стоматологии.

Разработан структурно-управляемый синтез стекловидных покрытий для металлокерамики.

Разработаны глазури для биоситалловых изделий для ортопедической стоматологии.

. Разработанные биоситалловые материалы позволили оказать медицинскую помощь больным с различными нарушениями костной ткани (в том числе злокачественных изменений) в челюстно-лицевой области. Имплантированные биоситаллы обеспечили быструю заживляемость после операции и выполнение запланированных функций в течение последующего периода. Отторжения в течение дальнейшего пребывания в организме не наблюдалось. По результатам клинических испытаний биоситалловые материалы рекомендованы к внедрению в ортопедической хирургии.

Металлокерамические изделия в виде зубов, включающие биоситалловые покрытия — грунтовое, дентиновое, глазурное и эмалевое положительно зарекомендовали себя в результате клинических испытаний и рекомендованы к внедрению в стоматологической хирургии

Эффективность использования синтезированных биоситаллов в ортопедической хирургии обеспечивается высокой биосовместимостью, в обеспечении больных имплантируемым материалом, который в виду его высокой стоимости недоступен, а в ортопедической стоматологии - заменой импортируемого продукта. Экономический эффект от внедрения разработанных составов биоситалловых зубных протезов — цельнолитых и металлокерамических изделий в одной поликлинике составит 2,85 млн. сум за 1 месяц.

Полученные результаты могут служить коммерческим продуктом для использования в лечебных и сервисных центрах ортопедической хирургии и стоматологии.

Реализация результатов. Результаты диссертационной работы внедрены в I^{om} -Ташкентском Государственном медицинском институте в клиниках кафедр «Ортопедическая хирургия» и «Ортопедическая стоматология». Разработаны «Технические условия на биосовместимый стеклокристаллический материал».

Апробация результатов. Результаты исследований, приведенные в диссертационной работе, представлены на следующих симпозиумах, конгрессах и конференциях:

Всесоюзная конференция «Строение, свойства и применение фосфатных и фторидных стекол и халькогенидных систем», Рига,1990.

I и II Республиканская научно-техническая конференция «Новые неорганические материалы», Ташкент, 1996, 2000.

Республиканская конференция «Современные проблемы химической технологии», Фергана, 1998.

Международная научно-техническая и учебно-методическая конференция «Наука и образование — эффективные рычаги реализации стратегии «Казахстан-2030», Чимкент, 1999.

II и III Республиканский научный коллоквиум ГКНТ, Ташкент, 1998, 1999.

Республиканская конференция, посвященная 70-летию Ташкентского Государственного технического университета, Ташкент, 1999.

III Международный симпозиум по неорганическим фосфатным материалам, Франция, 1999.

Международный симпозиум по стоматологии, Узбекистан, 2000.

Международный конгресс «Магний-2000», Германия, 2000.

Международная конференция Европейского керамического общества, Бельгия, 2001.

Международная научно-практическая конференция «Наука и технология силикатных материалов – настоящее и будущее», Россия, 2003

XVII международная научная конференция «Математические методы в технике и технологиях», Россия, 2004.

III Республиканская научно-техническая конференция «Современные проблемы химии и химической технологии», Фергана, 2004.

На ежегодных конференциях профессорско-преподавательского состава ТХТИ, 1996-2004.

Опубликованность результатов. Основные теоретические положения и практические результаты, полученные в ходе выполнения диссертационной работы опубликованы в 36 трудах, в том числе 11 статьях в периодических изданиях Франции, России, Узбекистана; 25 статьях в виде материалов сборников и тезисов докладов в Германии, России, Казахстане, Узбекистане.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, семи глав, выводов, списка использованной литературы из 233 наименований и приложений. Работа изложена на 264 страницах, в том числе 22 страницах приложений, содержит 46 рисунков и 42 таблицы.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

<u>В главе 1</u> диссертационной работы_представлено современное состояние проблемы получения биосовместимых материалов — имплантатов для ортопедической хирургии и ортопедической стоматологии. Приведены результаты выбора компонентов систем для синтеза биосовместимых стеклокристаллических материалов.

В Узбекистане исследования по получению биосовместимых стеклокристаллических материалов были начаты в 90-е годы. На основе исследования системы $Ca_5(PO_4)_3F$ — $CaAl_2Si_2O_8$ — $CaMgSi_2O_6$, были получены имплантаты для ортопедической хирургии. Клинические испытания выявили необходимость дальнейшего проведения работ по усовершенствованию материала. Исследования по получению зубных имплантатов не велись. Увеличение числа потенциальных потребителей зубных имплантатов является социально значимой проблемой, на решение которой направлено данное исследование.

<u>В главе 2</u> приведены результаты синтеза компонентов выбранных фосфатно-силикатных систем и основные методы исследования. В качестве исходных материалов в экспериментах были использованы следующие реактивы: SiO_2 , Al_2O_3 , $CaCO_3$, $MgCO_3$, $(NH_4)_2HPO_4$ и CaF_2 марки х.ч. и ч.д.а. Синтез минералов $Mg_3(PO_4)_2$, $Ca_5(PO_4)_3F$, $CaAl_2Si_2O_8$ осуществлен реакцией в твердой фазе. Полноту и завершенность синтеза определяли рентгенографическим, кристаллооптическим и электронно-микроскопическим методами анализа. Наряду с устойчивой β -модификацией ортофосфата магния синтезирована неустойчивая α -модификация. Определены условия получения неустойчивой α -модификации ортофосфата магния.

Фазовые равновесия в исследуемых системах изучали методом закалки в нагревательном микроскопе МНО-2 (Карл-Цейс-Иена, Германия). Фазовый анализ образцов проводили на рентгеновских дифрактометрах ДРОН-2 и ДРОН-4. Микроструктуру образцов исследовали с помощью электронного микроскопа ЭМБ-100БР методом одноступенчатых угольно-серебрянных реплик. Электронно-зондовый микроанализ проведен на электрозондовом мик-

роанализаторе JXA 8800R "Superprobe" (JEOL, Япония) на полированных шлифах. Дифференциально-термический анализ осуществляли на дириватографе системы Ф.Паулик, И.Паулик, Л.Эрдеи (Венгрия).

<u>В главе 3</u> приведены результаты исследования диаграмм состояния систем $Mg_3(PO_4)_2$ — $Ca_5(PO_4)_3$ F и $Mg_3(PO_4)_2$ — $CaAl_2Si_2O_8$. Литературные сведения по системам отсутствуют. Установлено, что системы $Mg_3(PO_4)_2$ — $Ca_5(PO_4)_3$ F и $Mg_3(PO_4)_2$ — $CaAl_2Si_2O_8$. относятся к простому эвтектическому типу. Температура эвтектического состава (здесь и далее масс. %) 32,5% $Ca_5(PO_4)_3$ F и 67,5% $Mg_3(PO_4)_2$ в системе $Mg_3(PO_4)_2$ — $Ca_5(PO_4)_3$ F равна 1140° C, а эвтектического состава 53% $Mg_3(PO_4)_2$ и 47% $CaAl_2Si_2O_8$ в системе $Mg_3(PO_4)_2$ — $CaAl_2Si_2O_8$ равна 1240° C. Химических соединений и твердых растворов в системах не обнаружено.

Электронно-микроскопическое исследование образцов, закаленных от температуры расплава, а также подвергнутых нагреву стекол выявило наличие ликвационных явлений В обеих системах обнаружена область метастабильной ликвации. Электронно-микроскопические снимки ликвирующих составов стекол системы $Mg_3(PO_4)_2$ – $Ca_5(PO_4)_3$ F выявили их каркасную структуру и капельную структуру стекол системы $Mg_3(PO_4)_2$ – $CaAl_2Si_2O_8$.

На основе полученных данных определены границы метастабильной ликвации.

<u>В главе 4</u> приведены результаты исследования диаграммы состояния системы $Mg_3(PO_4)_2$ – $Ca_5(PO_4)_3$ F– $CaAl_2Si_2O_8$. Литературные сведения по данной системе отсутствуют.

Диаграмма фазового равновесия системы $Mg_3(PO_4)_2$ – $Ca_5(PO_4)_3$ F– $CaAl_2Si_2O_8$ с нанесением изолиний плавкости приведена на рис. 1.

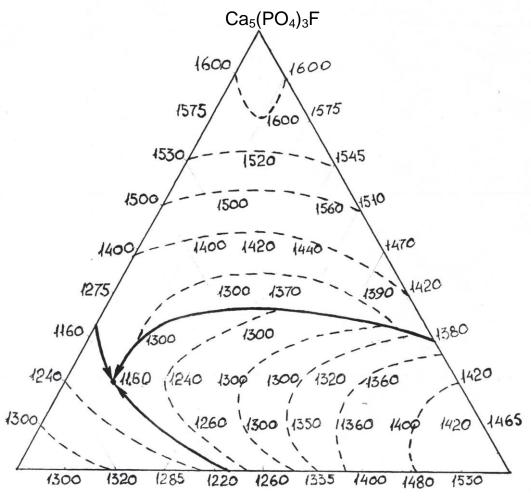
В поле исследуемой системы имеются 3 двойные системы $Mg_3(PO_4)_2$ – $Ca_5(PO_4)_3F$; $Mg_3(PO_4)_2$ – $CaAl_2Si_2O_8$; $Ca_5(PO_4)_3F$ – $CaAl_2Si_2O_8$.

Фазовый состав закаленных образцов при различных температурах исследовали методами кристаллооптического и рентгенографического анализов. Кристаллооптический анализ показал, что ортофосфат магния в своем поле кристаллизации образуется с преобладанием кристаллов гексагональной формы с показателем преломления n_g =1,546; n_p =1,540. Апатитовое поле характеризуется кристаллами изометрической и пирамидальной формы с n_g =1,632 и n_p =1,630. Кристаллы анортита в своем поле характеризуются таблитчатым габитусом и образованием полисинтетических двойников с n_g =1,580, n_p =1,575.

Диаграмма состояния системы $Mg_3(PO_4)_2$ – $Ca_5(PO_4)_3$ F– $CaAl_2Si_2O_8$ имеет простой эвтектический вид; температура эвтектики составляет $1160^{\circ}C$; эвтектический состав – 70% $Mg_3(PO_4)_2$, 20% $Ca_5(PO_4)_3$ F и 10% $CaAl_2Si_2O_8$.

Результаты исследования области стеклообразования в системе $Mg_3(PO_4)_2$ — $Ca_5(PO_4)_3$ F— $CaAl_2Si_2O_8$ приведены на рис. 2. Обнаружена довольно большая область прозрачных стекол, полученных в интервале температур 1350-1450°C. Наряду с прозрачными были получены стекла с различной сте

Диаграмма состояния системы $Mg_3(PO_4)_2$ - $Ca_5(PO_4)_3$ F- $CaAl_2Si_2O_8$

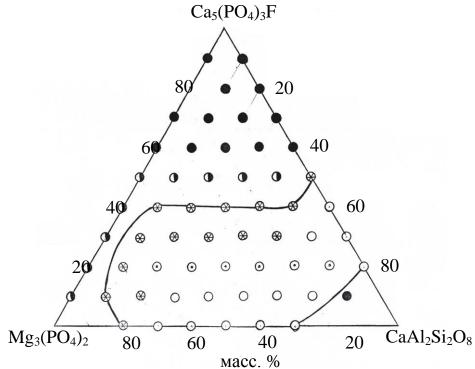


 $Mg_3(PO_4)_2$ CaAl₂Si₂O₈ Puc. 1.

пенью опалесценции. Степень опалесценции возрастает с увеличением содержания в шихте ортофосфата магния и фторапатита.

Электронно-микроскопическое исследование опалесцирующих составов показало наличие области стабильной ликвации (рис. 3). На рис. 4 представлены снимки, различных составов, подтверждающие существование фазового разделения. Рентгенофазовый анализ подтвердил отсутствие кристаллических фаз. Некоторые стекла прозрачные визуально на электронно-микроскопических снимках показали наличие ликвационной структуры. Типичная картина для составов, дающих прозрачные стекла, в которых происходит фазовое разделение, представлена на рис. 4а и рис. 4б. Электронно-микроскопический снимок опалесцирующего стекла эвтектического состава 70% $Mg_3(PO_4)_2$, 20% $Ca_5(PO_4)_3$ F и 10% $CaAl_2Si_2O_8$ представлен на рис. 4в. На снимке видны темные капли фторапатита размером 0,2-0,4 мкм, более светлые капли анортита размерами 0,2-0,5 мкм, погруженные в матрицу - ортофосфат магния. С уменьшением в составе стекла содержания ортофосфата магния структура стекла становится более однородной (рис. 4г и 4д).

Стеклообразование в системе $Mg_3(PO_4)_2$ – $Ca_5(PO_4)_3$ F– $CaAl_2Si_2O_8$



- - прозрачное стекло; - стекло с кристаллическими включениями;
- - слабая опалесценция; ⊗ опалесцирующее стекло;
 - непровар
 Рис. 2

Область ликвации в системе $Mg_3(PO_4)_2$ – $Ca_5(PO_4)_3$ F– $CaAl_2Si_2O_8$

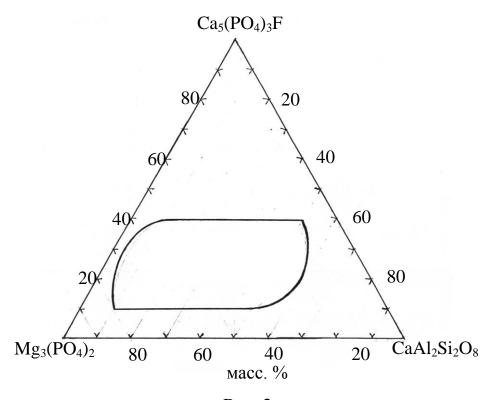
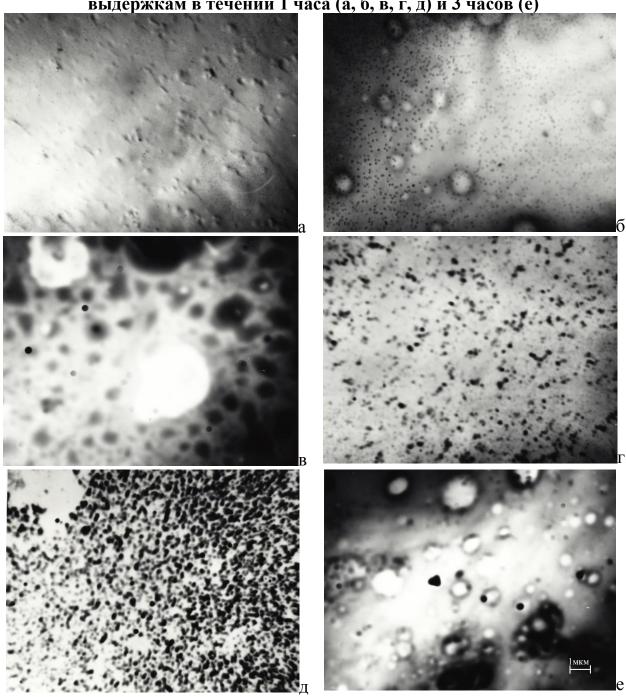


Рис. 3

Электронно-микроскопические снимки стекол системы $Mg_3(PO_4)_2$ - $Ca_5(PO_4)_3$ F- $CaAl_2Si_2O_8$, подвергнутых после гомогенизации

выдержкам в течении 1 часа (а, б, в, г, д) и 3 часов (е)



а - 50% $Mg_3(PO_4)_2$, 10% $Ca_5(PO_4)_3$ F и 40% $CaAl_2Si_2O_8$

б - 10% Mg₃(PO₄)_{2.} 30% Ca₅(PO₄)₃F и 60% CaAl₂Si₂O₈

в - 70% Mg₃(PO₄)₂, 20% Ca₅(PO₄)₃F и 10% CaAl₂Si₂O₈

г - 50% Mg₃(PO₄)₂, 20% Ca₅(PO₄)₃F и 30% CaAl₂Si₂O₈

д - 20% $Mg_3(PO_4)_2$, 20% $Ca_5(PO_4)_3$ F и 60% $CaAl_2Si_2O_8$

e - 20% Mg₃(PO₄)_{2.} 20% Ca₅(PO₄)₃F и 60% CaAl₂Si₂O₈

Рис. 4.

В области ликвации структура образцов на всех снимках представляла собой матрицу с погруженными в нее сферическими включениями – каплями, причем для образцов одного состава размер капель не зависел от температуры и времени выдержки, что характерно для неоднородной структуры, возникающей при прохождении через область несмешиваемости во время охлаждения расплава. Вне границы ликвации размер капель увеличивался с увеличением временем тепловой обработки.

На рис. 4д и. 4е показаны электронные снимки образца состава 20% $Mg_3(PO_4)_2$, 20% $Ca_5(PO_4)_3$ F и 60% $CaAl_2Si_2O_8$, увеличение выдержки которого при определенной температуре привело к слиянию и увеличению капель.

Установлено, что область стеклообразования охватывает составы с низким содержанием в шихте фторапатита и при этом получаются достаточно устойчивые гомогенные стекла. Область стабильной ликвации охватывает почти всю область стеклообразования и отсутствует в области составов стекол примыкающих к двойным системам — $Mg_3(PO_4)_2$ — $CaAl_2Si_2O_8$ и $Ca_5(PO_4)_3$ F— $CaAl_2Si_2O_8$.

Для стекол системы $Mg_3(PO_4)_2$ — $Ca_5(PO_4)_3$ F— $CaAl_2Si_2O_8$ были исследованы зависимость плотности, коэффициента преломления и коэффициента термического линейного расширения от их состава (рис. 5).

Характер зависимости «состав – КТЛР» для стекол данной системы показал наличие перегиба в точках, близких к границам фазовых областей в системе. Этот факт можно объяснить тем, что в стеклах, расположенных по обе стороны перегиба, возникают качественно структурно различные ассоциации.

Для диаграммы «состав – плотность» характер изолиний аналогичен зависимости изолиний показателя преломления, при этом кривые не имеют излома, а плавно изменяются в зависимости от состава. С изменением состава стекла в направлении вершин ортофосфата магния и фторапатита коэффициент преломления возрастает.

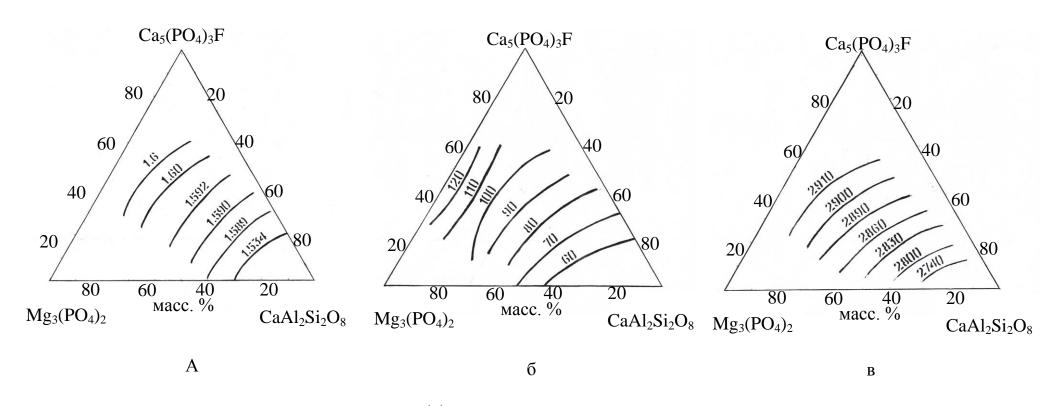
Изучение свойств стекол системы $Mg_3(PO_4)_2$ – $Ca_3(PO_4)_3$ F– $CaAl_2Si_2O_8$ показало, что наиболее структурно чувствительным свойством является коэффициент термического линейного расширения.

Кристаллизационная способность стекол системы $Mg_3(PO_4)_2$ — $Ca_5(PO_4)_3$ F— $CaAl_2Si_2O_8$ исследована методом массовой кристаллизации. Стекла подвергали термическому воздействию при различных температурах начиная с 600° до 1000° C с выдержкой 0,5-2,5 ч. Поведение стекол при термической обработке фиксировали визуально (табл. 1).

Всем стеклам свойственна гомогенная объемная кристаллизация. Кристаллическими фазами закристаллизованных стекол всех составов по данным рентгенофазового анализа являются ортофосфат магния, фторапатит, анортит.

Эвтектическому составу $70\%Mg_3(PO_4)_2$, $20\%Ca_5(PO_4)_3F$ и $10\%CaAl_2Si_2O_8$ соответствует наиболее низкая температура полной кристаллизации – 700°C.

Изолинии свойств стекол системы $Mg_3(PO_4)_2$ – $Ca_5(PO_4)_3$ F – $CaAl_2Si_2O_8$



а – коэффициент преломления

6 -коэффициент термического линейного расширения $\cdot 10^7$, K^{-1}

B - плотность, кг/м³

Рис. 5.

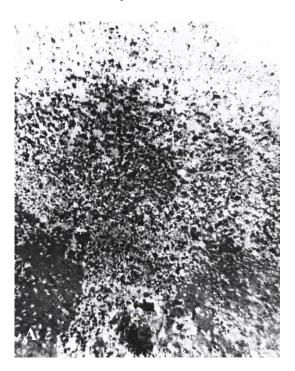
Таблица 1 Кристаллизационная способность стекол системы $Mg_3(PO_4)_2\text{--}Ca_5(PO_4)_3\text{F---}CaAl_2Si_2O_8$

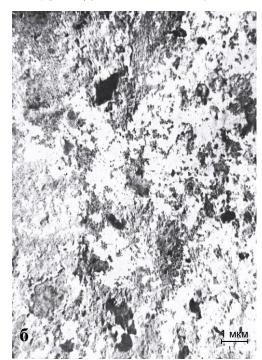
	Г	Семпе	ерату	pa, °	С	Ткр,	Виз.
Состав стекольной шихты, масс.%	600	700	800	900	1000	Ч	хар- ка
10 - 50%Mg ₃ (PO ₄) ₂ , 10%Ca ₅ (PO ₄) ₃ F, 40%CaAl ₂ Si ₂ O ₈						2	Пр
11 - 40% Mg ₃ (PO ₄) ₂ , 10% Ca ₅ (PO ₄) ₃ F, 50% CaAl ₂ Si ₂ O ₈						2	Пр
12 - 30%Mg ₃ (PO ₄) ₂ , 10%Ca ₅ (PO ₄) ₃ F, 60%CaAl ₂ Si ₂ O ₈					• • • •	2,5	Пр
16 -70%Mg ₃ (PO ₄) ₂ , 20%Ca ₅ (PO ₄) ₃ F, 10%CaAl ₂ Si ₂ O ₈						1	Оп
$\begin{array}{c} - \\ 18 - 60\% Mg_3(PO_4)_2, 20\% Ca_5(PO_4)_3F, 20\% CaAl_2Si_2O_8 \end{array}$				• • • •		1	Оп
19 - 55% Mg ₃ (PO ₄) ₂ , 20% Ca ₅ (PO ₄) ₃ F, 25% CaAl ₂ Si ₂ O ₈						2	Сл оп
20 - 50%Mg ₃ (PO ₄) ₂ , 20%Ca ₅ (PO ₄) ₃ F, 30%CaAl ₂ Si ₂ O ₈						2	Сл оп
21 - 40% Mg ₃ (PO ₄) ₂ , 20% Ca ₅ (PO ₄) ₃ F, 40% CaAl ₂ Si ₂ O ₈						2	Оп
24 - 10%Mg ₃ (PO ₄) ₂ , 20%Ca ₅ (PO ₄) ₃ F, 70%CaAl ₂ Si ₂ O ₈				***		2	Пр
25 - 60%Mg ₃ (PO ₄) ₂ , 30%Ca ₅ (PO ₄) ₃ F, 10%CaAl ₂ Si ₂ O ₈						0,5	Оп
28 - 40%Mg ₃ (PO ₄) ₂ , 30%Ca ₅ (PO ₄) ₃ F, 30%CaAl ₂ Si ₂ O ₈				• • •		1	Оп
29 - 30%Mg ₃ (PO ₄) ₂ , 30%Ca ₅ (PO ₄) ₃ F, 40%CaAl ₂ Si ₂ O ₈						1	Оп
$30 - 20\% Mg_3(PO_4)_2, 30\% Ca_5(PO_4)_3F, 50\% CaAl_2Si_2O_8$			***			1	Оп
31 - 10%Mg ₃ (PO ₄) ₂ , 30%Ca ₅ (PO ₄) ₃ F, 60%CaAl ₂ Si ₂ O ₈				***	•.•.	2	Пр
34 - 40%Mg ₃ (PO ₄) ₂ , 40%Ca ₅ (PO ₄) ₃ F, 20%CaAl ₂ Si ₂ O ₈				***	• • • •	2	Оп
35 - 30%Mg ₃ (PO ₄) ₂ , 40%Ca ₅ (PO ₄) ₃ F, 30%CaAl ₂ Si ₂ O ₈						1,5	Оп
прозрачное стеклоопалесценция					ная	-	

С увеличением в составах шихт стекол анортитовой составляющей температура полной кристаллизации возрастает.

Наличие в системе $Mg_3(PO_4)_2$ – $Ca_5(PO_4)_3$ F– $CaAl_2Si_2O_8$ явления ликвации, способствует объемной тонкодисперсной кристаллизации стекол (рис. 6).

Электронномикроскопические снимки ситаллов, полученных в системе $Mg_3(PO_4)_2$ - $Ca_5(PO_4)_3$ F- $CaAl_2Si_2O_8$





 $a - 40\% Mg_3(PO_4)_2$, $20\% Ca_5(PO_4)_3F$, $40\% CaAl_2Si_2O_8$ (OX-9)

 $\begin{array}{c} 6-40\%\,Mg_{3}(PO_{4})_{2},\,30\%\,Ca_{5}(PO_{4})_{3}F,\\ 30\%\,CaAl_{2}Si_{2}O_{8}\,(OX\text{-}8) \end{array}$

Рис. 6

Исследовалась зависимость коэффициента термического линейного расширения и плотности закристаллизованных стекол системы $Mg_3(PO_4)_2$ — $Ca_5(PO_4)_3F$ — $CaAl_2Si_2O_8$ от состава. Выбор экспериментальных точек осуществляли по сиплекс-решетчатому плану Шеффе $\{3,4\}$. Предварительные исследования показали, что применение полинома низших степеней не позволяет достичь требуемой адекватности при описании искомой зависимости. Были получены уравненния в виде полиномов четвертого порядка, адекватно описывающие искомые зависимости:

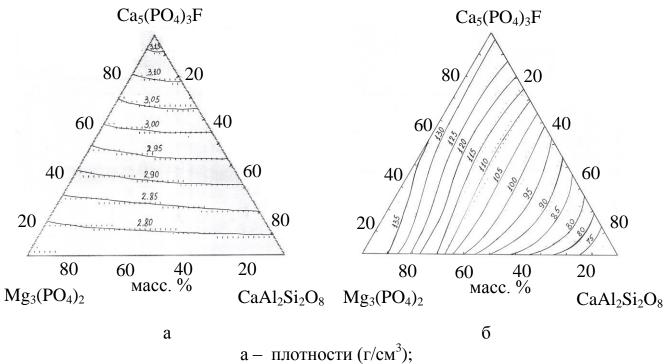
$$\begin{split} y^{\text{KJITP}} &= 149x_1 + 135x_2 + 61x_3 - 4x_1x_2 - 36x_1x_3 + 4x_2x_3 - 11x_1x_3(x_1 - x_3) + \\ &+ 5x_1x_2(x_1 - x_2)^2 + 59x_1x_3(x_1 - x_3)^2 + 69x_2x_3(x_2 - x_3)^2 + \\ &+ 96x_1^2x_2x_3 - 203x_1x_2^2x^3 + 278x_1x_2x_3^2. \end{split}$$

$$y^{\Pi} &= 2,74x_1 + 3,18x_2 + 2,77x_3 + 0,02x_1x_3 + 0,02x_2x_3 + 0,03x_1x_3(x_1 - x_3) + \\ &+ 0,03x_2x_3(x_2 - x_3) + 0,08x_1x_3(x_1 - x_3)^2 + 0,08x_2x_3(x_2 - x_3)^2 - \\ &- 0,67x_1^2x_2x_3 + 0,62x_1x_2^2x_3 + 0,05x_1x_2x_3^2 \end{split}$$

По полученным уравнениям была составлена программа, по которой были рассчитаны значения свойств с проецированием их на диаграмму в виде точек, лежащих в интервале ± 1 от соответствующего значения (рис. 7).

Как видно из приведенных данных, значения показателя преломления и плотности определяются, в основном, химическим составом материала. Однако, по сравнению с плотностью коэффициент термического линейного расширения находится в более сложной зависимости от состава и структуры материала и более чувствителен к их изменению.

Изолинии свойств закристаллизованных стекол системы $Mg_3(PO_4)_2$ – $Ca_5(PO_4)_3$ F– $CaAl_2Si_2O_8$



 δ – коэффициента термического линейного расширения х 10^7 , град $^{-1}$

Рис. 7

Основываясь на полученных данных, были выбраны базисные составы для разработки технологии получения изделий для ортопедической хирургии и ортопедической стоматологии.

<u>В главе 5</u> приведены результаты исследований по разработке технологии получения биосовместимых стеклокристаллических материалов для ортопедической хирургии.

Первичный выбор составов стекол для синтеза ситаллов был осуществлен исходя из требований высоких прочностных свойств конечного материала и технологичности (низкая температура варки, объемная кристаллизация) на основе данных полученных при исследовании двойных и тройной системы. (табл. 2). Были уточнены температуры кристаллизации стекол по результатам проведенного диференциально-термического анализа.

Обработанные по оптимальным режимам (табл. 3) стекла были исследованы рентгенографическим и электронно-микроскопическим методами.

Таблица 2 Химический и минералогический составы опытных стекол для ортопедической хирургии

		Хими	ческий	состав	, масс.	%		Фазовь	ій состав	, масс. %
Индекс состава	CaO	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	CaF_2	$\mathrm{B}_2\mathrm{O}_3$	$\mathrm{Mg_3(PO_4)_2}$	$\mathrm{Ca}_5(\mathrm{PO}_4)_3\mathrm{F}$	CaAl ₂ Si ₂ O ₈
OX-1	16,26	31,05	1,50	1,50	50,17	2,52	2	67,5	32,5	-
OX-2	20,01	27,60	1,50	1,50	49,29	3,10	2	60	40	-
OX-3	9,47	24,38	17,23	20,30	28,62	-	ı	53	1	47
OX-4	8,47	26,68	15,39	18,14	31,32	1	1	58	1	42
OX-5	11,49	19,78	20,89	24,62	23,22	-	ı	43	-	57
OX-6	30,09	4,60	18,32	21,60	22,29	3,10	ı	10	40	50
OX-7	28,07	9,20	14,66	17,28	27,69	3,10	ı	20	40	40
OX-8	12,03	32,20	3,66	4,32	46,24	1,55	-	70	20	10
OX-9	18,07	18,40	14,66	17,28	30,04	1,55	-	40	40	20
OX-10	21,06	18,40	10,99	12,96	34,27	2,32	ı	40	30	30

Таблица 3 Оптимальные режимы кристаллизации опытных стекол для биоситаллов

Индекс состава	№ состава	$Mg_3(PO_4)_2$	$\mathrm{Ca}_{5}(\mathrm{PO}_{4})_{3}\mathrm{F}$ вы	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	$T_{\kappa p}^{\scriptscriptstyle H},$ °C	Время вы- держки при $T_{\kappa p}^{"}$, час	$T^{\epsilon}_{\kappa p}$, °C	Время выдержки при $T^{e}_{\kappa p}$, час
OX-1	1	67,5	32,5	ı	690	1	900	2
OX-2	2	60	40	1	720	1	940	2
OX-3	3	53	-	47	670	1	1000	2
OX-4	4	58	ı	42	720	1	1000	2
OX-5	5	43	-	57	750	1,5	1000	2
OX-6	6	10	40	50	810	1,5	1000	2
OX-7	7	20	40	40	790	1	980	2
OX-8	8	70	20	10	680	2	910	1
OX-9	9	40	20	40	680	1	970	2
OX-10	10	40	30	30	650	1	1000	1

Сравнение дифрактограмм ситаллов с дифрактограммами натуральной кости показало их большое сходство.

Физико-химические свойства ситаллов, полученных на основе выбранных составов стекол приведены в табл. 4. Эти же материалы были исследованы на биосовместимость.

Таблица 4 Физико-химические свойства биоситаллов для ортопедической хирургии

				И	ндекс	состан	за			
Параметры	OX-1	OX-2	OX-3	OX-4	OX-5	9-XO	OX-7	8-XO	6-XO	OX-10
Температура	130	130	140	140	140	140	140	130	140	140
варки стекла, °С	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
КТЛР х 10 ⁷ , град ⁻¹	134	137	87	91	68	91	100	135	107	110
Микротвер-	697	692	790	825	827	854	835	845	853	850
дость, МПа	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Прочность на сжатие, МПа	400	380	470	500	520	720	700	680	750	730
Прочность на изгиб, МПа	80	70	110	120	120	190	160	180	200	200
Плотность, кг/м ³	272	273	272	273	274	292	293	274	292	293
	5	0	5	5	5	0	0	0	0	0
Хим. устойчи-										
вость по отно-										
шению к:										
35% HCl	92,5	92,0	96,0	96,5	96,5	96,5	96,0	93,0	95,0	94,0
1 N NaOH	99,0	99,2	99,7	99,7	99,8	99,8	99,7	97,5	99,6	97,5

Исследование на биосовместимость опытных стеклокристаллических материалов осуществлялось совместно с сотрудниками кафедры «Ортопедической хирургии» 1 ого ТашГосМИ, Института педиатрии, УзНИИсанитариигигиены, Института профпатологии. Изучалось поведение ситаллов в организме животных — кроликов. С этой целью была проведена подсадка ситалловых пластинок в созданное ложе в области угла нижней челюсти кролика. Эксперименты проводили на кроликах «Шиншило» от 6 до 2 лет. Оперативное вмешательство было произведено на 22 животных. В контрольной группе животных (6) также делали разрез в области нижней челюсти, но без подса-

живания материала. Забой кроликов производили спустя 1-3-12 месяцев после имплантации биоситалла.

Результаты проведенных экспериментов оценивали на основании клинического наблюдения за состоянием животных и морфологического изучения препаратов нижней челюсти в различные сроки после операции.

Для морфологического исследования отбирали участки костной ткани нижней челюсти вокруг имплантата, кусочки печени, почек.

Динамика процессов репарации показала, что имплантат, при подкожной и внутримышечной пересадке не вызывает структурных изменений мягких тканей прилежащих к кости, не оказывает токсического воздействия на окружающие имплантат ткани, не вызывает аллергических, иммунологических реакций организма и в конечном счете не приводит к реакции отторжения.

Биохимические и клинические исследования проводились соответственно в 1-3-12 мес. после имплантации биоситалла.

Токсико-гигиенические исследования биоситаллов проводились согласно «Методическим указаниям к токсиколого-гигиенической оценке полимерных материалов и изделий на их основе для медицины».

Эксперимент по изучению местно раздражающего действия вытяжки на кожу проведен на белых крысах. О местном действии на кожу судили по изменению кожных покровов при нанесении вытяжки на выстриженный участок кожи и экспозиции 4 часа.

Визуальная оценка опытных участков показала отсутствие функционально-структурных нарушений кожных покровов.

Проведенные исследования показали, что ситаллы на основе систем $Mg_3(PO_4)_3$ — $Ca_5(PO_4)_3$ F, $Mg_3(PO_4)_2$ — $CaAl_2Si_2O_8$ и $Mg_3(PO_4)_2$ — $Ca_5(PO_4)_3$ F— $CaAl_2Si_2O_8$ являются биосовместимыми и, следовательно, могут быть использованы в качестве имплантатов в ортопедии.

В процессе исследований установлено, что стекла в системах ортофосфат магния-фторапатит, ортофосфат магния-анортит и ортофосфат магния-фторапатит-анортит обладают вяжущими свойствами. Это свойство проявляется тем сильнее, чем больше концентрация в шихтовом составе стекол ортофосфата магния. В соответствии с этим набор прочности масс с высоким содержанием ортофосфата магния происходит быстрее.

Технология получения как плотных, так и пористых изделий для ортопедической хирургии основана на использовании вяжущих свойств стекол в процессе формования изделий — получения водного шликера, литья в гипсовые формы и извлечения образца после набора прочности.

Для получения пористой керамики был использован метод подбора гранулометрического состава исходной стекольной шихты. Изучение влияния гранулометрического состава шихты на пористость материала показало, что при увеличении пористости более чем на 10 % резко падает прочность материала.

Технологическая схема получения биоситаллов для ортопедической хирургии включает следующие основные стадии:

- подготовка исходной смеси - варка стекла — измельчение - приготовление формовочных масс - формование изделий - кристаллизация.

Структура изделий для ортопедической хирургии, полученных по разработанной технологии из стекла состава ОХ-9 представлена на рис. 8. Как видно из рис. 8 (а) биоситалл плотной структуры имеет тонкодисперсную структуру в которой размеры кристаллов не превышают 0,2 мкм.

Структура биоситалла для ортопедической хирургии плотной (a) и пористой (в) структуры, натуральной кости (б)

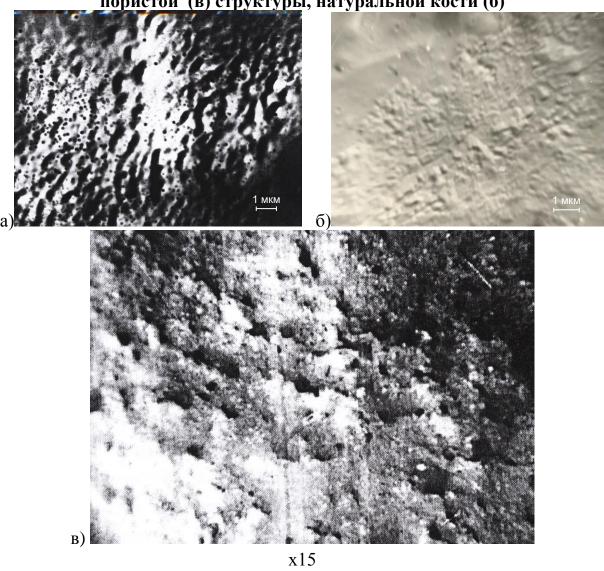


Рис. 8

Исследование материала пористой структуры под оптическим микроскопом показало, что большинство пор имеют размеры от 120 до 160 мкм, вместе с тем изредка встречаются поры размером порядка 250 мкм.

<u>В главе 6</u> приведены результаты исследований по разработке технологии получения биоситалловых изделий для ортопедической стоматологии. Биоситаллы плотной и пористой структуры, полученные по разработанной технологии, были переданы на использование при операциях в челюстнолицевой области.

Были исследованы условия получения цельнолитых ситалловых изделий для ортопедической стоматологии. Выбор составов стекол для изготовления цельнолитых изделий для ортопедической стоматологии осуществляли исходя из биологической индеферентности и требуемого коэффициента термического линейного расширения, высокой химической стойкости и прочности. Химический и минералогический составы выбранных стекол приведены в табл. 5.

Таблица 5 Химический и минералогический составы исходной шихты и биоситаллов для ортопедической стоматологии

		Химич	<u> </u>	остав. м		Минералогический со-				
Ин-							став, масс. %			
декс							4)2	$_3$ F	°O3	
соста-	CaO	So O	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	CaF_2	$ m Mg_3(PO_4)_2$	$\mathrm{Ca}_5(\mathrm{PO}_4)_3\mathrm{F}$	CaAl ₂ Si ₂ O	
ва	Ű	Mg(Al	Si	\mathbf{P}_2	$C_{\mathcal{E}}$	g 3(₅ (P	Al	
							M	Ca	Ca	
OC-1	12,03	32,20	3,66	4,32	46,24	1,55	70	20	10	
OC-2	20,09	13,80	18,32	21,60	24,64	1,55	30	20	50	
OC-3	28,07	9,20	14,66	17,28	27,69	3,10	20	40	40	
OC-4	18,07	18,40	14,66	17,28	30,04	1,55	40	10	50	
OC-5	21,06	18,40	10,99	12,96	34,27	2,32	40	30	30	

Физико-химические свойства биоситаллов исследованных составов, полученных по стекольной технологии приведены в табл. 6. Основываясь на полученных величинах свойств, в качестве оптимальных выбраны составы OC-2 и OC-4, имеющие максимальные прочностные показатели и КТЛР меньше, чем у естественного зуба равного $114 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹.

Для придания протезам высокого эстетического эффекта необходимо добиться максимального приближения их цвета к окраске естественных зубов. Изделия для ортопедической стоматологии должны иметь широкий набор цветовых гамм в виде различных оттенков бежевого, кремового, серого, желтоватого и др. Для достижения определенного цвета исследовалась возможность использования в качестве красителей оксидов железа, титана, марганца, меди и хрома. Определены оптимальные соотношения и количества добавок для достижения заданного цвета.

Таблица 6 Физико-химические свойства биоситаллов для ортопедической стоматологии, полученных по стекольной технологии

Свойства		Ин	ндекс соста	ва	
	OC-1	OC-2	OC-3	OC-4	OC-5
Прочность на сжатие,	680	750	700	750	730
МПа					
Прочность на изгиб,	180	200	160	200	200
МПа					
Микротвердость, МПа	8450	8500	8350	8500	8500
Износостойкость, кг/м ²	0,05	0,04	0,05	0,04	0,04
Пористость, %	0	0	0	0	0
КТЛР х 10^7 , град ⁻¹	135	90	100	91	110
Химическая стойкость,					
% по отношению к:					
35% HCl	93,0	99,5	96,0	95,0	94,0
1 N NaOH	97,5	95,0	99,7	99,6	97,5

Свойства стекол и расплавов выбранных оптимальных составов позволяют осуществлять формование изделий литьем расплава и по порошковой технологии. Свойства ситаллов, полученных по порошковой технологии, приведены в табл. 7.

Таблица 7 Технологические параметры полуфабрикатов и свойства биоситаллов, полученных по порошковой технологии

Наименование показателя	Индекс	состава
	OC-2	OC-4
Влажность шликера, %	45	50
Кажущаяся плотность полуфабриката, кг/м ³	1850	1810
Водопоглощение, %	18	18
Открытая пористость, %	33,3	32,5
Прочность при сжатии, МПа		
после обжига при температуре 700°C	24	25
- " - 960°C	700	700
Линейная усадка, масс. %		
после обжига при температуре 700°C	7	6
960°C	12	12

Одним из основных отличий технологии изготовления цельнолитых изделий для ортопедической стоматологии по порошковой технологии от тех-

нологии изготовления изделий по стекольной — это необходимость осуществления операции глазурования. При получении изделий по стекольной технологии необходимость в глазуровании отпадает ввиду того, что изделие после кристаллизации сохраняет гладкую блестящую поверхность.

Для достижения хорошей согласованности между базисной основой и глазурью состав глазури разрабатывался на основе состава базисного материала. Исследовалась возможность модификации базисного состава введением оксида бора. Как показали исследования для достижения необходимого эффекта достаточно введение 3-5% оксида бора сверх 100%. Такая модификация состава позволяет предотвратить нерегулируемую кристаллизацию стекла и добиться хорошего разлива глазури при температуре кристаллизации базисного слоя. КТЛР разработанной глазури составил 85°10⁻⁷ град⁻¹, что обеспечило хорошую согласованность с базисным материалом.

Рентгенографическое исследование цельнолитых биоситалловых изделий для ортопедической стоматологии показало большое сходство фазового состава биоситаллов и корня зуба.

Жесткие требования, предъявляемые к металлокерамическим изделиям достигаются в результате последовательного нанесения керамических слоев с заданным изменением свойств слоев. Наличие трудоемкой операции создания покрытия в несколько слоев обусловлено необходимостью обеспечения адгезионной способности керамического слоя и металлической основы, что в прямую связано с близостью коэффициентов термического расширения. Как известно, коэффициент термического расширения металлов очень высок. Для достижения требуемой термостойкости коэффициент термического расширения изделия должен быть низким. Техника последовательного нанесения керамических слоев обеспечивает переход от высокого коэффициента термического расширения основы к низкому коэффициенту поверхностного слоя керамики.

Проведенные нами исследования свойств ситалловых материалов на основе систем $Mg_3(PO_4)_2$ — $Ca_5(PO_4)_3F$; $Mg_3(PO_4)_2$ — $CaAl_2Si_2O_8$; $Mg_3(PO_4)_2$ — $Ca_5(PO_4)_3F$ — $CaAl_2Si_2O_8$ показали, что диапазон изменения свойств, и в частности коэффициента термического расширения, очень широк и, следовательно, теоретически они могут быть использованы для разработки ситалловых покрытий для металлокерамических изделий. В табл. 8 приведены химические и минералогические составы шихт исходных стекол ситалловых покрытий для металлокерамики. Свойства ситаллов выбранных составов стекол приведены в табл. 9.

Металлической основой при разработке ситалловых покрытий служил кобольтхромовый сплав (КХС). КХС отличается высокими прочностными свойствами и биологической совместимостью с тканями полости рта.

Процесс получения ситаллового покрытия включал тонкое измельчение стекла соответствующего состава, получение водного шликера, нанесение его на металлический каркас и обжиг по заданному режиму.

Таблица 8 Химический и минералогический составы шихт исходных стекол и биоситаллов для металлокерамики

			ическиї	и опосі й состаі			10100101	Минералогич. состав,			
		2 111111	T TOOKITI	1 000141	3, 70 Ma	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	I	масс. %			
Индекс состава	CaO	$M_{\rm gO}$	Al_2O_3	SiO_2	$\mathrm{P}_2\mathrm{O}_5$	B_2O_3	CaF_2	$\mathrm{Mg_3(PO_4)_2}$	$\mathrm{Ca}_5(\mathrm{PO}_4)_3\mathrm{F}$	$CaAl_2Si_2O_8$	
МКГ-1	14,04	27,60	7,33	8,64	40,84	-	1,55	60	20	20	
МКГ-2	12,03	32,20	3,66	4,32	46,24	1	1,55	70	20	10	
МКГ-3	27,10	4,60	21,99	25,92	18,07	1	2,32	10	30	60	
МКГ-4	21,06	18,40	10,99	12,96	34,27	ı	2,32	40	30	30	
МКГ-5	17,03	27,60	3,66	4,32	45,07	-	1,55	60	30	10	
МКД-1	11,06	27,60	10,99	12,96	36,62	2,00	1,55	60	10	30	
МКД-2	13,07	23,00	14,66	17,28	31,22	4,00	0,77	50	10	40	
МКД-3	15,08	18,40	18,33	21,60	25,82	4,00	0,77	40	10	50	
МКД-4	22,10	9,20	21,99	25,92	19,24	4,00	1,55	20	20	60	
МКЭ-1	21,06	18,40	10,99	12,96	34,27	5,00	2,32	40	30	30	
МКЭ-2	16,06	23,00	10,99	12,96	35,44	5,00	1,55	50	20	30	
МКЭ-3	27,10	4,60	21,99	25,92	18,07	5,00	2,32	10	30	60	

Таблица 9 Свойства ситалловых слоев для металлокерамики

Свонетва ситальновых слосы для метальнокерамики												
Наименова- ние свойства	Дл	Для грунтового слоя						тинно оя	ОГО	Для эмалево- го слоя		
	MKT-1	MKT-2	MKT-3	MKT-4	MKT-5	МКД-1	MKД-2	МКД-3	МКД4	МКЭ-1	MK3-2	MKЭ-3
Предел проч- ности при сжатии, МПа	69 0	68 0	73 0	73 0	66 0	72 0	72 0	68 0	66 0	66 0	73 0	73 0
КТЛР х10 ⁷ , град ⁻¹	12 6	13 5	94	11 0	13 4	10 0	11 0	91	96	10 0	10 5	95
Плотность, $\kappa \Gamma / M^3$	2830	2830	2890	2880	2870	2790	2790	2800	2850	2880	2830	2890

В результате проведенных исследований определена оптимальная последовательность составов стекол для получения ситаллового покрытия с требуемыми свойствами: для грунтового слоя — МКГ-1, МКГ-2; для дентинного слоя — МКД-1, МКД-2; для эмалевого слоя — МКЭ-3.

Ситалловое покрытие оптимального состава обладает высокой адгезией к металлической основе, удовлетворительными прочностными свойствами, низкой истираемостью, позволяет достичь декоративного эффекта, сопоставимого с внешним видом естественных зубов.

Необходимая цветовая гамма для ситалловых покрытий металлокерамических изделий подобрана с использованием тех же красителей, которые были применены для цельнолитых изделий.

Ситалловое покрытие оптимального состава было подвергнуто электронно-зондовому микроанализу. Результаты анализа контактных слоев металл-грунт-дентин показали, что имеет место активное взаимодействие слоев и взаимопроникновение элементов составов. Наиболее активно происходит процесс диффузии хрома в ситалловое покрытие.

Прочность эмалевого слоя определяется достаточной близостью составов эмалевого и дентинного слоев, следовательно, их КТЛР, а также взаимодиффузией элементов этих слоев.

Процессы активного взаимодействия слоев покрытия и основы, о чем свидетельствует диффузный характер контактных слоев, хорошо заметный на электронно-микроскопических снимках и структурные особенности ситаллового покрытия определяют высокую прочность разработанной композиции - металлокерамики.

В главе 7 приведены результаты клинических испытаний биоситаллов

На базе клиники кафедры "Хирургическая стоматология" І ого-Ташкентского Государственного медицинского института были проведены клинические испытания.

Больные, которым была осуществлена имплантация биоситаллом, находились под наблюдением от десяти до 20 дней после операции. В течение этого периода отмечалось улучшение состояния, которое завершалось выпиской больного. Случая ухудшения состояния, отторжения имплантатов не было зафиксировано. Прооперированные больные после выписки наблюдались по прошествии каждых трех месяцев до года, затем каждый год.

Первая операция по имплантации биоситалла, полученного на основе системы $Mg_3(PO_4)_2$ — $Ca_5(PO_4)_3$ F была осуществлена в 1997 году. С 1998 года имплантанты изготавливались на основе стекол системы $Mg_3(PO_4)_2$ — $CaAl_2Si_2O_8$, а с 1999 года на основе системы $Mg_3(PO_4)_2$ — $CaAl_2Si_2O_8$.

Изменения, происходящие с имплантатом, введенным в организм, фиксировали посредством рентгеновских снимков. Из рентгеновских снимков видно, что по прошествии одного года происходит срастание имплантата с собственной костной тканью человека.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теоретической основой выбора составов биоситаллов послужили впервые исследованные диаграммы состояния систем $Mg_3(PO_4)_3$ — $Ca_5(PO_4)_3$ F, $Mg_3(PO_4)_2$ — $CaAl_2Si_2O_8$ и $Mg_3(PO_4)_2$ — $Ca_5(PO_4)_3$ F— $CaAl_2Si_2O_8$. Систематические комплексные исследования свойств и структуры стекол и ситаллов в этих системах, а также условий их получения позволили разработать технологические основы получения биоситалловых изделий для ортопедической и стоматологической хирургии. На основе результатов выполненных исследований сделаны следующие выводы.

1. Впервые исследованы фазовые равновесия в бинарной системе $Mg_3(PO_4)_2$ — $Ca_5(PO_4)_3$ F и построена диаграмма состояния системы. Установлено, что система $Mg_3(PO_4)_2$ — $Ca_5(PO_4)_3$ F имеет простой эвтектический вид. Температура эвтектики — 1140° C. Эвтектический состав —67,5% $Mg_3(PO_4)_2$; 32,5% $Ca_5(PO_4)_3$ F. Твердых растворов и новых химических соединений не обнаружено. Выявлена область метастабильной ликвации.

Определены область стеклообразования и свойства стекол системы $Mg_3(PO_4)_2$ — $Ca_5(PO_4)_3$ F. Область стеклообразования ограничена составами 65% $Mg_3(PO_4)_2$, 35% $Ca_5(PO_4)_3$ F – 70% $Mg_3(PO_4)_2$, 30% $Ca_5(PO_4)_3$ F. Установлено, что стекла в этой системе обладают высокой кристаллизационной способностью. Введение оксидов 3% SiO_2 ; 1% Al_2O_3 ; 3% B_2O_3 расширяет область стеклообразования и снижает кристаллизационную способность стекол. При этом область стеклообразования находится в пределах 60% $Mg_3(PO_4)_2$, 40% $Ca_5(PO_4)_3$ F – 75% $Mg_3(PO_4)_2$, 25% $Ca_5(PO_4)_3$ F.

2. Впервые исследованы фазовые равновесия в бинарной системе $Mg_3(PO_4)_2$ — $CaAl_2Si_2O_8$ и построена диаграмма состояния системы. Установлено, что система $Mg_3(PO_4)_2$ — $CaAl_2Si_2O_8$ имеет простой эвтектический вид: температура эвтектики — $1220^{\circ}C$; эвтектический состав — 53% $Mg_3(PO_4)_2$, 47% $CaAl_2Si_2O_8$. Твердых растворов и новых химических соединений не обнаружено. Выявлена область метастабильной ликвации.

Определены область стеклообразования и свойства стекол системы $Mg_3(PO_4)_2$ — $CaAl_2Si_2O_8$ — область стеклообразования ограничена составами, содержащими 30% $Mg_3(PO_4)_2$, 70% $CaAl_2Si_2O_8$ — 75% $Mg_3(PO_4)_2$, 25% $CaAl_2Si_2O_8$. Установлено, что стекла в этой системе обладают способностью к самопроизвольной кристаллизации.

3. Впервые исследованы фазовые равновесия в системе $Mg_3(PO_4)_2$ — $Ca_5(PO_4)_3F$ — $CaAl_2Si_2O_8$. Установлено, что исследуемая система относится к простому эвтектическому типу: температура эвтектики — 1160° C; эвтектический состав соответствует 70% $Mg_3(PO_4)_2$, 20% $Ca_5(PO_4)_3F$, 10% $CaAl_2Si_2O_8$. Химических соединений и твердых растворов не обнаружено.

Установлена область стеклообразования в системе $Mg_3(PO_4)_2$ — $Ca_5(PO_4)_3$ F— $CaAl_2Si_2O_8$.

В отличие от двухкомпонентных систем $Mg_3(PO_4)_3$ — $Ca_5(PO_4)_3$ F и $Mg_3(PO_4)_2$ — $CaAl_2Si_2O_8$, которым присуще явление метастабильной ликвации, в трехкомпонентной системе имеется область стабильной ликвации, которая охватывает почти всю область стеклообразования и отсутствует в небольшой области составов стекол с высоким содержанием анортита.

Выявлено, что стеклам системы $Mg_3(PO_4)_2$ — $Ca_5(PO_4)_3$ F— $CaAl_2Si_2O_8$ присуща объемная кристаллизация без введения катализаторов кристаллизации. Эвтектическому составу стекла соответствует наиболее низкая температура полной кристаллизации — 700° C. С увеличением в составах стекол анортитовой составляющей температура кристаллизации растет.

Исследованы плотность, показатель преломления и коэффициент термического линейного расширения стекол в зависимости от их состава. Коэффициент термического расширения стекол этой системы изменяется в широком диапазоне, что в практическом плане может означать большую степень свободы при планировании составов.

Методами математического планирования эксперимента исследованы диаграммы «состав — плотность» и «состав — КТЛР» закристаллизованных стекол в системе $Mg_3(PO_4)_2$ — $Ca_5(PO_4)_3$ F— $CaAl_2Si_2O_8$. Установлено, что КТЛР является более чувствительным свойством, зависящим от состава материала на изолиниях соответствующей диаграммы имеется перегиб. Получены уравнения в виде полиномов четвертого порядка, адекватно описывающие указанные свойства в зависимости от состава. Полученые результаты могут быть использованы при планировании составов стекол и стеклокристаллических материалов с заранее заданными свойствами.

- 4. Система $Mg_3(PO_4)_2$ – $Ca_5(PO_4)_3$ F– $CaAl_2Si_2O_8$ представляет практический интерес для получения стеклокристаллических материалов тонкодисперсной структуры различной степени прозрачности и опалесценции без применения катализаторов кристаллизации и дополнительных веществ, способствующих опалесценции.
- 5. Определены оптимальные составы стекол для синтеза биоситаллов для ортопедической хирургии: OX-9-40% $Mg_3(PO_4)_2$, 40% $Ca_5(PO_4)_3F$, 20% $CaAl_2Si_2O_8$ и OX-10-40% $Mg_3(PO_4)_2$, 30% $Ca_5(PO_4)_3F$, 30% $CaAl_2Si_2O_8$. Исследованы условия их кристаллизации. Биоситаллы оптимальных составов плотной структуры характеризуются прочностью на сжатие -730-750 МПа, прочностью на изгиб -200 МПа, микротвердостью -8500 МПа, плотностью -2920-2930 кг/м³. Биоситаллы пористой структуры характеризуются прочностью на сжатие 400 МПа, прочностью на изгиб 70 МПа, пористостью 10%. Синтезированные биоситаллы обладают высокой щелоче- и кислотостойкостью соответственно не менее 99,3% и 94%.
- 6. Разработанные стеклокристаллические материалы обладают биосовместимостью, доказанной результатами проведенных морфологических, биохимических и токсикологических исследований, выявивших отсутствие токсического влияния их на живой организм. Биохимические и клинические ис-

следования проводились в $I^{\text{ом}}$ Ташкентском Государственном институте соответственно через 1, 3 и 12 месяцев после имплантации биоситалла. Динамика процессов репарации показала, что имплантат, при подкожной и внутримышечной пересадке не вызывает структурных изменений мягких тканей прилежащих к кости, не оказывает токсического воздействия на окружающий имплантат ткани, не вызывает аллергических, иммунологических реакций организма и в конечном счете не приводит к реакции отторжения, способствует восстановлению костной ткани.

- 7. Разработана технология получения биоситалловых изделий для ортопедической хирургии плотной и пористой структуры, имеющих тонкодисперсную кристаллическую микроструктуру (размеры кристаллов менее 0,2 мкм). Электронно-микроскопические снимки показали большое сходство структуры синтезированных биоситаллов со структурой натуральной кости. Установлено наличие вяжущих свойств у тонкодисперсных порошков стекол систем $Mg_3(PO_4)_2$ — $Ca_5(PO_4)_3$ F, $Mg_3(PO_4)_2$ — $CaAl_2Si_2O_8$, $Mg_3(PO_4)_2$ — $Ca_5(PO_4)_3$ F— $CaAl_2Si_2O_8$, которые зависят от содержания ортофосфата магния. Наличие вяжущих свойств у стекол позволило отказаться от применения органических связующих при формовании изделий. Оптимальная пористая структура получена подбором гранулометрического состава шихты 20% 500 мкм, 20% 200 мкм и 40% менее 63 мкм. Установлено, что при увеличении пористости материала выше 10% резко падает прочность.
- 8. Разработаны составы и технология получения цельнолитых ситалловых изделий для ортопедической стоматологии на основе стекол системы $Mg_3(PO_4)_2$ – $Ca_5(PO_4)_3$ F– $CaAl_2Si_2O_8$. Биоситаллы оптимальных составов для ортопедической стоматологии имеют следующие свойства: прочность на сжатие $-750~M\Pi a$, прочность на изгиб $-200~M\Pi a$, микротвердость $-8500~M\Pi a$, износостойкость $-0.04~\kappa г/m^2$, КТЛР $-90-91~x10^{-7}~град^{-1}$, химическая стойкость по отношению к 35%~HCl-99.5%~u~1~N~NaOH-95.%.
- 9. Разработаны составы и технология получения биоситалловых покрытий для металлокерамических стоматологических изделий на основе стекол системы Mg₃(PO₄)₂—Ca₅(PO₄)₃F—CaAl₂Si₂O₈. Ситалловое покрытие включает грунтовый, дентинный и эмалевые слои и предназначено для облицовки каркасов зубных протезов, изготовленных из стоматологических кобальтхромовых сплавов. Методом послойного нанесения масс разной цветности и прозрачности. По данным электронно-зондового микроанализа на границе контакта слоев имеет место диффузия элементов каркаса кобальта, хрома, железа, никеля и элементов покрытия в металлическую основу кальция, магния, фосфора, кремния, алюминия. Прочность эмалевого слоя определяется достаточной близостью эмалевого и дентинного слоев покрытия и основы, следовательно, их КТЛР, а также взаимодиффузией элементов этих слоев. Процессы активного взаимодействия слоев покрытия и основы, о чем свидетельствует диффузный характер контактных слоев хорошо заметный на электронно-микроскопических снимках, а также структурные особенности ситал-

лового покрытия определяют высокую прочность разработанной композиции - металлокерамики.

- 10. Разработаны составы глазурных покрытий, образующие ровную блестящую поверхность на цельнолитых ситалловых изделиях для ортопедической стоматологии на основе стекол системы $Mg_3(PO_4)_2$ – $Ca_5(PO_4)_3$ F– $CaAl_2Si_2O_8$ с добавкой 3-5 масс. % оксида бора сверх 100. КТЛР глазури равен $85x10^{-7}$ град⁻¹, что обеспечило хорошую согласованность с базисным материалом.
- 11. Регулируемые коэффициент теплового расширения и степень светопрозрачности в изделиях из биоситаллов для ортопедической стоматологии позволяют достичь высокой функциональной и косметической эффективности, имитируя в процессе послойного построения, как по фазовому составу, так и по внешнему виду, натуральные зубы.
- 12. Результаты клинических испытаний на больных в возрасте от 7 до 60 лет с различными дефектами и деформациями в челюстно-лицевой области, находящимися под наблюдением от 1 до 7 лет позволили рекомендовать биоситаллы на основе систем $Mg_3(PO_4)_2$ – $Ca_5(PO_4)_3F$, $Mg_3(PO_4)_2$ – $CaAl_2Si_2O_8$ и $Mg_3(PO_4)_2$ – $Ca_5(PO_4)_3F$ – $CaAl_2Si_2O_8$ для организации опытно-промышленного производства и использования в отделениях челюстно-лицевой хирургии медицинских учреждений Узбекистана.

Впервые в Узбекистане разработаны составы и начаты клинические испытания биоситалловых зубных протезов — цельнолитых и металлокерамических изделий. О возможности организации промышленного производства биоситаллов для ортопедической стоматологии можно будет судить по результатам долговременных испытаний материала. Экономический эффект от внедрения разработанных биоситалловых изделий (цельнолитых и металлокерамических) в одной поликлинике составит 2,85 млн. сум за 1 месяц.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

- 1. Арипова М.Х., Бабаханова З.А., Абдуллаев Ш.Ю. Твердофазовый синтез низкотемпературной β -модификации $Mg_3(PO_4)_2$. // Узбекский химический журнал. − 1997. № 6. -С. 10-14.
- 2. Арипова М.Х. Фазовые равновесия в системе фторапатит-ортофосфат магния, анортит-ортофосфат магния. // Инсон манфаатлари йилига бағишланган "Ўзбекистон Мустақиллиги унинг фани ва технологияларини ривожлантириш кафолати" мавзуидаги иккинчи республика илмий коллоквиуми маърузалари тўплами. Тошкент, 1998. Б. 139-142.
- 3. Арипова М.Х., Бабаханова З.А. Система ортофосфат магния-фторапатит. // Узбекский химический журнал. 1998. № 3. С. 3-5.
- 4. Арипова М.Х., Бабаханова З.А. Биосовместимая стеклокерамика. // Стекло и керамика. 1998. № 10. С. 28-29.

- 5. Арипова М.Х., Бабаханова З.А. Диаграмма состояния системы ортофосфат магния-анортит. // Доклады академии наук РУз: Математика, технические науки, естествознание. 1998. № 11. С. 33-36.
- 6. Арипова М.Х., Бабаханова З.А. Синтез стекол и ситаллов в системе $Mg_3(PO_4)_2$ – $CaAl_2Si_2O_8$. // Наука и образование эффективные рычаги реализации стратегии «Казахстан 2030» Труды межд. научно-техн. и учебно-метод. конф.. —Чимкент, 1998. Т. 1. С. 227-229.
- 7. Бабаханова З.А., Арипова М.Х. Прогнозирование свойств биоситаллов и проектирование составов шихт на основе данных диаграмм состояния систем. //Современные проблемы химической технологии. Материалы респ. конф. Фергана: Фергана ПИ, 1998. С. 23-24.
- 8. Арипова М.Х., Бабаханова З.А. Стекло- и фазообразование в системе $Mg_3(PO_4)_2$ –CaAl₂Si₂O₈ //Вестник ТашГТУ. − 1999. № 3. С. 83-85.
- 9. Орифхужаева Д.С., Арипова М.Х., Исматов А.А. Саноат чикиндилари асосида рангли шишалар олиш //ТошДТУ Хабарлари. 1999. № 3. Б. 165-167.
- 10. Абдуллаев Ш.Ю., Арипова М.Х. Использование новых биологически совместимых материалов при восполнении дефектов челюсти //Стоматология. 1999. № 3. С. 37-38.
- 11. Арипова М.Х. $Mg_3(PO_4)_2$ – $Ca_5(PO_4)_3$ F– $CaAl_2Si_2O_8$ системадаги шиша ва ситаллар асосида биомослашувчан материаллар // "Ўзбекистон Мустакиллиги унинг фани ва технологияларини ривожлантириш кафолати" мавзуидаги учинчи республика илмий коллоквиуми маърузалари тўплами. —Ташкент, 1999. Б. 99-103.
- 12. Aripova M. Glass-crystal materials on the basis of CaO–P₂O₅–MgO-Al₂O₃–SiO₂ system //The Journal for Inorganic Phosphorus Chemistry. 1999. vol. 10. P. 623-627.
- 13. Бабаханова З.А., Арипова М.Х. Математическая зависимость свойств от состава для стекол системы "Ортофосфат магния-анортит" //Новые неорганические материалы. Доклады участ. научно-техн. конф. Ташкент, 2000. С. 33-36.
- 14. Абдуллаев Ш.Ю., Залялиева М.В., Арипова М.Х. Состояние иммунологических показателей больных с дефектами нижней челюсти до и после пластики имплантатами из стеклокерамики //Stomatologiya, 2000. N 1. C.66-68.
- 15. Aripova M., Akbarhodjaev H X-ray and electronic microscope research of crystallized glasses showed presence of basic crystallic phases of Mg₃(PO₄)₂ and Ca₃(PO₄)₂ //Proceedings Materials Week 2000, International Congress on Advanced Materials, their Processes and Applications. Germany. Frankfurt. Download from: www.materialsweek.org / proceedings.

- 16. Арипова М.Х., Исматов А.А. Синтез биосовместимых стеклокристаллических материалов на основе системы $Mg_3(PO_4)_2$ — $Ca_5(PO_4)_3$ F— $CaAl_2Si_2O_8$ //Наука и технология силикатных материалов настоящее и будущее. Тр. межд. науч.-практ. конф. Москва, Т.З. 2003. С. 233-239.
- 17. Арипова М.Х. Стеклообразование в системе $Mg_3(PO_4)_2$ – $Ca_5(PO_4)_3$ F– $CaAl_2Si_2O_8$ //Вестник ТашГТУ. 2004. №1. С.163-166.
- 18. Арипова М.Х. Исследование диаграмм состав-свойство ситаллов в системе $Mg_3(PO_4)_2$ – $Ca_5(PO_4)_3$ F– $CaAl_2Si_2O_8$ //Математические методы в технике и технологиях. Сборник трудов XVII межд. науч. конф. Кострома, 2004. Т. 9. С. 91-92.
- 19. Арипова М.Х. Теоретические основы получения биоситаллов // ТХТИ-2004. Избр. труды науч.-техн. конф.-Ташкент, 2004, т.И. С. 84-86.
- 20. Арипова М.Х. Свойства стекол и ситаллов в системе $Mg_3(PO_4)_2$ $Ca_5(PO_4)_3$ F— $CaAl_2Si_2O_8$ // ТХТИ-2004. Избр. труды. науч.-техн. конф. Ташкент, 2004, т.П. С. 87-90.
- 21. Арипова М.Х. Стеклокристаллические покрытия для металлокерамических стоматологических изделий на основе системы ортофосфат магния—фторапатит—анортит // Kimyo va kimyo texnologiyasi. 2004. № 1-2. С. 11-13.

ПАТЕНТЫ

- 22. Арипова М.Х. Стекло для биосовместимого стеклокристаллического материала. Положительное решение государственной патентной экспертизы по заявке № IDP 2000 0592, 7 C 03 C 10/04, 10/06.
- 23. Арипова М.Х., Акбарходжаев Х.Ш. Сортовое стекло. Положительное решение государственной патентной экспертизы по заявке № IDP 2000 0591, 7 C 03 C 3/062, 3/078, 3/087.

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

- 24. Арипова М.Х. Синтез низкотемпературной модификации ортофосфата магния // ТКТИ проф.-ўкит. асп., илм. ходим. илм.-назарий ва техн. конф. баёнлари. –Тошкент, 1996. Б. 25.
- 25. Арипова М.Х. Отделочные материалы на основе глушенных стекол // Новые неорганические материалы (получение, свойства и применение). Тез. докл. респ. науч.-техн. конф. с участием иностранных ученых. Ташкент, 1996. С. 12.
- 26. Исматов А.А., Арипова М.Х. Синтез стеклокристаллических материалов // Новые неорганические материалы (получение, свойства и применение). Тез. докл. респ. науч.-техн. конф. с участием иностранных ученых. Ташкент, 1996. С. 51.

- 27. Арипова М.Х. Диаграммы состояния и их роль при проектировании твердых тел с заданными и регулируемыми свойствами //ТКТИ проф.-ўкит., асп., илм. ходим. илм.-назарий ва техн. конф. баёнлари. Тошкент, 1997. Б. 13.
- 28. Арипова М.Х., Бабаханова З.А. О морфологии основных фаз двойной системы $3MgO \cdot P_2O_5 9CaO \cdot 3P_2O_5 CaF_2$ //ТКТИ проф.-ўкит. асп., илм. ходим. илм.-назарий ва техн. конф баёнлари. Тошкент, 1998. Б. 22.
- 29. Орифжонова Д.С., Бабаханова З.А., Арипова М.Х. Кристаллизация и стеклообразование в системах $Mg_3(PO_4)_2$ — $Ca_5(PO_4)_3$ F и $Mg_3(PO_4)_2$ — $CaAl_2Si_2O_8$ //ТКТИ талабалар. илм.-назарий ва техн. конф. баёнлари. Тошкент, 1998. Б. 56.
- 30. Babakhanova Z.A., Aripova M.H. Glass-ceramics in the $Mg_3[PO_4]_2$ $CaAl_2Si_2O_8$ system //ТКТИ проф.-ўқит., асп., илм. ходим. илм.-назарий ва техн. анжумани баёнлари. Тошкент, 1999. Б. 20.
- 31. Орифхўжаева Д.С., Арипова М.Х., Исматов А.А. Саноат чикиндилари асосида рангли шишалар олиш ва хоссаларини текшириш // ТКТИ проф.-ўкит., асп., илм. ходим. илм.-назарий ва техн. анжумани баёнлари. Тошкент, 1999. –Б. 51.
- 32. Арипова М.Х., Исматов А.А., Юсупова Д.С. Махаллий хом ашё асосида рангли шишалар олиш ва хоссаларини текшириш //ТКТИ проф.-ўкит., асп., илм. ходим. илм.-назарий ва техн. анжумани баёнлари. Тошкент, 2000. Б. 4.
- 33. Babakhanova Z.A., Aripova M.H. The liguation in glasses of "magnesium phosphate-anortite" system //ТКТИ проф.-ўқит., асп., илм. ходим. илм.- назарий ва техн. анжумани баёнлари. Тошкент, 2000. Б. 5.
- 34. Бабаханова З.А., Арипова М.Х. Синтез технических стеклокристаллических материалов без нуклеаторов кристаллизации //ТКТИ проф.-ўқит., асп., илм. ходим. илм.-назарий ва техн. анжумани баёнлари. –Тошкент, 2001. Б. 9.
- 35. Рузибоев Б.Р., Арипова М.Х. Анортит содержащий стеклокристаллический материал //ТКТИ талабаларининг илм.-назарий ва техн. анжумани баёнлари. Тошкент, 2001. –Б. 16.
- 36. Рузибоев Б.Р., Арипова М.Х. Исследование стеклообразования в системе каолин-кварц-доломит //ТХТИ-2002. Сборник трудов научно-техн. конф. Ташкент, 2002. 174-177 с.
- 37. Арипова М.Х. Теоретические основы синтеза биосовместимых материалов //Кимё ва кимёвий технологиянинг замонавий муаммолари. Респ. III-илм.-техн.,конф. материаллари. Фарғона, 2004. Б. 53-55.
- 38. Арипова М.Х. Разработка цельнолитных зубных имплантатов // Кимё ва кимёвий технологиянинг замонавий муаммолари. Респ. III-илм.техн. конф. материаллари. Фарғона, 2004. Б. 55.

Техника фанлари доктори илмий даражасига талабгор Арипова Мастура Хикматовнанинг 05.17.11 — силикат ва кийин эрийдиган нометалл материаллар технологияси ихтисослиги бўйича "Магний ортофосфати, фторапатит ва анортит асосида биоситаллар олишнинг назарий ва технологик асослари" мавзусидаги диссертациясининг

РЕЗЮМЕСИ

Таянч сўзлар: Биоситаллар, синтез, шишалар, магний ортофосфати, фторапатит, анортит, назарий асослар, технология, холат диаграммалари, эвтектика, шиша хосил бўлиши, ликвация, кристалл хосил қилиш қобилияти, ортопедик хирургия, ортопедик стоматология, биомутаносиб, металлокерамика, яхлит қуйма тиш протези, глазур, дентит, сир.

Тадкикот объектлари: $Mg_3(PO_4)_2$ – $Ca_5(PO_4)_3F$, $Mg_3(PO_4)$ – $CaAl_2Si_2O_8$ ва $Mg_3(PO_4)_2$ – $Ca_5(PO_4)_3F$ – $CaAl_2Si_2O_8$ тизимларининг холат диаграммалари; $Mg_3(PO_4)_2$ – $Ca_5(PO_4)_3F$, $Mg_3(PO_4)_2$ – $CaAl_2Si_2O_8$ ва $Mg_3(PO_4)_2$ – $Ca_5(PO_4)_3F$ – $CaAl_2Si_2O_8$ тизимларида шиша ва ситаллар; ситалларнинг биомутаносиблиги; металлокерамиканинг биоситалл қопламалари; биоситаллдан суяк имплантатлар; яхлит қуйма биоситалл тиш имплантатлари; ортопедик стоматология буюмларининг глазури.

Ишнинг мақсади: суяк ва тиш жаррохлиги учун биоситалларнинг таркибларини танлаш ҳамда биомутаносиб шишакристалл моддалар синтезининг илмий асослари ва технологиясини яратиш.

Тадкикот усули: Қаттиқ фазадаги синтез, фазовий мувозанатни аниқлашнинг статик усули, кристаллооптик тахлил, рентгенографик тахлил, электронномикроскопик тахлил, электрон-зонд микротахлил, дифференциалтермик тахлил.

Олинган натижалар ва уларнинг янгилиги: $Mg_3(PO_4)_2-Ca_5(PO_4)_3F$, $Mg_3(PO_4)_2$ - $CaAl_2Si_2O_8$ ва $Mg_3(PO_4)_2$ - $Ca_5(PO_4)_3$ F- $CaAl_2Si_2O_8$ тизимларидаги фазовий мувозанатлар илк бор тадқиқ қилинган. Тадқиқ тизимларда шиша хосил бўлиши ва шишаларнинг кристалланиш кобилияти Шишакристалл материаллар таркибларининг концентрацион чегараларини аниклашга хамда ситалларнинг хусусиятлари ва тузилишларини йўналтирилган равишда бошқаришни назарий асослаш ва амалда исботлашга имкон берувчи шиша ва ситалларнинг таркиб – тузилиш - хусусиятларнинг ўзаро боғлиқлиги тадқиқ қилинган. $Mg_3(PO_4)_2-Ca_5(PO_4)_3F$, Mg₃(PO₄)₂–CaAl₂Si₂O₈ ва $Mg_3(PO_4)_2-Ca_5(PO_4)_3F-CaAl_2Si_2O_8$ тизимлари асосидаги шишакристалл материалларнинг тирик организм билан мослашувчанлиги тадкик Суяк ва тиш килинган. жаррохлиги учун шартлари биоситалларни синтез қилишнинг ишлаб чикилган. Металлокерамика бўйича биоситалл копламаларни тизимли-бошкарув синтези хамда суяк ва тиш буюмлари учун глазурлар ишлаб чикилган.

Амалий ахамияти: Ортопедик хирургия ва стоматология учун биоситалл буюмларнинг самарадор таркибларини ишлаб чикишга имкон берувчи $Mg_3(PO_4)_2$ — $Ca_5(PO_4)_3F$, $Mg_3(PO_4)_2$ — $CaAl_2Si_2O_8$ ва $Mg_3(PO_4)_2$ — $Ca_5(PO_4)_3F$ — $CaAl_2Si_2O_8$ тизимларидаги фазовий ўзгаришлари тартибга солиш конуниятлари аникланган. Суяк жаррохлиги учун зич ва ғовак тузилишли биоситалл буюмларни олиш технологияси яратилган. Ўзбекистонда илк бора сифати чет эл андозаларидан қолишмайдиган яхлит қуйма ва металлокерамик буюмлар — биоситалл тиш протезларининг таркиблари ва олиниш технологияси яратилган.

Тадбик этиш даражаси ва иктисодий самарадорлиги: Бир йилдан етти йилгача кузатувда бўлган касаллар устида ўтказилган клиник тадкикотлар $Mg_3(PO_4)_2$ – $Ca_5(PO_4)_3F$, $Mg_3(PO_4)_2$ – $CaAl_2Si_2O_8$ ва $Mg_3(PO_4)_2$ – $Ca_5(PO_4)_3F$ — $CaAl_2Si_2O_8$ тизимлари асосидаги биоситалларни Ўзбекистон тиббиёт муассасаларининг жағ-юз жаррохлиги бўлимларида қўлланилишини хамда суяк жаррохлиги учун биоситалларни саноат микёсида ишлаб чикаришни тавсия килишга имкон беради. "Биоситалл" биомутаносиб шишакристалл материал учун техник шартлар ишлаб чикилган булиб, 1-ТошДМИ "Ортопедик стоматологияси" кафедраси шароитида биоситалл тиш протезлари – яхлит куйма ва металлокерамик буюмларнинг клиник синовлари бошланган. Уларни саноат микёсида ишлаб чикарилишга тавсия қилиш мақсадида маълум вақт ўтиши мобайнидаги натижаларни аниқлаш, бунинг учун эса суяк-тиш жаррохлиги учун биоситалларнинг клиник синовларини давом эттириш лозим. Тавсия этилган янги таркибларни тадбик қилиш бир поликлиникада бир ойда 2,85 млн. сўм иктисодий самара олишга имкон беради. Суяк жаррохлигида ишлатилишининг самарадорлиги синтез қилинган биоситалларнинг юқори биомутаносиблиги, моддий имконияти етарли бўлмаган касалларни имплантат материал билан таъминлаш, ортопедик стоматологияда эса – хориждан келтирилаётган материалларни ўрнини босиши оркали амалга оширилади. Олинган натижалар ортопедик хирургия ва стоматологик тиббиёт ва сервис марказларида жорий этилиши мумкин.

Қўлланиш сохаси: Тиббиёт.

РЕЗЮМЕ

диссертации Ариповой Мастуры Хикматовны на тему «Теоретические и технологические основы синтеза биоситаллов, содержащих ортофосфат магния, фторапатит и анортит» на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Ключевые слова: Биоситаллы, синтез, стекла, ортофосфат магния, фторапатит, анортит, теоретические основы, технология, диаграмма состояния, эвтектика, стеклообразование, ликвация, кристаллизационная способность, ортопедическая хирургия, ортопедическая стоматология, бисовместимость, металлокерамика, цельнолитный зубной протез, глазурь, дентин, эмаль.

Объекты исследования: Диаграммы состояния систем $Mg_3(PO_4)_2$ — $Ca_5(PO_4)_3F$, $Mg_3(PO_4)_2$ — $CaAl_2Si_2O_8$ и $Mg_3(PO_4)_2$ — $Ca_5(PO_4)_3F$ — $CaAl_2Si_2O_8$; стекла и ситаллы в системах $Mg_3(PO_4)_2$ — $Ca_5(PO_4)_3F$, $Mg_3(PO_4)_2$ — $CaAl_2Si_2O_8$ и $Mg_3(PO_4)_2$ — $Ca_5(PO_4)_3F$ — $CaAl_2Si_2O_8$; биосовместимость ситаллов; биоситалловые покрытия металлокерамики; костные имплантаты из биоситаллов; цельнолитые биоситалловые зубные имплантаты; глазурь изделий ортопедической стоматологии.

Цель работы: реализация научного подхода к выбору составов биосовместимых стеклокристаллических материалов и разработка технологических основ получения биоситалловых изделий для ортопедической и стоматологической хирургии.

Метод исследования: Твердофазовый синтез, статический метод определения фазовых равновесий, кристаллооптический анализ, рентгенографический анализ, электронно-микроскопический анализ, электронно-зондовый микроанализ, дифференциально-термический анализ.

Полученные результаты и их новизна: Впервые исследованы фазовые равновесия в системах $Mg_3(PO_4)_2$ — $Ca_5(PO_4)_3$ F, $Mg_3(PO_4)_2$ — $CaAl_2Si_2O_8$ и $Mg_3(PO_4)_2$ — $Ca_5(PO_4)_3$ F— $CaAl_2Si_2O_8$. Установлены области стеклообразования и кристаллизационная способность стекол в исследованных системах. Исследована взаимосвязь состав-структура-свойство стекол и ситаллов, что позволило определить концентрационные границы оптимальных составов стеклокристаллических материалов, теоретически обосновать и экспериментально доказать возможность направленного управления свойствами и структурой ситаллов. Исследованы на совместимость с живым организмом стеклокристаллические материалы на основе систем $Mg_3(PO_4)_2$ — $Ca_5(PO_4)_3$ F, $Mg_3(PO_4)_2$ — $CaAl_2Si_2O_8$ и $Mg_3(PO_4)_2$ — $Ca_5(PO_4)_3$ F— $CaAl_2Si_2O_8$. Разработаны условия синтеза биоситаллов для ортопедической хирургии и стоматологии. Разработан

структурно-управляемый синтез биоситалловых покрытий для металлокерамики. Разработаны глазури для изделий ортопедической стоматологии.

Практическая значимость: Установлены закономерности регулирования фазовых переходов в системах $Mg_3(PO_4)_2$ — $Ca_5(PO_4)_3F$, $Mg_3(PO_4)_2$ — $CaAl_2Si_2O_8$ и $Mg_3(PO_4)_2$ — $Ca_5(PO_4)_3F$ — $CaAl_2Si_2O_8$, что позволило разработать составы биоситалловых изделий для ортопедической хирургии и стоматологии. Разработана технология получения биоситалловых изделий для ортопедической хирургии плотной и пористой структуры. Впервые в Узбекистане разработаны составы и технология получения зубных протезов — цельнолитых и металлокерамических изделий, качество которых не уступает зарубежным аналогам.

Степень внедрения и экономическая эффективность: Результаты клинических испытаний на больных, находящихся под наблюдением от одного до семи лет позволяет рекомендовать биоситаллы на основе систем $Mg_3(PO_4)_2-Ca_5(PO_4)_3F$, Mg₃(PO₄)₂–CaAl₂Si₂O₈ И $Mg_3(PO_4)_2-Ca_5(PO_4)_3F-$ CaAl₂Si₂O₈ для использования в отделениях челюстно-лицевой хирургии медицинских учреждений Узбекистана и организации промышленного производства по выпуску биоситаллов для ортопедической хирургии. Разработаны Технические условия на биосовместимый стеклокристаллический материал «Биоситалл». Начаты клинические испытания биоситалловых зубных протезов – цельнолитых и металлокерамических изделий в условиях кафедры «Ортопедической стоматологии» 1 ого ТашГосМИ. Необходимо продолжить клинические испытания биоситаллов для ортопедической стоматологии для выявления долговременных результатов, которые позволят рекомендовать организацию промышленного производства. Экономический эффект от внедрения новых составов в одной поликлинике составит 2,85 млн. сум за один месяц. Эффективность использования синтезированных ситаллов в ортопедической хирургии обеспечивается высокой биосовместимостью, обеспечением больных имплантируемым материалом, который в виду его высокой стоимости многим недоступен, а в ортопедической стоматологии – заменой импортируемого продукта. Полученные результаты могут служить коммерческим продуктом для использования в лечебных и сервисных центрах ортопедической хирургии и стоматологии.

Область применения: Медицина.

RESUME

Scientific work of Mastura Aripova on the scientific degree competition of the doctor of science (philosophy) in technical specialty 05.17.11 – Technology of silicon-based and hard-melting non-metallic materials

subject: "Theoretical and technological basics of synthesis of bioglass-ceramics, containing magnesium orthophosphate, phosphorus apatite and anortite"

Key words: Bioglass-ceramics, synthesis, glasses, magnesium orthophosphate, phosphorus apatite, theoretical basics, technology, state diagram, eutectics, glass-formation, liquation, crystallization ability, orthopedic surgery, prosthetic dentistry, biocompatibility, metal-ceramics, all-cast denture, glaze, dentine, enamel.

Subjects of the inquiry: State diagrams of Mg₃(PO₄)₂ – Ca₅(PO₄)₃F, Mg₃(PO₄)₂–CaAl₂Si₂O₈ and Mg₃(PO₄)₂–Ca₅(PO₄)₃F–CaAl₂Si₂O₈ systems; glass and glass-ceramics of Mg₃(PO₄)₂–Ca₅(PO₄)₃F, Mg₃(PO₄)₂–CaAl₂Si₂O₈ and Mg₃(PO₄)₂–Ca₅(PO₄)₃F–CaAl₂Si₂O₈ systems; biocompatibility of glass-ceramics; bioglass-ceramic coatings of metal-ceramics, bioglass-ceramic bone implants, all-cast bioglass-ceramic denture, glaze of prosthetic dentistry articles.

Aim of the inquiry: Aim of research was to accomplish scientific approach to selection of compositions of bioglass-ceramics for orthopedic and prosthetic dentistry and technological basis of synthesis of biocompatible glass-crystal materials.

Method of inquiry: Hard-phase synthesis, static method of determination of phase equilibriums, crystal-optical analysis, X-ray-phase analysis, electron-microscope analysis, electron-probe microanalysis, differential-thermal analysis.

The results achieved and their novelty: Phase equilibriums in Mg₃(PO₄)₂–Ca₅(PO₄)₃F, Mg₃(PO₄)₂–CaAl₂Si₂O₈ and Mg₃(PO₄)₂–Ca₅(PO₄)₃F–CaAl₂Si₂O₈ systems were researched for the first time. Areas of glass formation and crystallization ability of glasses in researched systems were determined. Interconnection between composition-structure-property of glasses and glass-ceramics was investigated, which allowed to determine concentration borders of optimal compositions of glass-ceramic materials, theoretically explain and experimentally prove capability to directly control properties and structure of glass-ceramics. Glass-crystal materials on the basis of Mg₃(PO₄)₂–Ca₅(PO₄)₃F, Mg₃(PO₄)₂–CaAl₂Si₂O₈ and Mg₃(PO₄)₂–Ca₅(PO₄)₃F–CaAl₂Si₂O₈ systems were researched on compatibility with living organism. Conditions for synthesis of bioglass-ceramics for prosthetic surgery and dentistry were developed. Structural-controlled synthesis of bioglass-ceramic coating for metal-ceramics was developed. Glazes for prosthetic dentistry articles were developed.

Practical value: Regularities of adjustment of phase transitions in $Mg_3(PO_4)_2$ – $Ca_5(PO_4)_3$ F, $Mg_3(PO_4)_2$ – $CaAl_2Si_2O_8$ and $Mg_3(PO_4)_2$ – $Ca_5(PO_4)_3$ F– $CaAl_2Si_2O_8$ systems were determined, which allowed to develop compositions for

obtaining bio-glass-ceramic articles for prosthetic surgery and dentistry. Technology for obtaining bioglass-ceramic articles for orthopedic surgery of dense and porous structure was developed. Compositions and technology of obtaining bioglass-ceramic dentures – all-cast and metal-ceramic articled with quality compatible with foreign analogues – were developed for the first time in Uzbekistan.

Degree of embed and economical effectivity: Results of clinical test of patients, under observation from 1 to 10 years allow to recommend bioglass-ceramics on the basis of $Mg_3(PO_4)_2$ – $Ca_5(PO_4)_3F$, $Mg_3(PO_4)$ – $CaAl_2Si_2O_8$ and $Mg_3(PO_4)_2$ – $Ca_5(PO_4)_3F$ – $CaAl_2Si_2O_8$ systems for usage in jaw-face surgery departments of medical facilities in Uzbekistan and organization of industrial production of bioglass-ceramics for orthopedic surgery. Technical conditions for "Biositall" biocompatible glass-crystal material were developed. Clinical tests of bioglass-ceramic dentures – all-cast and metal-ceramic articles were started in the premises of prosthetic dentistry department of 1st Tashkent State Medical Institute. It is necessary to continue clinical tests of bioglass-ceramics for prosthetic dentistry in order to determine long-term results, which allow recommend organization of industrial production. Obtained results may serve as commercial product for usage in treatment and service centers of prosthetic surgery and dentistry.

Sphere of usage: Medicine.

Соискатель

к.т.н. Арипова М.Х.

RESUME

Of Scientific work of Mastura Aripova "Biositalls for Orthopedic and Dentistry Aims"

Subjects of the inquiry: State diagrams of $Mg_3(PO_4)_2 - Ca_5(PO_4)_3F$, $Mg_3(PO_4)_2$ – $CaAl_2Si_2O_8$ and $Mg_3(PO_4)_2$ – $Ca_5(PO_4)_3F$ – $CaAl_2Si_2O_8$ systems; glass and glass-ceramics of $Mg_3(PO_4)_2$ – $Ca_5(PO_4)_3F$, $Mg_3(PO_4)_2$ – $CaAl_2Si_2O_8$ and $Mg_3(PO_4)_2$ – $Ca_5(PO_4)_3F$ – $CaAl_2Si_2O_8$ systems; biocompatibility of glass-ceramics; bioglass-ceramic coatings of metal-ceramics, bioglass-ceramic for bone implants, all-cast bioglass-ceramic denture, glaze of prosthetic dentistry articles. **Aim of the inquiry:** Aim of research was to accomplish scientific approach to selection of compositions of bioglass-ceramics for orthopedic and prosthetic dentistry and technological basis of synthesis of biocompatible glass-crystal materials.

Aim of the work: Hard-phase synthesis, static method of determination of phase equilibriums, crystal-optical analysis, X-ray-phase analysis, electron-microscope analysis, electron-probe microanalysis, differential-thermal analysis.

The results achieved and their novelty: Phase equilibriums in Mg₃(PO₄)₂–Ca₅(PO₄)₃F, Mg₃(PO₄)₂–CaAl₂Si₂O₈ and Mg₃(PO₄)₂–Ca₅(PO₄)₃F–CaAl₂Si₂O₈ systems were researched for the first time. Areas of glass formation and crystallization ability of glasses in researched systems were determined. Interconnection between composition-structure-property of glasses and glass-ceramics was investigated, which allowed to determine borders of concentration of optimal compositions of glass-ceramic materials, theoretically explained and experimentally proved capability of direct control of properties and structure of glass-ceramics. Glass-crystal materials on the basis of Mg₃(PO₄)₂–Ca₅(PO₄)₃F, Mg₃(PO₄)₂–CaAl₂Si₂O₈ and Mg₃(PO₄)₂–Ca₅(PO₄)₃F–CaAl₂Si₂O₈ systems were researched on compatibility with living organism. Conditions for synthesis of bioglass-ceramics for prosthetic surgery and dentistry were developed. Structural-controlled synthesis of bioglass-ceramic coating for metal-ceramics was developed. Glazes for prosthetic dentistry articles were developed.

Practical value: Regularities of adjustment of phase transitions in Mg₃(PO₄)₂–Ca₅(PO₄)₃F, Mg₃(PO₄)₂–CaAl₂Si₂O₈ and Mg₃(PO₄)₂–Ca₅(PO₄)₃F–CaAl₂Si₂O₈ systems were determined, which allowed to develop compositions for obtaining bio-glass-ceramic articles for prosthetic surgery and dentistry. Technology for obtaining bioglass-ceramic articles for orthopedic surgery of dense and porous structure was developed. Compositions and technology of obtaining bioglass-ceramic dentures – all-cast and metal-ceramic articled with quality compatible with foreign analogues – were developed for the first time in Uzbekistan.

Degree of embed and economical efficiency: Results of clinical test of patients, under observation from 1 to 10 years allow to recommend bioglass-ceramics on the basis of $Mg_3(PO_4)_2$ – $Ca_5(PO_4)_3F$, $Mg_3(PO_4)$ – $CaAl_2Si_2O_8$ and $Mg_3(PO_4)_2$ – $Ca_5(PO_4)_3F$ – $CaAl_2Si_2O_8$ systems for usage in jaw-face surgery departments of

medical facilities in Uzbekistan and organization of industrial production of bioglass-ceramics for orthopedic surgery. Technical documentation for "Biositall" biocompatible glass-crystal material were developed. Clinical tests of bioglass-ceramic dentures – all-cast and metal-ceramic articles were started in the premises of prosthetic dentistry department of 1st Tashkent State Medical Institute. It is advisability to continue clinical tests of bioglass-ceramics for prosthetic dentistry in order to determine long-term results. Obtained results may serve as commercial product for usage in treatment and service centers of prosthetic surgery and dentistry.

Sphere of usage: Medicine.

Dr. Mastura Aripova