

Nghiên cứu mối quan hệ giữa hoạt tính sinh học của thủy tinh 46S với độ cứng và độ bền nén

Bùi Xuân Vương

Trường Đại học Sài Gòn

Đến Tòa soạn 04-11-2016; Chấp nhận đăng 26-6-2017

Abstract

A bioactive glass with composition 46SiO₂ - 24CaO - 24Na₂O - 6P₂O₅ (wt%) (noted 46S) was elaborated by the melting method. “In vitro” bioactivity of this glass was evaluated by soaking of glass samples in a simulated body fluid (SBF). XRD and SEM analyses showed the bioactivity of this glass by the formation of a bioactive hydroxyapatite (HA) layer on its surface [4, 5]. This paper focuses on the behavior between the glass bioactivity with hardness and compressive strength. Obtained results from experiment show that the hardness of glass fell quickly when the glass was soaked in SBF solution. After 30 days of immersion, the hardness value is similar to natural tooth bone. In contrast, the compressive strength of glass increased. s

Keywords. Bioactive glass, bioactivity, hydroxyapatite, “in vitro”, hardness, compressive strength.

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]. 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 chi khâu trong y học, răng giả, chân tay giả, mạch máu nhân tạo, các vật liệu trám răng, các vật liệu xương nhân tạo dùng trong phẫu thuật chỉnh hình.

Trong các vật liệu y sinh dùng để cấy ghép xương, thủy tinh hoạt tính sinh học được khám phá đầu tiên bởi nhà khoa học L. L. Hench năm 1969 [2]. Thành phần chính của các thủy tinh này gồm các oxit CaO, SiO₂, P₂O₅, Na₂O liên kết không trật tự với nhau tạo thành mạng cấu trúc vô định hình của vật liệu.

Hoạt tính sinh học của vật liệu thủy tinh là khả năng hình thành một lớp khoáng hydroxyapatit (HA) trên bề mặt khi vật liệu được ngâm trong dung dịch giả dịch thể người SBF (Simulated Body Fluid) hoặc cấy ghép trực tiếp trong cơ thể. Lớp khoáng HA giống với thành phần vô cơ của xương người, do vậy nó chính là cầu nối gắn kết giữa miếng ghép vật liệu thủy tinh và xương tự nhiên, qua đó xương hồng được tu sửa và làm đầy [2, 3].

Trong nghiên cứu [4, 5], chúng tôi đã tổng hợp thành công một loại vật liệu thủy tinh y sinh, ký hiệu 46S (46% SiO₂ – 24% CaO – 24% Na₂O – 6% P₂O₅, % khối lượng). Thực nghiệm “in vitro” được tiến

hành bằng cách ngâm mẫu bột và mẫu dạng khối vật liệu thủy tinh trong dung dịch SBF. Kết quả phân tích XRD và SEM khẳng định hoạt tính sinh học của vật liệu qua sự hình thành một lớp khoáng HA trên bề mặt vật liệu sau ngâm.

Các kết quả đạt được từ các nghiên cứu trước mở ra triển vọng ứng dụng thực tế của vật liệu 46S sau khi có các nghiên cứu bổ sung khác như nghiên cứu về tính cơ lý vật liệu hoặc nghiên cứu trên động vật. Trong báo cáo này, chúng tôi trình bày các kết quả mới trong chuỗi các nghiên cứu về vật liệu thủy tinh y sinh về mối quan hệ giữa độ cứng Vickers và độ bền nén với hoạt tính sinh học của thủy tinh 46S6.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

2.1. Tổng hợp vật liệu thủy tinh 46S

Vật liệu thủy tinh 46S đã được tổng hợp và báo cáo trong các nghiên cứu trước của tác giả [4, 5]. Quy trình tổng hợp được tóm tắt như sau: một lượng các tiền chất gồm CaSiO₃, Na₂SiO₃ và Na₃PO₄ được nung trong chén Pt ở 1350 °C trong 3 giờ. Thủy tinh nóng chảy được rót ra khuôn đồng và được ủ ở nhiệt độ chuyển hóa pha thủy tinh (550 °C). Sau khi ủ, thủy tinh được làm nguội ở nhiệt độ phòng.

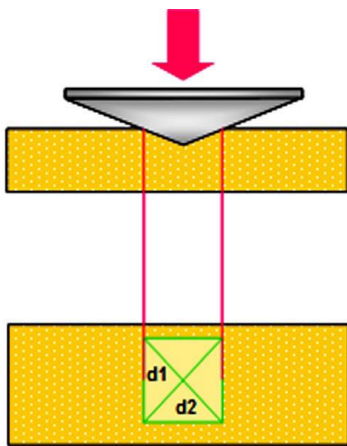
2.2. Thực nghiệm “in vitro”

Thủy tinh 46S dạng khối với các kích thước

khác nhau được ngâm trong dung dịch giả dịch thể người SBF. Dung dịch SBF là dung dịch có thành phần vô cơ tương tự như máu của cơ thể người và được tổng hợp theo phương pháp của Kokubo [6]. Các mẫu được ngâm trong dung dịch SBF theo các khoảng thời gian 0, 1, 2, 3, 7, 15 và 30 ngày.

2.3. Đánh giá tính chất vật liệu

Trong nghiên cứu này hai tính chất cơ lý của vật liệu thủy tinh là độ cứng và độ bền nén được đề cập.



Hình 1: Thao tác đo độ cứng Vickers

Độ cứng của vật liệu là khả năng chống lại sự lún của bề mặt tại chỗ ta ấn vào đó một vật cứng hơn. Vật liệu càng khó lún thì có độ cứng càng cao. Nguyên tắc chung của phương pháp đo độ cứng là dưới một lực F xác định, một mũi thử bằng vật liệu chọn trước, có hình dáng và kích thước nhất định, có thể thâm nhập vào bề mặt của vật thử một chiều sâu H là bao nhiêu tùy thuộc vào độ cứng của nó. Giá trị độ cứng được xác định bằng cách đo kích thước hay độ sâu bị lún trên bề mặt vật liệu dưới tác dụng của mũi thử. Độ cứng là đặc tính phụ thuộc vào bề mặt và kết cấu của vật liệu.

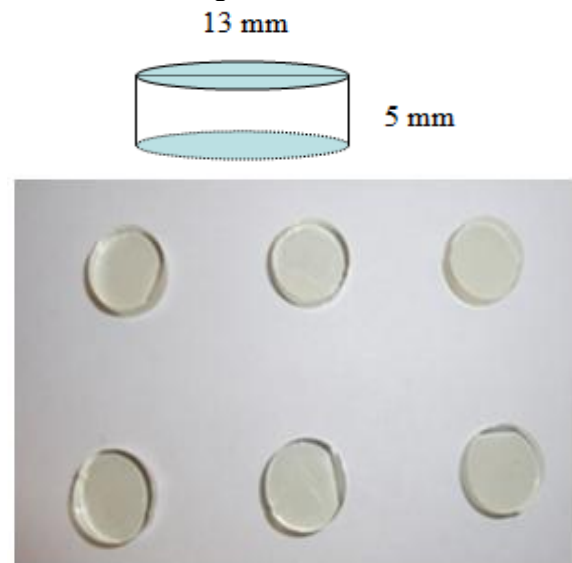
Có nhiều phương pháp đo độ cứng của vật liệu như: phương pháp đo Brinell, Vickers, Rockwell, Knoop, Mohs, Shore [7, 8]. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đo độ cứng Vickers vì đây là phương pháp hiện đại và chính xác. Phương pháp đo độ cứng Vickers được hai nhà khoa học người Anh là Smith và Sandland làm việc trong hiệp hội khoa học Vickers phát minh năm 1920. Trong phương pháp này, mũi thử làm bằng vật liệu kim cương hình kim tự tháp đáy vuông. Các dấu vân thu được trên bề mặt vật liệu có dạng hình vuông với đường chéo d . Việc quan sát các dấu vân trên bề mặt vật liệu được thực hiện nhờ hệ kính hiển vi quang học. Hình 1 mô tả về thao tác đo độ cứng Vickers.

Độ cứng Vickers được tính theo công thức sau:

$$HV = \frac{2F \cdot \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{g \cdot d^2}$$

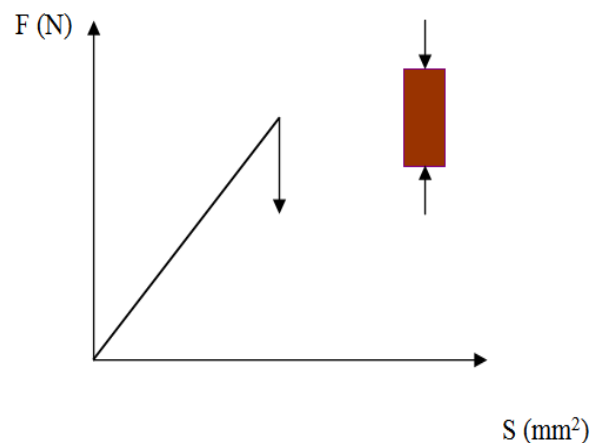
Trong đó: HV ký hiệu là độ cứng Vickers theo đơn vị N (HVN); F là lực xác định áp vào bề mặt vật liệu theo đơn vị N; d là chiều dài đường chéo của dấu vân theo đơn vị mm; g là gia tốc trọng trường ($g = 9,80665 \text{ m.s}^{-2}$).

Độ cứng của vật liệu được đo trên máy Micro Vickers Hardness Testing Machine, hãng Mitutoyo, Nhật bản. Các mẫu thủy tinh được chế tạo có dạng hình trụ tròn, chiều cao 5 mm và đường kính 13 mm. Hai bề mặt tròn của mẫu được mài nhẵn nhờ giấy CSi (hình 2). Các mẫu được ngâm trong dung dịch SBF sau đó được rửa sạch bằng nước cất, để khô trước khi đo độ cứng.



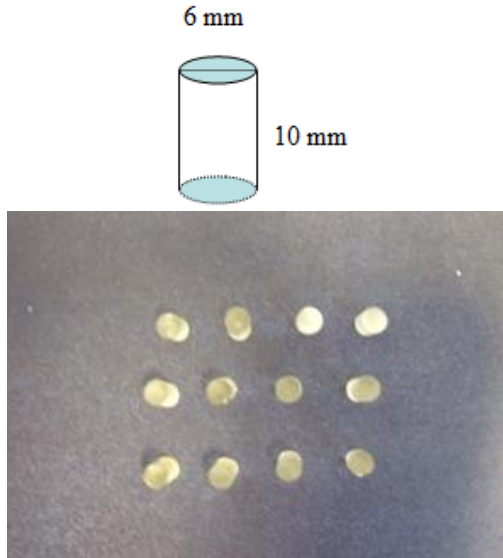
Hình 2: Mẫu thủy tinh dùng để đo độ cứng Vickers

Độ bền nén được tính theo giá trị lực lớn nhất làm phá hủy vật liệu khi chúng bị nén. Độ bền nén của các mẫu vật liệu trong nghiên cứu này được đo bằng cách ép hai đầu của mẫu đo bằng áp lực, vận tốc điều chỉnh của pitton là 0,2 mm/phút [9, 10]. Hình 3 mô tả quá trình đo độ bền nén.



Hình 3: Mô tả thực nghiệm đo độ bền

Độ bền nén được đo trên máy Lloyd LR50K, Đức. Các mẫu vật liệu thủy tinh được chế tạo dưới dạng những hình trụ có đường kính 6 mm và chiều cao 10 mm như được trình bày trong hình 4. Mỗi mẫu vật liệu được ngâm trong 15 ml dung dịch SBF theo các khoảng thời gian khác nhau là 0, 1, 2, 3, 7, 15 và 30 ngày.



Hình 4: Các mẫu vật liệu thủy tinh trong thực nghiệm đo độ nén

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đánh giá hoạt tính sinh học của vật liệu thủy tinh 46S

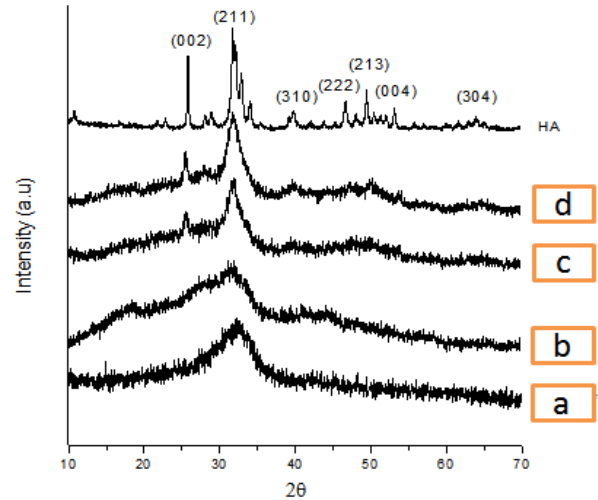
Hoạt tính sinh học của vật liệu thủy tinh đã được đánh giá qua thực nghiệm “in vitro” với các mẫu thủy tinh dạng bột và dạng khối [4-5]. Kết quả cho mẫu thủy tinh dạng bột được công bố trên tạp chí hóa học Việt nam, số 50(5B), năm 2012 [4]. Kết quả cho mẫu thủy tinh ở dạng khối được công bố trên tạp chí quốc tế SCIE, glass physic and chemistry - springer, số 39, năm 2013 [5].

Kết quả phân tích được tóm tắt như sau:

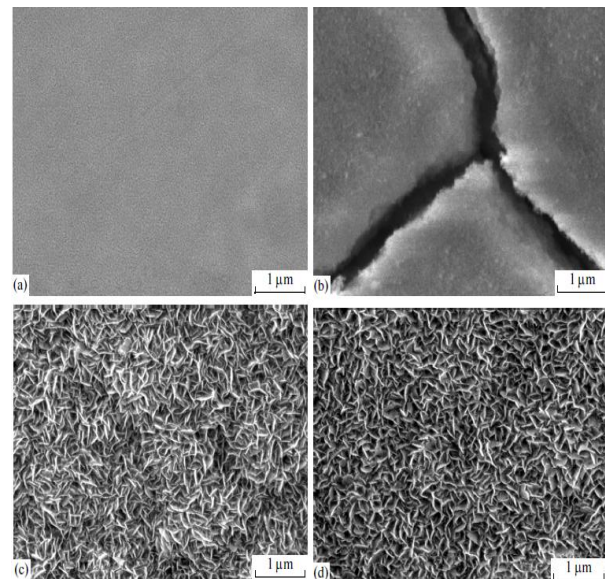
Vật liệu thủy tinh 46S là vật liệu cấu trúc vô định hình, phổ XRD của vật liệu có dạng một quãng nhiễu xạ, đặc trưng cho sự sắp xếp các nguyên tử hóa học trong mạng lưới cấu trúc vật liệu ở khoảng cách gần.

Sau khi ngâm trong dung dịch SBF, phổ XRD xuất hiện các pic nhiễu xạ đặc trưng cho pha hydroxyapatite (HA) (hình 5). Lớp khoáng HA có thành phần tương tự như xương của con người, do đó đóng vai trò cầu nối gắn kết giữa vật liệu nhân tạo và xương tự nhiên, qua đó xương hồng được tu sửa và làm đầy.

Quan sát ảnh SEM của vật liệu thủy tinh 46S sau khi ngâm theo các khoảng thời gian khác nhau trong dung dịch SBF cho thấy sự hình thành rõ nét lớp khoáng HA trên bề mặt thủy tinh (hình 6).



Hình 5: (a) - thủy tinh 46S, (b, c, d) - thủy tinh 46S sau 3, 7 và 15 ngày ngâm trong dung dịch SBF [4]



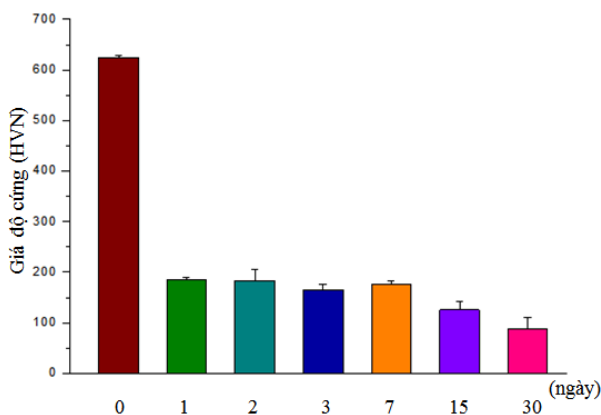
Hình 6: (a) - thủy tinh 46S, (b, c, d) - thủy tinh 46S sau 1, 15 và 30 ngày ngâm trong dung dịch SBF [5]

3.2. Phân tích độ cứng Vickers

Độ cứng là một đặc tính của bề mặt vật liệu, đo đó sự biến đổi bề mặt vật liệu dẫn tới sự biến đổi về giá trị của độ cứng. Độ cứng của thủy tinh 46S trước và sau khi ngâm trong dung dịch SBF được đo trên máy đo độ cứng Micro Vickers Hardness Testing Machine, Hãng Mitutoyo, Nhật Bản. Mũi thử hình kim tự tháp được điều chỉnh ấn xuống bề mặt mẫu dưới một lực 1N và giữ trong khoảng 15s. Mỗi mẫu

đo được thực hiện 4 điểm đo khác nhau để thu được giá trị trung bình của độ cứng.

Giá trị độ cứng Vickers của các mẫu thủy tinh thu được theo thời gian ngâm trong dung dịch SBF được trình bày trong hình 7. Mẫu thủy tinh ban đầu (mẫu không ngâm trong dung dịch SBF) có giá trị độ cứng rất cao (623,9 HVN). Hình ảnh dấu vân thu được như được trình bày trong hình 8a. Mẫu thủy tinh 46S ngâm trong dung dịch SBF, do các phản ứng tương tác hóa học giữa thủy tinh và dung dịch SBF dẫn tới sự hình thành theo thời gian một lớp khoáng hydroxyapatit (HA) trên bề mặt thủy tinh. Sự biến đổi bề mặt này dẫn tới sự thay đổi về độ cứng. Kết quả đo cho thấy, sau 1 ngày ngâm trong dung dịch SBF, độ cứng của thủy tinh giảm rất mạnh từ 623,9 xuống còn 184,7HVN. Sự thay đổi này là do bề mặt thủy tinh từ trạng thái bề mặt phẳng trơn ban đầu sang trạng thái bề mặt biến đổi do phản ứng hóa học. Như các kết quả đã công bố, trong giai đoạn đầu khi thủy tinh được ngâm trong dung dịch SBF, các phản ứng trao đổi giữa ion H^+ trong dung dịch SBF với các cation Ca^{2+} , Na^+ trong mạng tinh thể thủy tinh [4, 10].



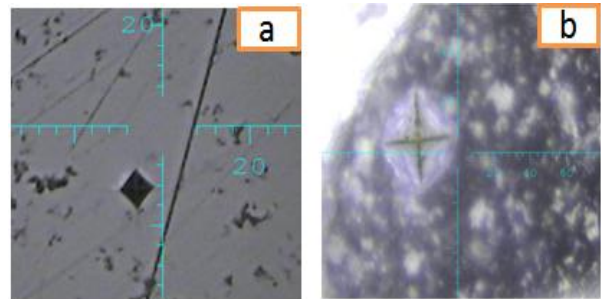
Hình 7: Độ cứng Vickers của thủy tinh 46S theo thời gian ngâm trong dung dịch SBF

Từ 1 đến 7 ngày ngâm trong dung dịch SBF, độ cứng của thủy tinh dao động nhẹ. Kết quả này có thể giải thích do trạng thái không bền của bề mặt thủy tinh mà tại đó các phản ứng hóa học xảy ra như: sự giải phóng của $Si(OH)_4$ do sự gãy các liên kết Si-O-Si, sự polyme hóa những nhóm SiOH để tạo ra một lớp SiO_2 , sự dịch chuyển các ion Ca^{2+} , PO_4^{3-} để kết tủa một lớp giàu Ca và P trên bề mặt thủy tinh [4, 10].

Tiếp theo đó là giai đoạn giảm của độ cứng sau 7 ngày đến cuối của thời gian ngâm. Kết quả này tương ứng với sự kết tinh tuần tự của lớp giàu Ca và P để tạo thành khoáng HA [4, 10].

Tại 30 ngày ngâm, độ cứng của thủy tinh là 87,7HVN. Dấu vân thu được như hình 8b. So sánh với độ cứng của xương răng tự nhiên là 60-90HVN

[11]. Kết quả này chỉ ra rằng độ cứng của thủy tinh sau 30 ngày ngâm phù hợp với đặc tính cơ lý của xương răng tự nhiên. Bề mặt của thủy tinh sau ngâm tương tự xương tự nhiên xét trên phương diện độ cứng.

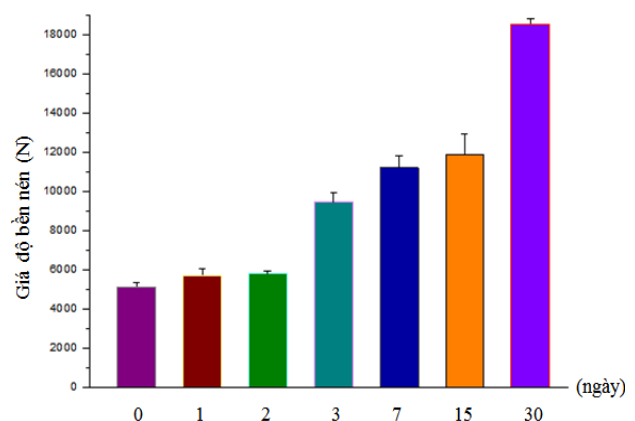


Hình 8: (a) - mẫu dấu vân thu được trên bề mặt thủy tinh 46S, (b) - mẫu dấu vân trên bề mặt thủy tinh 46S sau 30 ngày ngâm trong dung dịch SBF

3.3. Phân tích độ bền nén

Khi thủy tinh ngâm trong dung dịch SBF, một chuỗi các phản ứng trên bề mặt vật liệu xảy ra dẫn tới sự cấu tạo một lớp apatit. Sự biến đổi bề mặt của vật liệu có thể dẫn tới sự thay đổi về sự bền nén. Chúng tôi sẽ đi nghiên cứu mối liên hệ giữa hai yếu tố này.

Các giá trị của độ bền nén được trình bày trên hình 9.



Hình 9: Độ bền nén của thủy tinh 46S theo thời gian ngâm trong dung dịch SBF

Nhận thấy rằng độ bền nén của thủy tinh tăng theo thời gian ngâm. Như chúng ta đã biết, sau khi ngâm thủy tinh trong dung dịch SBF thì đã xảy ra các phản ứng bề mặt. Các phản ứng này dẫn tới sự cấu tạo của một lớp giàu SiO_2 , sau đó là một lớp khoáng apatit trên bề mặt thủy tinh. Như vậy bề mặt thủy tinh được bao phủ bởi 2 lớp mới, chúng chính là nguyên nhân làm giảm độ giòn của thủy tinh, làm cho thủy tinh có độ bền nén tăng lên. Thực vậy, kết

quả đo cho thấy độ bền nén của thủy tinh tăng từ 5158N (thủy tinh ban đầu) đến 18548N (thủy tinh sau 30 ngày ngâm).

4. KẾT LUẬN

Thủy tinh hoạt tính sinh học 46S sau khi ngâm trong dung dịch SBF, do sự cấu tạo của các lớp mới như SiO₂ và HA đã làm giảm độ cứng và tăng độ bền nén của thủy tinh. Trong đó, độ cứng của thủy tinh đã giảm một cách nhanh chóng khi thủy tinh được ngâm trong dung dịch SBF. Sau 30 ngày ngâm, độ cứng của thủy tinh đạt giá trị tương tự như giá trị độ cứng trong xương răng tự nhiên. Ngược lại, độ bền nén của thủy tinh tăng khi vật liệu được ngâm trong dung dịch SBF.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. D. F. Williams. *Definitions in Biomaterials*, Consensus Conference for the European Society for Biomaterials, Chester, UK (1986).
2. L. L. Hench. *Bioceramics: From Concept to Clinic*, Journal of the American Ceramic Society, **74**, 1487-1510 (1991).
3. L. L. Hench. *The story of Bioglass®*, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, **17**, 967-978 (2006).
4. B. X. Vuong et al. "in vitro" bioactivity and biocompatibility of 46% SiO₂ – 24% CaO – 24% Na₂O – 6% P₂O₅ bioactive glass, Vietnam journal of chemistry, **50(5B)**, 418-421 (2012).
5. B. X. Vuong et al. "In vitro" Apatite Formation on the Surface of Bioactive Glass, Glass Physics and Chemistry, **39**, 64-66 (2013).
6. T. Kokubo, H. Kushitani, S. Sakka, T. Kitsugi and T. Yamamuro. *Solutions able to reproduce in vivo surface-structure changes in bioactive glass-ceramic A-W*, Journal of Biomedical Materials Research, **24**, 721-734 (1990).
7. F. C. Robert and M. P. George. *Direct Observation and Analysis of Indentation Cracking in Glasses and Ceramics*, J. Am. Ceram. Soc, **73**, 787-817 (1990).
8. A. Diez-Perez, R. Guerri, X. Nogues, E. Caceres, M. J. Pena, L. Mellibovsky, C. Randall, D. Bridges, J. C. Weaver, A. Proctor, D. Brimer, K. J. Koester, R. O. Ritchie and P. K. Hansma. *Microindentation for In Vivo Measurement of Bone Tissue Mechanical Properties in Humans*, Journal of Bone and Mineral Research, **25**, 1877-1885 (2010).
9. G. Oilo and S. Espevik. *Stress/strain behavior of some dental luting cements*, Acta Odontol Scand, **36(1)**, 45-9 (1978).
10. E. Dietrich, H. Oudadesse, A. Lucas-Girot and M. Mami. "In vitro" bioactivity of melt-derived glass 46S6 doped with magnesium, Journal of Biomedical Materials Research, **88A**, 1087-1096 (2008).
11. W. J. O'Brien. *Dental materials and their selection, third edition*, Quintessence Publishing Co, Inc, 380 (2002).

Liên hệ: **Bùi Xuân Vương**

Khoa Sư phạm Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Sài Gòn
Số 273, An Dương Vương, Quận 5, Thành phố Hồ Chí Minh
E-mail: buixuanvuong@tdt.edu.vn; Điện thoại: 01276517788.