СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МИНЕРАЛОПОДОБНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 666.3-127; 546.41 DOI: 10.24930/1681-9004-2025-25-2-355-364

Инжектируемые костные цементы на основе магний-замещенного витлокита, содержащие натрий карбокисметиллцеллюлозу

М. А. Гольдберг[1], П. А. Крохичева[1], Д. Р. Хайрутдинова[1], А. С. Фомин[1], А. В. Леонов[2], А. С. Баикин[1], О. С. Антонова[1], А. М. Сенцова[1], Н. О. Донская[1], С. М. Баринов[1], В. С. Комлев[1]

[1]Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, 119334, г. Москва, Ленинский пр-т, 49, e-mail: mgoldberg@imet.ac.ru

[2]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991, г. Москва, Ленинские горы, 1А

Поступила в редакцию 26.12.2024 г., принята к печати 04.04.2025 г.

Объект исследования. Кальций-магний фосфатные порошки и цементные материалы, а также цементная жидкость, содержащая натрий карбоксил метилцеллюлозу (КМЦ). *Цель*. Создание инжектируемых костных цементов на основе растворимых фаз фосфатов кальция и магния для потенциального применения в малоинвазивных хирургических вмешательствах. *Методы*. Для характеристики материалов использовали лазерный анализатор частиц Fritsch Analysis 22, дифрактометр Shimadzu XRD-6000, растровый электронный микроскоп Tescan Vega II с установкой для энергодисперсионного анализа Inca X-Act Oxford Instruments, анализатор частиц Tristar 3000, вискозиметр Brookfield DV2T, универсальные испытательные машины Instron 5581 и Instron 3382. *Результаты*. Благодаря введению КМЦ был достигнут рост вязкости и поверхностного натяжения цементной жидкости, что обеспечило улучшение характеристик инжектируемости и когезии в водной среде полученных цементных материалов. Было установлено влияние механоактивации цементных порошков, а также введения КМЦ в цементную жидкость на фазовый состав, время схватывания цементов, их микроструктуру, когезию, инжектируемость и прочностные свойства.

Ключевые слова: *костные цементы, фосфат кальция, фосфат магния, карбоксиметилцеллюлоза, инжектируемость, когезия, магний-замещенный витлокит, гидроксиапатит*

Источник финансирования

Работа выполнена в рамках государственного задания ИМЕТ РАН № 075-00319-25-00

Injected bone cements based on magnesium-substituted whitlockite, containing sodium carboxymethyl cellulose

Margarita A. Goldberg[1], Polina A. Krokhicheva[1], Dinara R. Khayrutdinova[1], Aleksander S. Fomin[1], Aleksander V. Leonov[2], Aleksander S. Baikin[1], Olga S. Antonova[1], Anita M. Sentsova[1], Nadezhda O. Donskaya[1], Sergey M. Barinov[1], Vladimir S. Komlev[1]

[1]A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS, 49 Leninsky av., Moscow 119334, Russia, e-mail: mgoldberg@imet.ac.ru

[2]M.V. Lomonosov Moscow State University, 1A Lenin Hills, Moscow 119991, Russia

Received 26.12.2024, accepted 04.04.2025

Research subject. Calcium-magnesium phosphate powder and cement materials and cement fluid containing sodium carboxymethylcellulose (CMC). *Aim*. To develop injectable bone cements based on soluble phases of calcium and magnesium phosphates for possible use in minimally invasive surgery. *Methods*. Fritsch Analysis 22 laser particle analyser, Shimadzu XRD-6000 diffractometer, Tescan Vega II scanning electron microscope with an Oxford Instruments Inca X-Act energy dispersive analyser, Tristar 3000 particle analyser, Brookfield DV2T viscometer, Instron 5581 and Instron 3382

Для цитирования: Гольдберг М.А., Крохичева П.А., Хайрутдинова Д.Р., Фомин А.С., Леонов А.В., Баикин А.С., Антонова О.С., Сенцова А.М., Донская Н.О., Баринов С.М., Комлев В.С. (2025) Инжектируемые костные цементы на основе магний-замещенного витлокита, содержащие натрий карбокисметиллцеллюлозу. *Литосфера*, **25**(2), 355-364. https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-2-355-364. EDN: WIOQME

For citation: Goldberg M.A., Krokhicheva P.A., Khayrutdinova D.R., Fomin A.S., Leonov A.V., Baikin A.S., Antonova O.S., Sentsova A.M., Donskaya N.O., Barinov S.M., Komlev V.S. (2025) Injected bone cements based on magnesium-substituted whitlockite, containing sodium carboxymethyl cellulose. *Lithosphere (Russia)*, **25**(2), 355-364. (In Russ.) https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-2-355-364. EDN: WIOQME

© М.А. Гольдберг, П.А. Крохичева, Д.Р. Хайрутдинова, А.С. Фомин, А.В. Леонов, А.С. Баикин, О.С. Антонова, А.М. Сенцова, Н.О. Донская, С.М. Баринов, В.С. Комлев, 2025

universal testing machines were used to characterise the materials. *Results*. The introduction of CMC resulted in an increase in the viscosity and surface tension of the cement fluid, which resulted in an increase in the injectability and cohesion in aqueous media of the resulting cement materials. The effects of CMC introduction and mechanochemical activation on the phase composition, setting time, microstructure, cohesion, injectability and strength properties of the cement materials were determined.

Keywords: *bone cements, calcium phosphate, magnesium phosphate, carboxymethylcellulose, injectability, cohesion, magnesium-substituted whitlockite, hydroxyapatite*

Funding information

The work was carried out with the support of A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences State assignment No. 075-00319-25-00

ВВЕДЕНИЕ

Создание инжектируемых костных цементов является актуальной задачей современного биоматериаловедения (Demir-Oğuz et al., 2023). Инжектируемые цементы способны выдавливаться через шприц, что обеспечивает их широкое применение в малоинвазивных областях хирургии, в том числе в вертебропластике, кифопластике, стоматологии и др. (Wang et al., 2020).

Одним из наиболее распространенных подходов к получению неорганических кальций фосфатных (Cahyanto et al., 2017) и магний фосфатных инжектируемых цементных материалов (Li et al., 2017), характеризующихся способностью выдавливаться через шприц, является введение полимера в состав цементной жидкости, что приводит к увеличению времени схватывания и устойчивости цементов к вымыванию, то есть к повышению когезии, а также способности к инжектируемости. Одним из перспективных биополимеров для достижения таких свойств является карбоксил метилцеллюлоза (КМЦ). КМЦ является производным целлюлозы, одного из наиболее часто встречающихся полисахаридов, и характеризуется отсутствием токсичности и биосовместимостью, что обеспечивает его широкое применение в биомедицине и фармацевтике (Rahman et al., 2021). Одной из специфических характеристик этого полисахарида является способность образовывать вязкие растворы, что делает этот компонент перспективным для создания вязкой цементной жидкости. Было показано, что водный раствор КМЦ связывал частицы кальций фосфатных цементов, что приводило к увеличению объема выдавливаемой цементной пасты (Cahyanto et al., 2017).

В настоящее время большое число работ посвящено развитию и совершенствованию способов создания кальций-магний фосфатных цементов (КМФЦ) (Wei et al., 2010; Wu et al., 2008). Значительные усилия направлены на изучение костных цементов на основе минералов фосфата магния, таких как струвит ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) или ньюберит ($MgHPO_4 \cdot 3H_2O$) для применения в качестве материалов для восстановления костных дефектов (Krokhicheva et al., 2023). КМЦ показывала свою перспективность при введении в виде микрочастиц (Jacquart et al., 2022) и при использовании ее в составе цементной жидкости кальций фосфатных цементов (Kobayashi et al., 2009).

Целью работы является изучение влияния введения КМЦ на вязкость и поверхностное натяжение цементной жидкости на основе соли NaH_2PO_4, а также на свойства КМФЦ.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРЕМЕНТА

Синтез цементных порошков

Синтез кальций-магний фосфатных цементных порошков (КМФП) проводили методом химического осаждения из водных растворов в соответствии с описанным ранее в нашей статье (Goldberg et al., 2020). Были выбраны цементные порошки на основе фазы магний-замещенного витлокита, характеризующиеся соотношением (Ca + Mg)/P = = 1.67 и замещением кальция на магний в количестве 20 мол. %. Синтез проводили методом осаждения из водных растворов солей согласно реакции 1:

$$8Ca(NO_3)_2 + 2Mg(NO_3)_2 + 8NH_4OH + 6(NH_4)_2HPO_4 \rightarrow \rightarrow Ca_8Mg_2(PO_4)_6(OH)_2 + 20NH_4NO_3 + 6H_2O, \quad (1)$$

Из полученного осадка удаляли воду путем выпаривания, после чего порошки подвергали термообработке при 300°C в течение 6 ч и прокаливали при 1300°C на воздухе в течение 2 ч. Многоступенчатая термообработка требовалась для получения заданного фазового состава порошка магний-замещенного витлокита по разработанной ранее схеме получения (Goldberg et al., 2020). Поскольку целью исследования являлось получение инжектируемых кальций-магний фосфатных цементов КМФЦ, способных проходить через шприц и сохранять сплошность филамента, необходимо добиться однородности цементной пасты, исключающей присутствие

крупных частиц (обладающих сниженной реакционной способностью в отношении цементной жидкости во время смешения, а также препятствующих движению плунжера шприца). Таким образом, одной из задач было получение цементного порошка с контролируемым гранулометрическим составом. В связи с этим, синтезированные порошки после термообработки подвергали измельчению в агатовой ступке, классификации на капроновом сите 300 мкм, а затем – механоактивации в планетарной мельнице в тефлоновых барабанах с шарами из диоксида циркония, массовое соотношение порошок/помольные тела/среда помола составляло 1/10/10. В качестве среды помола был использован этиловый спирт, время помола варьировалось в диапазоне от 0.5 до 4.0 часов при скорости 180 об/мин.

Синтез цементных материалов

КМФЦ готовили смешением исходных компонентов (цементный порошок, цементная жидкость) в стерильных условиях на предметном стекле с помощью шпателя.

В качестве цементной жидкости (А), которая характеризуется уровнем pH = 3.3, использовали 50% водный раствор на основе соли NaH_2PO_4. В жидкость А вводили дополнительно 0.75% водный раствор КМЦ (А-КМЦ). КМЦ растворяли в дистиллированной воде с помощью магнитной мешалки при температуре 60°С, введение КМЦ не влияло на уровень pH цементной жидкости.

Цементные материалы, полученные с использованием цементного порошка после механоактивации в течение 1.5 часов, и цементной жидкости А, соответствовали названию КМФЦ-1, цементы, полученные с использованием цементной жидкости А-КМЦ получили название – КМФЦ-2.

Физико-химические свойства материалов

Гранулометрический состав до и после механохимической активации цементных порошков исследовали на лазерном анализаторе частиц (Fritsch Analysis 22). Фазовый состав материалов определяли с помощью метода рентгенофазового анализа (РФА) (Shimadzu XRD-6000 с использованием излучения CuKα, в диапазоне 2θ от 10 до 70° с шагом 0.02°) по базе данных ICDD, PDF2. Количественный фазовый анализ проводился после уточнения структуры на основе метода Ритвельда с помощью программного обеспечения PHAN% (Shelekhov, Sviridova, 2000). С помощью метода растровой электронной микроскопии (РЭМ) (Tescan Vega II) с установкой для энергодисперсионного анализа (ЭДА**)** (Inca X-Act Oxford Instruments) с использованием программного обеспечения Inca Energy, проводились исследования морфологии и размера частиц цементных порошков и определение химического состава методом микрорентгеноспектрального анализа (МРСА), а также микроструктуры цементных материалов. Изображения получали при ускоряющем напряжении 20 кВ, в режиме обратно-рассеяных электронов (BSE), для предотвращения накопления заряда электронов на поверхности непроводящих цементов на образцы предварительно наносили золотое токопроводящее покрытие методом магнетронного распыления (Q150R ES QUORUM TECHNOLGIES). Исследование удельной поверхности порошковых материалов проводили методом Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ). Для исследования применялся анализатор Tristar 3000 (США).

Время схватывания цементных материалов определяли путем погружения иглы Вика с диаметром индентора 1.0 мм (400 г) в образец до тех пор, пока игла не перестанет образовывать полное круглое углубление на цементном образце в соответствии с ISO 9917 (2007). Значения pH экстрактов определяли pH-метром Testo 206-pH1 в дистиллированной воде.

Измерение вязкости растворов цементной жидкости проводили на вискозиметре Brookfield DV2T (MSA Altair) при скорости вращения 25 и 100 об/мин.

Оценка способности цементных материалов сопротивляться размыванию, то есть характеристику их когезии, определялась по методике, приведенной в статье (Lee et al., 2019). Подготовленную смешением на предметном стекле цементную пасту помещали в шприц объемом 2 мл. Цементный материал выдавливали через шприц с диаметром отверстия 0.8 мм с целью оценки сплошности филамента, после чего в емкость вводили 10 мл дистиллированной воды и производили фотофиксацию филамента через 3 мин и через 24 ч.

Механические исследования при одноосном сжатии проводили согласно ASTM D695-91 на испытательной машине (Instron 5581) со скоростью нагружения 1 мм/мин (погрешность измерения скорости 0.2%, погрешность измерения нагрузки 0.5%), окончательные статистические расчеты проводились по 5 образцам цементных материалов.

Исследование инжектируемости цементных образцов проводили методом измерения массы выдавленного материала через шприц при постоянном давлении. Данный метод был оптимизирован для проведения исследований на оборудовании ИМЕТ РАН (испытательная машина Instron 3382). Шприц с диаметром отверстия 0.8 мм с цементным материалом погружали в матрицу установки, давление прикладывалось при постоянном перемещении траверсы со скоростью 1 мм/с к пуансону шприца с максимальным пройденным расстоянием 15 мм (погрешность измерения скорости 0.2%, погрешность измерения нагрузки 0.5%).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИСЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика цементных порошков

Согласно данным РФА, цементный порошок после синтеза характеризовался присутствием основной фазы магний-замещенного витлокита и оксида магния (табл. 1). Фазообразование происходит по нижеприведенным реакциям:

$$2.586Ca(NO_3)_2 + 0.411Mg(NO_3)_2 + 2NH_4OH + 2(NH_4)H_2PO_4 = Ca_{2.586}Mg_{0.411}(PO_4)_2 + 6NH_4NO_3 + 2H_2O \quad (2)$$

$$Mg(NO_3)_2 + 2NH_4OH = MgO + 2NH_4NO_3 + 2H_2O \quad (3)$$

Далее происходила механоактивация полученного цементного порошка. Согласно данным лазерной дифракции, материалы без измельчения в планетарной мельнице характеризовались широким распределением частиц по размеру, который находился в диапазоне от менее 1 мкм до более 170 мкм (табл. 2).

При исследовании цементных порошков после механоактивации, было установлено, что при измельчении материала в планетарной мельнице в течение 0.5 часов наблюдается значительное снижение размеров частиц и сужение их области распределения. В материалах исчезают частицы размером более 50 мкм, 90% порошков не превышают по размеру величины в 30 мкм (D_{90}). По мере увеличения времени измельчения до 1.5 часов, размеры частиц постепенно снижаются, увеличивается объем фракции размером менее 1 мкм. Дальнейший рост времени помола до 2-х и 4-х часов приводит к некоторому росту размеров частиц, согласно данным лазерной дифракции порошков, что связано с их агломерацией, а также существенным намолом диоксида циркония в ходе измельчения помольных тел, что подтверждается данными РФА.

Исследование удельной поверхности подтвердило существенный рост дисперсности цементого порошка при измельчении в течение 1.5 и 4.0 часов (табл. 3).

Исследование фазового состава цементных порошков показало, что в результате механоактивации в этиловом спирте наблюдается формирование фазы гидроксиапатита (ГА) (JCPDS 000-09-0432), помимо основных фаз магний-содержащего витлокита (JCPDS 000-70-2064) и оксида магния (JCPDS 000-77-2364) (рис. 1а). Количество ГА возрастает

Таблица 1. Фазовый состав КМФП

Table 1. Compositions of CMPP

Название состава цементного порошка	(Ca + Mg)/P отношение расчетное	(Ca + Mg)/P соотношение, согласно данным энергодисперсионного анализа	Фазовый состав, мас., %		
			Витлокит $(Ca_{2,586}Mg_{0,411})(PO_4)2$	Станфилдит $Ca_3Mg_3(PO_4)_4$	MgO
КМФП	1.67	1.7	90	0	10

Таблица 2. Эффективные диаметры частиц КМФП после измельчения в ступке и механоактивации в этиловом спирте с последующей термообработкой при 700°C

Table 2. Effective diameters of CMPP particles after grinding in a mortar and mechanical activation in ethyl alcohol, followed by heat treatment at 700°C

Время механоактивации цементного порошка, час	Эффективный диаметр частиц, мкм		
	D_{10}	D_{50}	D_{90}
0	1.0	7.8	177.0
0.5	0.8	5.8	18.6
1.0	0.8	5.8	12.5
1.5	0.8	4.8	10.3
2.0	0.8	4.5	10.1
4.0	0.9	6.1	12.4

Таблица 3. Удельная площадь поверхности КМФП

Table 3. Specific surface area of CMPP

Время механоактивации цементного порошка, час	Удельная поверхность, $м^2/г$	Δ, %
0	0.9	–
1.5	1.62	44.4
4.0	2.04	20.6

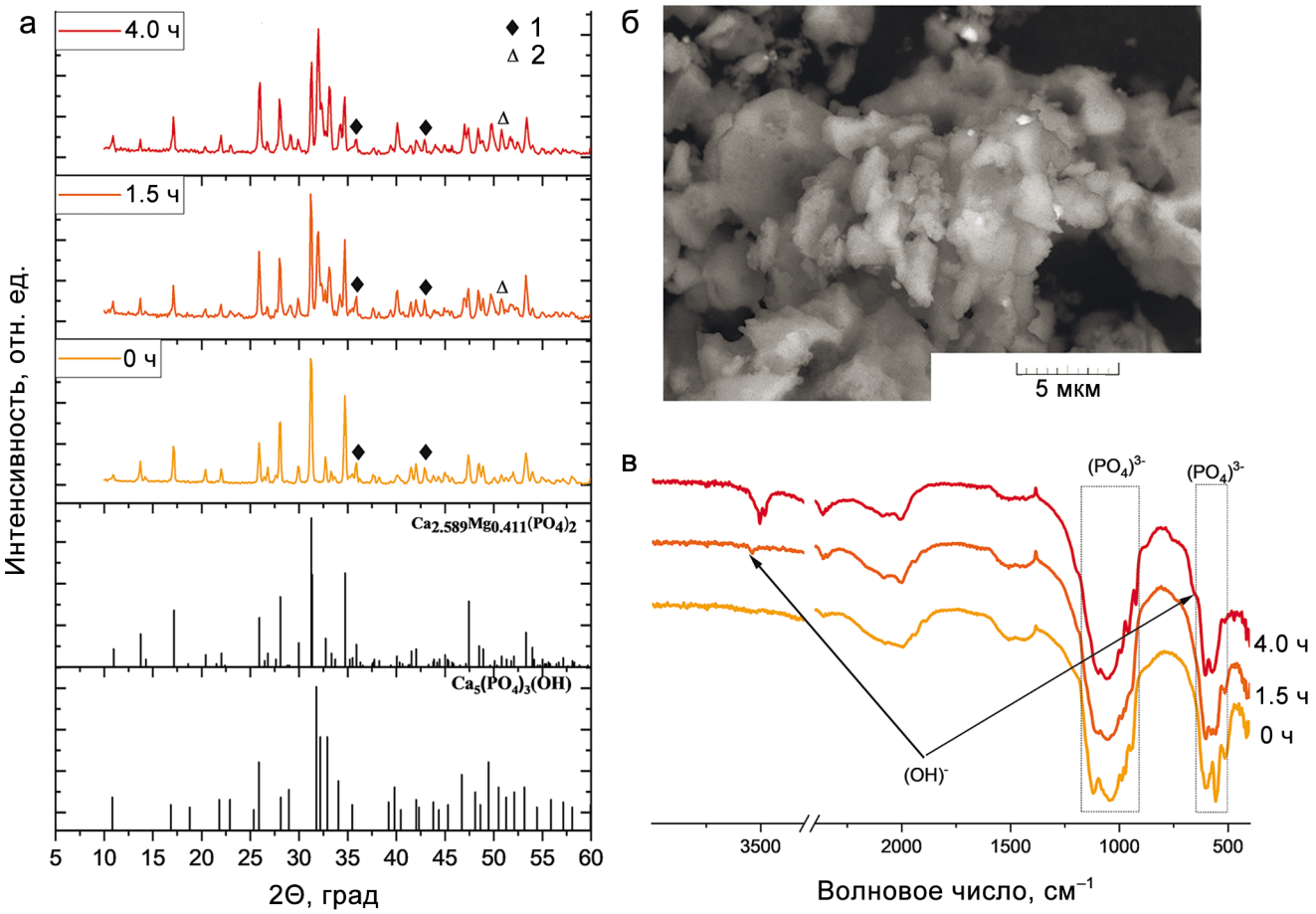

Рис. 1. Структурно-фазовые свойства КМФП после механоактивации.

а – дифрактограммы цементных порошков: 1 – оксид магния MgO, 2 – ZrO_2; б – микроструктура после механообработки в течение 1.5 часов; в – ИК-спектры цементных порошков.

Fig. 1. Structure-phase properties of CMPP after mechanical activation.

a – diffractograms of cement powders: 1 – magnesium oxide MgO, 2 – ZrO_2; б – microstructure after mechanical treatment for 1.5 hours; в – IR spectra of cement powders.

по мере роста продолжительности обработки. Это связано с высокоэнергетическим взаимодействием фазы витлокита с водой, которая присутствует в примесных количествах в этиловом спирте. Формирование ГА происходит путем гидратации витлокитоподобной фазы при возможном участии фазы оксида магния, в среде, содержащей воду, по нижеприведенной схеме:

$$(Ca_{2.586}Mg_{0.411})(PO_4)_2 + MgO + H_2O \rightarrow \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + MgH(PO_4) \quad (4)$$

Необходимо отметить, что прямое получение ГА в системе CaO-MgO-P_2O_5, согласно диаграмме состояния (Barth, Verbeeck, 1984), при заданном соотношении (Ca + Mg)/P = 1.67 путем осаждения из водных растворов не достижимо. Также, не наблюдалось формирования ГА при взаимодействии цементного порошка и цементной жидкости в наших предыдущих работах (Goldberg et al., 2020). В то же время присутствие ГА в материале способно улучшить его биологические свойства (Liu et al., 2019), а также может повысить механические свойства цементов, где частицы будут являться центрами кристаллизации апатитовой фазы при смешении с цементной жидкостью. Формирование ГА в КМФП при механоактивации не было продемонстрировано, по нашим сведениям, на сегодняшний день. При увеличении времени помола в структуре наблюдается присутствие фазы ZrO_2, что связано с намолом от помольных тел при достижении времени 4.0 ч механоактивации в количестве до 2 мас. %.

Исследование микроструктуры методом РЭМ полученных после измельчения в агатовой ступке цементных порошков продемонстрировало формирование крупных агломератов размером до 50–

100 мкм, образованных полифракционными частицами размером 1–2 мкм. Для порошков, подвергнутых механоактивации в течение 0.5–1.5 часов размер агломератов составлял до 10 мкм (рис. 1б). При этом, крупных частиц размером более 20 мкм в поле зрения не наблюдается. В то же время порошки, измельчаемые в течение 4.0 часов, продемонстрировали присутствие крупных пластинчатых кристаллов, сохранившихся несмотря на увеличенное время измельчения. Также можно отметить увеличение числа светлых кристаллов, отображаемых в обратноотраженных электронах (BSE детектор), которые можно отнести к частицам из диоксида циркония, образованным в результате намола мелющих тел.

Согласно Фурье ИК-спектроскопии, в порошках присутствуют $(PO_4)^{3-}$, $(OH)^-$-группы (рис. 1в). Необходимо отметить, что полосы структурных $(OH)^-$-групп, характерных для ГА (при 3570-3540 и 620-630 $см^{-1}$), начинают детектироваться в материалах уже после 0.5 часа механоактивации в этиловом спирте.

На основе полученных данных в качестве исходного цементного порошка был выбран материал, подвергнутый механоактивации в планетарной мельнице в среде этилового спирта в течение 1.5 часов.

Характеристика цементных жидкостей

Вязкость цементных жидкостей в зависимости от состава приведена в табл. 4. Показано, что добавление КМЦ значительно увеличивает вязкость жидкости (при скорости вращения 25 об/мин почти в 10 раз, при 100 об/мин – в 2 раза). Поверхностное натяжение уменьшается. Поведение А-КМЦ, приведенное на (рис. 2), характеризуется структурной вязкостью (Miehle et al., 2021).

Таблица 4. Вязкость, поверхностное натяжение и pH цементных жидкостей

Table 4. Viscosity, surface tension and pH of cements fluids

Название	Вязкость (скорость вращения 25 об/мин), мПа*с	Вязкость (скорость вращения 100 об/мин), мПа*с	Поверхностное натяжение, мН/м	pH
А	7.5 ± 0.5	20.2	81.2	3.5 ± 0.1
А-КМЦ	91.5 ± 0.5	52.6	76.4	3.9 ± 0.1

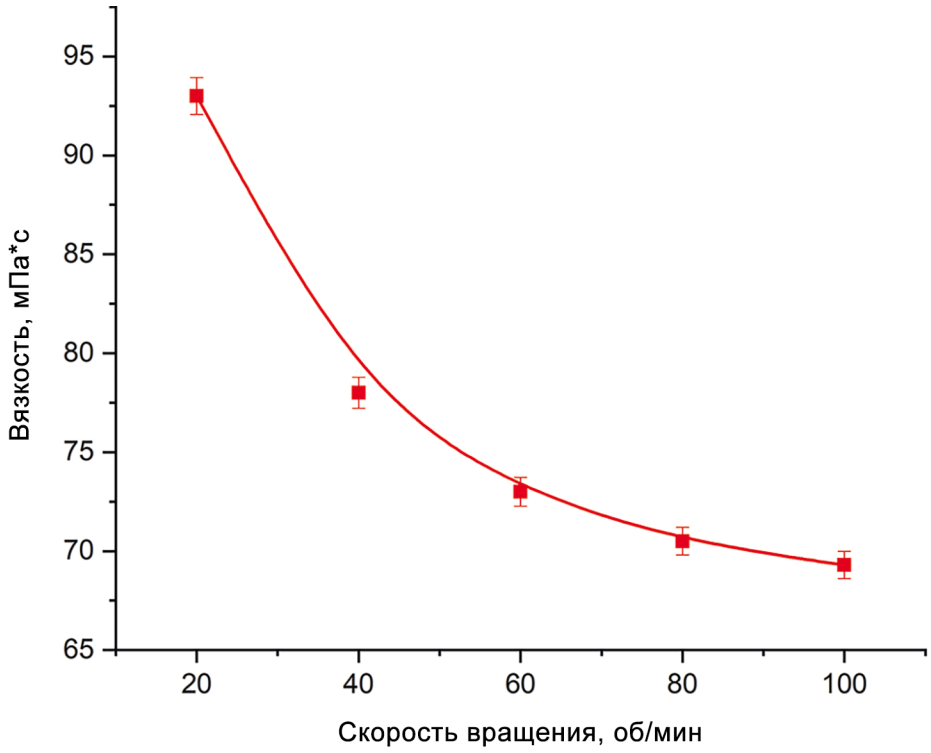

Рис. 2. Изменение вязкости А-КМЦ в зависимости от скорости вращения.

Fig. 2. Change in viscosity of A-CMC depending on the rotation speed.

Было установлено, что введение в раствор жидкости А полимера КМЦ не влияет на уровень pH цементной жидкости, однако, присутствие КМЦ приводит к незначительному воздействию на смачиваемость поверхностей стекла и тефлона, несколько уменьшая краевой угол смачивания между цементными жидкостями и обоими типами поверхностей (табл. 5).

Характеристика цементных материалов

Исследование фазового состава цементных материалов, полученных на основе КМФП и цементных жидкостей А и А-КМЦ, показало формирование аморфной фазы ньюбериит – $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ (JCPDS 000-75-1714) ортогональной сингонии с параметрами решетки a = 10.2048(4) Å, b = = 20.6849(3) Å, c = 10.0135(7) Å (рис. 3а). При взаимодействии исходного цементного порошка с кислой цементной жидкостью происходят реакции перекристаллизации, Находящийся в избытке магний формирует следы кислого фосфат магния, который в дальнейшем при взаимодействии с цементной жидкостью может образовывать фазу ньюбериит $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$. В цементных материалах также наблюдается присутствие исходных фаз порош-

Таблица 5. Краевой угол смачивания

Table 5. Contact wetting angle

Подложка	Состав	Краевой угол смачивания, °	
		Слева	Справа
Тефлон	А	119.6	116.6
	А-КМЦ	115.6	114.2
Стекло	А	54.4	51.8
	А-КМЦ	53.4	49.4

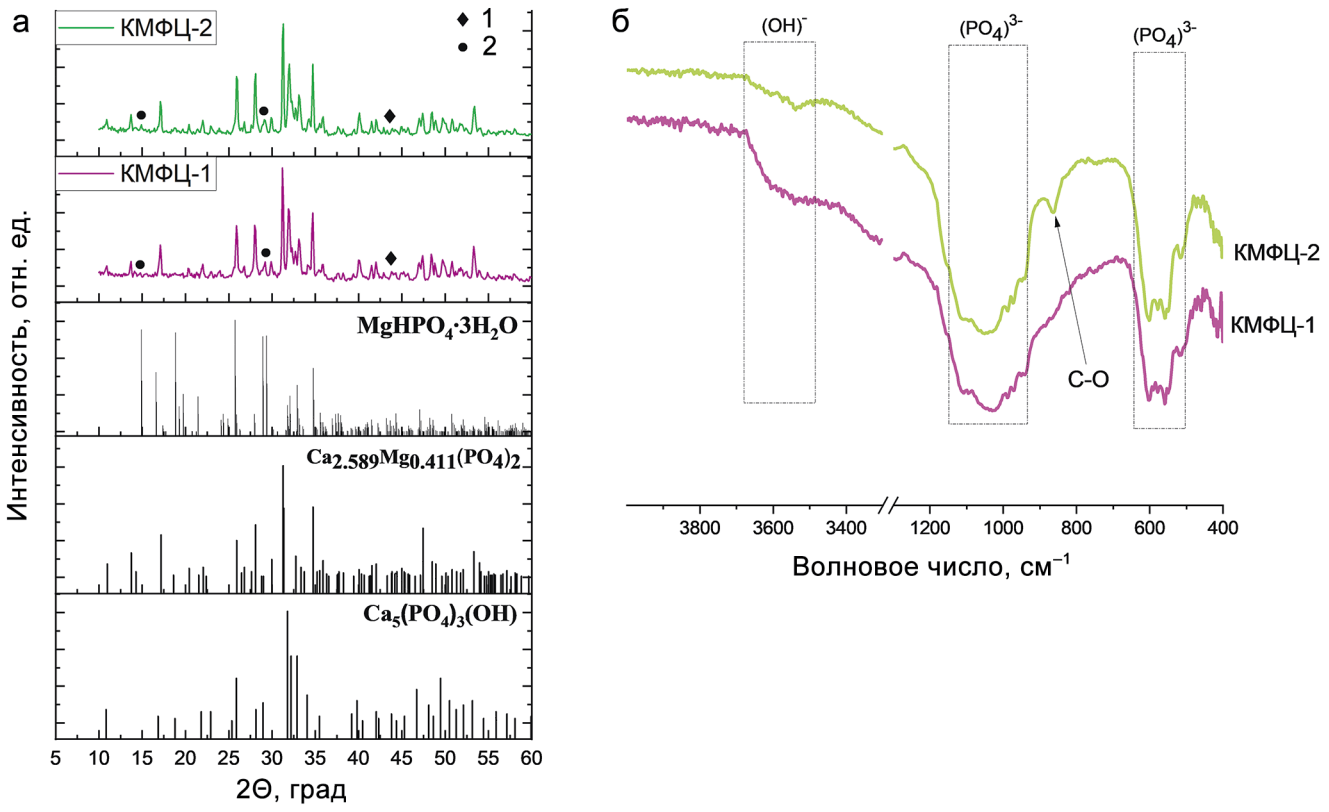

Рис. 3. Структурно-фазовое состояние КМФЦ.

а – дифрактограммы КМФЦ: 1 – MgO, 2 – ньюбериит; б – ИК-спектры цементных материалов.

Fig. 3. Phase composition of CMPC.

a – diffraction patterns of CMPC: 1 – MgO, 2 – newberyite; б – IR – spectra of cements materials.

ков – ГА, магний-замещенного витлокита и следов оксида магния. Было отмечено, что введение КМЦ практически не влияет на фазовый состав образцов, однако присутствие полимера обеспечивает более полное растворение частиц оксида магния, чьи пики становятся практически не различимы на дифрактограммах, а согласно количественному расчету, массовая доля MgO не превышает 2%.

ИК-спектры КМФЦ характеризовались наличием $(OH)^-$-групп, а также $(PO_4)^{3-}$-групп, характерных для фазы ГА (рис. 3б). У цементов КМФЦ-2, содержащих КМЦ, наблюдался пик при 894 $см^{-1}$, относящийся к колебаниям C-O. Такие колебания были продемонстрированы ранее и подтверждают наличие КМЦ в КМФЦ (Wei et al., 2016).

Время схватывания цементных материалов составляло 14.0–16.0 минут, а вытяжки цементных материалов после выдержки в дистиллированной воде характеризовались уровнем pH в диапазоне 6.0–6.3 (табл. 6), при этом введение КМЦ не ока-

Таблица 6. Свойства КМФЦ

Table 6. Properties of CMPC

Название	Время схватывания, мин	pH через 30 мин	pH через 7 дней	Соотношение порошок + + жидкость, г	Исследование инжектируемости	Механическая прочность, МПа
КМФЦ-1	15 ± 1	6.0	6.2	0.3 + 0.2	Не выдавливается	1.2 ± 0.5
КМФЦ-2	15 ± 1	6.3	6.3		Выдавливается хорошо	3.2 ± 0.5

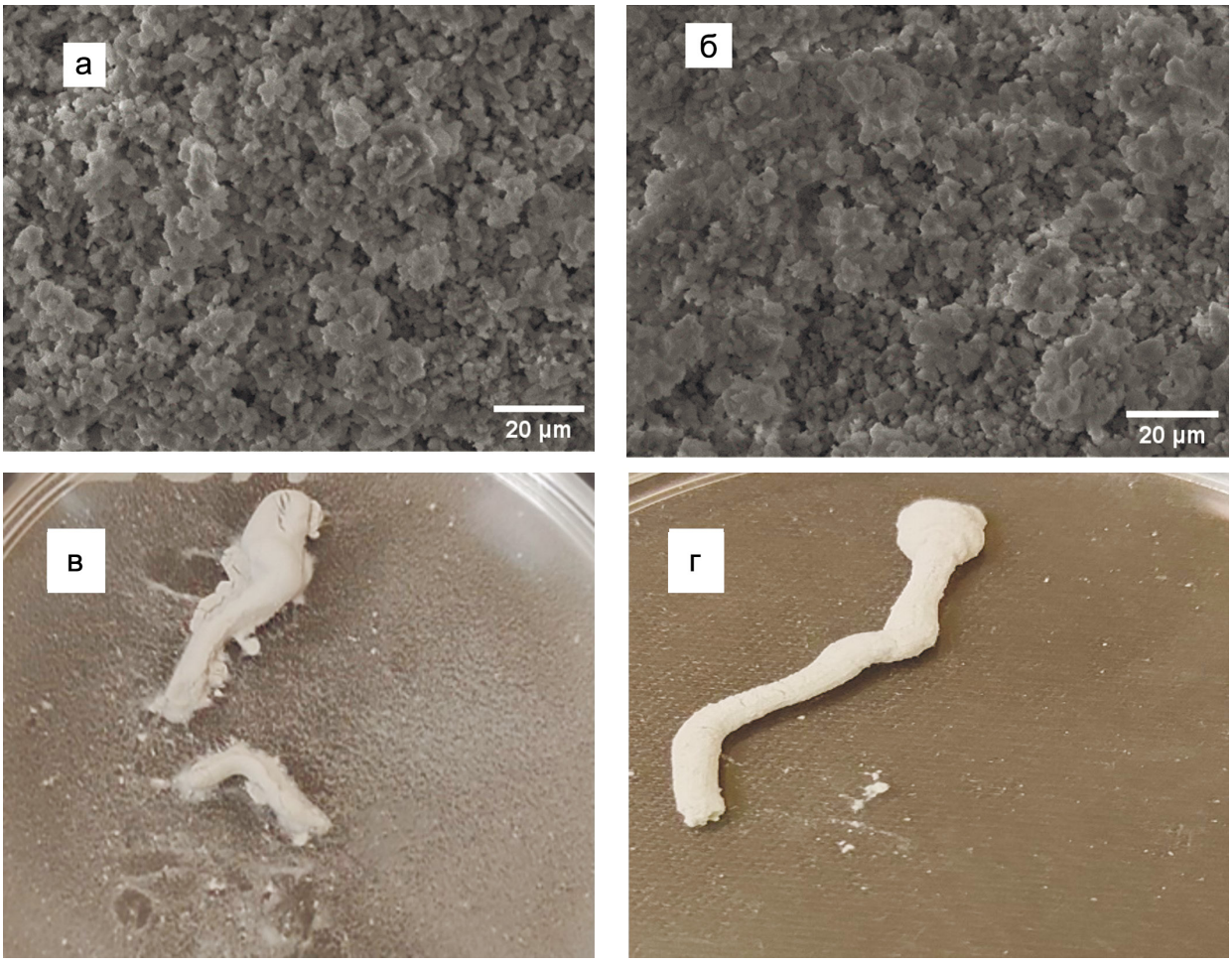

Рис. 4. Изображения цементов, где приведена микроструктура: а – КМФЦ-1, б – КМФЦ-2; фотоизображения филаментов, выдержанных в дистиллированной воде через 24 часа: в – КМФЦ-1, г – КМФЦ-2.

Fig. 4. Images of cements showing the microstructure: a – KMPC-1, б – KMPC-2; photographs of filaments kept in distilled water: в – CMPC-1, г – CMPC-2.

Рис. 5. Исследование инжектируемости цементных материалов.
а – КМФЦ-1, б – КМФЦ-2.

Fig. 5. Study of the injectability of cement materials.
а – CMPC-1, б – CMPC-2.

зывало существенного влияния на время схватывания. Введение КМЦ в цемент увеличивает прочность образцов до 3.2 МПа, что согласуется с результатами других близких работ (Jacquart et al., 2016).

Согласно данным РЭМ, цементные материалы КМФЦ-1 и КМФЦ-2 характеризуется формированием пористой микроструктуры. Частицы, формирующие цементные материалы, имеют округлую и пластинчатую морфологию, их размер лежит в диапазоне от 1 до 10 мкм. При этом различия в характере микроструктуры у КМФЦ-2 не существенны, визуально наблюдается некоторое увеличение плотности цементов (рис. 4а, б).

Исследование когезии показало, что при введении КМЦ (цементы состава КМФЦ-2) наблюдается улучшение сопротивления размытию филамента в дистиллированной воде, происходит сохранение его формы (рис. 4в, г). Введение КМЦ в цементную жидкость также способствует сохранению формы выдавленной цементной пасты при выдержке в дистиллированной воде в течение 3.0 минут, так и после 24 часов выдержки (см. табл. 6).

Было проведено исследование инжектируемости цементных материалов (рис. 5). Было показано, что цементный материал КМФЦ-1 не выдавливается при приложении нагрузки со скоростью 1 мм/сек, происходит его прессование в теле шприца, в то время как КМФЦ-2 демонстрирует способность выдавливаться через шприц, формируя сплошный филамент. В эксперименте с КМФЦ-2 установлена его способность выдавливаться через шприц, с формированием сплошного филамента. Это демонстрирует способность КМЦ за счет повышения вязкости цементной жидкости и сформированной цементной пасты обеспечивать снижение трения между частицами цементного порошка, что приводит к улучшению инжектируемости цементных материалов.

ВЫВОДЫ

Были получены инжектируемые кальций-магний фосфатные цементные материалы, чья когезия и инжектируемость возрастали за счет введения полимера КМЦ. Введение КМЦ в цементы способствует повышению прочности при сжатии почти в 3 раза. При взаимодействии кальций-магниевого витлокита и оксида магния, содержащихся в цементном порошке, с цементной жидкостью

на основе фосфата натрия происходит образование фазы ньюбериит, которая равномерно распределяется по всему объему образца во время смешения компонентов и цементирует закристаллизованные частицы между собой. Время схватывания цементов составляет около 15 мин, что отвечает требованиям цементов, используемых в медицине (Wang et al., 2022). Такие материалы перспективны для применения в реконструктивно-восстановительной хирургии (вертебропластике), а также в стоматологии.

REFERENCES

Barth J.A., Verbeeck R.M.H. (1984) The CaO-MgO-P,O, System Das Ca0-Mg0-P206-8ystem boi 1000°C fur P z O ~ <33,3 Mo1-X. *Z. anorg. allg. Chem.*, **515**.

Cahyanto A., Imaniyyah A.G., Zakaria M.N., Hasratiningsih Z. (2017) Mechanical Strength Properties of Injectable Carbonate Apatite Cement with Various Concentration of Sodium Carboxymethyl Cellulose. *Key Engin. Mater.*, **758**, 56-60. https://doi.org/10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/KEM.758.56

Demir-Oğuz Ö., Boccaccini A.R., Loca D. (2023) Injectable bone cements: What benefits the combination of calcium phosphates and bioactive glasses could bring? *Bioactive Mater.*, **19**, 217-236. https://doi.org/10.1016/J.BIOACTMAT.2022.04.007

Goldberg M.A., Krohicheva P.A., Fomin A.S., Khairutdinova D.R., Antonova O.S., Baikin A.S., Smirnov V.V., Fomina A.A., Leonov A.V., Mikheev I.V., Sergeeva N.S., Akhmedova S.A., Barinov S.M., Komlev V.S. (2020a) Insitu magnesium calcium phosphate cements formation: From one pot powders precursors synthesis to in vitro investigations. *Bioactive Mater.*, **5**(3), 644-658. https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2020.03.011

Jacquart S., Girod-Fullana S., Brouillet F., Pigasse C., Siadous R., Fatnassi M., Grimoud J., Rey C., Roques C., Combes C. (2022) Injectable bone cement containing carboxymethyl cellulose microparticles as a silver delivery system able to reduce implant-associated infection risk. *Acta Biomater.*, **145**, 342-357. https://doi.org/10.1016/J.ACTBIO.2022.04.015

Jacquart S., Poquillon D., Dechambre G., Cazalbou S., Rey C., Combes C. (2016) Mechanical properties of self-setting composites: Influence of the carboxymethylcellulose content and hydration state. *J. Mater. Sci.*, **51**(9), 4296-4305. https://doi.org/10.1007/s10853-016-9739-4

Kobayashi H., Fujishiro T., Belkoff S.M., Kobayashi N., Turner A.S., Seim H.B., Zitelli J., Hawkins M., Bauer T.W. (2009) Long-term evaluation of a calcium phosphate bone cement with carboxymethyl cellulose in a vertebral defect model. *J. Biomed. Mater. Res. Part A*, **88A**(4), 880-888. https://doi.org/10.1002/jbm.a.31933

Krokhicheva P.A., Goldberg M.A., Fomin A.S., Khayrutdinova D.R., Antonova O.S., Baikin A.S., Konovalov A.A., Leonov A.V., Mikheev I.V., Merzlyak E.M., Kirsanova V.A., Sviridova I.K., Sergeeva N.S., Barinov S.M., Komlev V.S. (2023) Enhanced bone repair by silver-doped magnesium calcium phosphate bone cements. *Ceramics Int*. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.03.052

Lee H.J., Kim B., Padalhin A R., Lee B.T. (2019) Incorporation of chitosan-alginate complex into injectable calcium phosphate cement system as a bone graft material. *Mater. Sci. Engin. C*, **94**, 385-392. https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.09.039

Li C., Hao W., Wu C., Li W., Tao J., Ai F., Xin H., Wang X. (2020) Injectable and bioactive bone cement with moderate setting time and temperature using borosilicate bio-glass-incorporated magnesium phosphate. *Biomed. Mater.*, **15**(4), 045015. https://doi.org/10.1088/1748-605X/AB633F

Liu W.C., Wang H.Y., Chen L.C., Huang S.W., Wu C., Chung R.J. (2019) Hydroxyapatite/tricalcium silicate composites cement derived from novel two-step sol-gel process with good biocompatibility and applications as bone cement and potential coating materials. *Ceramics Int.*, **45**(5), 5668-5679. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.12.032

Miehle E., Bader-Mittermaier S., Schweiggert-Weisz U., Hauner H., Eisner P. (2021) Effect of physicochemical properties of carboxymethyl cellulose on diffusion of glucose. *Nutrients*, **13**(5). https://doi.org/10.3390/nu13051398

Rahman M.S., Hasan M.S., Nitai A.S., Nam S., Karmakar A.K., Ahsan M.S., Shiddiky M.J.A., Ahmed M.B. (2021) Recent developments of carboxymethyl cellulose. *Polymers*, **13**(8), 1345. https://doi.org/10.3390/POLYM13081345/S1

Shelekhov E.V, Sviridova T.A. (2000) PROGRAMS FOR X-RAY ANALYSIS OF POLYCRYSTALS. *Temlicheskaya Obrabotka Metallov*, **42**(8).

Wang Q., Dong, J. F., Fang, X., & Chen, Y. (2022). Application and modification of bone cement in vertebroplasty: A literature review. *Joint Diseases and Related Surgery*, **33**(2), 467-478. https://doi.org/10.52312/jdrs.2022.628

Wang, X.H., Jia S.J., Hao D.J., Wang N.N. (2020) Advances in the modification of injectable calcium-phosphate-based bone cements for clinical application. *Chin. Med. J.*, **133**(21), 2610-2612. https://doi.org/10.1097/CM9.0000000000001092

Wei J., Jia J., Wu F., Wei S., Zhou H., Zhang H., Shin J.W., Liu C. (2010) Hierarchically microporous/macroporous scaffold of magnesium-calcium phosphate for bone tissue regeneration. *Biomaterials*, **31**(6), 1260-1269. https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.11.005

Wei L., Chen C., Hou Z., Wei H. (2016) Poly (acrylic acid sodium) grafted carboxymethyl cellulose as a high performance polymer binder for silicon anode in lithium ion batteries. *Sci. Rep.*, **6**. https://doi.org/10.1038/srep19583

Wu F., Su J., Wei J., Guo H., Liu C. (2008) Injectable bioactive calcium-magnesium phosphate cement for bone regeneration. *Biomed. Mater.*, **3**(4). https://doi.org/10.1088/1748-6041/3/4/044105