

МРНТИ 61.35.31

М.В. Дяденко¹ – основной автор, | ©
В.Г. Лугин², И.И. Курило³, А.В. Поспелов⁴



ORCID

¹Канд. техн. наук, доцент, ²Канд. техн. наук,³Канд. хим. наук, доцент, ⁴Научный сотрудник¹<https://orcid.org/0000-0002-4555-9401>; ²<https://orcid.org/0000-0001-6713-2647>;³<https://orcid.org/0000-0002-0016-6719>; ⁴<https://orcid.org/0000-0002-1287-603X>^{1,2,3,4}Белорусский государственный технологический университет,

г. Минск, Республика Беларусь

¹dyadenko-mihail@mail.ru<https://doi.org/10.55956/VCPH4627>

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОАКТИВНОСТИ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ Na₂O–CaO–MgO–SiO₂–P₂O₅

Аннотация. На основе системы Na₂O–CaO–MgO–SiO₂–P₂O₅ при различном соотношении компонентов синтезированы образцы опытных стекол. Изучены их структурные особенности и физико-химические свойства. Показано, что биологическая активность стекол, проявляющаяся при их изотермической выдержке в SBF-растворе (simulated body fluid) при температуре 37 °С в течение 2–7 суток, обусловлена образованием поверхностного слоя гидроксиапатита. Указана область составов стекол, характеризующихся максимальной склонностью к кристаллизации, что приводит к снижению биоактивности материала. Установлено, что основным фактором, определяющим биологическую активность стекол, является соотношение в их составе CaO/P₂O₅.

Ключевые слова: биоактивность, биостекло, кристаллизация, плотность, микротвердость, структура стекла, химическая устойчивость.



Дяденко, М.В. Исследование биоактивности и физико-химических свойств стекол системы Na₂O–CaO–MgO–SiO₂–P₂O₅ [Текст] / М.В. Дяденко, В.Г. Лугин, И.И. Курило, А.В. Поспелов // Механика и технологии / Научный журнал. – 2023. – №1(79). – С.161-174. <https://doi.org/10.55956/VCPH4627>

Введение. Проведение научных исследований в области разработки новых либо совершенствование существующих биоматериалов является ключевой задачей современной биоинженерии. Биоматериалы представляют собой природные, либо синтетические материалы, применяемые для связывания их с биологическими средами с целью образования или замещения ткани либо органа [1, 2].

Известные в настоящее время материалы биомедицинского назначения можно классифицировать по степени их воздействия на живой организм [3–7]:

- токсичные, вызывающие отмирание тканей при контакте с ними (преимущественно металлы);

- биоинертные, не являющиеся биологически активными (керамические материалы на основе ZrO₂, Al₂O₃);

- биоактивные – материалы, способные активно взаимодействовать с окружающими тканями организма с образованием непосредственной с ними связи (ряд композиционных материалов, керамика на основе фосфатов кальция, биостекла).

Основными требованиями, предъявляемыми к биоматериалам, используемым для реконструкции костной ткани в травматологии и ортопедической хирургии, являются [3–5]:

- биоактивность материала, то есть его срастание с костной тканью;
- отсутствие нежелательного взаимодействия с тканями организма;
- наличие в имплантате сквозных пор размером 0,1–0,15 мкм;
- уровень механических характеристик должен быть сопоставим с аналогичными для кости.

В настоящее время для использования в качестве имплантатов в ортопедической хирургии перспективным и активно исследуемым биоматериалом являются биостекла.

Впервые биостекло было получено более 50 лет назад профессором кафедры материаловедения и инженерии Флоридского университета Ларри Хенчем. Синтезированное им стекло, состав которого в настоящее время известен под маркой 45S5, включало следующие компоненты, мас. %: 24,5 Na₂O, 24,5 CaO, 45,0 SiO₂, 6 P₂O₅ [4, 5, 7–9]. В целом, биостекло представляет собой материал на основе силикатного стекла с содержанием оксида кремния не более 50 мас. %, способный взаимодействовать с тканями организма с образованием слоя карбонизированного гидроксиапатита [4, 5, 7–9].

Кость характеризуется достаточно сложным строением и разнообразным тканевым составом. Основной состав кости на 25 % представлен коллагеном – костной тканью, на 65 % фосфатами кальция, а остальные 10 % – вода. Костная ткань содержит в своем составе преимущественно ионы Ca²⁺ и PO₄³⁻. Прочность костной ткани на сжатие обусловлена наличием фосфатов кальция преимущественно в форме гидроксиапатита Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, кристаллы которого присутствуют в кости в форме пластин размером 50x20x5 нм, расположенных определенным образом по отношению к оси коллагеновых волокон. В свою очередь гидроксиапатит имеет переменный состав: отношение Са/Р изменяется в пределах 1,5–1,67 [6, 7].

Высокая биологическая активность биостекол и материалов на их основе достигается за счет наличия в их составе оксида кремния (IV) и протекания процессов гидролиза компонентов биостекла в межтканевых жидкостях [6, 7]. Это приводит к формированию на границе «биостекло–кость» слоя гидроксиапатита, что способствует срастанию имплантата с костной тканью.

Способность биоактивных стекол к образованию гидроксиапатита, в первую очередь, определяется их химическим составом [5]. Индуцирование процесса остеопродукции, т.е. способности стимулировать процесс регенерации костной ткани, происходит не только за счет самого биостекла, но и за счет продуктов его растворения (преимущественно соединений кальция и кремния). Это позволяет использовать биостекла и материалы на их основе для замещения и регенерации костной ткани [5, 7, 8, 9].

Целью настоящей работы является синтез стекол на основе системы Na₂O–CaO–MgO–SiO₂–P₂O₅, анализ их структуры, биоактивности и физико-химических свойств.

Условия и методы исследований Синтез опытных стекол осуществлялся в газовой стекловаренной печи периодического действия при максимальной

температуре варки 1450 ± 25 °С с выдержкой при ней 1 ч. При достижении однородности стекломассы тигли извлекали из печи, после чего производили формование образцов путем отливки на металлическую плиту. После этого полученные образцы отжигали в муфельной печи при температуре 570 ± 5 °С для снятия внутренних напряжений.

Определение кристаллизационной способности стекол проводили методом градиентной кристаллизации [10].

Плотность определяли методом гидростатического взвешивания [10].

Испытания химической стойкости опытных стекол производили по методу ГИСа. Для оценки водостойкости использовали гидролитическую классификацию, согласно которой стекла делят на 5 классов в зависимости от количества 0,01 н HCl, пошедшего на титрование [10].

Определение микротвердости проводили с использованием прибора Wolpert Wilson, в основу работы которого положен метод Виккерса.

Для определения биоактивности стекла помещали в SBF-раствор (simulated body fluid), имитирующий человеческую жидкость в костной ткани. SBF-раствор представлял собой раствор с концентрацией ионов, близкой к концентрации в плазме крови человека, в мягких условиях pH и идентичной физиологической температуре. Оценку биоактивных свойств проводили по результатам изменения pH SBF-раствора, а также анализа поверхности образцов [11].

Микроструктура опытных стекол исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201 JEOL (Япония).

Определение структуры стекол осуществляли на ИК-спектрометре в координатах «пропускание – частота».

Результаты исследований и их обсуждение. Составы синтезированных стекол представлены в таблице 1.

Таблица 1

Составы синтезированных стекол

№ состава	Содержание оксидов, мас. %			
	SiO ₂	CaO	P ₂ O ₅	Na ₂ O+MgO
1	62,5	13,0	2,5	22,0
2	60,0	15,5	2,5	22,0
3	60,0	13,0	5,0	22,0
4	57,5	18,0	2,5	22,0
5	57,5	15,5	5,0	22,0
6	57,5	13,0	7,5	22,0
7	55,0	20,5	2,5	22,0
8	55,0	18,0	5,0	22,0
9	55,0	15,5	7,5	22,0
10	55,0	13,0	10,0	22,0
11	52,5	23,0	2,5	22,0
12	52,5	20,5	5,0	22,0
13	52,5	18,0	7,5	22,0
14	52,5	15,5	10,0	22,0
15	52,5	13,0	12,5	22,0

В качестве сырьевых материалов использовались следующие

компоненты квалификации не ниже «ос.ч.»: кварцевая крупка (ГОСТ 16548–80) [12], сода кальцинированная (ГОСТ 5100–85) [13], магнезия жженая (ГОСТ 844–79) [14], мел (ГОСТ 17498–72) [15], натрий фосфорнокислый (ГОСТ 11773–76) [16]. Выбор используемого сырья обусловлен необходимостью наличия в его составе минимального количества примесей.

По результатам синтеза установлено, что стекло, включающее 12,5 мас.% P_2O_5 , характеризуется наличием непровара, а стекло, в составе которого присутствует 13,0 мас.% CaO и 7,5 мас.% P_2O_5 , обладает высокой вязкостью при максимальной температуре варки и выработки, а также наличием отдельных кристаллических включений, что исключило возможность получения из расплава требуемых образцов для дальнейших исследований.

Как известно [17], склонность биостекла к кристаллизации при выработке обуславливает снижение его биологической активности, поскольку образованные кристаллические фазы препятствуют ионному обмену между стеклом и межтканевой жидкостью (либо SBF-раствором).

По результатам исследований кристаллизационной способности опытных стекол установлено, что все образцы стекол в интервале температур 535–990 °С в различной степени проявляют признаки кристаллизации.

Объемная кристаллизация наблюдается у образцов, в составе которых содержится 2,5 мас. % P_2O_5 и 18,0–23,0 мас. % CaO, а также у образцов стекол с постоянным содержанием SiO_2 , равным 52,5 мас. %. Наименее склонны к кристаллизации стекла с содержанием 5,0 мас. % P_2O_5 и 18,0–20,5 мас. % CaO.

Основные физико-химические свойства синтезированных стекол приведены в таблице 2.

Таблица 2

Основные физико-химические свойства стекол системы
 $Na_2O-CaO-MgO-SiO_2-P_2O_5$

№ состава	Плотность, кг/м ³	Микротвердость, МПа	Химическая устойчивость
1	2736	4570	3,57
2	2766	4652	4,62
3	2590	4351	3,26
4	2669	4951	6,82
5	2627	4625	5,73
6	–	–	–
7	2790	4816	7,49
8	2747	4780	5,28
9	2712	4362	4,25
10	2691	4331	4,07
11	2793	4751	6,97
12	2765	4408	6,34
13	2731	4255	4,98
14	2699	4176	4,32
15	–	–	–

Важная характеристика биостекол – плотность, так как данный показатель является индикатором взаимной диффузии ионов стекла, погруженного в SBF-раствор, и ионов данного раствора [17].

По результатам изучения плотности опытных стекол установлено, что данный показатель изменяется в пределах 2590–2793 кг/м³, а определяющее влияние на величину плотности опытных стекол оказывает оксид CaO, что обусловлено заполнением ионами кальция структурных полостей стекла [18].

Наиболее оптимальной с точки зрения получения биоактивных стекол является область с минимальными значениями плотности, которая включает 13,0–15,5 мас.% CaO и 52,5–57,5 мас.% SiO₂.

На практике для нанесения на поврежденную костную ткань биостекло используют в виде тонкомолотого порошка [19]. В связи с этим для измельчения монолитного образца биостекла в порошок требуется изучение его механических свойств, в частности, микротвердости, величина которой определяет прочность поверхностного слоя материала.

Выявлено, что микротвердость стекол исследуемой системы изменяется в пределах 4176–4951 МПа, при этом максимальные показатели микротвердости характерны для стекол с постоянным содержанием CaO, составляющим 18 мас. %. Минимальные показатели микротвердости характерны для стекол, в составе которых присутствует максимальное в изучаемой области системы количество P₂O₅. По-видимому, это связано со структурными особенностями тетраэдра [PO₄], в форме которого оксид фосфора присутствует в структуре стекол, – наличие двойной связи [20], что исключает возможность формирования в стекле трехмерных структурных участков. Вместе с тем, связь P–O (370–464 кДж/моль) является менее прочной, чем Si–O (443 кДж/моль) [21].

Химическая устойчивость стекол представляет собой их способность противостоять разрушающему действию воды и химических реагентов (влаги и газов) с pH меньше 7,0. Мерой данного показателя является количество компонентов стекла, перешедших в раствор при определенной концентрации реагента и соответствующем времени и температуре его воздействия [10].

В данной работе химическая устойчивость опытных стекол определялась к реагентам I группы, так как SBF-раствор имеет pH, равный 7,0. Механизм действия реагентов первой группы состоит в удалении с поверхностного слоя щелочных компонентов («выщелачивание») путем гидролиза силикатов и последующего их растворения.

Экспериментально установлено, что стекла, включающие 13 мас. % CaO, характеризуются максимальной химической устойчивостью к реагентам I-ой группы (III гидrolитический класс).

Как упоминалось выше, одним из основных требований к биоматериалам является их биоактивность. Для изучения биоактивности исследуемых материалов в лабораторных условиях используют модельные биологические среды.

В данной работе исследование процесса образования нового кальций-фосфатного слоя на поверхности образцов проводили в стационарных условиях, моделирующих среду организма человека. В качестве базовой модельной биологической жидкости для изучения биоактивности стекол использовали SBF-раствор с pH=7. Для проведения испытаний образцы стекол помещали в закрытую емкость с SBF-раствором и термостатировали при температуре 37,0°C в течение 7 суток. В процессе проведения исследований через 2 и 7 суток фиксировалось изменение pH раствора. Результаты данного исследования для отдельных образцов приведены в таблице 3.

Таблица 3

Изменение pH раствора симулирующей жидкости при контакте со стеклами системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$

Выдержка 2 суток		Выдержка 7 суток	
номер состава	pH	номер состава	pH
1	8,52	1	8,48
4	8,45	4	8,56
10	8,40	10	8,35
11	8,49	11	8,56
13	8,44	13	8,48
15	8,39	15	8,42

Как видно из таблицы 3, во всех случаях наблюдается увеличение pH раствора симулирующей жидкости. Это обусловлено тем, что образцы стекол вступают в реакцию с SBF-раствором, вызывая образование нового слоя гидроксилкарбонизированного апатита на поверхности материала. Данный слой имеет состав, аналогичный минеральной фазе кости, обеспечивая сильное взаимодействие и интеграцию с ней [7, 8, 11].

Механизм взаимодействия биостекла с SBF-раствором выглядит следующим образом [5, 7, 19, 22, 23].

Первоначально наблюдается активный обмен щелочных ионов на поверхности стекла с ионами водорода из SBF-раствора, при этом происходит увеличение pH раствора. Рост концентрации гидроксида на поверхности стекла приводит к растворению его структурной сетки, вызывая разрыв связей Si–O–Si. Растворимый диоксид кремния превращается в форму $\text{Si}(\text{OH})_4$, и на поверхности материала происходит образование силанолов. Силанольные группы на поверхности стекла конденсируются и повторно полимеризуются с образованием тонкого слоя геля кремниевой кислоты $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В свою очередь, в аморфном слое, обогащенном диоксидом кремния, происходит накопление ионов Ca^{2+} и PO_4^{3-} с образованием пленки $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, которая впоследствии кристаллизуется. Формируемый слой CaO может взаимодействовать с растворенным в SBF-растворе оксидом углерода, образуя слой смешанного и частично карбонизированного гидроксиапатита.

Изучение структуры стекла является обязательным и неотъемлемым элементом при разработке и исследовании различных материалов. Так, изучение структуры стекол позволяет получить сведения об их строении, наличии основных структурных группировок тех или иных функциональных групп.

Исследование процесса формирования кальций-фосфатного слоя на поверхностях показало, что при выдерживании образцов в течение 2-х и 7-ми суток в SBF-растворе, имитирующем биологическую среду, в образцах с массовым соотношением компонентов $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$, находящимся в пределах (5,2:1)–(7,2:1), происходит образование кристаллов гидроксиапатита. Слой гидроксиапатита формируется за счет выщелачивания поверхностного слоя стекла и адсорбции на нем ионов Ca^{2+} и PO_4^{3-} (рисунок 1).

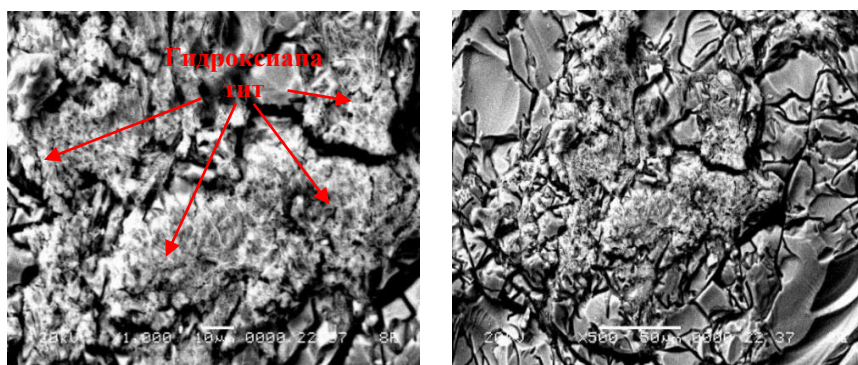


Рисунок 1. Электронно-микроскопические снимки поверхности образца стекла с соотношением $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$, равным 7,2:1

Стекла с высоким содержанием оксида CaO , включающие не менее 5,0 мас.% P_2O_5 , являются биоинертными. На поверхности таких материалов отсутствуют морфологические изменения, они практически не взаимодействуют с SBF-раствором и не вызывают образования выраженного слоя гидроксиапатита (рисунок 2).

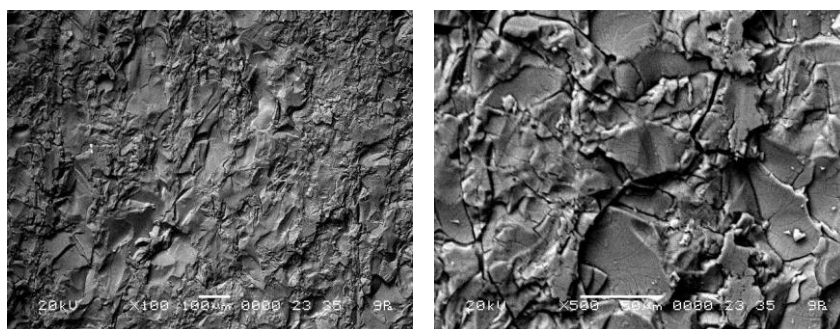
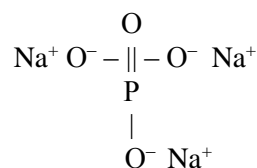


Рисунок 2. Электронно-микроскопические снимки поверхности образца стекла, включающего 7,5 мас.% P_2O_5

Профессор ирландского университета Limerick Стюарт Хэмпшайэр в своем докладе отметил, что структура биостекла марки 45S5 представлена преимущественно кремнекислородными тетраэдрами, которые соединены друг с другом мостиковыми атомами кислорода. По данным ЯМР структура биостекла марки 45S5 на 69 % представлена цепочечными мотивами и на 31 % кольцевыми, которые обеспечивают некоторое сшивание цепочечных мотивов. В свою очередь ионы Na^+ и Ca^{2+} , являясь модификаторами структурной сетки стекла, вызывают деполимеризацию структурного каркаса, образуя появление немостиковых атомов кислорода.

Спектральная характеристика квазибесконечных метафосфатных цепей включает в себя полосы, связанные с растягивающими колебаниями концевых групп $(\text{PO}_2)^-$ и мостиков типа $\text{P}-\text{O}-\text{P}$. Асимметричные и симметричные растяжения связей, характерные для фосфатных структурных группировок, активны как в инфракрасном, так и в рамановском спектрах. Спектрах комбинационного рассеяния преобладают интенсивные полосы, связанные с симметричными участками, а в ИК-спектрах преобладают интенсивные полосы, связанные с асимметричными участками [24].

Вместе с тем данные ЯМР показывают, что фосфор в структуре стекла представлен ортофосфатными единицами (Q_0) [24, 25]:



Баланс заряда определяется ионами Na^+ и /или Ca^{2+} без образования связей мостикового типа $\text{P}-\text{O}-\text{Si}$. В связи с этим фосфор изолируется от кремнекислородной составляющей в структуре стекла, образуя свои структурно-изолированные области. Фосфатная составляющая достаточно быстро выводится из стекла при воздействии водной среды.

Результате, структуры опытных стекол при различном содержании SiO_2 и CaO , представлены на рисунках 3, 4 соответственно.

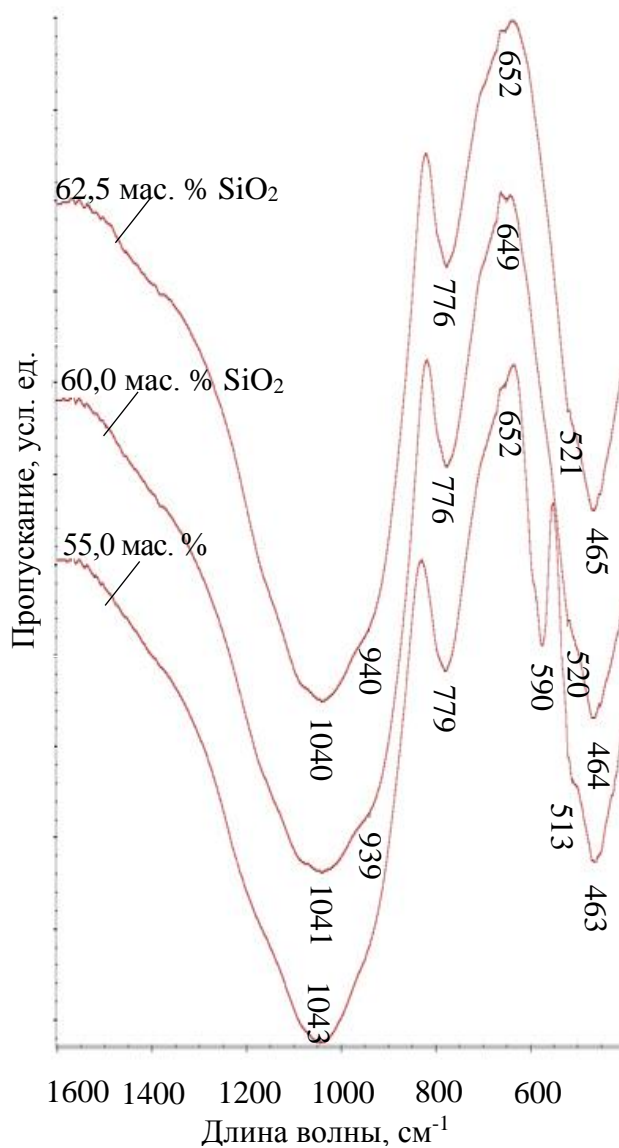


Рисунок 3. ИК-спектры стекол при различном содержании SiO_2

На всех ИК-спектрах опытных стекол наблюдаются 7 основных полос. Полоса в области $460\text{--}470\text{ см}^{-1}$ соответствует деформационным колебаниям связей Si–O [26, 27].

Слабые полосы при 560 , 565 и 570 см^{-1} обусловлены гармониками изгиба O–P–O и вибрациями O=P–O [24].

Относительно более слабые полосы в исследуемых стеклах при 650 см^{-1} могут быть вызваны колебаниями мостикового типа P–O–Si [28].

Полосу поглощения в области $760\text{--}790\text{ см}^{-1}$ связывают с наличием кольцевых мотивов в стеклах, состоящим из тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ [26, 27].

Полосы в области $930\text{--}940\text{ см}^{-1}$ указывает на кремнекислородных группировок типа Q_2 ($[\text{SiO}_4]$ с 2 мостиковыми атомами кислорода).

Широкая высокочастотная полоса поглощения в области $1020\text{--}1060\text{ см}^{-1}$ вероятно относится к валентным колебаниям дисиликатных группировок [27].

Как следует из рисунка 3, при уменьшении содержания SiO_2 взамен P_2O_5 в количестве от 2,5 до 10,0 мас. % усиливается интенсивность полосы при 575 см^{-1} , которая отвечает колебаниям мостиков O=P–O, что является закономерным.

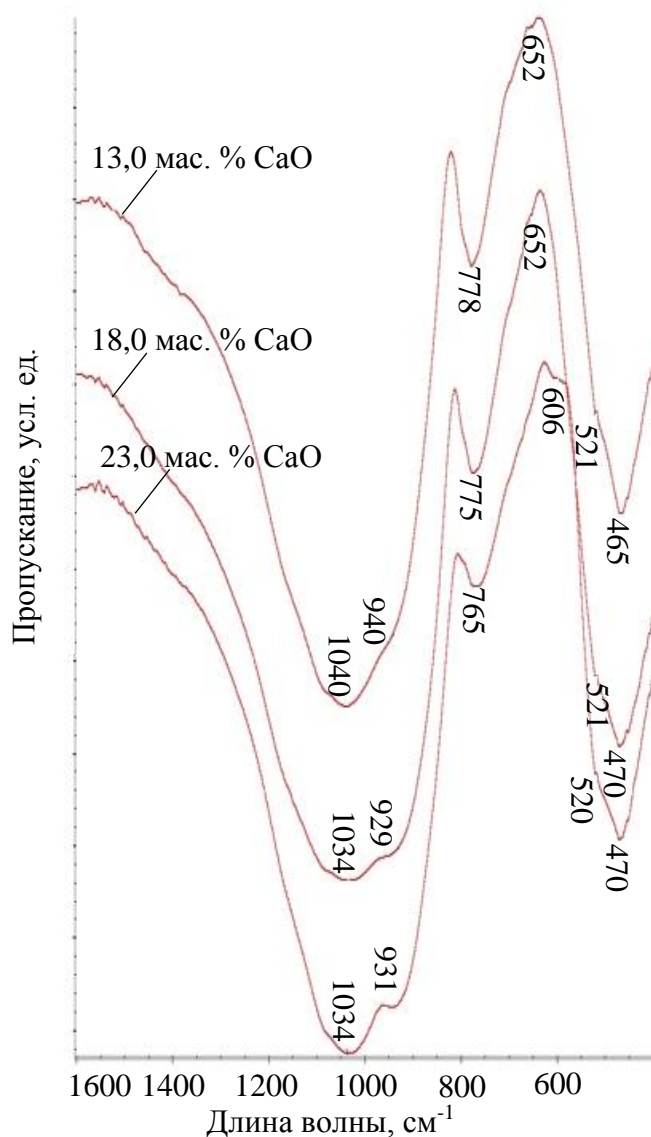


Рисунок 4. ИК-спектры стекол при различном содержании CaO

Как следует из рисунка 4, с увеличением количества оксида кальция от 13 до 23 мас. %, вводимого взамен SiO_2 , происходит уменьшение интенсивности полосы в области $760\text{--}780\text{ см}^{-1}$ и смещение пика ее интенсивности в низкочастотную область, что свидетельствует о более глубокой полимеризации структурной сетки стекла. Это связано с тем, что катионы Ca^{2+} , с одной стороны, являются модификаторами структурной сетки стекла, а с другой – двухзарядные катионы не вызывают структурных разрывов с образованием концевых связей, обуславливая определенную степень «сшивания» структурных участков.

Кроме того, происходит увеличение интенсивности полосы при 930 см^{-1} с одновременным снижением при 1030 см^{-1} , что свидетельствует о перераспределении кремнекислородных группировок Q_3 и Q_2 в сторону роста последних.

Заключение. Таким образом, проведенные исследования показали, что для проявления биоактивности стекол системы $\text{Na}_2\text{O}\text{--}\text{CaO}\text{--}\text{MgO}\text{--}\text{SiO}_2\text{--}\text{P}_2\text{O}_5$ массовое соотношение $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$ в их составе должно находиться в пределах $(5,2:1)\text{--}(7,2:1)$, а содержание SiO_2 не превышать 60 мас. %. Это обусловлено тем, что при таком соотношении компонентов формируется менее прочный структурный каркас стекла. При контакте с биологическими жидкостями это приводит к разрушению его поверхностного слоя и способствует более активному формированию слоя гидроксиапатита.

Список литературы

1. Bansode Pr., Sakharkar R. Bioglass-A Miracle Material // *Journal of Dental and Medical Sciences*, 2015. Vol. 14, Issue 11. P. 23-26.
2. Tayebi L.K. Moharamzadeh *Biomaterials for Oral and Dental Tissue Engineering* // Cambridge: Elsevier Woodhead Publishing, 2017. – 542 p.
3. Баринов, С.М. Биокерамика на основе фосфатов кальция [Текст] / С.М. Баринов, В.С. Комлев. – М.: Наука, 2005. – 204 с.
4. Baino Fr., S. Hamzehlou, S. Kargozar *Bioactive Glasses: Where Are We and Where Are We Going?* // *Journal of Functional Biomaterials*, 2018. Vol. 9, Issue 25.
5. Hench L.L. The Story of Bioglass // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2006. Vol. 17, P. 967-978.
6. Путляев, В.И. Современные биокерамические материалы [Текст] / В.И. Путляев // *Соросовский образовательный журнал*. – 2004. – Т. 8, № 1. – С. 44-50.
7. Hench, L.L. *An introduction to Bioceramics* (2ND edition). – Singapore: World Scientific Publishing Company, 2013. – 620 p.
8. Kaur G.A Kaur G., Pandey Om., Singh K., Homa D., Scott Br., Pickrell G. review of bioactive glasses: Their structure, properties, fabrication, and apatite formation // *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2014. Vol. 102, Issue 1. P. 254-274.
9. Hoppe A., Güldal N.S., Boccaccini A.R., Hoppe A. A review of the biological response to ionic dissolution products from bioactive glasses and glass-ceramics // *Biomaterials*, 2011. Vol. 32, P. 2757-2774.
10. Бобкова, Н.М. Химическая технология стекла и ситаллов [Текст] / Н.М. Бобкова, Л.Ф. Папко. – Минск: БГТУ, 2005. – 196 с.
11. Baino Fr., Yamaguchi S. The Use of Simulated Body Fluid (SBF) for Assessing Materials Bioactivity in the Context of Tissue Engineering: Review and Challenges // *Biomimetics*, 2020. Vol. 5, (57).

12. ГОСТ 16548–80. Кварцевая крупка, молотые песчаник, кварцит и жильный кварц для стекольной промышленности. Технические условия [Текст]. – Введ. 01.01.80. – М.: ИПК изд-во станд., 1980. – 17 с.
13. ГОСТ 5100–85. Сода кальцинированная техническая. Технические условия [Текст] – Введ. 01.01.86. – М.: ИПК изд-во станд., 1997. – 27 с.
14. ГОСТ 844–79. Магнезия жженая техническая. Технические условия [Текст]. – Введ. 01.01.81. – М.: Стандартиформ, 2006. – 31 с.
15. ТУ РБ 590118065. Мел. Технические условия [Текст]. – Введ. 01.01.73. – М.: Стандартиформ, 2006. – 32 с.
16. ГОСТ 11773–76. Натрий фосфорнокислый. Технические условия [Текст]. – Введ. 01.01.83. – М.: ИПК изд-во станд., 1997. – 27 с.
17. Farooq I., Imran Z., Farooq U., Leghari A., Ali H. Bioactive Glass: A Material for the Future // World Journal of Dentistry, 2012. Vol. 3, P. 199-201.
18. Шелби, Дж. Структура, свойства и технология стекла [Текст] / Дж. Шелби. – М.: Мир, 2006. – 288 с.
19. Хенч, Л. Биоматериалы, искусственные органы и инжиниринг тканей [Текст] / Л. Хенч, Д. Джоунс. – М.: Техносфера, 2007. – 304 с.
20. Герасимов, В.В. Неорганические полимерные материалы на основе оксидов кремния и фосфора [Текст] / В.В. Герасимов. – М.: Стройиздат, 1993. – 296 с.
21. Папко, Л.Ф. Химическая технология стекла и ситаллов [Текст] / Л.Ф. Папко, М.В. Дяденко. – Минск: БГТУ, 2017. – 150 с.
22. Peitl O., Zanotto E.D., Hench L.L. Highly bioactive $P_2O_5-Na_2O-CaO-SiO_2$ glass-ceramics // Journal of Non-Crystalline Solids., 2001. Vol. 292, – P. 115-126.
23. Aguiar H., Solla E.L., Serra J., González P., León B., Almeida N., Cachinho S., Davim E.J.C., Correia R., Oliveira J.M., Fernandes M.H.V. Orthophosphate nanostructures in $SiO_2-P_2O_5-CaO-Na_2O-MgO$ bioactive glasses // Journal of Non-Crystalline Solids, 2008. Vol. 354, – P. 4075-4080.
24. Moustafa Y.M., El-Egili K. Infrared spectra of sodium phosphate glasses // Journal of Non-Crystalline Solids, 1998. Vol. 240, – P. 144-153.
25. Andronache C.I., Racolt D. Structural investigation of $MO \cdot P_2O_5 \cdot Li_2O$ ($MO=Fe_2O_3$ or V_2O_5) glass systems by FTIR spectroscopy // AIP Conference Proceedings. 2014. Vol. 115,
26. Konijnendijk, W.L. The structure of borosilicate glasses. – Eindhoven: Technische Hogeschool Eindhoven, 1975. – 251 p.
27. Анфилогов, В.Н. Силикатные расплавы [Текст] / В.Н. Анфилогов, В.Н. Быков, А.А. Осипов. – М.: Наука, 2005. – 357 с.
28. Ahsan M.R., Uddin M.A., Mortuza M. Infrared study of the effect of P_2O_5 in the structure of lead silicate glasses // Indian Journal of Pure & Applied Physics, 2005. Vol. 43, – P. 89-99.

Материал поступил в редакцию 22.02.2023

М.В. Дяденко¹, В.Г. Лугин¹, И.И. Курило¹, А.В. Поспелов¹

¹Беларусь мемлекеттік технологиялық университеті, Минск қ., Беларусь

**Na₂O–CaO–MgO–SiO₂–P₂O₅ ЖҮЙЕЛІ ШЫНЫЛАРДЫҢ БИОАКТИВТІЛІГІН ЖӘНЕ
ФИЗИКАЛЫҚ-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ**

Аңдатпа. $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ жүйесіне сүйене отырып, компоненттердің әртүрлі арақатынасында тәжірибелік шыны үлгілері синтезделді. Олардың құрылымдық ерекшеліктері мен физикалық-химиялық қасиеттері зерттелді. 2-7 күн ішінде 37°C температурада SBF-ерітіндісінде (simulated body fluid) олардың изотермиялық ұсталуы кезінде көрінетін шынылардың биологиялық белсенділігі гидроксиапатиттің беткі қабатының түзілуіне байланысты екені көрсетілген. Материалдың биоактивтілігінің төмендеуіне әкелетін кристалданудың максималды бейімділігімен сипатталатын шыны құрамдарының аймағы көрсетілген. Шынылардың биологиялық белсенділігін анықтайтын негізгі фактор олардың құрамындағы $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ қатынасы екені анықталды.

Тірек сөздер: биоактивтілік, био-шыны, кристалдану, тығыздық, микроқаттылық, шыны құрылымы, химиялық тұрақтылық.

M.V. Dyadenko¹, V.G. Lugin¹, I.I. Kurilo¹, A.V. Pospelov¹

¹Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus

BIOACTIVITY AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ SYSTEM GLASS

Abstract. Experimental glasses on the basis of the $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ system with different ratios of components have been synthesized. Their structural and physical and chemical properties have been studied. Biological activity of glasses observed after 2–7 days of their isothermal exposure to simulated body fluid (SBF) solution at a temperature of 37°C is caused by the formation of the surface hydroxyapatite layer. The range of glass compositions characterized by maximum tendency to crystallization, which leads to a decrease in their bioactivity, has been specified. It has been found that the main factor determining the biological activity of glasses is the $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ ratio in their composition.

Keywords: bioactivity, bioactive glass, crystallization, density, microhardness, glass structure, chemical resistance.

References

1. Bansode Pr., Sakharkar R. Bioglass-A Miracle Material // Journal of Dental and Medical Sciences. 2015. Volume 14, Issue 11. P. 23-26.
2. Tayebi, L. Moharamzadeh K. Biomaterials for Oral and Dental Tissue Engineering. – Cambridge: Elsevier Woodhead Publishing, 2017. – 542 p.
3. Barinov, S.M. Barinov S.M., Komlev V.S. Biokeramika na osnove fosfatov kal'ciya [Bioceramics based on calcium phosphates] /– M.: Nauka, 2005. – 204 p. [In Russian].
4. Bairo Fr., Hamzehlou S., Kargozar S. Bioactive Glasses: Where Are We and Where Are We Going? // Journal of Functional Biomaterials. 2018. Vol. 9, Issue 25.
5. Hench, L.L. The Story of Bioglass // Journal of Materials Science: Materials in Medicine. 2006. Vol. 17. P. 967-978.
6. Putlyaev, V.I. Sovremennye biokeramicheskie materialy [Modern bioceramic materials]. Soro-sovskij obrazovatel'nyj zhurnal [Soros Educational Journal]. 2004. T. 8, № 1. P. 44-50. [In Russian].
7. Hench, L.L. An introduction to Bioceramics (2ND edition) / Singa-pore: World Scientific Publishing Company, 2013. – 620 p.

8. Kaur G., Pandey Om., Singh K., Homa D., Scott Br., Pickrell G. A review of bioactive glasses: Their structure, properties, fabrication, and apatite formation // *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. 2014. Vol. 102, Issue 1. P. 254-274.
9. Hoppe A., Güldal N.S., Boccaccini A.R. A review of the biological response to ionic dissolution products from bioactive glasses and glass-ceramics // *Bio-materials*. 2011. Vol. 32, P. 2757-2774.
10. Bobkova, N.M., Papko L.F. *Himicheskaya tekhnologiya stekla i sitallov* [Chemical technology of glass and metals]. – Minsk: BGTU, 2005. – 196 p. [In Russian].
11. Baino Fr., Yama-guchi S. The Use of Simulated Body Fluid (SBF) for Assessing Materials Bio-activity in the Context of Tissue Engineering: Review and Challenges // *Biomimetics*. 2020. Vol. 5 (57).
12. GOST 16548-80. Kvarcevaya krupka, molotye peschanik, kvarcit i zhil'nyj kvarc dlya stekol'noj promyshlennosti. Tekhnicheskie usloviya [Quartz grits, ground sandstone, quartzite and vein quartz for the glass industry. Technical specifications]. – Vved. 01.01.80. – M.: IPK izd-vo stand., 1980. – 17 p. [In Russian].
13. GOST 5100-85. Soda kal'cinirovannaya tekhnicheskaya. Tekhnicheskie usloviya [Soda ash technical. Technical conditions]. – Vved. 01.01.86. – M.: IPK izd-vo stand., 1997. – 27 p. [In Russian].
14. GOST 844-79. Magneziya zhzhenaya tekhnicheskaya. Tekhnicheskie usloviya [Burnt technical magnesia. Technical specifications]. – Vved. 01.01.81. – M.: Standartinform, 2006. – 31 p. [In Russian].
15. TU RB 590118065. Mel. Tekhnicheskie usloviya [Chalk. Technical specifications] – Vved. 01.01.73. – M.: Standartinform, 2006. – 32 p. [In Russian].
16. GOST 11773-76. Natrij fosfornokislyj. Tekhnicheskie usloviya [Sodium phosphoric acid. Technical specifications]. – Vved. 01.01.83. – M.: IPK izd-vo stand., 1997. – 27 p. [In Russian].
17. Farooq I., Imran Z., Farooq U., Leghari A., Ali H. Bioactive Glass: A Material for the Future // *World Journal of Dentistry*. 2012. Vol. 3, P. 199-201.
18. Shelbi, Dzh. *Struktura, svojstva i tekhnologiya stekla* [Structure, properties and technology of glass]. – M.: Mir, 2006. – 288 p. [In Russian].
19. Hench L. *Biomaterialy, iskusstvennye organy i inzhiniring tkanej* [Biomaterials, artificial organs and tissue engineering]. – M.: Tekhnosfera, 2007. – 304 p. [In Russian].
20. Gerasimov V.V. *Neorganicheskie polimernye materialy na osnove oksidov kremniya i fosfora* [Inorganic polymer materials based on silicon and phosphorus oxides]. – M.: Strojizdat, 1993. – 296 p. [In Russian].
21. Papko, L.F. Dyadenko, M.V. *Himicheskaya tekhnologiya stekla i sitallov* [Chemical technology of glass and metals]. – Minsk: BGTU, 2017. – 150 p. [In Russian].
22. Peitl O., Zanotto E.D., Hench L.L. Highly bioactive P2O5–Na2O–CaO–SiO2 glass-ceramics // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2001. Vol. 292, P. 115-126.
23. Aguiar H., Solla E.L., Serra J., González P., León B., Almeida N., Cachinho S., Davim E.J.C., Correia R., Oliveira J.M., Fernandes M.H.V. Orthophosphate nanostructures in SiO2–P2O5–CaO–Na2O–MgO bio-active glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2008. Vol. 354, P. 4075-4080.
24. Moustafa Y.M., El-Egili K. Infrared spectra of sodium phosphate glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1998. Vol. 240, P. 144-153.

25. Andronache, C.I., Racolt D. Structural investigation of MO·P2O5·Li2O (MO=Fe2O3 or V2O5) glass systems by FTIR spectroscopy // AIP Conference Pro-ceedings. 2014. Vol. 115,
26. Konijnendijk, W.L. The structure of borosilicate glasses. – Eindhoven: Technische Hogeschool Eindhoven, 1975. – 251 p.
27. Anfilogov, V.N. Silikatnye rasplavy [Silicate melts]. – M.: Nauka, 2005. – 357 p. [In Russian].
28. Ahsan, M.R. Infrared study of the effect of P2O5 in the structure of lead silicate glasses / M.R. Ahsan, M.A. Uddin, M. Mortuza // Indian Journal of Pure & Applied Physics. 2005. Vol. 43, P. 89-99.