

Nghiên cứu tính chất vật liệu thủy tinh y sinh 45S tổng hợp từ nguyên liệu chính cát trắng

Bùi Xuân Vương*

Đại học Sài Gòn, 273 An Dương Vương, Quận 5, Thành phố Hồ Chí Minh

Nhận ngày 03 tháng 11 năm 2016

Chỉnh sửa ngày 16 tháng 12 năm 2016; Chấp nhận đăng ngày 28 tháng 6 năm 2017

Tóm tắt: Vật liệu thủy tinh hoạt tính sinh học $45\text{SiO}_2 - 24,5\text{Na}_2\text{O} - 24,5\text{CaO} - 6\text{P}_2\text{O}_5$ (% theo khối lượng) được tổng hợp bằng phương pháp nấu nóng chảy ở nhiệt độ cao, trong đó sử dụng một phần nguyên liệu là cát trắng Cam Ranh đã qua xử lý để cung cấp thành phần SiO_2 . Hoạt tính sinh học của vật liệu tổng hợp được kiểm tra và đánh giá bằng thực nghiệm “in vitro”, các mẫu bột vật liệu được ngâm trong dung dịch giả dịch thể người SBF (Simulated Body Fluid) theo tỷ lệ 1/2 (mg/ml). Các phương pháp phân tích XRD, FTIR và SEM được sử dụng để đặc trưng lý hóa vật liệu trước và sau thực nghiệm “in vitro”. Kết quả đạt được khẳng định hoạt tính của vật liệu qua sự hình thành một lớp khoáng Hydroxyapatite (HA) mới trên bề mặt vật liệu sau ngâm. Lớp khoáng Hydroxyapatite này chính là thành phần vô cơ trong xương người, nó như cầu nối gắn liền miếng ghép vật liệu với xương tự nhiên, qua đó xương hồng được tu sửa và làm đầy.

Từ khóa: Thủy tinh hoạt tính sinh học; hoạt tính sinh học; hydroxyapatite; “in vitro” nóng chảy.

1. Đặt vấn đề

Vật liệu y sinh là loại vật liệu có nguồn gốc tự nhiên hay nhân tạo, sử dụng để thay thế hoặc thực hiện một chức năng sống của cơ thể con người [1-2]. Ngày nay, các vật liệu y sinh đã trở nên thân thuộc trong đời sống của con người như: da nhân tạo, van tim nhân tạo, các loại chỉ khâu trong y học, răng giả, chân tay giả, mạch máu nhân tạo, các vật liệu trám răng hay các vật liệu xương nhân tạo dùng trong phẫu thuật chỉnh hình, ghép xương.

Trong các vật liệu y sinh dùng để cấy ghép xương, Thủy tinh hoạt tính sinh học (Bioactive

glass) được khám phá bởi Larry Hench năm 1969 [1]. Thành phần chính của các thủy tinh này gồm các oxit CaO , SiO_2 , P_2O_5 , Na_2O không tồn tại độc lập trong cấu trúc thủy tinh mà liên kết không trật tự với nhau tạo thành mạng cấu trúc vô định hình của thủy tinh [2-3]. Hoạt tính sinh học của các vật liệu thủy tinh này chính là khả năng hình thành một lớp khoáng Hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (HA) mới trên bề mặt khi chúng được ngâm trong một dung dịch sinh lý người hoặc cấy ghép trực tiếp trong cơ thể người. Lớp khoáng Hydroxyapatite (HA) tương tự với thành phần vô cơ của xương người, do vậy nó chính là cầu nối gắn kết giữa miếng ghép từ vật liệu thủy tinh và xương tự nhiên, qua đó những phần xương hồng được tu sửa và thay thế [4-8]. Sau sự khám phá của Larry Hench, nhiều hệ thủy tinh hoạt tính sinh

*ĐT.: 84-1276517788.

Email: buixuanvuong@tdt.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.4506>

học đã được nghiên cứu và tổng hợp. Thủy tinh hoạt tính sinh học đã được thương mại hóa sử dụng như những vật liệu xương nhân tạo trong y khoa. Các vật liệu này hiện đang được nhập ngoại về các bệnh viện ở Việt nam dùng để trám răng hay cấy ghép xương trong phẫu thuật chỉnh hình. Một số hình ảnh về ứng dụng của vật liệu xương được trình bày trong Hình 1.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đi tổng hợp hệ thủy tinh hoạt tính sinh học $45\text{SiO}_2 - 24,5\text{CaO} - 24,5\text{Na}_2\text{O} - 6\text{P}_2\text{O}_5$ bằng phương pháp nung nóng chảy tiền chất ở nhiệt độ cao, trong đó đã sử dụng một phần nguyên liệu là cát trắng Cam Ranh sau khi được xử lý loại bỏ tạp chất, nhằm mục đích cung cấp SiO_2 cho hệ thủy tinh.

Các phương pháp phân tích lý hóa hiện đại như XRF (X-ray fluorescence - Phương pháp phân tích huỳnh quang tia X), XRD (X-ray Diffraction - Phương pháp nhiễu xạ tia X), FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy - Phương pháp đo quang phổ hồng ngoại chuyển hóa Fourier) và SEM (Scanning electron microscope - Phương pháp quan sát bề mặt bằng Kính hiển vi điện tử quét) được sử dụng để đặc trưng vật liệu. Thử nghiệm “in vitro” ngâm bột thủy tinh trong dung dịch giả dịch thể người SBF (Simulated Body Fluid) được tiến hành để kiểm tra hoạt tính sinh học của vật liệu tổng hợp qua khả năng hình thành một lớp khoáng xương apatite mới trên bề mặt vật liệu sau ngâm.



Hình 1. Một số hình ảnh ứng dụng vật liệu xương.

2. Vật liệu và phương pháp

2.1. Nguyên liệu và hóa chất

Các hóa chất có độ tinh khiết trên 99% được mua từ hãng Sigma-Aldrich: Na_2O , $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$, CaO , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, HNO_3 , HCl , NaCl , KCl , NaHCO_3 , CaCl_2 , Na_2SiO_3 , $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_3$, HNO_3 .

2.2. Xử lý nguyên liệu cát trắng cung cấp SiO_2

Cát trắng Cam Ranh là nguồn cung cấp SiO_2 cho thủy tinh, tuy vậy cát có lẫn nhiều tạp chất như các oxit kim loại, các kim loại nặng như Cu, Pb, Mn. Vì tính chất hóa học đặc biệt của SiO_2 là chỉ phản ứng hóa học với axit HF nên để loại các tạp chất từ cát chúng tôi sử dụng các axit có tính oxy hóa mạnh. Chúng tôi đã thử

thực nghiệm ba quy trình khác nhau để xử lý mẫu cát. Sau mỗi quy trình xử lý, thành phần mẫu cát được bằng phương pháp XRF. Quy trình xử lý tốt nhất được tóm gọn như sau: cát trắng được xử lý sơ loại bằng HCl 1,2M (nhiệt độ thường), sau đó ngâm trong hỗn hợp axit cực mạnh là “nước cường thủy $3\text{HCl} + 1\text{HNO}_3$ ” (đun nóng) nhằm loại bỏ tối đa tạp chất. Kết quả phân tích thành phần cát sau xử lý bằng máy phân tích tán xạ huỳnh quang tia X (XRF) thu được hàm lượng SiO_2 trong mẫu cát là 99,22% (Bảng 1). Hàm lượng này cho thấy mẫu cát đã xử lý là SiO_2 tinh khiết tương tự như các hóa chất chuẩn khác.

Bảng 1. Thành phần mẫu cát đo bằng XRF

Thành phần	%
Al_2O_3	0,161
SiO_2	99,2
CaO	0,0351
TiO_2	0,291
Fe_2O_3	0,199
ZrO_2	0,0523

2.3. Quy trình tổng hợp thủy tinh $45\text{SiO}_2 - 24,5\text{Na}_2\text{O} - 24,5\text{CaO} - 6\text{P}_2\text{O}_5$

Phôi liệu dùng tổng hợp thủy tinh gồm Cát, CaO , Na_2SiO_3 , $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ được cho vào trong chén Pt và nung trong lò trung tần ở nhiệt độ 900°C trong 3 giờ để phân hủy các muối Na_2SiO_3 , $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ thành các oxit Na_2O , SiO_2 và

P_2O_5 . Sau đó tăng nhiệt độ lò nung lên 1450°C trong thời gian 2 giờ nhằm làm nóng chảy và trộn lẫn các oxit riêng biệt hình thành mạng lưới cấu trúc thủy tinh. Kết thúc thời gian nung, thủy tinh nóng chảy được rót trực tiếp vào nước để làm nguội. Thủy tinh tổng hợp sau đó được nghiền mịn bằng cối sứ tới kích thước nhỏ hơn $200\mu\text{m}$ để phân tích các đặc trưng lý hóa cũng như tiến hành thực nghiệm “In vitro” trong môi trường giả dịch thể người.

2.4. Thực nghiệm “In vitro”

Bột thủy tinh tổng hợp được tiến hành thực nghiệm “in vitro” để kiểm tra xem có đạt yêu cầu của một vật liệu y sinh trước khi dùng cấy ghép trong cơ thể sống “in vivo”. Đây là một thực nghiệm nhanh và đơn giản, nhằm thực hiện quá trình hoặc một phản ứng trong ống nghiệm, trong đĩa nuôi cấy ở bên ngoài cơ thể sống. Thực nghiệm “in vitro” được tiến hành bằng cách ngâm bột vật liệu trong dung dịch mô phỏng dịch thể người SBF (Simulated Body Fluid) để khảo sát khả năng hình thành khoáng xương mới sau ngâm. Dung dịch SBF là dung dịch có thành phần các ion tương tự như máu trong cơ thể người (Bảng 2). Dung dịch này được tổng hợp trong phòng thí nghiệm từ các hóa chất tinh khiết theo phương pháp của Kokubo [9-10].

Bảng 2. Nồng độ các ion trong dd SBF (10^{-3} mol/l)

Ions	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	HCO_3^-	HPO_4^{2-}
SBF	142,0	5,0	2,5	1,5	148,8	4,2	1,0
Plasma	142,0	5,0	2,5	1,5	103,0	27,0	1,0

Các mẫu bột thủy tinh $45\text{SiO}_2 - 24,5\text{Na}_2\text{O} - 24,5\text{CaO} - 6\text{P}_2\text{O}_5$ tổng hợp bằng phương pháp nung nóng chảy ở nhiệt độ cao (Melting Method) được ngâm trong dung dịch SBF theo tỷ lệ 1/2 (mg/ml) theo các khoảng thời gian 0, 3, 7 ngày. Nhiệt độ các mẫu ngâm được giữ ở 37°C tương tự như nhiệt độ cơ thể người. Tốc

độ lắc các mẫu ngâm là 50 (vòng/phút). Sau các khoảng thời gian ngâm, bột vật liệu thủy tinh được tách và rửa bằng nước cất để loại bỏ các ion dư thừa sau đó rửa lại bằng cồn để loại bỏ hoàn toàn các ion tự do. Mẫu bột được sấy khô để đặc trưng lý hóa bằng các phương pháp phân tích hiện đại.

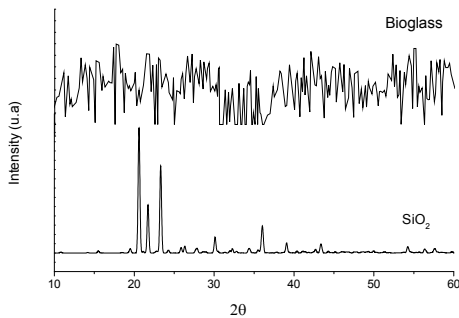
2.5. Phương pháp lý hóa đặc trưng vật liệu

Bột thủy tinh hoạt tính sinh học trước và sau thực nghiệm “in vitro” được đặc trưng lý hóa bằng các phương pháp phân tích hiện đại. Phương pháp nhiễu xạ tia X (X-ray diffraction XRD) để xác định thành phần cấu trúc pha của vật liệu. Phương pháp phổ hồng ngoại FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) dùng để phân tích cấu trúc liên kết. Phương pháp kính hiển vi điện tử quét SEM (Scanning electron microscope SEM) sử dụng để quan sát hình thái và cấu trúc bề mặt vật liệu [11-17].

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Đặc trưng lý hóa thủy tinh tổng hợp

3.1.1. Phân tích cấu trúc bằng XRD



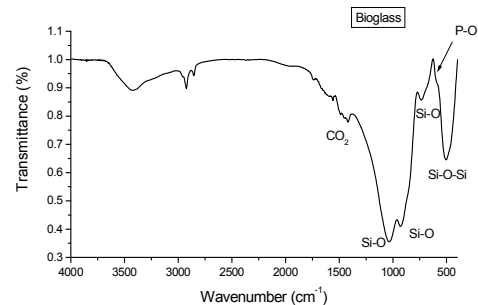
Hình 2. Giảm nhiễu xạ tia X của mẫu cát (SiO_2) và thủy tinh tổng hợp.

Nhiễu xạ đồ của vật liệu SiO_2 thể hiện các pic nhiễu xạ sắc nét, nhọn đặc trưng cho vật liệu có cấu trúc mạng lưới tuần hoàn, trật tự ở khoảng cách xa. Đó chính là đặc điểm của những vật liệu cấu trúc mạng tinh thể. Trong khi đó nhiễu xạ đồ của thủy tinh tổng hợp (bioglass) thể hiện một quãng nhiễu xạ với các pic thấp, rộng (Hình 2). Kết quả phân tích XRD này khẳng định thủy tinh tổng hợp là một vật liệu vô định hình [18-21]. Vật liệu vô định hình

chỉ có sự tuần hoàn, trật tự trong cấu trúc ở khoảng cách gần, không tồn tại sự tuần hoàn và trật tự ở khoảng cách xa. Chính tính chất này gây ra sự khó khăn trong hiệu ứng giao thoa khi vật liệu tương tác với chùm tia X dẫn tới giảm độ nhiễu xạ tia X của thủy tinh chỉ có những pic thấp, rộng trong quãng nhiễu xạ. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X khẳng định vật liệu thủy tinh y sinh mà chúng tôi tổng hợp có đặc trưng cấu trúc chung của vật liệu thủy tinh. Kết quả cũng khẳng định sự thành công của quy trình nhiệt độ mà chúng tôi đã phân tích và xây dựng.

3.1.2. Phân tích phổ hồng ngoại FTIR

Phổ hồng ngoại FTIR của thủy tinh tổng hợp xuất hiện các vạch đặc trưng cho mạng lưới Silica (SiO_2) [21] (Hình 3). Trong đó vạch ở khoảng 500 cm^{-1} đặc trưng cho dao động biến dạng góc Si-O-Si giữa những tứ diện SiO_4 trong mạng cấu trúc thủy tinh. Các vạch ở $740, 932$ và 1034 cm^{-1} đặc trưng cho các dao động kéo dài của liên kết Si-O trong những tứ diện SiO_4 . Ngoài ra có 1 vạch với cường độ thấp ở 590 cm^{-1} đặc trưng cho dao động biến dạng góc liên kết O-P-O của những nhóm PO_4^{3-} trong thủy tinh. Vạch đặc trưng này chỉ quan sát với cường độ thấp phù hợp với tỷ lệ P_2O_5 trong thành phần khối lượng của thủy tinh tổng hợp. Như vậy, cấu trúc thủy tinh đặc trưng cho mạng Silica (SiO_2) với một phần đặc trưng của Phosphate (PO_4^{3-}).

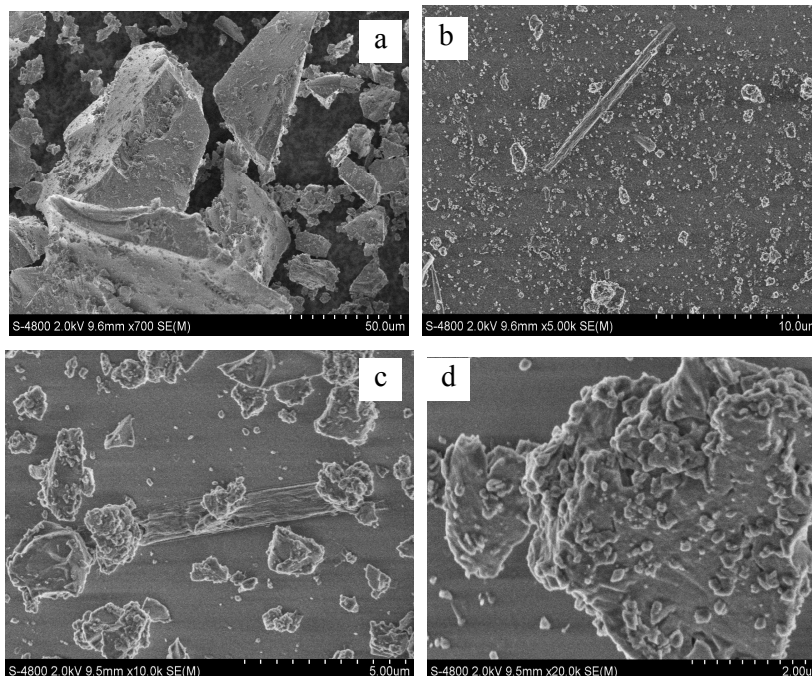


Hình 3. Phổ hồng ngoại của thủy tinh tổng hợp.

3.1.3. Đặc trưng bởi Kính hiển vi điện tử quét SEM

Quan sát ảnh SEM của mẫu bột thủy tinh với các độ phóng đại khác nhau cho thấy các hạt có hình dáng ngẫu nhiên, bề mặt vật liệu khá sần sùi và chứa các hạt với kích thước

không đồng đều (Hình 4). Bột thủy tinh tổng hợp được dùng để tiến hành thực nghiệm “in vitro” ngâm trong dung dịch giả dịch thể người SBF (Simulated Body Fluid). Các ảnh SEM bề mặt bột thủy tinh ban đầu này là đối chứng cho các phân tích SEM tiếp theo.



Hình 4. Ảnh SEM của thủy tinh tổng hợp với độ phóng đại X. 700 (a), X. 5000 (b), X. 10000 (c) và X. 20000(d).

3.1.4. Khảo sát độ bền nước của thủy tinh theo TCVN 1046-1988

Độ bền nước là chỉ tiêu đặc trưng cho khả năng chịu được tác dụng ăn mòn của nước, thể hiện bằng lượng các chất kiềm tan ra từ bề mặt thủy tinh trong nước. Cân 3 mẫu hạt thủy tinh, mỗi mẫu khoảng 2g, chính xác đến 0,0005g, cho vào 3 bình định mức dung tích 50ml. Rót nước cất vào 3 bình đến vạch rồi lắc nhẹ cho các hạt thủy tinh trải đều khắp đáy bình. Đổ nước cất tới vạch của hai bình định mức khác (không có mẫu) để làm mẫu kiểm tra. Lượng kiềm tan ra từ mẫu thủy tinh được chuẩn độ bằng axit HCl. Lượng axit tiêu tốn trong phép

chuẩn độ quy định độ phân cấp thủy tinh (Bảng 3).

Bảng 3. Phân cấp thủy tinh theo độ bền nước ở 98⁰C

Cấp bền nước	Lượng axit clohidric 0,01N dùng để chuẩn độ, ml, g ⁻¹
1/98	đến 0,01
2/98	trên 0,10 đến 0,20
3/98	trên 0,20 đến 0,85
4/98	trên 0,85 đến 2,00
5/98	trên 2,00 đến 3,50

Kết quả đo độ bền nước của thủy tinh được trình bày trong bảng 4. Dựa vào bảng phân cấp bền nước, ta xác định được độ bền nước của

mẫu thủy tinh tổng hợp đạt cấp 4/98. Có thể nói độ bền nước của mẫu thủy tinh khá thấp. Độ bền nước này phù hợp với tính chất hoạt tính sinh học của thủy tinh. Nếu độ bền nước của mẫu quá cao thì sẽ làm cản trở khả năng tương tác với dung dịch sinh lý người, thủy tinh trở nên trơ sinh học, không đạt yêu cầu đối với một vật liệu y sinh.

Bảng 4. Kết quả đo độ bền nước của mẫu thủy tinh

Mẫu thử	Khối lượng thủy tinh (g)	Lượng HCl 0,01 N (ml)	Độ bền nước X (ml.g ⁻¹)
Thủy tinh 1	2,0003	4,3	1,87
Thủy tinh 2	2,0002	4,2	1,82
Thủy tinh 3	2,0005	4,3	1,87
Nước cất 1		0,5	$X_{TB} = 1,85$
Nước cất 2		0,6	

3.2. Đặc trưng lý hóa vật liệu thủy tinh sau thực nghiệm “In vitro”

3.2.1. XRD phân tích sự hình thành pha hydroxyapatite (HA)

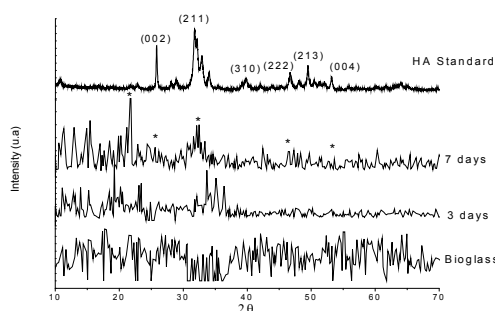
Hình 5 trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X của thủy tinh tổng hợp sau thực nghiệm “in vitro” ngâm trong dung dịch giả dịch thể người SBF với thời gian ngâm là 3 và 7 ngày. Nhiễu xạ đồ của Hydroxyapatite HA chuẩn (hãng Sigma-Aldrich) được sử dụng nhằm phân tích và đối chiếu sự hình thành của lớp khoáng apatite mới

trên bề mặt thủy tinh sau thực nghiệm “in vitro”.

Như phân tích ở trên nhiễu xạ đồ của thủy tinh tổng hợp (bioglass) thể hiện một quãng nhiễu xạ với các pic rộng, thấp đặc trưng cho một vật liệu vô định hình. Sau khi ngâm 3 ngày trong dung dịch SBF chúng ta có thể nhận thấy sự thay đổi rõ ràng hình dáng giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu thủy tinh. Một số pic rộng mất đi và một số pic mới xuất hiện. Kết quả này khẳng định sự tương tác về mặt hóa học giữa vật liệu thủy tinh và môi trường SBF.

Sau 7 ngày ngâm trong dung dịch SBF, tiếp tục có sự thay đổi thành phần pha của vật liệu. Chúng ta có thể quan sát được một tập hợp các pic đặc trưng cho vật liệu Hydroxyapatite (HA) qua phổ chuẩn của nó. Các pic này lần lượt là 26°; 32°; 46,5° và 53,2° (2θ). Chúng tương ứng với các mặt phẳng miller (002); (211); (222) và (004) trong mạng tinh thể Hydroxyapatite HA [21-22].

Kết quả này khẳng định hoạt tính sinh học của vật liệu thủy tinh tổng hợp bằng phương pháp nung nóng chảy (Melting method). Sau 7 ngày ngâm trong SBF, từ một vật liệu thủy tinh có cấu trúc vô định hình, đã hình thành nên một lớp khoáng Hydroxyapatite (HA) mới trên bề mặt. Lớp khoáng HA mới hình thành này giống với phân khoáng vô cơ trong xương người, do vậy nó chính là cầu nối giữa vật liệu ghép và xương tự nhiên trong cấy ghép chỉnh hình xương, trám bít răng sâu, lỗ hổng ở răng.



Hình 5. Nhiễu xạ đồ XRD bột thủy tinh ngâm trong dung dịch SBF sau 3 và 7 ngày.

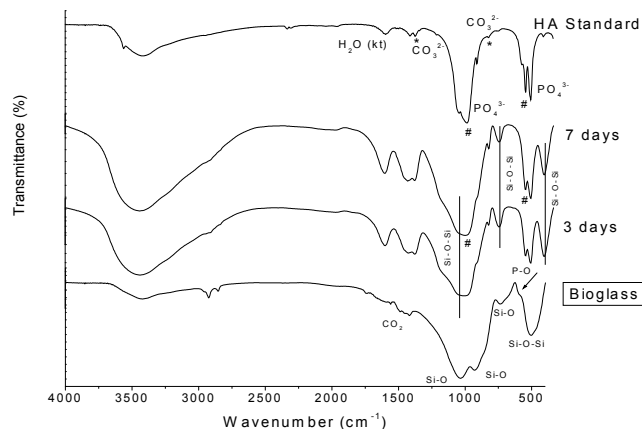
3.2.2. Phân tích quang phổ hồng ngoại FTIR

Như phân tích ở trên, phổ hồng ngoại của vật liệu thủy tinh ban đầu (mẫu 0 ngày) thể hiện các vạch đặc trưng cho các liên kết Si-O-Si, Si-O với các vạch đặc trưng ở 500, 740, 932 và 1034 cm^{-1} . Ngoài ra có 1 vạch với cường độ thấp ở 590 cm^{-1} đặc trưng cho dao động biến dạng góc liên kết O-P-O của những nhóm PO_4^{3-} trong thủy tinh.

Sau khi ngâm 3 và 7 ngày trong dung dịch SBF, phổ hồng ngoại của thủy tinh thay đổi mạnh (Hình 6). Kết quả này khẳng định sự tương tác hóa học giữa mạng lưới cấu trúc thủy tinh và dung dịch SBF. Chúng ta có thể quan sát được sự dịch chuyển của vạch Si-O-Si từ 500 cm^{-1} về 450 cm^{-1} . Sự mất đi của vạch Si-O ở 932 cm^{-1} . Sự mất đi của vạch Si-O ở 740 cm^{-1} . Sự xuất hiện của vạch mới ở 800 cm^{-1} đặc

trung cho liên kết Si-O-Si. Các phân tích trên khẳng định phổ hồng ngoại của thủy tinh sau ngâm đặc trưng cho các liên kết dạng Si-O-Si. Kết quả khẳng định sự tương tác giữa vật liệu thủy tinh và dung dịch SBF dẫn tới sự hình thành một gel silica.

Ta cũng quan sát được các vạch thể hiện cho những liên kết trong khoáng apatite Hydroxyapatite cacbonate HAC. Các vạch này gồm: PO_4^{3-} (560, 600 và 1042 cm^{-1}), OH^- (1640 cm^{-1}), CO_3^{2-} (1470 cm^{-1} , 874 cm^{-1}) [21]. Điều này cho thấy rằng các ion từ dung dịch SBF đã bắt đầu hấp phụ lên bề mặt lớp gel silica và hình thành nên lớp khoáng xương mới apatite. Kết quả này phù hợp với phân tích bởi XRD. Thủy tinh sau khi ngâm trong dung dịch giả dịch thể người đã hình thành nên một lớp khoáng xương apatite làm cầu nối trong ghép xương.

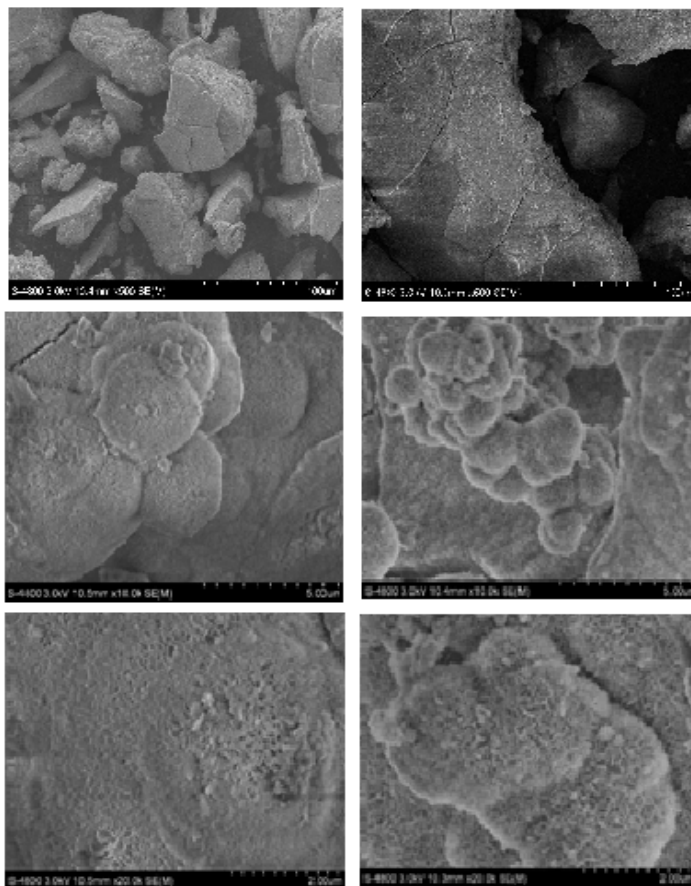


Hình 6. Phổ hồng ngoại của mẫu thủy tinh ngâm trong dung dịch SBF sau 3 và 7 ngày.

3.2.3. Quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét SEM

Hình 7 thể hiện hình thái bề mặt của mẫu bột thủy tinh qua 3 ngày và 7 ngày trong SBF quan sát bởi ảnh SEM. Đối với mẫu 3 ngày, có thể quan sát trên ảnh một lớp màng mỏng, không đều bám trên bề mặt hạt, đây là giai đoạn đầu của quá trình tương tác giữa bioglass và

SBF. Lớp phủ này phát triển theo thời gian. Sau 7 ngày, trên bề mặt thủy tinh được bao phủ một lớp hạt khá rõ ràng. Kết hợp với kết quả XRD có thể khẳng định lớp hạt này chính là lớp khoáng Hydroxyapatite kết tinh trên bề mặt thủy tinh sau ngâm. Sự hình thành lớp khoáng xương tiến triển theo thời gian ngâm 3 và 7 ngày qua phân tích SEM là phù hợp với sự tăng cường độ của các peak nhiễu xạ trên phổ XRD.



Hình 7. Ảnh chụp SEM của mẫu ngâm trong dung dịch SBF sau 3 ngày (trái) và 7 ngày (phải) với các độ phóng đại X. 500, X. 10000 và X. 20000.

3.3. Đánh giá cơ chế hoạt tính sinh học vật liệu thủy tinh

Sự hình thành lớp khoáng xương mới giống với thành phần xương tự nhiên là yêu cầu quan trọng trong việc xử dụng vật liệu nhân tạo trong lĩnh vực cấy ghép xương, trám răng. Cơ chế tương tác giữa vật liệu thủy tinh hoạt tính sinh học và dung dịch giả dịch thể người SBF để hình thành một lớp khoáng xương apatite có thể được giải thích qua sự phân tích các kết quả được trên và qua nghiên cứu các tài liệu tham khảo [1-4, 23]. Cơ chế này có thể tóm tắt theo chuỗi phản ứng trên bề mặt thủy tinh và dung dịch SBF như sau:

- Bề mặt thủy tinh hoạt tính sinh học trao đổi ion kiềm với ion H^+ từ dịch SBF
- Hoà tan và tạo thành liên kết SiOH
- Hấp thụ Ca^{2+} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} tạo khoáng HAC vô định hình
- Phát triển tạo lớp tinh thể HAC
- Lớp HAC là cầu nối gắn vật liệu và xương tự nhiên

4. Kết luận

Hệ thủy tinh hoạt tính sinh học $45SiO_2 - 24,5Na_2O - 24,5CaO - 6P_2O_5$ đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp nấu nóng chảy,

trong đó có sử dụng một phần nguyên liệu sẵn có là cát trắng Cam Ranh. Phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) khẳng định thủy tinh tổng hợp có cấu trúc vô định hình. Phân tích hồng ngoại (FTIR) chỉ ra các liên kết chính của mạng lưới Silica trong cấu trúc vật liệu thủy tinh. Các phân tích XRD, FTIR và SEM sau thực nghiệm “in vitro” khẳng định sự hình thành một lớp khoáng xương mới trên bề mặt vật liệu thủy tinh sau ngâm, lớp khoáng xương mới này có thành phần và cấu trúc tương tự với xương tự nhiên. Lớp khoáng này là cầu nối ghép vật liệu nhân tạo và xương tự nhiên. Các nghiên cứu với tế bào xương và “In vivo” trên động vật sẽ được thực hiện nhằm sử dụng thủy tinh này như một vật liệu xương nhân tạo.

Tài liệu tham khảo

- [1] L. L. Hench, Bioceramics: From Concept to Clinic, *Journal of the American Ceramic Society* 1991; 74, 1487-1510.
- [2] D. F. Williams, Definitions in Biomaterials, Consensus Conference for the European Society for Biomaterials, Chester, UK, 1986.
- [3] A. C. Derrien, Synthèse et caractérisation physico-chimique de géopolymères, Application: cinétique de minéralisation de géopolymères et du biomatériau CaCO₃ synthétique, Thèse, n° d'ordre 3042, Université de Rennes 1, 2004.
- [4] L. L. Hench, R. J. Splinter and T. K. Jr. Greenlee, Bonding Mechanisms at the Interface of Ceramic Prosthetic Materials, *Journal of Biomedical Materials Research* 1972; 2, 117-141.
- [5] A. K. Varshneya, *Fundamentals of Inorganic glasses*, Academic Press, Boston 1994.
- [6] M. Vallet-Regí, Ceramics for medical applications, *Journal of the Chemical Society Dalton Transaction* 2001; 2, 97-108.
- [7] L.L. Hench, The story of Bioglass®, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 2006; 17, 967-978.
- [8] A. K. Varshneya, *Fundamentals of Inorganic glasses*, Academic Press, Boston 1994.
- [9] T. Kokubo, Solutions Able to Reproduce In Vivo Surface-Structure Changes in BioGlass-Ceramic A-W, *J. Biomed. Mater. Res*, 1990.
- [10] T. Kokubo, How Useful is SBF in Predicting In Vivo Bone Bioactivity, *Biomaterials*, 2006.
- [11] C. Numako, M. Kazama and Izumi Nakai, X-ray fluorescence ray fluorescence analysis, Chiba University and Tokyo University.
- [12] J. Goldstein et al, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, 3rd ed., Springer 1992.
- [13] H. P. Klug, *X-Ray diffraction procedures*, 2nd ed, Wiley and Sons, New York 1974.
- [14] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 3rd ed, Addison-Wesley, New York 1967.
- [15] R. Jenkins, *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*, Wiley and Sons, New York 1996.
- [16] Makoto Tagaki, Các phương pháp phân tích trong hóa học, dịch giả: Trần Thị Ngọc Lan.
- [17] C. W. Oatley, The early history of the scanning electron microscope, *Journal of Applied Physics* 1982; 2, 53.
- [18] I. Elgayar, A. R. Boccaccini and R. G. Hill, Structural analysis of bioactive glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 2005; 351, 173-183.
- [19] R. Zallen, *The physics of amorphous solids*, p2 Wiley & Sons, New York 1983.
- [20] P. H. Gaskell, J. H. Parker and E. A. Davis, *The structure of non-crystalline materials*, Taylor and Francis, London 1983.
- [21] E. Dietrich, H. Oudadesse and M. Mami, “In vitro” bioactivity of melt-derived glass 46S6 doped with magnesium, *J. Biomedical Materials Research* 2008; 88A, 1087-1096.
- [22] Fiche JCPDF 09-432.
- [23] L. L. Hench, R. J. Splinter and T. K. Jr. Greenlee, Bonding Mechanisms at the Interface of Ceramic Prosthetic Materials, *J. Biomedical Materials Research* 1972; 2, 117-141.

Study of Properties of Bioglass 45S Synthesized by Using White Sand as Main Raw Material

Bui Xuan Vuong

Sai Gon University, 273 An Duong Vuong, 5 District, Ho Chi Minh City

Abstract: A bioactive glass with composition $45\text{SiO}_2 - 24,5\text{Na}_2\text{O} - 24,5\text{CaO} - 6\text{P}_2\text{O}_5$ (wt%) was synthesized by melting method at high temperature, in which a part of precursor materials is white sand used to provide SiO_2 component. “In vitro” bioactivity of this glass was evaluated by soaking of glass-powder samples in a simulated body fluid (SBF) following 1/2 (mg/ml) in ratio. X-ray diffraction (XRD), fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM) methods were used to evaluate the physico-chemical properties of material before and after “in vitro” test. Obtained results showed the bioactivity of this glass via the formation of a bioactive hydroxyapatite (HA) layer on its surface. This hydroxyapatite layer is similar to chemical composition of the inorganic phase in human bone. It plays important role as a bridge to connect chemical bonding between bio-implant and natural bone. Consequently, the bone framework is repaired and restored.

Keywords: Bioactive glass, bioactivity, “in vitro”, hydroxyapatite, surface reactions, melting.