

# DYNAMIKA ZMIAN WŁAŚCIWOŚCI POWIERZCHNIOWYCH POD WPŁYWEM ROZTWORU FIZJOLOGICZNEGO W BIOSZKŁACH OTRZYMANÝCH Z ŻELU

STANISŁAWA SZARSKA<sup>1</sup>, AGATA WÓJCIK<sup>2</sup>, BOGDAN BARWIŃSKI<sup>3</sup>

<sup>1</sup> INSTYTUT FIZYKI, POLITECHNIKA WROCLAWSKA, WROCLAW

<sup>2</sup> INSTYTUT FIZYKI, UNIwersYTET OPOLSKI, OPOLE

<sup>3</sup> INSTYTUT FIZYKI, UNIwersYTET WROCLAWSKI, WROCLAW

## Streszczenie

*Szklá i amorficzne materiały silnie różnią się właściwościami dynamicznymi od ich krystalicznych odpowiedników. W kryształach typowymi ekscytacjami są fonony. Nieuporządkowanie struktury w szklach obniża średnią drogę swobodną wszystkich fononów.*

*W tej pracy przedstawiono model pasmowy dielektryka, w którym znajdują się dodatkowe pasma emisyjne. Źródłem tych pasm są defekty powstające w wyniku oddziaływania roztworu fizjologicznego. Te badania wskazują, że roztwór fizjologiczny wpływa nie tylko na powierzchniową warstwę biomateriału, ale także na strukturę poziomów energetycznych.*

[*Inżynieria Biomateriałów, 63-64, (2007), 37-39*]

## Wstęp

Shi w swojej książce [1] formułuje pytanie, czy są podstawowe zależności między strukturą sieciową materiałów i bioaktywnością? Zgodnie z definicją Hencha [2] bioaktywny materiał powoduje specyficzną biologiczną odpowiedź w miejscu zetknięcia się materiału z tkanką, w wyniku czego tworzy się wiązanie na tej międzypowierzchni. Obecnie do materiałów bioaktywnych zalicza się niektóre fosforany wapnia, bioaktywne szkła, oraz bioaktywne powłoki nałożone na podłoża ceramiczne lub metale. W temperaturze ciała, tylko dwa rodzaje fosforanów wapnia są stabilne, gdy biomateriał jest poddany działaniu roztworu fizjologicznego. Jednym z nich jest bruszyt, drugim hydroksyapatyt (HA). Biologiczne apatyty są podobne do syntetycznego HA, ale różnią się od HA składem, stechiometrią, oraz fizycznymi i mechanicznymi właściwościami. Biologiczne apatyty mają z reguły niedobór wapnia powstający w wyniku różnych podstawień w regularnej strukturze HA [1].

Powierzchnia materiału implantacyjnego może być mocno zmieniona w wyniku procedury otrzymywania materiału oraz zewnętrznych czynników. W pracy przebadano wpływ roztworu fizjologicznego na właściwości powierzchniowe bioszkieł otrzymanych metodą zol-żel, nieznacznie różniących się składem chemicznym. Celem badań było, potwierdzenie bioaktywności poprzez sprawdzenie za pomocą mikroskopu sił atomowych (AFM) i metod absorpcyjnych czy i jak szybko warstwa hydroksyapatytu powstaje na powierzchni tych szkieł podczas przetrzymywania ich w różnych czasach w roztworze fizjologicznym.

## Preparatyka próbek

Zgodnie z wcześniejszymi badaniami [3,4] otrzymano 2 typy bioszkieł o założonym składzie:  $36\text{CaO}$ ,  $60\text{SiO}_2$ ,  $4\text{P}_2\text{O}_5$  (mol%). Otrzymano żel z następujących składników: TEOS,

# SURFACE DYNAMIC PROPERTIES UNDER PHYSIOLOGICAL SOLUTION INFLUENCE OF GEL-DERIVED BIOGLASS

STANISŁAWA SZARSKA<sup>1</sup>, AGATA WÓJCIK<sup>2</sup>, BOGDAN BARWIŃSKI<sup>3</sup>,

<sup>1</sup> INSTITUTE OF PHYSICS, WROCLAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, WROCLAW, POLAND

<sup>2</sup> INSTITUTE OF PHYSICS, UNIVERSITY OF OPOLE, POLAND

<sup>3</sup> INSTITUTE OF PHYSICS, UNIVERSITY OF WROCLAW, POLAND

## Abstract

*Glasses and amorphous materials strongly differ in their dynamic properties from their crystalline counterparts. In crystal the typical excitations are phonons. In glasses disorder reduces the mean free path of all phonons. Typical for glasses are coexisting with the long wavelength phonons additional low energy excitations: tunneling and relaxations.*

*In this paper presented the dielectrics band model an addition emission centers took place. The source of this addition levels was the defected influence of physiological solution. These investigations indicate that the solution influence not only for surface of biomaterials, but also on structure of their energy levels.*

[*Engineering of Biomaterials, 63-64, (2007), 37-39*]

## Introduction

Shi in his book [1] formulates a question: are there fundamental relationships between materials lattice structures and bioactivity? According to Hench [2] a bioactive material caused a specific biological response at the interface of the material which results in the formation of a bond between the tissues and the material. At present, bioactive materials include some calcium phosphate compounds, bioactive glasses, bioactive coating deposited on ceramic or metal substrates. At body temperature, only two calcium phosphates are stable when the biomaterial is in contact in physiological solution. One of them is brushite, the second is hydroxyapatite (HA). Biological apatites are usually calcium-deficient as a result of various substitutions at regular HA lattice points.

The surface of implant materials may be highly variable as a result of preparative procedure and external agent. The aim of the investigations was to confirm the bioactivity of the biogel glasses by checking, using AFM and absorption method whether a layer of hydroxyapatite is formed on the surface of these glasses while they are kept in various time on physiological solution.

## Experimental procedures

In agreement with earlier investigation [3,4] 2 types of biogel glasses with the nominal compositions was  $36\text{CaO}$ ,  $60\text{SiO}_2$ ,  $4\text{P}_2\text{O}_5$  (mol%) were obtained.

The basic gel has been prepared from the mixture of: tetraethoxysilane TEOS -  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ; calcium nitrate tetrahydrate  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  dissolved in distilled water; triethylphosphate  $\text{OP}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , ethanol  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  as organic solvent, hydrochloric acid HCL as catalyst of the

Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O rozpuszczony w wodzie destylowanej; trietanolan fosforu OP(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>, alkohol etylowy C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, kwas solny HCl jako katalizator reakcji hydrolizy. Stosunek objętości TEOS: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:HCl wynosił 10:20:0,04 (próbka J); 10,2:11,53:0,48 (próbka L). Ten hydrolizat mieszano 2 godziny. Metodą zanurzeniową nakładano żel na szkiełka podstawkowe. Tak otrzymane próbki przetrzymywano w temperaturze pokojowej przez 3-6 tygodni. Następnie próbki były suszone w temperaturze 120°C, a potem wygrzewane w piecu z szybkością 5C<sup>o</sup>/min do 450°C i przetrzymane w tej temperaturze 1 godzinę. Symulowany roztwór fizjologiczny (SBF) otrzymano zgodnie z procedurą zaproponowaną przez Kokubo [5].

## Wyniki i dyskusja

Zmiany na powierzchni materiałów otrzymanych z żelu powstające w wyniku oddziaływania roztworu fizjologicznego zostały określone za pomocą obserwacji morfologii materiału w mikroskopie sił atomowych (AFM). Wzrost warstwy powierzchniowej w wyniku oddziaływania SBF z powierzchnią bioszkiełka powoduje naruszenie równowagi jonowej, uwodnienie szkieletu krzemianowego i powstawanie grup Si-OH. Łączka i in. [4] ustaliła, że materiał otrzymany z żelu w porównaniu do odpowiedniego materiału otrzymanego z wytopu ma na pewno znacznie bardziej chemicznie reaktywną strukturę ze względu na jego porowatość i znacznie bardziej rozwiniętą powierzchnię. Ta porowata powierzchnia otrzymana metodą zol-żel jest około 80 razy większa, niż odpowiednia powierzchnia szkła z wytopu.

Na RYS. 1A,B można zaobserwować charakterystyczne pory, w których rozpoczyna się proces wzrostu warstwy hydroksyapatytu. RYS. 1C przedstawia dynamiczne zmiany topografii pora w czasie działania roztworu fizjologicznego przez okres 75 minut. Porównując próbki J i L (nieznacznie różniące się składem chemicznym matrycy), widać, że warstwa J jest bardziej równomiernie pokryta porami niż próbka L. Największe zmiany narostu warstwy hydroksyapatytu obserwujemy w ciągu pierwszych 3 minut po zanurzeniu próbki w roztworze.

W TABELI 1 przedstawiono średnią wartość wysokości i szerokości wybranych porów A,B,C widocznych na RYS. 1.

Gwałtowne obniżenie się transmisji fali elektromagnetycznej w czasie pierwszych godzin oddziaływania SBF na wytopione szkła, wskazują na największe zmiany w strukturze powierzchni [6,7]. Szkła krzemianowe zawdzięczają widmo absorpcji w obszarze UV dwóm czynnikom: jednym jest absorpcja matrycy (absorpcja podstawowa), drugim czynnikiem jest absorpcja spowodowana domieszkami. Neutralny wakans tlenowy jest najbardziej rozpowszechnionym defektem, ponieważ jest energetycznie najbardziej korzystny. Pasma absorpcji w obszarze 5,2eV, odpowiadające temu defektowi w krzemionce nosi nazwę B<sub>2</sub>, podobny defekt obserwujemy zarówno dla próbek szkła J, jak i L (około 230nm) (RYS.2). Krawędź absorpcji dla bioszkiełka otrzymanego z żelu obserwujemy w ultrafioletcie około 310 nm dla szkła J i 330nm dla szkła L. Przesuwanie się krawędzi absorpcji w wyniku oddziaływania roztworu fizjologicznego można wiązać z przepływem ładunku między jonami wapnia i ligandami matrycy szklanej. W przypadku warstwy żelu struktura szklista powstaje, gdy jony wapnia znajdują się wewnątrz więzby szklistej

reaction of hydrolysis. Volume ratio of TEOS: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:HCl was 10:20:0,04 (J sample); 10,2:11,53:0,48 (L sample). These hydrolyzed mixed about 2 hours. By spin-coating method, the coated k9 glass substrates gelations have been obtained. Then these films were pulled out from gel and aged at room temperature for a 3-6 weeks. After them, these samples were moved into an oven at 120°C for 7 days. The dried gels were heated in air at 5°C/min speed to 450°C and kept it about 1 h. Simulated Body Fluid (SBF) was prepared agree Kokubo method [5].

## Result and discussion

Changes on the surface of gel-derived materials as the result of contact with SBF were determined by surface morphology observations of the materials with atomic force microscope (AFM). The increase of surface layer, as a result of contact SBF with surface of glass of CaO- SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system, was the result of an ionic equilibrium disturbance in the solution due to hydration of the silicate framework and formation of Si-OH groups. Łączka et al [4] established, that the gel-derived material compared with that observed in the corresponding melt-derived material, was undoubtedly due to the more chemically reactive structure of gel-derived materials because of their porosity and increased surface development. This is supported by the fact that the specific porous surface of gel-derived glass was about 80 times greater than the melt derived.

On FIG. 1A,B it occurred the characteristic pore (A, B, C), on which it started HA crystallite growth. FIG. 1C presented the dynamic changes of topography of bioglass during 75 min. soaking in SBF. In comparison J and L (slightly differentiates in chemical composition) samples, we showed that J film is more homogeneously than L film. The most change of pore profile we observed in first minutes during soaking in SBF (FIG. 1C).

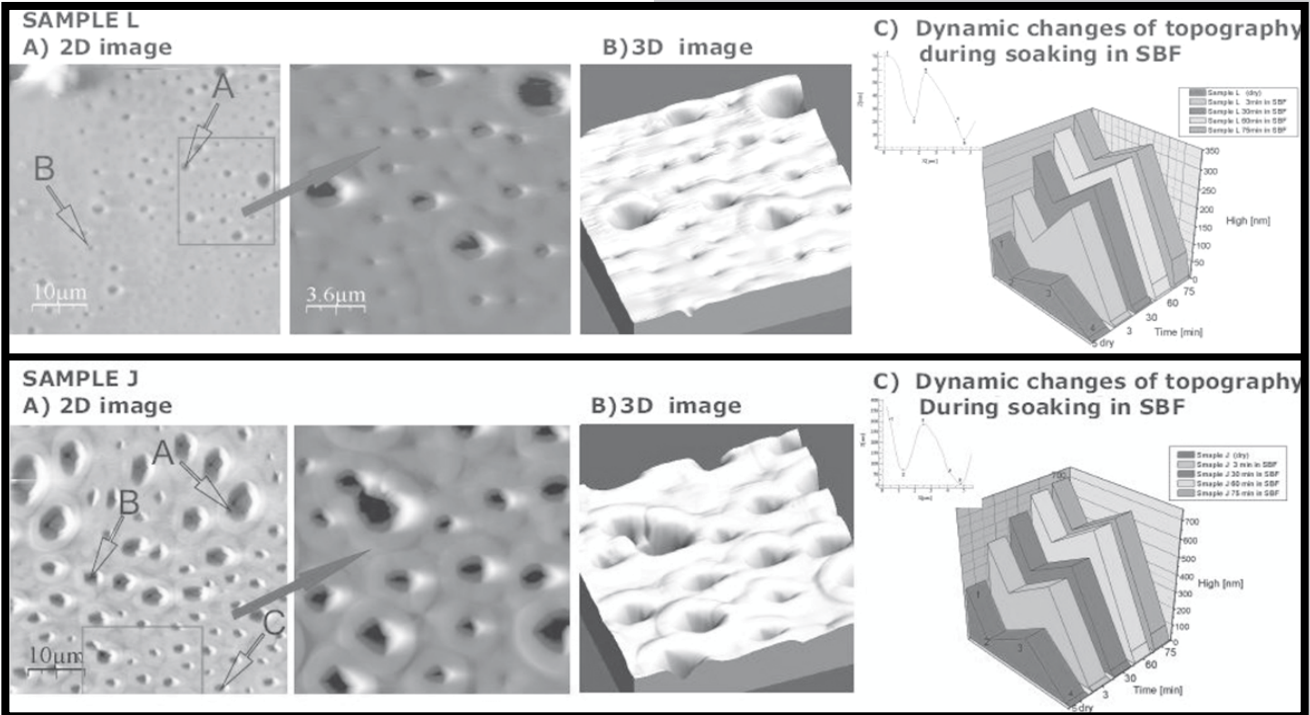
In TABLE 1 are presented the average value height and size of investigated films. The height of J film is 3 times more than the L film.

Rapid decrease of transmittance value for the first hours of SBF interaction for melted bioglass indicate on most intensive changes in surface structure [6,7]. Silicate glasses owe their absorption spectrum in UV region to two factors: one is absorption by the matrix (the fundamental absorption), the other is absorption by the impurities. Neutral oxygen vacancy is the most common intrinsic defect since it is energetically favored. The absorption bands attributed to this defect in silica are the B<sub>2</sub>, around 5,2eV, the similar defect are as well

J as L glass sample we observed (about 230 nm absorption band) (FIG.2). The absorption edge of gel derived bioglass was observed in UV region around 310nm (J sample) and 330nm (L). The shifting of absorption edge during SBF soaking can be explained as charge transfer between Ca<sup>2+</sup> metals and ligands of the glass matrix. In particular case of sol-gel film, the glassy network

Próbka / Sample	Średnia wysokość poru / Average pore height [μm]			Średnia szerokość poru / Average pore size [μm]		
	Typ poru / Pore type			Typ poru / Pore type		
	A	B	C	A	B	C
J J "dry"	0,6	0,63	0,35	6,5	4,0	2,0
J po 1h w SBF J after 1h in SBF	0,7	0,68	0,43	7,6	4,8	2,5
L L "dry"	0,2	0,15	-	2,2	1,5	-
L po 1h w SBF L after 1h in SBF	0,25	0,2	-	2,6	1,7	-

**TABELA 1. Średnie wartości profilu porów na powierzchni bioszkiełek otrzymanych z topografii AFM.**  
**TABLE 1. Average height profile of surface structure of bioglasses obtained by AFM topography.**

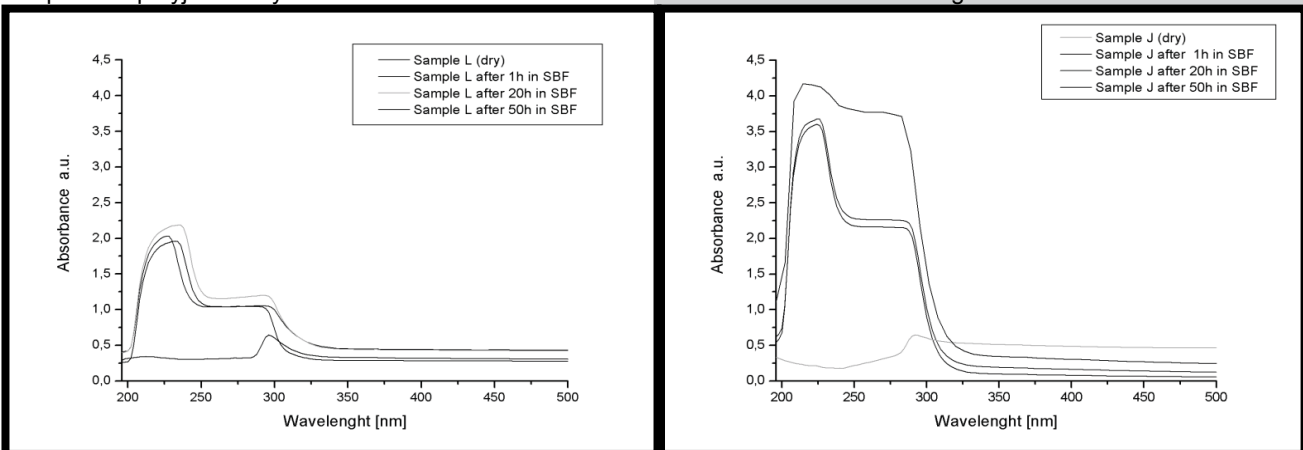


**RYS.1. A), B)** obraz powierzchni bioszkieł otrzymanych za pomocą mikroskopu sił atomowych; **C)** Dynamiczne zmiany topografii pora podczas oddziaływania roztworu fizjologicznego  
**FIG.1. A), B)** The AFM images of gel-derived bioglass film after 1 hour soaking in SBF; **C)** The dynamic changes of topography of bioglass during 75 min soaking in SBF.

i stąd otaczające je atomy nie są w stanie zmniejszyć pustek w strukturze, dzięki czemu ułożenie jonów jest łatwiejsze. Oddziaływania chemiczne na powierzchnię są zawsze związane z mechaniczną jej rekonstrukcją. W przypadku bioszkieł otrzymanych z żelu prowadzi to do jednoczesnego uwalniania się i rekombinacji ładunków powierzchniowych. Ten proces sprzyja bioaktywności materiału.

is formed when the calcium ions are already inside the matrix, and therefore, the atoms are not constricted to fill available positions, but accommodation of ion is easier.

Chemical surface interactions are always connected with mechanical reconstruction of the surface. In the case of gel-derived bioglass there is a simultaneous separation or recombination of charges.



**RYS.2. Widma absorpcji: a) próbki L, b) próbki J, dla różnych czasów oddziaływania SBF.**  
**FIG.2. Absorption spectra of: a) sample L, b) sample J, for different time of SBF exposure.**

## Piśmiennictwo

- [1] Shi D., Biomaterials and tissue engineering, Springer, 2004
- [2] Hench L.L. Biomaterials: a forecast for the future, Biomaterials. 1998. 19:1419-1423.
- [3] Pereira, M.M., Clark, A.E., Hench, L.L. Calcium phosphate formation on sol-gel-derived bioactive glasses in vitro, J.Biomed. Mater. Res., 1994, 28, 693-698
- [4] Łaczką M., Cholewa-Kowalska K., Łaczką-Osyczka A., Tworzydło M., Turyna B., Gel-derived materials of CaO- P2O5- SiO2 system modified by boron, sodium, magnesium, aluminium, and fluorine compounds, J.Biomed. Mat. Res., 52, 4, 2000, 601-612

## References

- [5] Kokubo T., Kushitani H., Ohtsuki C., Sakka K., Yamamuro T., Effects of ions dissolved from bioactive glass and glass ceramics with simulated body fluid, J.Mater.Sci.Mater. Med. 1992, 3, 78-83
- [6] Yan H., Zhang K., Blanford Ch. F., Francis L.F. Stein A., In vitro hydroxycarbonate apatite mineralization of CaO-SiO2 sol-gel glasses with three-dimensionally ordered macroporous structure, Chem. Mater., 2001, 13, 1374-1382
- [7] Borsowska A., Szarska S., Jasiński M., Maruszewski K., Stręk W., Optical and structural properties of sol-gel derived bioactive glasses, Optica Appl., 2003, 33, 1, 107-114