

Плѐнки из частично сшитого крахмала с фосфатами кальция

И. В. Фадеева, Е. С. Трофимчук, Е. В. Рогаткина, О. С. Антонова,
Н. И. Никонорова, С. М. Баринев

Получены частично сшитые лимонной кислотой и глиоксалем плѐнки из крахмала, изучены их механические свойства: модуль упругости составлял около 1 ГПа, а напряжение, при котором происходило их разрушение, в ряде случаев достигало 40 – 50 МПа. Полученные частично сшитые плѐнки из крахмала были использованы в качестве основы для получения полимер-минеральных биоактивных композитов путем осаждения фосфатов кальция *in situ* в исходном водном растворе крахмала. Фазовый состав продуктов реакции определяется соотношением Са/Р в исходных реагентах и рН среды. В качестве основных продуктов реакции были синтезированы дикальцийфосфат дигидрат (ДКФД) и аморфный фосфат кальция, формирование частиц которых происходило достаточно однородно по всему объему полученных композиционных материалов. Обнаружено, что введение фосфатов кальция в матрицу крахмала значительно снижает ее прочностные характеристики, однако композит крахмал-ДКФД обладает более высоким модулем упругости.

Ключевые слова: крахмальные плѐнки, фосфаты кальция, биорезорбируемые мембраны.

Введение

При операциях по восстановлению костной ткани возникает необходимость использования биорезорбируемых мембран, препятствующих прорастанию мягких тканей в полость костного дефекта. Основные требования, предъявляемые к таким мембранам — биосовместимость с тканями организма и биорезорбируемость. Подобные материалы должны обладать достаточной механической прочностью, чтобы в процессе регенерации костной ткани выдерживать возникающие, например, при жевании, десневые сжимающие или окклюзионные силы [1]. Минимальные механические характеристики таких мембран должны соответствовать механическим свойствам трабекулярной (губчатой) костной ткани, а именно, иметь прочность 10 – 20 МПа, модуль Юнга 50 – 500 МПа, удлинение при разрыве 5 – 7 % [2, 3]. Обычно в качестве материала для биорезорбируемых мембран используют полилактиды и их сополимеры [4], а также коллаген животного происхождения [5]. Однако скорость биорезорбции полилактидов мала по сравнению со скоростью образования костной ткани

de novo, а мембраны из коллагена могут содержать опасные для человека патогенные факторы.

Крахмал является биосовместимым и резорбируемым в организме природным полисахаридом [6, 7], обладающим плѐнкообразующими свойствами. Поэтому его можно рассматривать в качестве матрицы альтернативного материала для создания биорезорбируемой мембраны. Основной проблемой использования крахмальных пленок являются их низкая прочность и высокая скорость набухания в водной среде с последующей растворимостью. Согласно [8], получены крахмальные плѐнки с прочностью при растяжении 9 – 15 МПа. Чтобы уменьшить растворимость крахмальной пленки и сделать ее более стабильной в водной среде, обычно проводят химическое сшивание полисахаридных цепей различными би- и полифункциональными соединениями, например, триметафосфатом натрия, оксихлоридом фосфора, лимонной кислотой [9].

Введение в биосовместимую биорезорбируемую полимерную матрицу крахмала биологически активных форм фосфатов кальция (ФК) (октакальциевый фосфат, гидроксиапатит, трикальцийфосфат

и другие фосфаты кальция) увеличивает перспективность ее применения в качестве материала для регенерации тканей [10, 11]. Проводятся исследования, посвященные получению композитов крахмал – ФК [12], которые демонстрируют возможности использования таких композитов. Недостатком крахмальных плёнок, содержащих ФК, является их низкая механическая прочность, обычно не превышающая 1 – 2 МПа.

Цель настоящего исследования — получение плёнок из крахмала, содержащих ФК, достаточно стабильных в водной среде и обладающих повышенной механической прочностью.

Экспериментальная часть

Для получения плёночных образцов использовали картофельный крахмал ГОСТ Р 53876-2010. Крахмал смешивали с водой и нагревали, в результате чего получали гель, из которого отливали плёнки толщиной 0,1 – 1,5 мм. Объем геля во всех случаях составлял примерно 100 мл. Концентрацию крахмала в растворе варьировали от 1 до 4 масс. %. Для увеличения стабильности образцов в водной среде проводили реакцию химического сшивания полимерных цепей. В качестве сшивающих агентов использовали лимонную кислоту и 40 %-й водный раствор глиоксаля. Для получения сшитых пленок крахмала исходный водный раствор крахмала нагревали до 100 °С и при постоянном перемешивании добавляли в него раствор лимонной кислоты (ее концентрацию в общем растворе варьировали от 0,1 до 1 масс. %) или раствор глиоксаля (его количество варьировали от 0,0125 % до 0,05 %), через 30 мин гомогенную смесь помещали на подложку и сушили на воздухе при комнатной температуре до полного высыхания.

Для получения композиционных материалов ФК синтезировали по реакции осаждения *in situ* в растворах крахмала в результате взаимодействия тетрагидрата нитрата кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (ч., “Экрос”) и гидрофосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (ч.д.а., “Экрос”) при температуре 60 °С; соотношение Са/Р составляло 1, 1,5, 1,67 при рН реакционной смеси 5, 7, 9, соответственно. Требуемое рН смеси создавали, добавляя 10 %-й водный раствор аммиака. Контроль за рН растворов осуществляли при помощи рН-метра Orion 420A+ и электрода Orion 9157BN. Через 30 мин после смешения полученную смесь равномерно распределяли по подложке и подвергали сушке на воздухе при комнатной температуре до полного высыхания.

Степень набухания плёнок из крахмала и из композитов крахмал-ФК определяли по изменению массы при их погружении в физиологический раствор.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-6000 с никелевым фильтром, используя медный катод, при длине волны $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. Микроструктуру поверхности и объема плёночных образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе Tescan Vega II.

Прочность полученных плёнок крахмала и композитов на их основе определяли на приборе Instron-4301, одноосным деформированием при растяжении до разрыва. Образцы представляли собой стандартные двусторонние лопатки с длиной рабочей части 10 мм и шириной 4,2 мм. Деформацию осуществляли при температуре 20 – 25 °С со скоростью 5 %/мин и 100%/мин. Из полученных зависимостей напряжения (σ) от деформации (ϵ) определяли прочность (максимальное значение напряжения), модуль упругости и разрывное удлинение. Разброс измеренных значений механических свойств не превышал 20 %. Часть образцов предварительно смачивали деионизированной водой и выдерживали в течение 5 мин. Количество сорбируемой воды в образцах определяли гравиметрическим методом по изменению их массы (на электронных весах AND ER182A с точностью $\pm 0,0001 \text{ г}$).

Результаты и обсуждение

Сшитые пленки из крахмала

Пленки, полученные из картофельного крахмала, в водной среде быстро (в течение 10 с) набухают и теряют свою механическую прочность, а через несколько минут полностью разрушаются. Для уменьшения способности крахмальных пленок к набуханию и увеличению их стабильности в работе была проведена их химическая модификация, а именно, химическое сшивание двухосновным глиоксальем, который представляет собой диальдегид щавелевой кислоты или трехосновной лимонной кислотой.

Изучение кинетики набухания в воде подобных частично сшитых пленок из крахмала (рис. 1) показало, что этот процесс протекает достаточно быстро, и после выдерживания исходных пленок в воде в течение 5 – 10 мин для них было достигнуто максимальное значение степени набухания. При этом ее величина зависела от концентрации исходных растворов, из которых получали крахмальные пленки. Так, образцы, полученные из 2 %-го раствора, набухали несколько лучше (максимальная степень набухания составила 200 %), чем пленки из 4 %-го раствора (максимальная степень набухания не превысила 160 %). Однако если рассчитать концентрацию воды,

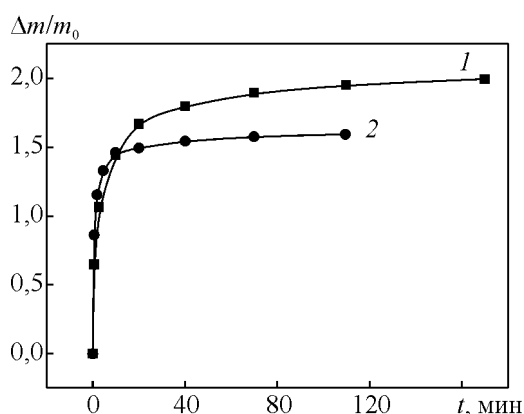


Рис. 1. Кривые набухания частично сшитых пленок из крахмала, полученных из растворов с концентрацией, масс. %: 1 – 2, 2 – 4.

соответствующую данным величинам степени набухания, то разница окажется не столь значительной — 62 и 67 %, соответственно. При этом нужно отметить, что в работе удалось подобрать оптимальные условия для сшивания крахмала, когда набухающая пленка сохраняла свою целостность даже при максимальном содержании воды и не разрушалась на отдельные части, несмотря на ее значительное увеличение объема: например, толщина набухшей пленки по сравнению с исходным сухим образцом возрастала более чем в 2 раза.

Примеры диаграмм деформирования пленок при растяжении в координатах «напряжение–деформация» и рассчитанные механические параметры представлены на рис. 2 и в табл. 1, соответственно. Известно, что исходные «сухие» крахмальные пленки являются очень хрупкими. Действительно, на рис. 2а, кривая 1 представлена типичная динамометрическая кривая исходной сшитой пленки из крахмала, разрывное удлинение которой не превышало 1,5 %, а напряжение, при котором происходило разрушение образца, составило около 20 МПа. Однако если такую пленку выдержать в водной среде в течение 15–20 с,

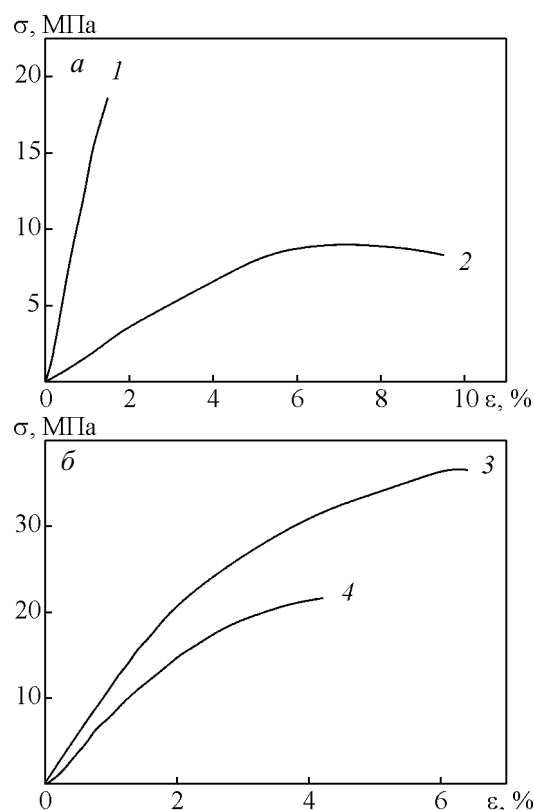


Рис. 2. Динамометрические кривые пленок из крахмала, полученных из его водных растворов с концентрацией, масс. %: а – 2, б – 4, и частично сшитых лимонной кислотой (1 – 3) и глиоксалем (4). Содержание воды в пленках составило, масс. %: 1 – 0; 2 – 20; 3, 4 – 3 – 5 масс. %. Скорость растяжения 5 %/мин (1, 3, 4) и 100 %/мин (2).

она достаточно быстро начнет поглощать воду, и степень ее набухания составит примерно 20 %. После такого набухания пленка из крахмала становится более пластичной, величина ее разрывного удлинения возрастает до 10 % (рис. 2а, кривая 2). Одновременно из-за пластифицирующего действия воды в 2 раза снижается ее максимальное напряжение при растяжении и в 10 раз модуль упругости.

Таблица 1

Механические параметры несшитых и частично сшитых пленок из крахмала, полученных из растворов различной концентрации

Сшивающий агент	Содержание H ₂ O, масс. %	Толщина пленки, мкм	Модуль упругости, МПа	Прочность, МПа	Разрывное удлинение, %
2 масс. % крахмал					
Лимонная кислота	0	132	1440	19	1,5
¹ Лимонная кислота	20	274	150	9	9
4 масс. % крахмал					
Лимонная кислота	3-5	172	980	37	7
Глиоксаль	3-5	148	790	22	4
¹ Лимонная кислота	3-5	108	1045	50	10

¹ — Скорость растяжения данных образцов 100 %/мин; для остальных — 5 %/мин.

Поскольку “сухие” пленки являются очень хрупкими, и приготовление из них стандартных образцов для проведения механических испытаний на разрыв было сопряжено с определенными трудностями, было решено дальнейшие исследования проводить для пленок, предварительно выдержанных в условиях определенной влажности так, чтобы степень их набухания не превышала 5 %. Из данных табл. 1 и рис. 2б видно, что подобные образцы действительно оказываются более пластичными, и их разрывное удлинение возрастает до 4 – 10 %. При этом разрушение этих пленок происходило при более высоких значениях напряжения.

Необходимо отметить влияние типа сшивающего агента на механические свойства пленок из крахмала. По данным табл. 1 образцы, сшитые лимонной кислотой, характеризуются более высокими механическими параметрами и оказываются более прочными, чем образцы, сшитые глиоксалем. Это, возможно, обусловлено тем, что лимонная кислота является трёхосновной и, по-видимому, может формировать более прочную сетку при сшивании, чем глиоксаль, который является бифункциональным сшивающим агентом. Кроме того, непрореагировавший глиоксаль может проявлять пластифицирующие свойства по отношению к крахмалу.

Таким образом, проведение реакции химического сшивания позволило значительно увеличить стабильность и механические свойства крахмальной пленки в водной среде, что позволило ее рассматривать в качестве перспективной основы для создания полимер-минеральных композиционных материалов биомедицинского назначения.

Композиты крахмал – фосфаты кальция

Известно [12], что проведение реакции образования фосфатов кальция в водной среде в присутствии полимеров имеет свои особенности. Продукт реакции, его дисперсность и морфология во многом определяются концентрацией и природой гидрофильных групп полимера, а также их взаимодействием с поверхностью растущей частицы фосфата кальция. В данной работе синтез фосфатов кальция осуществляли в водном растворе картофельного крахмала. После высыхания смеси получали образцы в виде пленок белого цвета, если в систему не добавляли сшивающего агента, или коричневого цвета, если в качестве сшивающего агента использовали глиоксаль.

Методом РФА установлено, что при соотношении $Ca/P = 1$ и $pH = 5$ в растворах крахмала концентрации 2 и 4 масс. % образуется однофазный ФК — дикальцийфосфат дигидрат ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$,

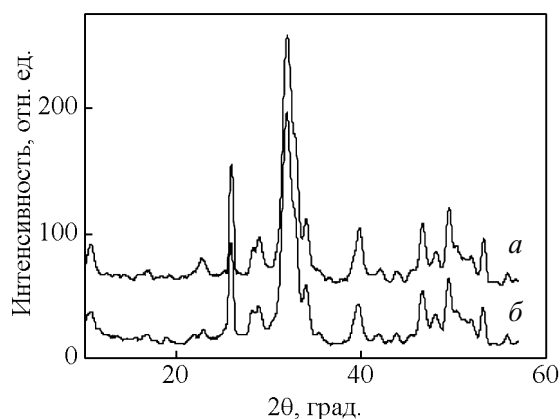


Рис. 3. Дифрактограммы композитов крахмал – ФК, полученных при соотношении $Ca/P = 1,5$ (а) и $1,67$ (б), при $pH 7$ и $pH 9$, соответственно.

ДКФД). В случае использования исходных реагентов в соотношении $Ca/P = 1,5$ и $1,67$, при $pH 7$ и при $pH 9$, соответственно, происходило формирование одинаковых продуктов реакции. На это указывают дифрактограммы полученных образцов, представленные на рис. 3. Хорошо видно, что они идентичны, линии значительно уширены, при этом наиболее интенсивные пики соответствуют $2\theta = 31,8^\circ, 25,9^\circ, 39,7^\circ$, что по данным базы JSPDS, можно отнести к аморфному фосфату кальция ($Ca_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$, АФК), который является возможным предшественником кристаллизации биологического апатита [13].

Структурно-морфологические исследования полученных композитов на основе матрицы крахмала, сшитой глиоксалем, были проведены методами электронной микроскопии. Согласно данным EDXRD (Energy-dispersive X-ray diffraction), кальций и фосфор распределены достаточно однородно по объѐму всех изученных композиционных плѐнок.

Полученные композиционные образцы показали большую устойчивость к водной среде, чем незаполненные частично сшитые пленки крахмала. На рис. 4 представлены кривые набухания полученных в работе композитов крахмал – ФК. Видно, что по сравнению с незаполненными пленками крахмала (их кривые набухания представлены на рис. 1) максимальная степень набухания композитов значительно ниже. Например, образцы на основе крахмальной матрицы, частично сшитой глиоксалем, показывают относительно низкую скорость набухания, максимальная степень которой составила около 85 %. Нужно отметить, что достаточно стабильными оказываются даже композиты, не содержащие глиоксаль — их степень набухания не превысила 130 %. По-видимому, в этом случае сшивание полимерных цепей происходит при участии ионов кальция в результате их

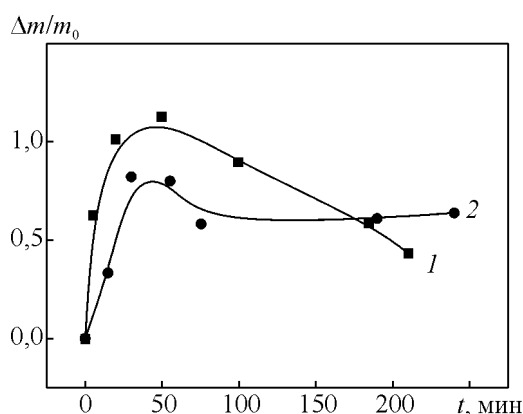


Рис. 4. Кривые набухания композиционных пленок на основе крахмала, содержащих АФК: 1 — образец не содержит сшивающего агента, 2 — образец содержит глиоксаль.

взаимодействия с гидроксильными группами крахмала [14]. При этом значительно возрастала стабильность набухших композиционных образцов.

Введение частиц фосфатов кальция в пленки крахмала значительно повлияло на их механические свойства. Оказалось, что композиты менее жесткие и менее хрупкие по сравнению с крахмалом, что позволило легко вырубать из них специальным ножом стандартные образцы для механических исследований в форме двусторонних лопаток.

В табл. 2 представлены параметры механических свойств несшитых и сшитых глиоксалем плёнок из крахмала, содержащих различные фазы фосфатов кальция. Сравнение данных табл. 1 и 2 указывают на то, что введение неорганических частиц в матрицу крахмала значительно снижает прочностные характеристики материала на разрыв, а именно, в 3 раза уменьшается величина разрывного удлинения (его значение составляет 0,5 – 1 %) и 2 – 5 раз снижается напряжение разрушения композиционных образцов. При этом введение частиц ФК не столь однозначно влияет на модуль упругости. Оказалось, что синтез частиц ДКФД приводит к некоторому росту (на 25 – 40 %) модуля упругости как несшитой, так и сшитой глиоксалем матрицы крахмала. Формирование фазы АФК привело к снижению модуля композита прак-

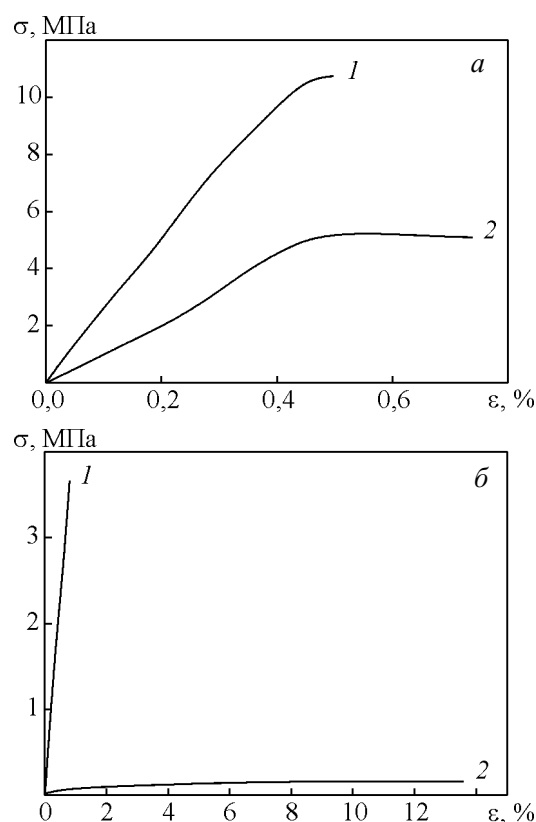


Рис. 5. Динамометрические кривые: а — несшитых (1) и с добавлением сшивающего агента глиоксаля (2) плёнок крахмал-ДКФД; б — сухих (1) и увлажнённых (2) частично сшитых глиоксалем плёнок крахмала, содержащих АФК.

тически в 2 раза по сравнению с незаполненной частично сшитой глиоксалем пленкой крахмала.

Сравнение механических характеристик плёнок крахмал-ДКФД без сшивания и с использованием глиоксаля в качестве сшивающего агента (рис. 5а) выявило, что сшивка глиоксалем позволяет несколько увеличить деформируемость сухих композиционных плёнок, но приводит к снижению их прочностных характеристик. Величина модуля упругости снижается в 2 раза. Это может быть связано, как уже ранее отмечалось для незаполненных матриц крахмала, с пластифицирующим действием молекул глиоксаля,

Таблица 2

Механические параметры пленок из крахмала, содержащих фосфаты кальция

Сшивающий агент / ФК	Содержание H ₂ O, масс. %	Толщина пленки, мкм	Модуль упругости, МПа	Прочность, МПа	Разрывное удлинение, %
— / ДКФД	0	200	2550	10,5	0,5
Глиоксаль / ДКФД	0	227	1080	5,2	0,7
Глиоксаль / АФК	0	213	450	3,7	0,9
Глиоксаль / АФК	15	160	70	0,16	13,5

не участвующих в процессе сшивания и оставшихся в материале в свободном состоянии.

Набухание композиционных пленок в воде приводит к резкому снижению их модуля упругости и прочности при разрыве и значительному росту их деформируемости (рис. 5б). Подобное действие воды на механические свойства в данном случае похоже на то, что было установлено (рис. 2а) для незаполненных крахмальных пленок.

Выводы

Показана перспективность использования реакций химического сшивания крахмальных пленок лимонной кислотой и глиоксалем для увеличения их стабильности в водных средах — полученные в работе частично сшитые крахмальные пленки даже при степени набухания 150 – 200 % не разрушались. Кроме того, частично сшитые пленки характеризовались высокими механическими характеристиками — модуль упругости составлял около 1 ГПа, а напряжение, при котором происходило их разрушение, в ряде случаев достигало 40 – 50 МПа. При этом введение даже в сшитые пленки небольшого количества воды, 3 – 5 масс.%, позволило значительно увеличить их деформируемость (до 10 %).

Полученные сшитые пленки из крахмала представляют интерес для использования их в качестве основы для получения полимер-минеральных биоактивных композитов путем осаждения фосфатов кальция *in situ* в исходном водном растворе крахмала. Фазовый состав продуктов реакции определяется соотношением Са/Р в исходных реагентах и рН среды. В качестве основных продуктов реакции были синтезированы дикальцийфосфат дигидрат и аморфный фосфат кальция, формирование частиц которых происходило однородно по всему объему композиционных материалов. Обнаружено, что введение фосфатов кальция в матрицу крахмала значительно снижает ее прочностные характеристики, однако композит крахмал – ДКФД обладает более высоким модулем упругости.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 16-03-00820.

References

1. Kinoshita Y., Maeda H. Recent developments of functional scaffolds for craniomaxillofacial bone tissue engineering

2. applications. The Scientific World Journal, 2013, vol. 2013, Article ID 863157. 21 pp. doi:10.1155/2013/863157.
2. Sheikh Z., Najeeb S., Khurshid Z., Verma V., Rashid H., Glogauer M. Biodegradable materials for bone repair and tissue engineering applications. Materials, 2015, vol. 8, pp. 5744 – 5794. doi:10.3390/ma8095273.
3. Barinov S.M. Keramicheskiye i kompozitsionnye materialy na osnove fosfatov kaltsiya dlya meditsiny [Ceramic and composite materials based on calcium phosphates for medicine]. *Uspekhi khimii — Russian Chemical Reviews*, 2010, vol. 79, no. 1, pp. 15 – 32.
4. Zhang E., Zhu C., Yang J., Sun H., et al. Electrospun PDLA/PLGA composite membranes for potential application in guided tissue regeneration. Materials Sci. and Engineer. C, 2016, vol. 58, no. 1, pp. 278 – 285.
5. Tal H., Moses O., Kozlovsky A., Nemcovsky C. Bioresorbable collagen membranes for guided bone regeneration. In: Bone Regeneration, Prof. Haim Tal (Ed.), 2012, ISBN: 978-953-51-0487-2, InTech, doi: 10.5772/34667. Available from: <http://www.intechopen.com/books/bone-regeneration/bioresorbable-collagen-membranes-for-guided-bone-regeneration>.
6. Xie F., Pollet E., Halley P.J., Averous L. Starch-based nano-biocomposites. Progress in Polymer Sci., 2013, vol. 38, pp.1590 – 1628.
7. Hadisi Zh., Nourmohammadi J., Mohammadi J. Composite of porous starch-silk fibroin nanofiber-calcium phosphate for bone regeneration. Ceramics Intern. Part A, 2015, vol. 41, pp. 10745 – 10754.
8. Jiang S., Liu C., Wang X., Xiong L. Physicochemical properties of starch nanocomposite films enhanced by self-assembled potato starch nanoparticles. Food Sci. and Technol., 2016, vol. 69, pp. 251 – 257.
9. Menzel C., Olsson E., Plivelic T.S., Andersson R., Johansson C., Kuktaite R., Jarnstrom L., Koch K. Molecular structure of citric acid cross-linked starch films. Carbohydrate Polymers, 2013, vol. 96, no. 1, pp. 270 – 276.
10. Okamoto M., John B. Synthetic biopolymer nanocomposites for tissue engineering scaffolds. Progress in Polymer Science, 2013, vol. 38, pp. 1487 – 1503.
11. Armentano I., Dottori M., Fortunati E., Mattioli S., Kenny J.M. Biodegradable polymer matrix nanocomposites for tissue engineering. Polymer Degradation and Stability, 2010, vol. 95, pp. 2126 – 2146.
12. Gashti M.P., Stir M., Bourquin M., Hulliger J. Mineralization of calcium phosphate crystals in starch template inducing a brushite kidney stone biomimetic composite. Cryst. Growth Design, 2013, vol. 13, pp. 2166 – 2173.
13. Schweizer S., Taubert A., Polymer-controlled, bio-inspired calcium phosphate mineralization from aqueous solution. Macromolecular Bioscience, 2007, vol. 7, issue 9 – 10, pp. 1085 – 1099.
14. Park H., Park K., Shalaby W.S.W. Biodegradable hydrogels for drug delivery, Technomic Publishing Company, Inc. Lancaster, 1993, 262 p.

Статья поступила в редакцию 5.04.2016 г.

Фадеева Инна Вилоровна — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии наук (119334, г. Москва, Ленинский пр., 49, Россия), ведущий научный сотрудник, кандидат химических наук, специалист в области неорганической химии и медицинского материаловедения. E-mail: fadeeva_inna@mail.ru.

Трофимчук Елена Сергеевна — Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова” (119991, г. Москва, Воробьевы горы, 1, Россия), старший научный сотрудник, специалист в области химии высокомолекулярных соединений. E-mail: elena_trofimchuk@mail.ru.

Рогаткина Екатерина Владимировна — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии наук (119334, г. Москва, Ленинский пр., 49, Россия), стажер-исследователь, специалист в области материаловедения. E-mail: marsella09@mail.ru.

Антонова Ольга Станиславовна — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии наук (119334, г. Москва, Ленинский пр., 49, Россия), младший научный сотрудник, специалист в области электронной микроскопии. E-mail: osantonova@yandex.ru.

Никонорова Нина Ивановна — Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова” (119991, г. Москва, Воробьевы горы, 1, Россия), старший научный сотрудник, специалист в области высокомолекулярных соединений. E-mail: nni@genebee.msu.ru.

Баринов Сергей Миронович — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии наук (119334, г. Москва, Ленинский пр., 49, Россия), член-корреспондент РАН, доктор технических наук, главный научный сотрудник, специалист в области медицинского материаловедения. E-mail: barinov_s@mail.ru.

The starch films containing calcium phosphates

**I. V. Fadeeva, E. S. Trofimchuk, E. V. Rogatkina, O. S. Antonova,
N. I. Nikonorova, S. M. Barinov**

Starch films crosslinked by glyoxal or citric acid were developed. The mechanic strength of the films as well as elasticity modulus were examined. The elasticity modulus was found to be about 1 GPa and the destruction strength — about 4050 GPa. The starch films were used as the basis for mineral-polymeric bioactive composites by *in situ* calcium phosphates precipitation in the starch solution. The acidity of the reaction mixture as well as Ca/P ratio strongly affected the calcium phosphates phase composition. Dicalcium phosphate dihydrate (DCPD, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and amorphous calcium phosphate were obtained in the whole polymer matrix space. The calcium phosphate incorporation in the starch matrix was found to decrease the strength but at the same time to increase the elasticity modulus.

Key words: starch films, calcium phosphates, bioresorbable membranes.

Fadeeva Inna — A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Material Science of RAS (119334, Leninsky avenue, 49, Moscow, Russia), leading researcher, PhD, specialist in the field of inorganic chemistry and materials in medicine. E-mail: fadeeva_inna@mail.ru.

Trofimchuk Elena — M.V. Lomonosov Moscow State University, (Lomonosov MSU GSP-1, Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russia), senior researcher, specialist in the field of macromolecular chemistry. E-mail: elena_trofimchuk@mail.ru.

Rogatkina Ekaterina — A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Material Science of RAS (119334, Leninsky avenue, 49, Moscow, Russia), intern researcher, specialist in the field of materials in medicine. E-mail: marsella09@mail.ru.

Antonova Olga — A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Material Science of RAS (119334, Leninsky avenue, 49, Moscow, Russia), leading researcher, PhD, specialist in the field of electron microscopy. E-mail: osantonova@yandex.ru.

Nikonorova Nina — M.V. Lomonosov Moscow State University, (Lomonosov MSU GSP-1, Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russia), senior researcher, specialist in the field of macromolecular chemistry. E-mail: nni@genebee.msu.ru.

Barinov Sergey — A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Material Science of RAS (119334, Leninsky avenue, 49, Moscow, Russia), corr.-member of RAS, Dr.Sci., chief researcher, specialist in the field of materials in medicine. E-mail: barinov_s@mail.ru.