

УДК 666.293

О.В. Саввова, Г.М. Шадріна, Д.Є. Пантус

ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ КАЛЬЦІЕСИЛІКОФОСФАТНИХ СКЛОКРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ЗАХИСТУ СПЛАВІВ ТИТАНУ

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Показана необхідність створення біоактивних кальцієсилікофосфатних склокристалічних матеріалів для захисту кісткових імплантатів зі сплавів титану. Синтезовано кальцієсилікофосфатні стекла на основі системи $R_2O-RO-RO_2-R_2O_3-P_2O_5-SiO_2$ та досліджена їх кристалізаційна здатність після варіння та покриттів на їх основі після термооброблення. Встановлено особливості структуроутворення кальцієсилікофосфатних склокристалічних матеріалів для захисту сплавів титану та проаналізовано вплив структури дослідних матеріалів на їх фізико-хімічні властивості.

Вступ

Актуальність створення біоактивних матеріалів для кісткового ендопротезування пояснюється можливістю одержання на їх основі імплантатів зі структурою та властивостями подібними живій кістковій тканині [1]. Найбільш перспективним напрямом розробки даних матеріалів є одержання композитів на основі сплавів титану з нанесеним на них біоактивним покриттям.

Успішне використання титанових сплавів в умовах статичних і динамічних навантажень ділянок кісткової тканини реалізується за рахунок забезпечення їх високих міцнісних властивостей та нетоксичності. Однак, при безпосередньому застосуванні титанових сплавів у якості замінників кісткової тканини виникає низка проблем, пов'язаних з виникненням гальваноелектричних явищ, які можуть призводити до металозу навколишніх тканин, а також з низькою біоактивністю сплавів титану та неможливістю використання їх у якості біосумісних імплантатів з остеокондуктивними властивостями.

Вирішення проблеми забезпечення біоактивності імплантатів на основі титанових сплавів може бути реалізовано шляхом нанесення на їх поверхню неорганічних матеріалів, які за своїм хімічним складом є близькими до складу натуральної кістки [2]. На сьогоднішній день відомі композиційні матеріали на основі титану та його

сплавів з нанесеним керамічним апатитовмісним покриттям. Однак, тривале використання імплантатів на основі даних композиційних матеріалів в людському організмі може призвести до відшаровування керамічного покриття від основи внаслідок його незадовільного зчеплення зі сплавами титану переважно внаслідок, зокрема, невідповідності їх температурного коефіцієнта лінійного розширення (ТКЛР).

Основною проблемою при імплантуванні біоактивних композиційних матеріалів подібного роду є тривалість їх зрощування з кісткою, яка на сьогоднішній день при використанні закордонних імплантатів складає близько 6 місяців. Достатня якість та ефективність використання біоактивних композитів на основі титанових сплавів у якості кісткових імплантатів, які експлуатуються на навантажуваних ділянках кісткового скелету, можливі лише за умови високого рівня їх медико-біологічних і фізико-хімічних властивостей. [4]. Забезпечення високих експлуатаційних властивостей біоактивних матеріалів може бути реалізовано шляхом нанесення на сплави титану склокристалічних покриттів на основі кальцієсилікофосфатних стекел, які характеризуються об'ємною тонкодисперсною кристалізацією фосфатів кальцію та певним рівнем розчинності [3]. Використання даних композиційних матеріалів у якості кісткових імплантатів, зокрема для ніжки ендопротезу

кульшового суглобу, дозволить суттєво скоротити строки зрощування матеріалу з кісткою та дозволить прискорити реабілітацію пацієнтів.

Поряд з забезпеченням біоактивності необхідною умовою одержання якісних біоактивних склокристалічних матеріалів для захисту сплавів титану є забезпечення міцного шару зчеплення металу з покриттям. Відомо, що високі експлуатаційні властивості склопокриттів для захисту титану можуть бути забезпечені за рахунок введення до їх складу термодинамічно-стійких оксидів TiO_2 , ZrO_2 та Al_2O_3 [4]. Однак, при введенні вищенаведених оксидів до складів біоактивних стекел системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ буде спостерігатися підвищення їх хімічної стійкості, і, як наслідок, зниження рівня їх резорбції. З метою підвищення розчинності до складу кальцієсилікофосфатних склокристалічних матеріалів до їх складу вводять оксиди цинку або магнію, які уповільнюють кристалізацію резистивної кристалічної фази гідроксіапатиту кальцію (Ca-ГАП) та стимулюють кристалізацію резорбційної кристалічної фази β -ТКФ (трикальцієфосфату) в структурі матеріалу [5–7].

Перспективність використання стронцію при одержанні кальцієфосфатних скломатеріалів для кісткового ендопротезування пов'язана з його високою активністю за відношенням до кісткової тканини [8,9]. Введення стронцію до складу біоактивних стекел дозволяє підвищити рівень їх деградації та, як наслідок, прискорити осадження фосфатів кальцію на їх поверхні. Відомо, що при певному співвідношенні $\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ формується шар карбонатгідроксіапатиту кальцію та стронцію, який є менш розчинним у порівнянні з шаром, який формується на біоактивних стеклах системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ в умовах *in vivo* [10], що позитивно позначиться на експлуатаційних властивостях стронцієвмісних стекел медичного призначення.

Важливим при встановленні біоактивності склокристалічних матеріалів є дослідження впливу структури на їх фізико-хімічні властивості. Авторами [11] було досліджено властивості, фазовий склад і структуру біоактивних стекел системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SrO}$. Встановлено, що при введенні SrO до складу стронцієвмісних фосфатних стекел спостерігається загальне розширення спектральних характеристик, яке вірогідно пов'язано з варіацією зв'язку фосфат-катион, що спричинено введенням третього модифікуючого компонента. Заміна Na_2O на SrO в складі даних стекел сприяє підвищенню щільності, температури склування, а також розчинності стекел в модельному середовищі, що дозволить сформуванню апатитоподібний шар на їх поверхні в середовищі живого організму.

Бобковою Н.М. зі співавторами [12] при дослідженні структури стронцієвмісних стекел

було встановлено, що в стеклах з превалюючим вмістом Sr^{2+} спостерігаються три чітко виражені максимуми поглинання в області 1010, 1040 та 1080 cm^{-1} . В стеклах з превалюючим вмістом Ba^{2+} спостерігається широка смуга поглинання в області 1000–1100 cm^{-1} з сукупністю слабких максимумів. Дане явище може спостерігатися в процесі утворення зв'язків Si–O–Me в склі і появи іонізованого кисню у атомів кремнію. Нерівномірний розподіл іонів металів призводить до наявності сукупності структурних груп з різним ступенем полімеризації в склі. Чим більший розмір катіона і чим більший ступінь іонізації зв'язку Me–O, тим більший перерозподіл зв'язків, які вони обумовлюють, та ширша сукупність структурних комплексів, що можуть бути утворені цими металами.

Отже, дослідження структуроутворення в кальцієсилікофосфатних матеріалах, зокрема з вмістом SrO, дозволить встановити особливості нуклеації та кристалізації фосфатів кальцію в структурі матеріалів з метою, як основного фактора прояву біоактивності склокристалічних матеріалів для захисту сплавів титану, що і обумовлює актуальність даної роботи.

Метою даної роботи явилось встановлення особливостей структуроутворення склокристалічних матеріалів на основі системи $\text{R}_2\text{O}-\text{RO}-\text{RO}_2-\text{R}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ для захисту сплавів титану. Структуру склокристалічних матеріалів вивчали з використання ІЧ-спектроскопії за методом осаджених плівок в інтервалі коливань 1400–400 cm^{-1} на Specord 80 M. Наявність кристалічної фази склокристалічних матеріалів після варіння та після термооброблення було встановлено за допомогою рентгенофазового аналізу, який виконували на установці «ДРОН-3».

Експериментальна частина

Для встановлення області існування стекел як основи для синтезу біоактивних склокристалічних матеріалів для захисту сплавів титану було обрано систему $\text{R}_2\text{O}-\text{RO}-\text{RO}_2-\text{R}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$, де $\text{R}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}$, K_2O ; $\text{RO}-\text{CaO}$, ZnO , MgO , SrO ; RO_2-TiO_2 , ZrO_2 ; $\text{R}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$, B_2O_3 з вмістом SiO_2 від 45,0 до 50,0 мас.%; P_2O_5 від 3,0 до 10,0 мас.%; Na_2O від 3,3 до 10,0 мас.%; K_2O від 3,3 до 10,0 мас.%; CaO від 10,0 до 20,0 мас.%; ZnO від 0 до 3,0 мас.%; MgO від 0 до 13,8 мас.%; SrO від 0 до 8,0 мас.%; TiO_2 від 0 до 5,0 мас.%; ZrO_2 від 0 до 5,0 мас.%; B_2O_3 від 0 до 7,0 мас.%, Al_2O_3 від 0 до 5 мас.%

З метою забезпечення кристалізації біоактивних кристалів фосфатів кальцію у складах вихідних стекел з маркуванням Т було обрано співвідношення $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ від 1,5 до 3,3 (таблиця). Важливим при визначенні біоактивності склокристалічних матеріалів є встановлення можливості формування в структурі дослідних матеріалів метафосфатів і поліфосфатів [13]. За

розрахунковими даними для модельних стекол Т-3, Т-5, Т-7, Т-8, Т-9 та Т-10 при співвідношенні $R_2O/P_2O_5 = 1$ більш вірогідною є наявність поліфосфатних груп $[PO_3]^{n-}$, для модельних стекол Т-1, Т-2, Т-4 та Т-6 при співвідношенні $R_2O/P_2O_5 > 1$ – метафосфатних груп $[PO_4]^{3-}$ (таблиця), які є основними нуклеаторами при формуванні апатитоподібного шару на поверхні кальцієфосфатних матеріалів в умовах живого організму.

У зв'язку з вимогами ГОСТ Р 52770-2007 до медичних виробів на основі стекол і кераміки, які обмежують кількість компонентів Al^{3+} та V^{3+} , що вилуговуються до 0,5 мг/мл, для модельних стекол були розраховані значення структурних факторів Ψ_B та Ψ_{Al} , які свідчать про протікання цих процесів [14]. За даними Аппена А.А. забезпечення даних показників в межах >1 дозволить створити умови для наявності у структурі скла тетраедрів $[BO_4]$ та $[AlO_4]$, що сприятиме зміцненню структури скла та уповільнюватиме процеси вилугування в стеклах з метою забезпечення їх нетоксичності [15]. Значення показника $f_{Si} < 0,32$ для складів модельних стекол відповідає вимогам для біоактивних скло-матеріалів з високою реакційною здатністю (таблиця) [16].

В дослідній системі було синтезовано 10 складів модельних стекол Т і досліджено їх кристалізаційну здатність після варіння та після термооброблення. Всі дослідні стекла були зварені в однакових умовах при температурах 1300–1500°C в корундових тиглях з наступним охолодженням на металевому листі. За характером наявності кристалічної фази модельні стекла поділяються на знепрозорені – Т-2, Т-4, Т-7, Т-8, Т-9 та Т-10, опалесцентні – Т-1, Т-5, Т-6 та опалесцентне ліквуюче – Т-3.

Склокристалічні покриття на основі модельних стекол Т по сплаву титану ВТ5 було одержано за шлікерною технологією та випалено при температурах від 880 до 1100°C протягом 1,5 хв. Маркування покриттів відповідає маркуванню стекол, на основі яких вони були одержані.

Результати та їх обговорення

За даними рентенофазового аналізу модельні стекла характеризуються різною кристалізаційною здатністю та вмістом Са-ГАП після варіння.

Так, стекла Т-1, Т-2, Т-5 та Т-6 характеризуються незначною кількістю Са-ГАП. Для стекол Т-1 та Т-2 зниження кристалізаційної здатності пояснюється незначним вмістом СаО та P_2O_5 та наявністю у їх складі оксидів стронцію та магнію. Зниження співвідношення СаО/ P_2O_5 до 1,5 і заміна 5 мас.% СаО на 5 мас.% Na_2O для матеріалу Т6 з вмістом SiO_2 45,0 мас.% при збереженні вмісту Al_2O_3 у кількості 5 мас.% сприяє зниженню кристалізаційної здатності даного скла після варіння з незначним вмістом Са-ГАП та ренанітом після термооброблення. Введення TiO_2 та ZrO_2 до складу скла Т-7 з вмістом Al_2O_3 5 мас.% призводить до підвищення його кристалізаційної здатності та збільшення вмісту Са-ГАП. Така ж тенденція спостерігається і для скла Т-10 при одночасному введенні до його складу TiO_2 та MgO . Відсутність R_2O_3 у складі скла Т-9 та Т-8 при одночасній наявності MgO у кількості більше 5 мас.% призводить до значного підвищення вмісту Са-ГАП навіть без введення до їх складу каталізаторів кристалізації TiO_2 та ZrO_2 . Після термооброблення для всіх матеріалів спостерігається збільшення кількості кристалічної фази Са-ГАП пропорційно її вмісту після варіння.

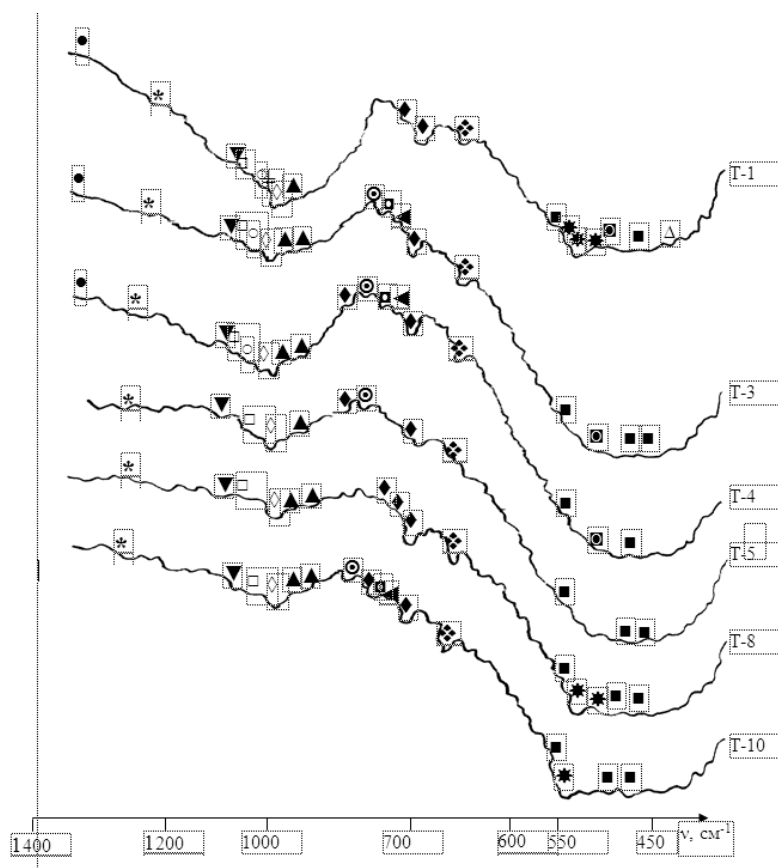
Отже, для дослідних склокристалічних матеріалів наявність об'ємної кристалізації фосфатів кальцію визначається вмістом Са-ГАП після охолодження шляхом забезпечення співвідношення СаО/ P_2O_5 від 1,5 до 2,5 при загальному вмісті даних оксидів в кількості від 24 до 30 мас.%, а також наявністю каталізаторів кристалізації TiO_2 і ZrO_2 та модифікаторів сітки скла Na_2O , SrO і MgO .

З метою встановлення особливостей структуроутворення були обрані дослідні склокристалічні матеріали з різною кристалізаційною здатністю.

За даними ІЧ-спектроскопії дослідні

Структурні фактори, співвідношення та вміст СаО і P_2O_5 , співвідношення R_2O/P_2O_5 , вміст SiO_2 та MgO для складів модельних стекол

Структурні фактори	Маркування складів модельних стекол									
	Т-1	Т-2	Т-3	Т-4	Т-5	Т-6	Т-7	Т-8	Т-9	Т-10
Ψ_B	>1	–	–	>1	>1	–	–	–	–	–
Ψ_{Al}	–	–	>1	>1	–	>1	>1	–	–	>1
f_{Si}	0,313	0,332	0,287	0,27	0,276	0,287		0,287	0,316	0,283
Співвідношення:	СаО/ P_2O_5	3,3	2,5	2,0	2,0	2,0	1,5	2,0	2,0	2,0
	R_2O/P_2O_5	>1	>1	=1	>1	=1	>1	=1	=1	=1
Вміст, мас. %:	Σ СаО+ P_2O_5	13,0	14,0	30,0	24,0	30,0	25,0	30,0	30,0	20,0
	SiO_2	49,6	50,0	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0
	MgO	13,4	13,8	–	–	–	–	–	10,0	5,0



ІЧ-спектри дослідних матеріалів V: ● – $[\text{BO}_3]^{3-}$; ◐ – $[\text{BO}_4]^{5-}$; † – $[\text{AlO}_4]$; † – Si–O–Al; ≠ – Si–O–Sr; ë – $[\text{SiO}_4]^{4-}$;
 * – $[\text{MgO}_4]$; к – $[\text{TiO}_4]$; r – $[\text{ZnO}_4]$; ▼ – $[\text{PO}_4]^{3-}$; $\nu_{\text{as}}\text{PO}_4$, $\nu_s\text{PO}_4$; ▲ – $[\text{PO}_3]^{n-}$; $\nu_{\text{as}}\text{POP}$; • – $[\text{PO}_3]^{n-}$; $\nu_s\text{POP}$;
 † – $[\text{PO}_3]^{n-}$; $\nu_{\text{as}}\text{OPO}$; * – $[\text{PO}_3]^{n-}$; $\nu_s\text{OPO}$; δ – ■ $[\text{PO}_4]^{3-}$; ◊ – $[\text{SiO}_4]^{4-}$; ◻ – $[\text{BO}_4]^{5-}$; ❖ – OH

кальцієсилікофосфатні склокристалічні матеріали T-1, T-3, T-4, T-5, T-8 та T-10 характеризуються широкою смугою поглинання коливань (ν) валентних (V) в області 900–1400 cm^{-1} з глибоким максимумом при 1050 cm^{-1} [5], та деформаційних коливань (δ) при 470 cm^{-1} тетраєдрів $[\text{SiO}_4]$, що свідчить про їх високий ступінь полімеризації (рис. 1). Для матеріалу T-1 з найвищим вмістом SiO_2 серед даних матеріалів глибина максимуму $[\text{SiO}_4]$ є найбільшою. Для даного матеріалу також спостерігається максимум поглинання в області 1070 cm^{-1} , який, напевно, є характерним для зв'язку Si–O–Sr [11].

Присутність Al_2O_3 в дослідних матеріалах T-3, T-4 та T-10 сприяє утворенню тримірної сітки за участю груп $[\text{AlO}_4]$ та тетраєдрів $[\text{SiO}_4]$. Про наявність зв'язку Si–O–Al в даних матеріалах свідчить смуга поглинання в області 720–780 cm^{-1} . Відсутність в спектрах дослідних матеріалів коливань в області 580–680 cm^{-1} , характерних для октаєдрів $[\text{AlO}_6]$, також вказує на те, що алюміній знаходиться в чотирикоординатному стані в області 710–780 cm^{-1} , ізоморфно замішуючи кремній з утворенням змішаної алюмокремнекисневої сітки (рис. 1). Наявність груп $[\text{AlO}_4]$ у складі дослідних матеріалів свідчить про підвищення структурної міцності матеріалу, ос-

кільки групи $[\text{SiO}_4]$, які входять до складу фосфатного скла, значно менше впливають на їх хімічну стійкість у порівнянні з групами $[\text{AlO}_4]$ [14].

Ідентифікувати інтенсивність коливань груп $[\text{BO}_4]$ в області 1000–1100 cm^{-1} у складах дослідних склокристалічних матеріалів утруднено через присутність і взаємодію в них груп $[\text{SiO}_4]$ з близькими за частотою коливаннями. Спектроскопічні дані дозволяють у цих випадках судити лише про відсутність груп $[\text{BO}_3]$. В дослідних матеріалах T-1, T-4, T-5 валентні коливання $[\text{BO}_3]^{3-}$ у смузі поглинання 1350–1400 cm^{-1} мають нечітко виражений характер, що свідчить про більш притаманну для матеріалів тетраєдричну координацію бору. Це пояснюється тим, що всі дослідні матеріали характеризуються показником $\Psi_B > 1$, при якому бор знаходиться переважно в четверній координації, що узгоджується з розрахунковими даними (таблиця). Наявність бору в четверній координації та присутність лужних металів у склі, які разом з тетраєдрами $[\text{BO}_4]^{5-}$ утворюють групи $[(\text{BO}_4)^{5-}\text{Me}^+]^{4-}$, збільшують ступінь зв'язаності аніонної сітки скла. Отже, введення оксидів алюмінію та бору до складу модельних стекел суттєво позначиться на підвищенні хімічної стійкості матеріалів

на їх основі, і, як наслідок, призведе до зниження їх розчинності. Однак, наявність тетраедрів $[\text{BO}_4]$ та $[\text{AlO}_4]$ дозволить декілька знизити ТКЛР дослідних кальцієсилікофосфатних матеріалів, що суттєво впливає при одержанні якісних склокристалічних покриттів для захисту сплавів титану.

Складністю структурного стану в дослідних матеріалах відзначається компонент MgO , про що свідчать їх ІЧ-спектри поглинання. Для матеріалів Т-1, Т-8 та Т-10 іони магнію входять в кремнекисневий каркас у вигляді тетраедрів $[\text{MgO}_4]$ в четверній координації та надані у вигляді структурних фрагментів Si-O-Mg в області $550\text{--}700\text{ см}^{-1}$ (рисунок) [17]. Найбільшою інтенсивністю даних структурних фрагментів характеризуються матеріали Т-1, Т-8, найменшою – Т-10, що пов'язано з підвищенням кількості хімічних зв'язків з $[\text{SiO}_4]$ та зниженням структурної міцності скляного каркаса при збільшенні вмісту оксиду магнію у складі модельних стеккол.

Для дослідних матеріалів Т-3, Т-4, Т-5 та Т10 при співвідношенні $\text{R}_2\text{O}/\text{TiO}_2 > 1$ реалізується тетраедрична координація титану зі смугою поглинання груп $[\text{TiO}_4]$ в області коливань $700\text{--}960\text{ см}^{-1}$. Для дослідного матеріалу Т-1 з вмістом ZnO 2 мас.% максимуми поглинання, які характерні для чотирикоординованого цинку, спостерігаються в області $400\text{--}650\text{ см}^{-1}$ з найбільш інтенсивним максимумом $[\text{ZnO}_4]$ – тетраедру в області 450 см^{-1} (рис. 2). Наявність структурних груп $[\text{TiO}_4]$ та $[\text{ZnO}_4]$ в складі дослідних склокристалічних матеріалів свідчить про зміцнення їх структурного каркаса.

За даними ІЧ-спектроскопії в усіх дослідних матеріалах з вмістом від 3 до 10 мас.% P_2O_5 можна чітко спостерігати симетричні коливання містків P-O-P , які практично ніколи не перекриваються з валентними коливаннями інших видів і займають досить широкий частотний інтервал, і забезпечують можливість ідентифікації кожної зі смуг коливань цього роду для аніонів $[\text{P}_2\text{O}_7]^{6-}$ та $[\text{PO}_3]^{n-}$ (рисунок).

Абсорбційні максимуми симетричних коливань ν_s містків P-O-P в областях $650\text{--}820\text{ см}^{-1}$, які можна віднести до коливань в іонах $[\text{PO}_3]^{n-}$ спостерігаються в дослідних матеріалах з різною інтенсивністю. Найбільш чітко дані максимуму поглинання спостерігається для матеріалів Т-3, Т-4, Т-8, Т-10, що пов'язано з підвищенням співвідношенням $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1,5\text{--}2,0$ у порівнянні зі стехіометричним співвідношенням $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1,67$ для $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ та узгоджується з розрахунковими даними стосовно типу фосфатних груп у структурі модельних стеккол (таблиця). Абсорбційні максимуми симетричних валентних коливань ν_s містків O-P-O в області $1220\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ і асиметричних коливань ν_{as} для

містків P-O-P в області $870\text{--}1010\text{ см}^{-1}$ та містків O-P-O в області $1050\text{--}1180\text{ см}^{-1}$ спостерігаються в усіх дослідних матеріалах з різною інтенсивністю.

Для склокристалічного матеріалу Т-1 інтенсивність ν_{as} для містків P-O-P різко знижується у порівнянні з іншими матеріалами, що пов'язано з незначним вмістом P_2O_5 у його складі. Наявність слабкополяризованих катіонів Sr^{2+} та Mg^{2+} у структурі даного матеріалу при співвідношенні $\text{SrO}/\text{MgO} = 0,58$ послаблює зв'язок P-O-P , що, в свою чергу, може позитивно позначитися на підвищенні його розчинності у фізіологічних середовищах.

Максимуми валентних коливань $\nu_{as}\text{PO}_4$ та $\nu_s\text{PO}_4$, які відносяться до поліедру $[\text{PO}_4]^{3-}$ та відповідають області $980\text{--}1100$ та $910\text{--}950\text{ см}^{-1}$ та деформаційних коливань області $450\text{--}600\text{ см}^{-1}$ спостерігаються окрім матеріалу Т-4 для якого є прогнозованою наявність даних груп (таблиця), також в матеріалах, Т-3, Т-8, Т-10. Даний факт свідчить про те, що у даних матеріалах, окрім фосфатів кальцію також формуються сиботаксичні угруповання майбутніх кристалічних фаз, які є потенційними нуклеаторами при формуванні апатитового шару на поверхні імплантату в умовах живого організму (*in vivo*).

Абсорбційні максимуми деформаційних коливань групи OH^- в області 630 см^{-1} , є характерним для усіх дослідних матеріалів, що підтверджує кристалізацію ГАП (гідроксіапатиту) у структурі дослідних матеріалів (рисунок).

Отже, присутність в спектрах дослідних матеріалів структурних груп $[\text{PO}_4]^{3-}$ свідчить як про наявність фосфатів у структурі дослідних матеріалів, так і про приховану внутрішню перебудову їх структури, з утворенням в ній груп, ближній порядок і хімічні зв'язки в яких аналогічні кристалічним. Наявність метафосфатних груп $[\text{PO}_4]^{3-n}$ як гомогенних нуклеаторів кристалічних фаз фосфатів кальцію є важливою умовою формування апатитового шару на поверхні склокристалічних матеріалів для захисту сплавів титану *in vivo* як основного прояву їх біоактивності.

Висновки

На основі системи $\text{R}_2\text{O-RO-RO}_2\text{-R}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ синтезовані стекла та досліджена їх кристалізаційна здатність після варіння та покриттів на їх основі після термооброблення. Проаналізовано вплив структурних факторів на вірогідну реакційну здатність дослідних матеріалів у фізіологічному середовищі. За даними ІЧ-спектроскопії встановлена наявність груп $[\text{SiO}_4]$, $[\text{AlO}_4]$, $[\text{BO}_4]$, $[\text{TiO}_4]$, $[\text{ZnO}_4]$ та $[\text{MgO}_4]$ у структурі дослідних матеріалів та проаналізовано їх вплив на структурну міцність. Досліджено вплив слабкополяризованих катіонів Sr^{2+} та Mg^{2+} на інтенсивність коливань містків P-O-P у струк-

турі дослідних матеріалів. Встановлено, що для дослідних склокристалічних матеріалів низькокремнеземистої області, які характеризуються співвідношенні $R_2O/P_2O_5 > 1$ та $CaO/P_2O_5 = 2,0$ спостерігається наявність метафосфатних груп $[PO_4]^{3-}_n$, які є підтвердженням можливості формування гомогенних нуклеаторів кристалічних фаз фосфатів кальцію на поверхневому шарі in vivo.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Саркисов П.Д. Направленная кристаллизация стекла – основа получения многофункциональных стеклокристаллических материалов. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1997. – 218 с.
2. Путьяев В.Н. Современные керамические материалы // Соросовский образовательный журнал. – 2004 – Т.8. – № 1. – С.44-50.
3. Кулинич Е.А., Хабас Т.А., Верешагин В.И. Разработка стеклокристаллических покрытий, содержащих гидроксипатит // Стекло и керамика. – 2007. – № 4. – С.34-36
4. Литвинова Е.И. Металл для эмалирования. – М.: Металлургия, 1964. – 180 с.
5. Шпак А.П., Карбовский В.Л., Трачевский В.В. Апатиты. – К.: Академперіодика, 2002. – 414 с.
6. Пат 7214635 США, МПК С 04 В 35/447, С 03 С 3/078. CaO–MgO–SiO₂-based bioactive glass and sintered calcium phosphate glass using same / Tadashi Kokubo, Gonda Yukiko, Ogawa Tetsuro (Японія); PENTAX Corp. – № 10/962557; Заявл. 13.10.2004; Опубл. 08.05.2007; НПК 501/1. – 6 с.
7. Qiuxia Liu, Xiaoming Chen. Study on combination of R₂O–RO–SiO₂–P₂O₅ glass and bio-organism // Glass Technol. – 2001. – № 1. – P.33-35.
8. Effects of strontium ranelat on spinal osteoarthritis progression / Bruyere O., Delferriere D., Roux C., et al. // Ann. Rheum. Dis. – 2008. – № 67. – P.335-339.
9. Wren A., Boyd D., Towler M.R. The processing, mechanical properties and bioactivity of strontium based glass polyalkenoate cements // J. Mater. Sci. Mater. Med. – 2008. – № 19. – P.1737-1743.
10. Пат. 2009/0208428 США, А61К 8/21. Bioactive glass / R.H. Grahman, M.M. Stevens (США); Imperial Innovations Limited. – № 12,304,790; Заявл. 15.01.2007; Опубл. 20.08.2009. – 15 с.
11. Structure and properties of strontium-doped phosphate-based glasses / Ensanya A Abou Neel, W. Chrzanowski, D.M. Pickup et al. // J. R. Soc. Interface. – 2009. – № 6. – P.435-446.
12. ИК-спектроскопия в стеклах системы BaO–SrO–Al₂O₃–TiO₂–SiO₂ / Н.М. Бобкова, Н.М.Силич, Л.А. Аксенович, Л.Н. Викарук // Журн. прикл. спектроскопии. – 1975. – Т.24. – № 1 – С.91-94.
13. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы: пер. с англ. / Ред. А.П. Шпак, В.Л. Карбовский. – К.: Наук. думка, 1998. – 262 с.
14. ГОСТ Р 52770-2007. Изделия медицинские. Требования безопасности. Методы санитарно-химических и токсикологических испытаний. – Введ. 01.07.2008. – М.: Стандартиформ, 2007. – 16 с.
15. Аппен А. А. Химия стекла. – Л.: Химия, 1974. – 351 с.
16. Свентская Н. В. Силикофосфатные биокомпозиционные материалы с регулируемой поровой структурой для костно-пластической хирургии: Автореф. дис. канд. техн. наук: 05.17.11/РХТУ им. Менделеева Д.И. – М., 2011. – 159 с.
17. Бобкова Н. М. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: учебник для вузов. – Минск: Вышэй. шк., 2007. – 301 с.

Надійшла до редакції 11.04.2013