



Материалы с новыми функциональными свойствами

546.284-31+546.41-31+546.72/74+546.47+54.31+54.057 + 541.182+546.111: 617.089.844

DOI: 10.25514/CHS.2023.1.24001

Современные подходы к разработке эффективных систем биостеклол состава SiO_2 -CaO, допированных соединениями железа(III) и цинка(II)*Е. В. Гусева¹✉, А. Т. Та¹, С. В. Буй², Е. В. Фесик³*

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия, e-mail: leylaha@mail.ru

²Факультет естественных наук, Университет Сай Гон, Хошимин, Вьетнам

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования МИРЭА - Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва, Россия

Поступила в редакцию: 19.03.2023 г.; после доработки: 21.04.2023 г.; принята в печать: 22.05.2023 г.

Аннотация – Представлены результаты сравнительной оценки условий синтеза, физико-химических характеристик и биоактивности стеклообразных систем вида $60\text{SiO}_2-(40-x)\text{CaO}-x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($x = 0, 1, 3, 5\%$ мол.) и $70\text{SiO}_2-(30-x)\text{CaO}-x\text{ZnO}$ ($x = 1, 3, 5\%$ мол.). Установлено, что температура спекания для получения цинксодержащих порошков составляет 700°C ; для железосодержащих порошков – 750°C . Найдено, что на аморфную природу стеклообразных железо- и цинксодержащих систем влияет содержание Fe_2O_3 и ZnO . Железосодержащие системы являются аморфными при допировании Fe_2O_3 в количестве $x = 0$ и 1% мол.; цинксодержащие – при допировании ZnO в количестве $x = 1, 3, 5\%$ мол. Показано, что железо- и цинксодержащие системы являются биостеклами (БС) и их биоактивность подтверждается наличием пиков минеральных слоев гидроксипатита при $2\theta = 26^\circ$ (002), 32° (211) в спектрах рентгеновской дифракции после выдерживания образцов в растворе SBF. С увеличением содержания Fe_2O_3 или ZnO от $0\div 1\%$ мол. до 5% мол. биоактивность снижается, что подтверждается уменьшением или исчезновением одного из пиков гидроксипатита в системах $60\text{Si}37\text{Ca}3\text{Fe}$, $70\text{Si}35\text{Ca}5\text{Zn}$. Наиболее активное формирование слоев гидроксипатита наблюдается для $60\text{Si}39\text{Ca}1\text{Fe}$, $70\text{Si}39\text{Ca}1\text{Zn}$. Результаты исследований магнитных, термических и текстурных свойств показывают, что ионы Fe(III) и Zn(II) являются модификаторами стекловидной сетки, замещая ионы кальция и кремния в ней. При этом установлено, что добавки ионов Fe(III) индуцируют магнитные свойства систем с сохранением их биоактивности. Магнитные свойства усиливаются с увеличением содержания Fe_2O_3 . Увеличение содержания ZnO от 1 до 5% мол. в системах вызывает снижение температуры фазового перехода и вызывает уменьшение пористости. Добавление ионов вышеуказанных элементов придает БС полезные свойства, при этом БС растворяются в организме без следа, не образуя токсичных химических соединений.

Ключевые слова: SiO_2 , CaO, ZnO, Fe_2O_3 , некаталитический гидротермальный золь-гель синтез, биостекло.

Modern approaches to the development of efficient systems of SiO₂-CaO bioglasses doped with iron(III) and zinc(II) compounds

Elena V. Guseva¹✉, An Tuan Ta¹, Xuan Vuong Bui², and Elena V. Fesik³

¹Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia, e-mail: leylaha@mail.ru

²Faculty of Natural Sciences, Sai Gon University, Ho Chi Minh City, Vietnam

³Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education MIREA - Russian Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies named after M.V. Lomonosov), Moscow, Russia

Received: March 19, 2023; Revised: April 21, 2023; Accepted: May 22, 2023

Abstract – The results of a comparative assessment of the synthesis conditions, physicochemical characteristics, and bioactivity of glassy systems of the form 60SiO₂–(40–x)CaO–xFe₂O₃ (x = 0, 1, 3, 5% mol.) and 70SiO₂–(30–x)CaO– xZnO (x = 1, 3, 5% mol.). It has been established that the sintering temperature for obtaining zinc-containing powders is 700°C; for iron-containing powders – 750°C. It was found that the content of Fe₂O₃ and ZnO affects the amorphous nature of glassy iron- and zinc-containing systems. Iron-containing systems are amorphous when Fe₂O₃ is doped in an amount x = 0 and 1 mol.%; zinc-containing - with ZnO doping in the amount of x = 1, 3, 5% mol. It has been shown that iron- and zinc-containing systems are bioglasses (BG) and their bioactivity is confirmed by the presence of peaks of mineral layers of hydroxyapatite at 2θ = 26° (002), 32° (211) in the X-ray diffraction spectra after keeping the samples in the SBF solution. With an increase in the content of Fe₂O₃ or ZnO from 0÷1% mol. to 5% mol., the bioactivity decreases, which is confirmed by the decrease or disappearance of one of the peaks of hydroxyapatite in the systems 60Si37Ca3Fe, 70Si35Ca5Zn. The most active formation of hydroxyapatite layers is observed for 60Si39Ca1Fe, 70Si39Ca1Zn. The results of studies of magnetic, thermal, and textural properties show that Fe (III) and Zn (II) ions are vitreous network modifiers, replacing calcium and silicon ions in it. It was found that the addition of Fe (III) ions induces the magnetic properties of systems while maintaining their bioactivity. The magnetic properties increase with increasing Fe₂O₃ content. An increase in the content of ZnO from 1 to 5% mol. in systems causes a decrease in the phase transition temperature and causes a decrease in porosity. The addition of ions of the above elements gives BG useful properties, while BG dissolves in the body without a trace, without forming toxic chemical compounds.

Keywords: SiO₂, CaO, ZnO, Fe₂O₃, non-catalytic hydrothermal sol-gel synthesis, bioglass.

ВВЕДЕНИЕ

Бинарные системы **SiO₂-CaO** являются исходным материалом для получения биоактивных стекол (БС), которые используются для приготовления порошков костной культуры [1–3]. Добавление к вышеприведенной системе соединений биогенных d-элементов, например, цинка или железа позволяет синтезировать БС с качественно новыми свойствами [4–8]. Подобного рода

системы, если они являются **БС**, контактируя с тканями или физиологическими жидкостями организма, приводят к образованию карбонизированного слоя гидроксиапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (**ГА**) [1–8], который является материалом костной ткани и способствует ее восстановлению. При этом **БС** растворяется в организме без следа, не образуя токсичных химических соединений.

Обычно **БС** получают методом плавления и золь-гель методом. Метод плавления [9–10] позволяет в больших объемах при высокой температуре ($> 1300^\circ\text{C}$) быстро синтезировать синтетическое стекло, однако к недостаткам данного метода относится использование энергии в больших количествах, наличие термостойкого нагревательного оборудования, имеющего высокую стоимость и высокотемпературный режим заливки жидкого стекла, представляющий опасность для химиков. Также при использовании метода плавления для синтеза **БС** обычно получают системы с низкой удельной площадью поверхности (**SSA**), что влияет на отклик поверхности к образованию слоя **ГА** [11–14].

Использование *метода золь-гель* применительно к синтезу **БС** исключает часть недостатков *метода плавления*. Достоинством *метода золь-гель* является возможность вести процессы при более низкой температуре. **БС**, полученные с помощью *метода золь-гель*, имеют более значительную **SSA**. Данный факт отражается в увеличении пористости, что повышает биореакционную способность **БС**. К недостаткам *золь-гель метода* следует отнести сложность реализации синтетических операций, длительное время синтеза (от одного дня до одной недели). Кроме того контролирование зернистости структуры образуемых систем является важным элементом при синтезе **БС**, которое затруднено на стадии гелеобразования и термообработки вследствие склонности образуемых композитов к агломерации. К одним из значительных недостатков *золь-гель метода* относится использование катализаторов, представляющих кислоты, на стадии гидролиза предшественников для образования золя [1, 2, 15, 16].

Поэтому была выбрана известная система **70SiO₂–30CaO**, синтезированная традиционным золь-гель методом [17], для которой изучены текстурно-морфологические показатели и на основе обычного золь-гель метода разработаны две методики золь-гель синтеза системы **70SiO₂–30CaO** [18, 19] с использованием элементов «зеленой химии» с помощью внесения различных синтетических приемов.

В первой методике [18], названной *некаталитическим золь-гель синтезом в горячей воде*, гидролиз прекурсоров проводили в горячей воде (70°C , 24 часа) для ускорения реакций без использования катализатора (кислоты). Частицы золя быстро объединяются, превращаясь в гель в условиях высокой температуры. Время перемешивания прекурсоров до образования золя 2 часа. Сушка геля протекает при 150°C в течение 6 часов. Время спекания высушенного геля 3 часа. Общее время реакции 35 часов. Таким образом, преимуществом является безкислотная методика и сокращение времени получения готовых соединений. Но температура спекания колеблется от 700 до 1000°C .

В второй методике [19], названной *некаталитическим гидротермальным золь-гель синтезом*, смесь прекурсоров сразу загружается в гидротермальный реактор. В условиях высокой температуры и высокого давления проходят реакции образования золь-системы и реакции гелеобразования (24 часа при 150 °С). Время перемешивания прекурсоров до образования золя 1 час. Сушка геля протекает при 150 °С в течение 24 часов. Время спекания высушенного геля 3 часа при 700 °С. Общее время реакции 52 часа. Преимуществом методики является простота в операциях синтеза и безкислотная технология. Эта методика, хотя и более длительная, но наиболее простая в осуществлении, выбрана в качестве оптимальной.

Ранее, в [20–21] фрагментарно опубликованы данные по разработке методик золь-гель синтеза с элементами «зеленой химии» для бинарных систем вида $\text{SiO}_2\text{-CaO}$, допированных соединениями железа(III) и цинка(II).

Цель данной работы заключается в сравнительной оценке условий применимости новой разработанной методики золь-гель синтеза с элементами зеленой химии (*некаталитический гидротермальным золь-гель синтез*) для систем $60\text{SiO}_2\text{-(40-x)CaO-xFe}_2\text{O}_3$ ($x = 0, 1, 3, 5\%$ мол.) и $70\text{SiO}_2\text{-(30-x)CaO-xZnO}$ ($x = 1, 3, 5\%$ мол.), а также в сравнении физико-химических характеристик и биоактивности синтезированных стеклообразных систем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методики синтеза стеклообразных систем $60\text{SiO}_2\text{-(40-x)CaO-xFe}_2\text{O}_3$ ($x = 0, 1, 3, 5\%$ мол.) и $70\text{SiO}_2\text{-(30-x)CaO-xZnO}$ ($x = 1, 3, 5\%$ мол.) подробно описаны в [20–21].

Методы исследования.

Ранее, в [20–21] представлены данные по методам исследования, с помощью которых описывались физико-химические характеристики синтезированных систем. В данной работе сравниваются условия синтеза системы $\text{SiO}_2\text{-CaO}$, допированной соединениями железа(III) и цинка(II) согласно новой разработанной методики золь-гель синтеза с элементами зеленой химии, а также физико-химические характеристики и биоактивность железо- и цинксодержащих систем. Поэтому мы приводим набор методов, с помощью которых синтезированные системы были охарактеризованы.

Термические свойства исследовали методом термогравиметрии/дифференциальной сканирующей калориметрии ТГ/ДСК (SETERAM, LABSYS Evo). Образец порошка помещали в платиновый тигель и нагревали от комнатной температуры до 1000 °С при соотношении 10 К/мин⁻¹ в осушенном воздухе. На основе анализа выбрана оптимальная температура для стабилизации синтетического биостекла.

Образцы стекла исследовались с помощью метода рентгеновской дифракции **XRD** (прибор D8-Advance, Bruker, Billerica, MA, USA) с использованием Cu-K_α излучения ($\lambda = 1,5406\text{\AA}$). Образцы сканировались в диапазоне от 5 до 80° (2 θ) с шагом 0,02°. Идентификация **XRD** выполнена с помощью программного обеспечения X-Pert High Score Plus.

Текстурные характеристики – площадь удельной поверхности (SSA), объем (PV) и диаметр (MD) пор получены при измерении низкотемпературной адсорбции/десорбции азота с помощью порозиметра (Quantachrome Instruments, Boynton Beach, FL, USA). Данные по значениям SSA, MD и PV получают из ветви изотермы десорбции и автоматически рассчитываются в системе прибора на основе метода Брунауэра/Эмметта/Теллера (БЭТ) на системе Micrometrics, Georgia, USA.

Морфологию синтезированного стекла изучали полевым эмиссионным сканирующим электронным микроскопом (FE-SEM, S-4800, Япония).

Состав синтезированного стекла определяли методами рентгенофлуоресцентного анализа РФА (PW2400, PHILIPS), энергодисперсионной спектроскопией EDS (S-4800, Hitachi, Токио, Япония).

Магнитные свойства синтетических стекол исследовали с помощью вибрационного магнитометра (VSM, Microsene EV11).

Биоактивность синтезированного стекла исследовалась с помощью экспериментов *in vitro* по методу Кокубо [22]. Материал стекла погружался в раствор симулированной телесной жидкости (*Simulated Body Fluid или SBF*) и перемешивался со скоростью 100 об/мин и температуре 37°C в течение пяти и десяти суток. Раствор SBF с неорганическими ионными компонентами, схожими с кровью человека, синтезирован из прекурсоров солей в лаборатории. Ионный состав раствора SBF ($1 \cdot 10^{-3}$ М): Na^+ – 142,0; K^+ – 5,0; Ca^{2+} – 2,5; Mg^{2+} – 1,5; Cl^- – 148,8; HCO_3^- – 4,2; HPO_4^{2-} – 1,0.

После погружения в раствор SBF на поверхности материала стекла, если оно биоактивно, формируется слой ГА.

Влияние времени погружения стекол на pH раствора SBF и концентрацию кремния, кальция, фосфора в растворе SBF определяли с помощью pH-метра и с помощью оптико-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой ICP-OES (прибор ICP 2060, Agilent, California, USA).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Железо Fe и цинк Zn относятся к биогенным элементам и естественным образом присутствуют в тканях и костях. Поэтому добавление ионов этих элементов придает БС полезные свойства. Так, цинк выполняет функции, связанные с иммунной системой, делением клеток, фертильностью, что также влияет на костную систему. Допирование БС ионами железа используются для создания биосовместимых магнитных имплантатов [4–8].

С использованием методики некаталитического гидротермального золь-гель синтеза получены ряды стеклообразных систем вида **60Si40Ca**, **60Si39Ca1Fe**, **60Si37Ca3Fe**, **60Si35Ca5Fe** и **70Si29Ca1Zn**, **70Si27Ca3Zn**, **70Si25Ca5Zn**.

Сравним между собой схемы получения железосодержащих и цинксодержащих систем (рис. 1, см. ниже). Как следует из схем процессов синтеза (рис. 1) время перемешивания прекурсоров для создания золь-системы (1 час), время и температура процессов гелеобразования, а также время и

температура сушки геля (24 часа при 150 °С), аналогичные для получения железо- и цинксодержащих систем. Отличие наблюдается на стадии спекания высушенного гелеобразного продукта. Для спекания железосодержащих систем требуется более высокая температура (750 °С) и более длительное время (4 часа) спекания, чем для цинксодержащих систем, для которых время и температура спекания составляют 3 часа при 700 °С. Данный факт в первую очередь объясняется более высокими температурами плавления оксида железа, входящего в состав железосодержащих систем.

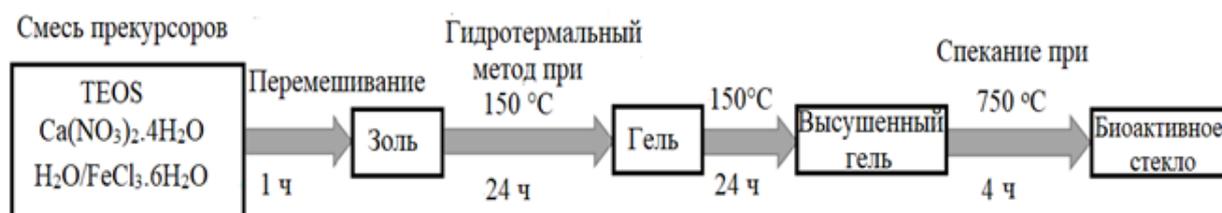


схема 1

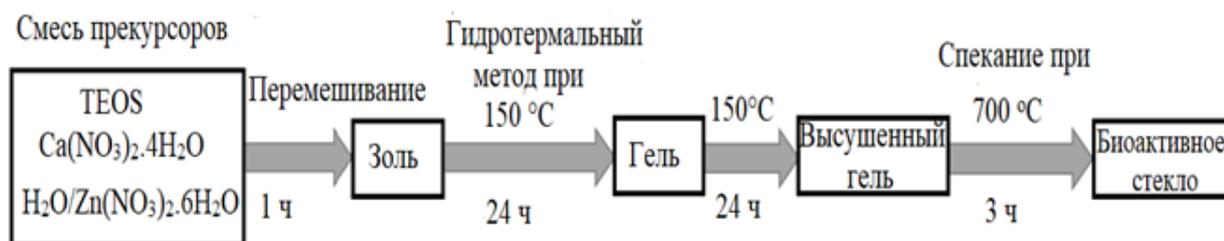


схема 2

Рис. 1. Процессы синтеза систем $60\text{SiO}_2-(40-x)\text{CaO}-x\text{Fe}_2\text{O}_3$, где $x = 0, 1, 3, 5\%$ мол. (схема 1) и систем $70\text{SiO}_2-(30-x)\text{CaO}-x\text{ZnO}$, где $x = 1, 3, 5\%$ мол. (схема 2) с помощью методики некаталитического гидротермального золь-гель синтеза. {TEOS - $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ }.

Fig. 1. Synthesis of $60\text{SiO}_2-(40-x)\text{CaO}-x\text{Fe}_2\text{O}_3$ systems, where $x = 0, 1, 3, 5\%$ mol. (Scheme 1) and $70\text{SiO}_2-(30-x)\text{CaO}-x\text{ZnO}$ systems, where $x = 1, 3, 5\%$ mol. (Scheme 2) using the method of non-catalytic hydrothermal sol-gel synthesis. {TEOS - $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ }.

Аморфные свойства наблюдаются для полученных систем только при допировании в количествах Fe_2O_3 при $x = 0$ и 1% мол. и ZnO – при $x = 1, 3, 5\%$ мол. Эти факты наглядно представлены на дифрактограммах (рис. 2) соответствующих стеклообразных систем и указывают на влияние ионов $\text{Fe}(\text{III})$ и $\text{Zn}(\text{II})$ на структуру стекловидной сети. Ионы $\text{Fe}(\text{III})$ и $\text{Zn}(\text{II})$ замещают ионы кальция и кремния, выступая в качестве модификаторов стекловидной структуры.

На дифрактограммах систем $60\text{Si}40\text{Ca}$ и $60\text{Si}39\text{Ca}1\text{Fe}$ (рис. 2а) наблюдается широкое дифракционное гало без кристаллических пиков, что характерно для соединений аморфной природы. В $60\text{Si}39\text{Ca}1\text{Fe}$ и $60\text{Si}37\text{Ca}3\text{Fe}$ железосодержащие фазы не наблюдаются, что можно объяснить замещением в стекловидной сетке позиций ионов кальция и кремния на ионы железа. На дифрактограмме системы $60\text{Si}37\text{Ca}3\text{Fe}$ наблюдается также кристаллическая фаза Ca_2SiO_4 . На дифрактограмме системы $60\text{Si}35\text{Ca}5\text{Fe}$ выделено

большинство кристаллических фаз, в том числе, Ca_2SiO_4 , CaSiO_3 и Fe_2O_3 . Данный факт указывает на то, что ионы железа не введены в стекловидную сетку и существуют в виде отдельной фазы Fe_2O_3 .

Причем, характеристики XRD образцов системы $60\text{SiO}_2-(40-x)\text{CaO}-x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($x = 0, 1, 3, 5\%$ мол.), синтезированных согласно новой методике и обычным золь-гель методом, аналогичны [7, 23].

На дифрактограммах систем $70\text{Si}29\text{Ca}1\text{Zn}$, $70\text{Si}27\text{Ca}3\text{Zn}$, $70\text{Si}25\text{Ca}5\text{Zn}$ (рис. 2b) наблюдается только дифракционное гало, центр которого по мере увеличения содержания ZnO от 1 до 5% мол. смещается вправо: для $70\text{Si}29\text{Ca}1\text{Zn}$ – $2\theta \sim 25^\circ$, для $70\text{Si}27\text{Ca}3\text{Zn}$, $70\text{Si}25\text{Ca}5\text{Zn}$ – $2\theta \sim 30^\circ$. Полученные результаты указывают на аморфную природу всех цинксодержащих систем. Согласно [24–25], ионы цинка действуют как ионы кремния, образуя стеклянную решетку, а также могут заменять ионы кальция, выступая в качестве модификаторов стеклянной решетки. Таким образом, это явление можно объяснить успешным внедрением и переплетениями в стеклянной решетке ионами $\text{Zn}(\text{II})$.

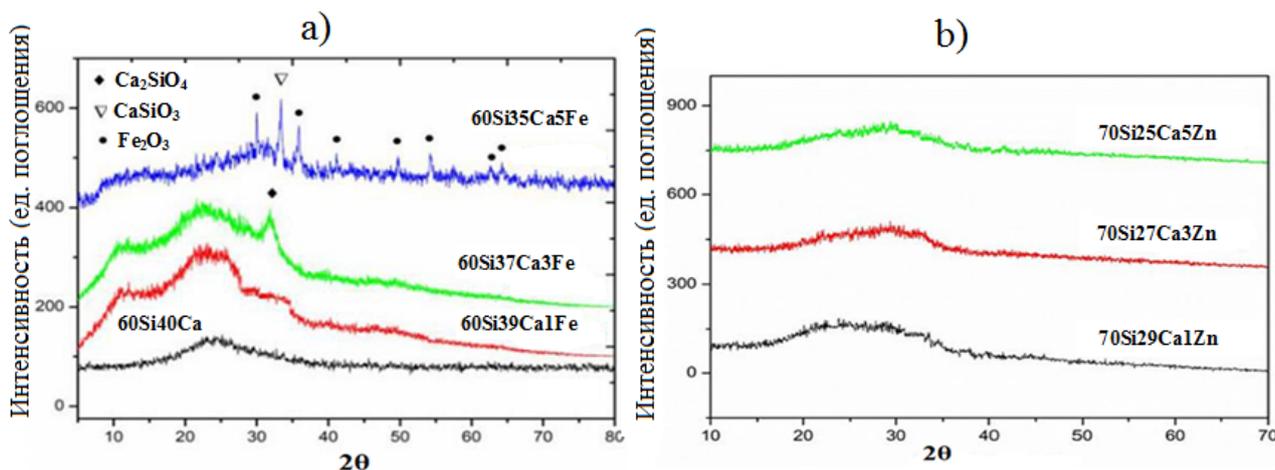


Рис. 2. Дифрактограммы систем $60\text{SiO}_2-(40-x)\text{CaO}-x\text{Fe}_2\text{O}_3$, где $x = 0, 1, 3, 5\%$ мол. (a) и систем $70\text{SiO}_2-(30-x)\text{CaO}-x\text{ZnO}$, где $x = 1, 3, 5\%$ мол. (b).

Fig. 2. Diffractograms of $60\text{SiO}_2-(40-x)\text{CaO}-x\text{Fe}_2\text{O}_3$ systems, where $x = 0, 1, 3, 5\%$ mol. (a) and $70\text{SiO}_2-(30-x)\text{CaO}-x\text{ZnO}$ systems, where $x = 1, 3, 5\%$ mol. (b).

Относительно успешного внедрения Fe_2O_3 в систему синтетического стекла следует отметить, что на дифрактограмме системы $60\text{Si}37\text{Ca}3\text{Fe}$ наблюдаются характерные пики фазы Fe_2O_3 . При условии сохранения магнитных свойств и биоактивности одновременно эти системы могут быть использованы для магнитной гипертермии для лечения рака костей [26].

Магнитные свойства железосодержащих систем

Рассмотрим магнитные свойства систем $60\text{Si}40\text{Ca}$, $60\text{Si}39\text{Ca}1\text{Fe}$ и $60\text{Si}37\text{Ca}3\text{Fe}$.

Для системы $60\text{Si}37\text{Ca}3\text{Fe}$ отмечены более высокие значения коэрцитивной силы ($H_c = 1460,75$ Э) и намагниченности насыщения ($M_s = 0,2$ эме/г) по сравнению с $60\text{Si}39\text{Ca}1\text{Fe}$ ($H_c = 34,83$ Э; $M_s = 0,13$ эме/г), о чем

свидетельствуют результаты обсчета кривых намагничивания (табл. 1, рис. 3, см. ниже). На кривых намагничивания в исследуемых системах с возрастанием содержания Fe_2O_3 усиливается магнитный гистерезис. Наличие магнитного гистерезиса позволяет отнести системы к ферромагнетикам и указывает на неоднозначную зависимость намагниченности исследуемой системы от внешнего магнитного поля (H) при его циклическом изменении.

Таблица 1. Магнитные характеристики **60Si40Ca**, **60Si39Ca1Fe**, **60Si39Ca3Fe**

Table 1. Magnetic characteristics of the systems **60Si40Ca**, **60Si39Ca1Fe**, **60Si39Ca3Fe**

Образцы стекла	M_S , эме/г, (намагниченность насыщения)	M_R , эме/г, (остаточная намагниченность)	H_C , Э. коэрцитивная сила
60Si40Ca	0,0043	0,00064	-
60Si39Ca1Fe	0,13	0,0014	34,83
60Si37Ca3Fe	0,20	0,24	1460,35

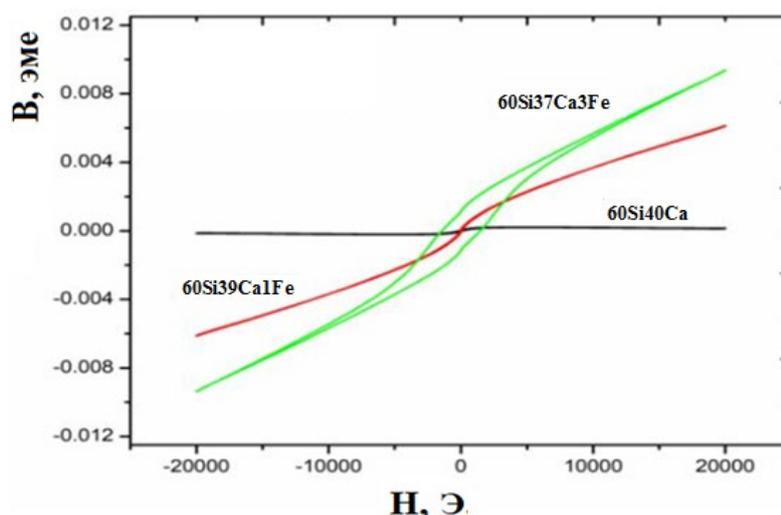


Рис. 3. Кривые намагничивания систем **60Si40Ca**, **60Si39Ca1Fe**, **60Si37Ca3Fe** (эме – электромагнитные единицы, Э – эрстед).

Fig. 3. Magnetization curves of the systems **60Si40Ca**, **60Si39Ca1Fe**, **60Si37Ca3Fe** (emu – electromagnetic units, E – oersted).

Для системы **60Si40Ca** значения M_S и M_R практически равны нулю, поскольку Fe_2O_3 в составе нет. Таким образом, с увеличением содержания ионов Fe(III) происходит усиление магнитных свойств.

Текстурно-морфологические и термические свойства

Морфологию и текстуру поверхности, влияние ионов d-элементов на термические свойства биостеклол рассмотрим более подробно на примере цинксодержащих систем **70Si29Ca1Zn**, **70Si27Ca3Zn**, **70Si25Ca5Zn**.

По данным низкотемпературной адсорбции / десорбции азота установлено, что с увеличением содержания ZnO от 1 до 5 мол.% происходит уменьшение SSA от 133,6 м²/г до 74,9 м²/г, но без значительного изменения диаметра MD и объема PV пор (табл. 2).

Таблица 2. Тектурные характеристики систем **70Si29Ca1Zn**, **70Si27Ca3Zn**, **70Si25Ca5Zn**
Table 2. Textural characteristics of the systems **70Si29Ca1Zn**, **70Si27Ca3Zn**, **70Si25Ca5Zn**

Образцы	SSA (м ² /г)	MD (нм)	PV (см ³ /г)
70Si29Ca1Zn	133,6	20,8	0,78
70Si27Ca3Zn	109,5	18,4	0,51
70Si25Ca5Zn.	74,9	18,2	0,34

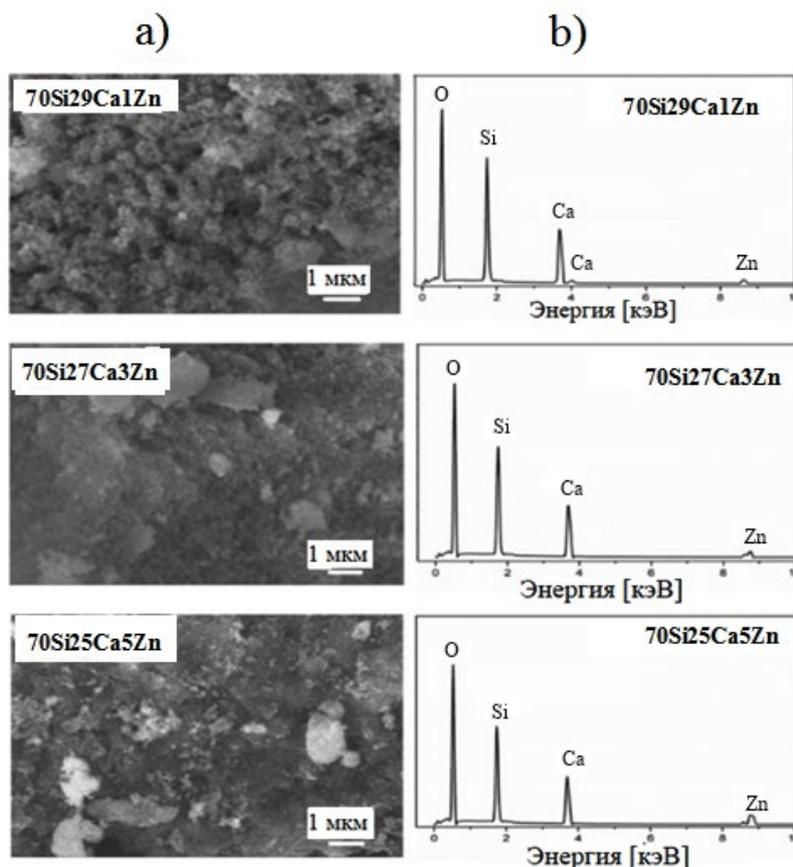


Рис. 4. Данные по анализу СЭМ (а)/EDS (б) для систем **70Si29Ca1Zn**, **70Si27Ca3Zn**, **70Si25Ca5Zn**.

Fig. 4. SEM (a)/EDS (b) analysis data for systems **70Si29Ca1Zn**, **70Si27Ca3Zn**, **70Si25Ca5Zn**.

Наблюдение за СЭМ-изображениями (рис. 4а) показывает также, что система **70Si29Ca1Zn** имеет шероховатую и пористую поверхность.

Для систем **70Si27Ca3Zn** и **70Si25Ca5Zn** шероховатость и пористость поверхности уменьшается, что согласуется с результатами, полученными из анализа низкотемпературной адсорбции / десорбции азота (табл. 2), которые также подтверждают влияние содержания ZnO на пористость. EDS-анализы подтверждают присутствие элементарного Zn в структуре синтезированных систем (рис. 4б).

Уменьшение SSA с увеличением Zn(II) согласуется с данными работы [27], в которой показано, что при внедрении в биостекла ионов, например, Mg(II), Cu(II), Sr(II), Zn(II) значительно снижается пористость синтетического биостекла. Присутствие вышеперечисленных ионов нарушает упорядоченную ассоциацию тетраэдров SiO₄ при самосборке структуры системы и приводит к

структурным дефектам в кремнеземной сетке и изменениям в мезопористой структуре. Эти результаты подтверждают, что ионы $Zn(II)$ являются модификаторами стекловидной сетки, замещая ионы кальция и кремния.

Из сравнительных данных ТГ/ДСК систем $70Si29Ca1Zn$, $70Si27Ca3Zn$, $70Si25Ca5Zn$ установлено, что с увеличением содержания ZnO от 1 до 5% мол. в системах происходит снижение температуры фазового перехода на $58^\circ C$ (5a, 5b, 5c), что указывает на влияние добавки оксида цинка на термические свойства.

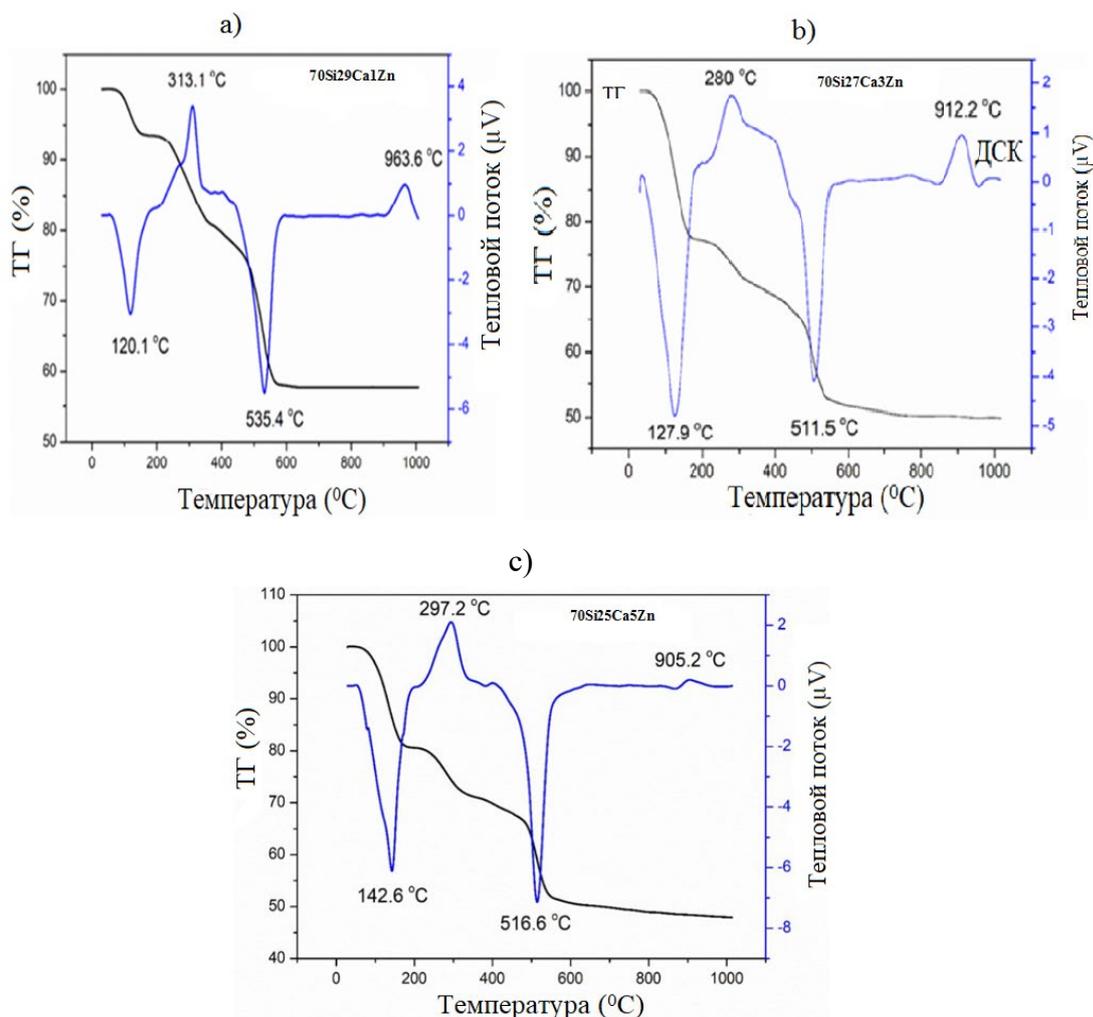


Рис. 5. Данные по анализу ТГ/ДСК для систем $70Si29Ca1Zn$ (a), $70Si27Ca3Zn$ (b), $70Si25Ca5Zn$ (c).

Fig. 5. TG/DSC analysis data for systems $70Si29Ca1Zn$ (a), $70Si27Ca3Zn$ (b), $70Si25Ca5Zn$ (c).

Для всех трех систем в диапазоне температур $30 - 200^\circ C$, $200 - 400^\circ C$ и $400 - 600^\circ C$ наблюдается уменьшение массы [21]. В диапазоне $30 - 200^\circ C$ понижение массы связано с удалением физически адсорбированной воды, что отражено на кривых ДСК виде эндопиков при $120,1^\circ C$, $127,9^\circ C$ и $142,6^\circ C$ соответственно для $70Si29Ca1Zn$ (рис. 5a), $70Si27Ca3Zn$ (рис. 5b), $70Si25Ca5Zn$ (рис. 5c).

Выделение химически адсорбированной воды наблюдается в диапазоне $200 - 400^\circ C$ и отражено на кривых ДСК виде экзопиков при $313,1^\circ C$, $280^\circ C$ и

297,2 °С соответственно для **70Si29Ca1Zn** (рис. 5а), **70Si27Ca3Zn** (рис. 5б), **70Si25Ca5Zn** (рис. 5с).

Разложение нитратных групп наблюдается в диапазоне 400 – 600 °С, на что указывают эндопики при 535,4 °С, 511,5 °С и 516,6 °С соответственно для **70Si29Ca1Zn** (рис. 5а), **70Si27Ca3Zn** (рис. 5б), **70Si25Ca5Zn** (рис. 5с).

Экзопики, не связанные с потерей массы при 963,6 °С, 912,2 °С и 905,2 °С соответственно для **70Si29Ca1Zn** (рис. 5а), **70Si27Ca3Zn** (рис. 5б) и **70Si25Ca5Zn** (рис. 5с), отражают фазовый переход. Результаты указывают, что температура фазового перехода уменьшается.

Биоактивность железо- и цинксодержащих систем

Для подтверждения биоактивности синтезированных синтетических стекол как основной используется метод рентгеновской дифракции XRD. Данный метод позволяет однозначно доказать биоактивность по соответствующим пикам ГА.

Биоактивность систем подтверждается наличием одного $2\theta = 32^\circ$ (211) или двух $2\theta = 26^\circ$ (002), 32° (211) пиков, типичных для минеральных слоев ГА, наблюдаемых в спектре XRD после замачивания образцов в растворе SBF, что позволяет отнести системы к БС (рис. 6).

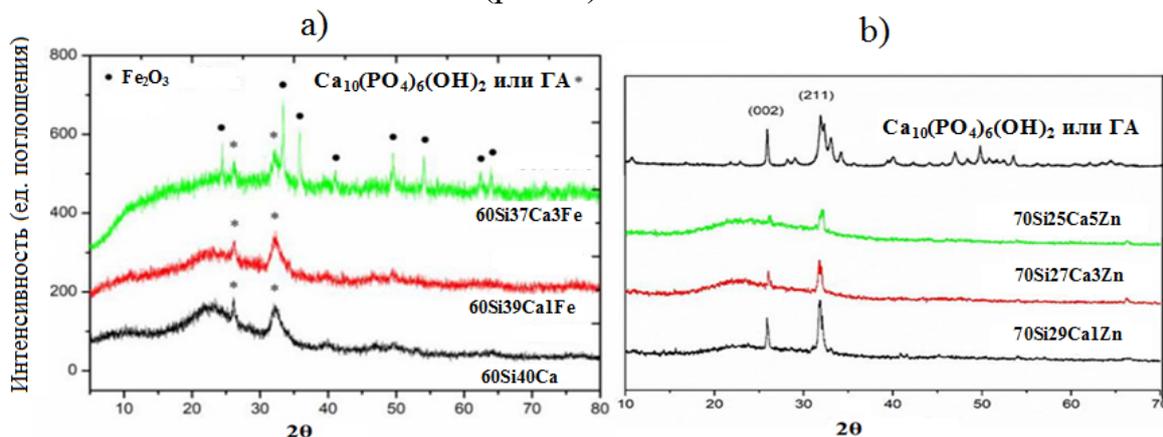


Рис. 6. Дифрактограммы систем **60SiO₂–(40–x)CaO–xFe₂O₃**, где $x = 0, 1, 3, 5$ мол.%, после 10 дней замачивания в растворе симулированной телесной жидкости SBF (а) и систем **70SiO₂–(30–x)CaO–xZnO**, где $x = 1, 3, 5$ мол.%, после 5 дней замачивания в растворе SBF (б).

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the **60SiO₂–(40–x)CaO–xFe₂O₃** systems, where $x = 0, 1, 3, 5$ mol.%, after 10 days of soaking in a solution of the simulated body fluid SBF (a) and the **70SiO₂–(30–x)CaO–xZnO** systems, where $x = 1, 3, 5$ mol.%, after 5 days of soaking in SBF solution (b).

При допировании соединениями d-элементов с увеличением содержания Fe₂O₃ и ZnO соответственно от 0 до 3% мол. и от 1 до 5% мол. биоактивность снижается, что подтверждается наличием только одного $2\theta = 32^\circ$ (211) пика для ГА. Наиболее активное формирование слоев ГА при условии содержания в системе Fe₂O₃ и ZnO наблюдается для **60Si39Ca1Fe** и **70Si39Ca1Zn** (6а, 6б) Относительно успешного внедрения Fe₂O₃ в систему синтетического биостекла следует отметить, что на дифрактограмме системы **60Si37Ca3Fe** кроме пиков фазы ГА, также наблюдаются характерные пики фазы Fe₂O₃, что в

совокупности с сохранением магнитных свойств позволяет использовать железосодержащие системы для магнитной гипертермии [26].

Однако дополнительно исследования после выдерживания в растворе SBF могут включать также контроль поверхности с помощью СЭМ, контроль состава БС с помощью анализа EDS и контроль за изменениями в концентрации ионов в составе SBF. Рассмотрим результаты на примере цинксодержащих систем.

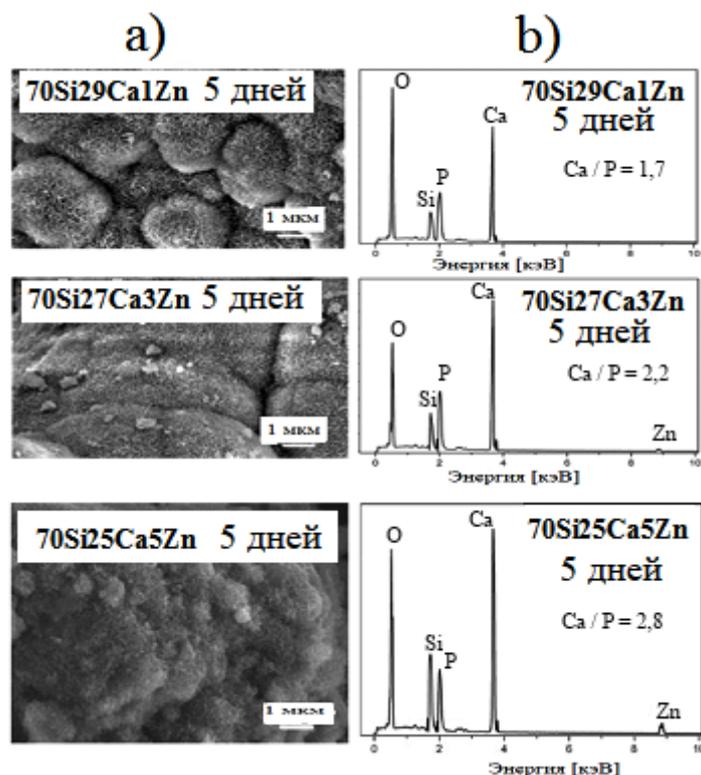


Рис. 7. Данные по анализу СЭМ (а)/EDS (b) для систем **70Si₂₉Ca₁Zn**, **70Si₂₇Ca₃Zn**, **70Si₂₅Ca₅Zn** после выдерживании в течение 5 дней в растворе SBF.

Fig. 7. SEM (a)/EDS (b) analysis data for systems **70Si₂₉Ca₁Zn**, **70Si₂₇Ca₃Zn**, **70Si₂₅Ca₅Zn** after exposure for 5 days in SBF solution.

В частности, для цинксодержащих образцов на поверхности наблюдаются плотные однородные кристаллические слои, подтверждающие образование ГА после эксперимента *in vitro*. Более четкие слои наблюдаются на поверхности **70Si₂₉Ca₁Zn** (рис. 7а). Результаты анализа EDS после 5-дневного погружения в раствор SBF образцов **70Si₂₉Ca₁Zn**, **70Si₂₇Ca₃Zn** **70Si₂₅Ca₅Zn** (рис. 7b) указывают, что содержание кремния резко снижается по причине растворения стеклянной сетки. Содержание кальция и фосфора увеличивается вследствие осаждения ионов Ca^{2+} и PO_4^{3-} на поверхности образцов при образовании слоя ГА. Молярные отношения Ca/P в образцах **70Si₂₉Ca₁Zn**, **70Si₂₇Ca₃Zn** **70Si₂₅Ca₅Zn** составляют 1,7; 2,2 и 2,8 соответственно. Молярное отношение Ca/P для ГА составляет 1,67. Таким образом, в **70Si₂₉Ca₁Zn** наблюдается более правильное формирование слоя ГА по сравнению с другими образцами.

Изменения концентрации ионов (рис. 8а, 8б, 8с, 8д) в растворе SBF связаны с физико-химическими реакциями между биоактивным стеклом, содержащим Zn и средой SBF.

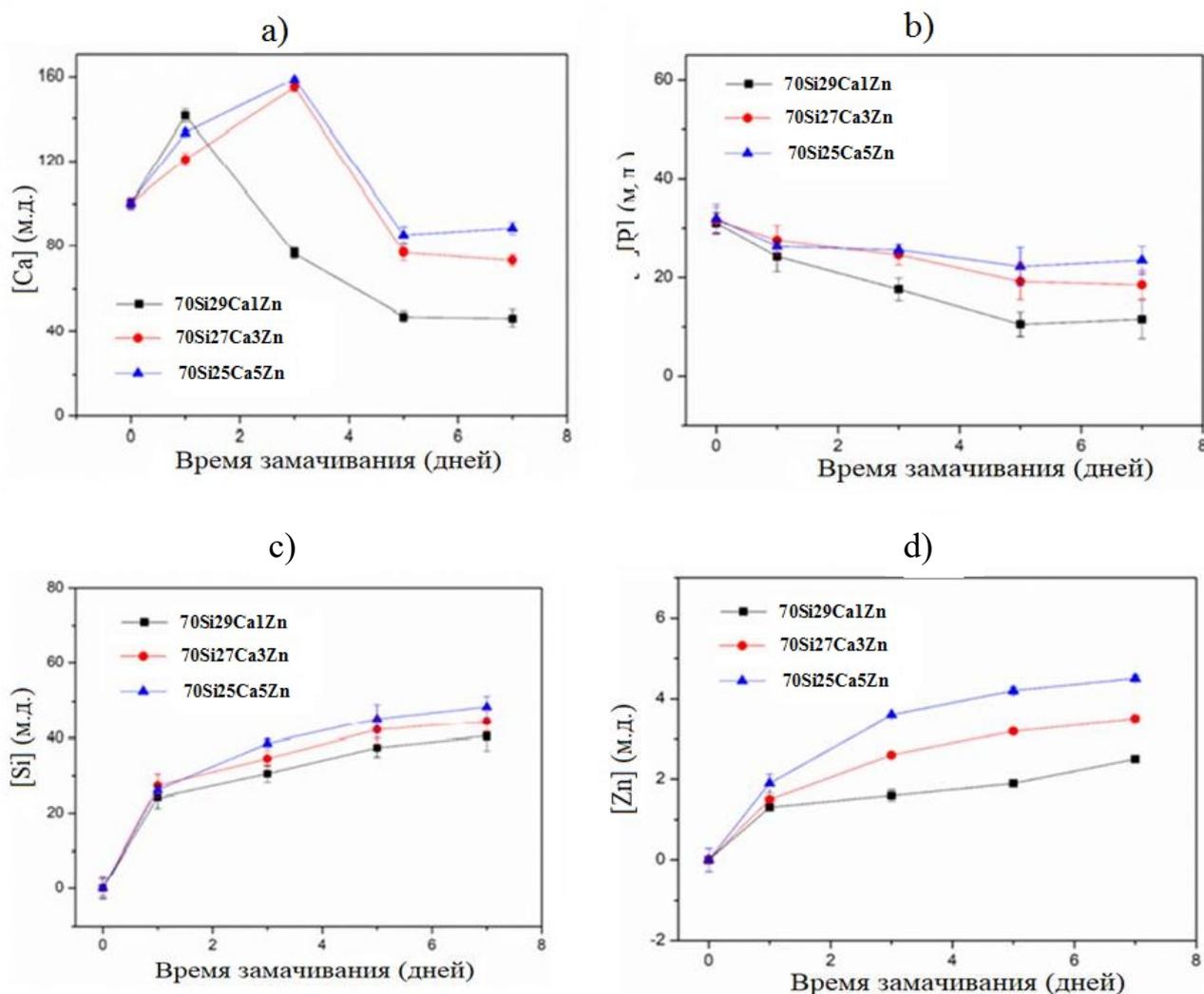


Рис. 8. Данные по анализу ионного обмена кальция (а), фосфора (б), кремния (с), цинка (д) между системами 70Si29Ca1Zn, 70Si27Ca3Zn, 70Si25Ca5Zn и раствором SBF.

Fig. 8. Data on the analysis of ion exchange of calcium (a), phosphorus (b), silicon (c), zinc (d) between systems 70Si29Ca1Zn, 70Si27Ca3Zn, 70Si25Ca5Zn and SBF solution.

В исходной SBF содержится 100 м.д. кальция, 0 м.д. кремния, 31 м.д. фосфора и 0 м.д. цинка. После экспериментов *in vitro* явления ионного обмена одинаковы для всех образцов. Повышенная концентрация кальция связана с обменом между ионами кальция БС и ионами гидроксония из SBF [28]. Далее концентрация кальция резко падает, что объясняется его расходом на образование минерала ГА на поверхности БС. Уменьшение концентрации кальция Ca коррелируется с уменьшением концентрации фосфора вследствие образования минерального слоя ГА [29, 30]. В частности, потребление кальция и фосфора для 70Si29Ca1Zn наибольшее, для 70Si25Ca5Zn – наименьшее, а для 70Si27Ca3Zn – промежуточное

Концентрация кремния Si резко увеличивается в первый день замачивания до достижения насыщения на пятый день, что объясняется растворимостью стеклянной сетки вследствие диссоциации кислот вида $\text{Si}(\text{OH})_4$ или H_4SiO_4 . Процесс насыщения кремнием соответствует реакциям образования слоя из диоксида кремния SiO_2 [29–31].

Концентрация выделяемого Zn увеличивается в следующем порядке $70\text{Si}29\text{Ca}1\text{Zn} < 70\text{Si}27\text{Ca}3\text{Zn} < 70\text{Si}25\text{Ca}5\text{Zn}$ в соответствии с содержанием ZnO. Высвобождаемые ионы цинка(II) образуют осадок $\text{Zn}(\text{OH})_2$, который предотвращает осаждение ГА на поверхности БС [32–33]. Это согласуется с нашими данными, поскольку количество осадков ГА уменьшается по мере увеличения концентрации оксида цинка, добавленного в синтетические биостекла при синтезе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для стеклообразных систем $60\text{SiO}_2-(40-x)\text{CaO}-x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($x = 0, 1, 3, 5\%$ мол.) и $70\text{SiO}_2-(30-x)\text{CaO}-x\text{ZnO}$ ($x = 1, 3, 5\%$ мол.) проведена сравнительная оценка условий синтеза, физико-химических характеристик и биоактивности. Найдено, что для получения цинксодержащих порошков температура спекания должна составлять 700°C ; для железосодержащих порошков – 750°C . Установлено, что аморфные свойства наблюдаются при допировании Fe_2O_3 в количестве $x = 0$ и 1% мол. и допировании ZnO в количестве $x = 1, 3, 5\%$ мол.

Показано, что ионы Fe(III) индуцируют магнитные свойства в системах с сохранением их биоактивности, при этом с увеличением содержания ионов Fe(III) происходит усиление магнитных свойств.

Для цинксодержащих систем с увеличением содержания ZnO от 1 до 5% мол. происходит снижение температуры фазового перехода, что указывает на влияние добавки ионов цинка(II) на термические свойства. С увеличением содержания ZnO от 1 до 5% мол. наблюдается также уменьшение SSA от $133,6 \text{ м}^2/\text{г}$ до $74,9 \text{ м}^2/\text{г}$, но без значительного изменения MD и PV.

Результаты исследований магнитных, термических и текстурных свойств показывают, что ионы Fe (III) и Zn (II) являются модификаторами стекловидной сетки, замещая ионы кальция и кремния в ней.

Биоактивность систем подтверждается наличием пиков, типичных для минеральных слоев ГА и наблюдаемых в спектре XRD после замачивании образцов в растворе SBF при $2\theta = 26^\circ$ (002), 32° (211). С увеличением содержания Fe_2O_3 от 0 до 1 мол.% или ZnO до 5% мол. биоактивность снижается, что подтверждается уменьшением или исчезновением одного из пиков ГА в системах $60\text{Si}37\text{Ca}3\text{Fe}$, $70\text{Si}35\text{Ca}5\text{Zn}$. Наиболее активное формирование слоев ГА наблюдается для $60\text{Si}39\text{Ca}1\text{Fe}$, $70\text{Si}39\text{Ca}1\text{Zn}$.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы / References:

1. Román, J., Padilla, S., & Vallet-Regí, M. (2003). Sol-Gel Glasses as Precursors of Bioactive Glass Ceramics. *Chemistry Materials*, 15 (3), 798–806. <https://doi.org/10.1021/cm021325c>.
2. Martínez, A., Izquierdo-Barba, I., & Vallet-Regí M. (2000). Bioactivity of a CaO–SiO₂ Binary Glasses System. *Chem. Mater.*, 12 (10), 3080–3088. <https://doi.org/10.1021/cm001107o>.
3. Juhasz, J.A., & Best, S. M. (2012). Bioactive ceramics: processing, structures and properties. *Journal of Materials Science*, 47 (2), 610–624.
4. Goh, Y.F., Alshemary, A. Z., Akram, M., & Kadir, M.R.A. (2012). In vitro Study of Nano-Sized Zinc Doped Bioactive Glass. *Materials Chemistry and Physics*, 137(3), 1031–1038. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.11.022>.
5. Courthéoux, L., Lao, J., Nedelec, J.-M., & Jallot, E. (2008). Controlled Bioactivity in Zn-doped sol-gel derived SiO₂-CaO bioactive glasses. *Journal of Physical Chemistry*, 112(35), 13663–13667.
6. Balasubramanian, P., Strobel, L.A., Kneser, U., & Boccaccini, A.R. (2015). Zinc-containing bioactive glasses for bone regeneration, dental and orthopedic applications. *Biomedical glasses*, 1(1), 51–69. <https://doi.org/10.1515/bglass-2015-0006>.
7. Baino, F., Fiume, E., Miola, M., Leone, F., Onida, B., Laviano, F., Gerbaldo, R., Verné, E. (2018). Fe-Doped Sol-Gel Glasses and Glass-Ceramics for Magnetic Hyperthermia. *Materials (Basel)*, 11(1), 173–188. <https://doi.org/10.3390/ma11010173>.
8. Baino, F., Fiume, E., Miola, M., Leone, F., Onida, B., & Verné, E. (2019). F. Fe-doped bioactive glass-derived scaffolds produced by sol-gel foaming. *Materials Letters*, 235, 207–211. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.10.042>.
9. Sepulveda, P., Jones, J.R., & Hench, L.L. (2001). Characterization of melt-derived 45S5 and sol-gel-derived 58S bioactive glasses. *J. Biomed. Mater. Res*, 58(6), 734–740. <https://doi.org/10.1002/jbm.10026>.
10. Julian, R.J. (2013). Review of bioactive glass: From Hench to hybrids. *Acta Biomaterialia*, 9, 4457–4486. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2012.08.023>.
11. Gutowska, I., Machoy, Z., & Machalinski, B. (2005). The role of bivalent metals in hydroxyapatite structures as revealed by molecular modeling with the Hyper Chem software. *Journal of Biomedical Materials Research. Part A*, 75(4), 788–793. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.30511>.
12. Camargo, N.H.A., Delima, S.A., Souza, J.C.P., Aguiar, J.F., Meier, M.M., & Cardoso, V.E.S. (2009). Synthesis and Characterization of Nanostructured Ceramic Powders of Calcium Phosphate and Hydroxyapatite for Dental Applications. *Key Engineering Materials*, 398, 619–622. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.396-398.619>.
13. Hench, L.L. (1975). Characterization of glass corrosion and durability. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 19, 27–39. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(02\)01864-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01864-1).
14. Hench, L.L., Splinter, R. J., Allen, W. C., & Greenlee, T. K. (1971). Bonding mechanisms at the interface of ceramic prosthetic materials. *Journal of Biomedical Materials Research*, 5 (6), 117–141.
15. Bui, X.V., & Dang, T.H. (2019). Bioactive glass 58S prepared using an innovation sol-gel process. *Processing and Application of Ceramics*, 13 (1), 98–103. <https://doi.org/10.2298/PAC1901098B>.
16. Bui X.V. (2019). Evaluating Formation and Bioactivity of New Sol-gel Bioactive Glass. *VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology*, 35 (1), 68–75. <https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.4832>.
17. Saravanapavan, P., & Hench, L.L. (2003). Mesoporous calcium silicate glasses. I. Synthesis. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 318 (1–2), 1–13. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(02\)01864-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01864-1).

18. Dang, T.H., Bui, T.H., Guseva, E. V., Ta, A. T., Nguyen, A.T., Hoang, T.T.H., Bui, X.V. (2020). Characterization of Bioactive Glass Synthesized by Sol-Gel Process in Hot Water. *Crystals*, 10(6), 529–539. <https://doi.org/10.3390/cryst10060529>.
19. Bui, T.H., Hoang, H.T.T., Nguyen, A.T., Nguyen, H.D.Kh., Guseva, E.V., Ta, A.T., & Bui, X.V. (2020). Green synthesis of bioactive glass 70SiO₂-30CaO by hydrothermal method. *Materials Letters*, 274(11), 128032–128041. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128032>.
20. Ta, A.T., Buy S.V., & Guseva E.V. (2020). Synthesis of magnetic bioactive glasses 60SiO₂-(40-x)CaO-Fe₂O₃ by acid – free hydrothermal method. *Vestnik Technologicheskogo universiteta*, 23(11), 73–77. EDN: [XWKSZF](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.08.067).
21. Ta, A.T., Guseva, E.V., Le, H.P., Nguyen, Q.H., Nguyen, V.L., & Bui, X.V. (2020). Acid-free hydrothermal process for synthesis of bioactive glasses 70SiO₂-(30-x)CaO-xZnO (x=1, 3, 5 mol.%). *Materials of the 2 International Online Conference Crystals session MDPI «Crystalline Minerals and Biominerals»: MDPI*, 62(6), 1–12. <https://www.mdpi.com/2504-3900/62/1/6>.
22. Kokubo, T., & Takadama, H. (2006). How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity. *Biomaterials*, 24, 2907–2915. DOI: [10.1016/j.biomaterials.2006.01.017](https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.01.017).
23. Min, Y., Elisa, F., Enrica, V., Theo, S., Mike, J.R., Francesco B. (2018) Bioactive sol-gel glass-coated wood-derived biocarbon scaffolds. *Materials Letters*, 232, 14–17. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.08.067>.
24. Lansdown, A.B.G., Mirastschijski, U., Stubbs, N., Scanlon, E., & Agren, M.S. (2007) .Zinc in wound healing: theoretical, experimental, and clinical aspects. *Wound Repair and Regeneration*, 15(1), 2–16. <https://doi.org/10.1111/j.1524-475X.2006.00179.x>.
25. El-Kady, A.M., & Ali, A.F. (2012). Fabrication and characterization of ZnO modified bioactive glass nanoparticles. *Ceramics International*, 38(2), 1195–1204. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.07.069>.
26. Zhu, M., Zhang, J., Zhou, Y., Liu, Y., He, X., Tao, C., & Zhu, Y. (2013). Preparation and Characterization of Magnetic Mesoporous Bioactive Glass/Carbon Composite Scaffolds. *Journal of Chemistry*, 893479–893489. <https://doi.org/10.1155/2013/893479>.
27. Wu, C., & Chang, J. (2012). Mesoporous bioactive glasses: structure characteristics, drug/growth factor delivery and bone regeneration application. *Interface Focus*, 2, 292–306. <https://doi.org/10.1098/rsfs.2011.0121>
28. Xynos, I.D., Hukkanen, M.V.J., Batten, J.J., Buttery, L.D., Hench, L.L., & Polak, J.M. (2000). Bioglass 45S5 Stimulates Osteoblast Turnover and Enhances Bone Formation In Vitro: Implications and Applications for Bone Tissue Engineering. *Calcified Tissue International*, 67, 321–329. <https://doi.org/10.1007/s002230001134>.
29. Hench, L.L. (2006).The story of Bioglass. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 17(11), 967–978. <https://doi.org/10.1007/s10856-006-0432-z>.
30. Yadav, V.S., Narula, S.C., Sharma, R.K., & Tewari, S. (2011). Clinical evaluation of guided tissue regeneration combined with autogenous bone or autogenous bone mixed with bioactive glass in intrabony defects. *Journal of Oral Science*, 53(4), 481–488. <https://doi.org/10.2334/josnusd.53.481>.
31. Owens, G.J., Singh, R.K., Foroutan, F., Alqaysi, M., Cheol-Min, H., Mahapatra, C., Hae-Won, K., & Knowles, J.C. (2016). Sol-gel based materials for biomedical applications. *Progress in Materials Science*, 77, 1–79. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.12.001>.
32. Xia, W., & Chang, J.J. (2007). Preparation and characterization of nano-bioactive glasses (NBG) by a quick alkali-mediated (sol-gel) method. *Materials Letters*, 61, 3251–3253. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.11.048>.
33. Oudadesse, H., Dietrich, E., Gal, Y.L., Pellen, P., Bureau, B., Mostafa, A.A., & Cathelineau, G. (2011). Apatite forming ability and cytocompatibility of pure and Zn-doped bioactive glasses. *Biomedical Materials*, 6(3), 035006–035014. <https://doi.org/10.1088/1748-6041/6/3/035006>.