

## СТРУКТУРА БИОСТЕКЛА СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$

Дяденко М.В., Курило И.И., Осипенко М.А., Поспелов А.В.  
Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Республика  
Беларусь, +375295014763  
[dyadenko-mihail@mail.ru](mailto:dyadenko-mihail@mail.ru); [levitskii@belstu.by](mailto:levitskii@belstu.by); [september@tut.by](mailto:september@tut.by)

В последние десятилетия наблюдается резкий рост исследований в области биоматериалов, под которыми понимают материалы, способные заменить поврежденные органы и ткани. Исследования и разработки в области биоматериалов являются одной из ведущих задач во многих университетах и институтах мира. К типичным представителям биоматериалов относят биостекло. Оно представляет собой материал на основе, как правило, силикатного стекла, который способен взаимодействовать с тканями организма, и применяется для реконструкции костной ткани.

Целью настоящей работы является изучение структуры и биологической активности стекол, полученных на основе системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ .

Синтез опытных стекол осуществлялся на основе системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  при следующем содержании компонентов, мас. %: 13,0–23,0 CaO, 52,5–62,5  $\text{SiO}_2$ , 2,5–12,5  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; в качестве постоянных составляющих использовались 13,5  $\text{Na}_2\text{O}$  и 8,5 MgO. Выбор данной системы обусловлен необходимостью получения стекол, характеризующихся биоактивностью, которые при погружении в SBF-раствор (Simulated body fluid) способны образовывать на своей поверхности кристаллы гидроксипатита. SBF-жидкость представляет собой раствор, характеризующийся  $\text{pH}=7,0$ , с концентрацией ионов, близкой к концентрации в плазме крови человека, и используется для оценки структурных изменений на поверхности биоактивного стекла.

Синтез опытных стекол осуществлялся в фарфоровых тиглях при температуре  $1480\pm 20$  °С в газовой пламенной печи периодического действия. Скорость подъема температуры составляла 250 °С/ч с выдержкой при максимальной температуре 1 ч. При достижении однородности стекломассы тигли со стекломассой извлекали из печи и осуществляли формование изделий отливкой в формы. После выработки образцы подвергались отжигу при температуре  $560\pm 5$  °С с выдержкой при ней 1 ч.

Проявление биоактивности у стекол наблюдается при их относительно невысокой химической устойчивости, которая в первую очередь определяется содержанием оксида кремния в составе исследуемых стекол. Дело в том, что остеогенные свойства стекла обусловлены продуктами его растворения в SBF-растворе, то есть растворимыми ионами кремния и кальция, которые стимулируют остеогенные клетки для образования костного матрикса. Поэтому чем ниже прочность и степень развитости структурного каркаса стекла, тем легче происходит разрушение его поверхностного слоя и активнее формируется слой гидроксипатита.

Оценка биоактивности исследуемых стекол осуществлялась путем их помещения в закрытую емкость с SBF-жидкостью и выдержке в термостате при фиксированной температуре 37,0 °С в течение 7 суток. Биоактивность либо биопассивность исследуемых стекол оценивались по изменению  $\text{pH}$  SBF-жидкости и анализу поверхности образцов после испытаний. В случае увеличения  $\text{pH}$  SBF-жидкости следует говорить о проявлении стеклами биоактивности.

Образцы стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  вступали в реакцию с SBF-жидкостью, вызывая образование нового слоя гидроксилкарбонизированного апатита на поверхности материала ввиду протекания ряда химических реакций.

Первоначально ионы  $\text{Na}^+$  на поверхности стекла активно обмениваются с ионами  $\text{H}^+$  из SBF-жидкости, вызывая заметное увеличение  $\text{pH}$  раствора до значений 8,39–8,56 и формирование на поверхности стекла соответствующего гидроксида. Его образование

обуславливает разрушение структурной сетки стекла путем разрыва химических связей Si–O–Si. Растворимый диоксид кремния превращается в Si(OH)<sub>4</sub>, и на поверхности стекла происходит образование силанольных групп, которые конденсируются и повторно полимеризуются с образованием слоя силикагеля. В тоже время ионы Ca<sup>2+</sup> и PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> диффундируют из объема стекла, а также из окружающей образец стекла SBF-жидкости и накапливаются в аморфном слое, обогащенном диоксидом кремния. Образованная при этом пленка CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> впоследствии кристаллизуется с формированием смешанного карбонизированного гидроксипатита.

По результатам исследования биоактивности стекол системы Na<sub>2</sub>O–CaO–MgO–SiO<sub>2</sub>–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> выявлено, что образование кристаллов гидроксипатита наблюдается в образцах с массовым соотношением CaO:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в пределах (5:1)–(6:1).

Стекла системы Na<sub>2</sub>O–CaO–MgO–SiO<sub>2</sub>–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с максимальным для изучаемой области содержанием оксидов CaO и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> проявляют полную бионертность, без видимых признаков образования гидроксипатита.

С целью выявления взаимосвязи между степенью полимеризации структурного каркаса стекла и его биоактивностью проведено изучение структуры опытных стекол методом инфракрасной спектроскопии.

Оксид кремния в структуре силикатных стекол представлен тетраэдрическими группировками [SiO<sub>4</sub>] с 4 мостиковыми атомами кислорода (Q4), с 3 (Q3), с 2 (Q2), с 1 (Q1) и тетраэдрическими единицами, в которых все атомы кислорода немостиковые (Q0).

В центре тетраэдрической группировки [SiO<sub>4</sub>] располагается атом кремния, который вследствие *sp*<sup>3</sup>-гибридизации связан с четырьмя атомами кислорода. Соединение соседних кремнекислородных тетраэдров происходит вершинами через мостиковый атом кислорода с помощью сложной *spd*-гибридизации. При этом угол Si–O–Si между двумя соседними тетраэдрами может изменяться в пределах 120–180°.

Широкая полоса поглощения в области 900–1200 см<sup>-1</sup> с максимумом при 1040 см<sup>-1</sup> связана с наличием групп [SiO<sub>4</sub>] и относится к валентным колебаниям мостиковых связей Si–O–Si в сложных силикатных анионах. Полосы поглощения в области 700–800 см<sup>-1</sup>, как правило, связывают с наличием кольцевых мотивов в структуре стекол. Так, полоса поглощения при 760–800 см<sup>-1</sup> в структуре исследуемых стекол относится к шестичленным кольцевым мотивам, состоящим из тетраэдров [SiO<sub>4</sub>]. Полоса поглощения при 465 см<sup>-1</sup> соответствует деформационным колебаниям связей Si–O [12].

Установлено, что с ростом содержания P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, вводимого взамен SiO<sub>2</sub>, в количестве от 2,5 до 10,0 мас. %, наблюдается появление полосы в области 575 см<sup>-1</sup>, которая отвечает колебаниям мостиков O=P–O, что является закономерным.

Вместе с тем увеличение количества CaO, вводимого взамен SiO<sub>2</sub>, от 13 до 23 мас. % вызывает уменьшение доли шестичленных кольцевых структурных мотивов, то есть наблюдается более глубокая деполимеризация структуры стекла. Об этом свидетельствует уменьшение интенсивности полосы в области 760–780 см<sup>-1</sup> и смещение пика ее интенсивности в низкочастотную область, а также появление полосы с выраженным максимумом при 930 см<sup>-1</sup>, которая характеризует наличие группировок Q2. При этом их доля пропорционально возрастает с ростом содержания CaO. Следует отметить, что в стекле с содержанием CaO, равным 13 мас. %, в основном преобладают группировки Q3. Дело в том, что введение CaO в состав опытных стекол вызывает рост немостиковых атомов кислорода, и снижение степени развитости структурного каркаса стекла.

Таким образом, проявление биоактивности наблюдается в стеклах системы Na<sub>2</sub>O–CaO–MgO–SiO<sub>2</sub>–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, включающих не более 60 мас. % SiO<sub>2</sub>, с соотношением CaO:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, находящимся в пределах (5:1)–(6:1).