

Я. І. Вахула, І. М. Тупісь

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології силікатів
tupis13.07.13@gmail.com

ПЕРСПЕКТИВНІ НАПРЯМКИ ЗАСТОСУВАННЯ СКЛА В МЕДИЦИНІ (ОГЛЯД)

<https://doi.org/10.23939/ctas2019.02.073>

Наведено огляд використання скла як матеріалу в різних галузях медицини. Розглянуто основні типи скла та його призначення. Зокрема виділено скло, що використовується в стоматологічній практиці, а саме склоіономерні цементи (СІЦ). Розглянуто склоіономерні цементи, їхню класифікацію, хімічний склад і технологічні параметри варіння скла. Проаналізовано способи модифікування “традиційного” склоіономерного цементу ніобій оксидом. Наведено технологію та параметри отримання склоіономерного цементу з використанням золь-гель технології. Відзначено перспективу практичного використання скла в таких галузях медицини, як хірургія, стоматологія, протезування та діагностика.

Ключові слова: скло в медицині, склоіономерний цемент, модифікація скла, золь-гель технологія, типи скла.

Постановка проблеми

Відновлення здоров'я людей та функцій їх органів історично розпочалося з використання природних матеріалів. Із розвитком науки в медицині почали використовуватися матеріали із заданими властивостями, які створені в процесах діяльності різних галузей промисловості [1]. Одним із найдавніших створених людиною матеріалів є скло. Технології його виготовлення датуються ще третім тисячоліттям до н. е. Сьогодні використання скла є актуальним і залежить від його хімічного складу, способів виготовлення, призначення, розмірів тощо.

Аналітичний огляд літератури показує, що від 70-х років минулого століття ведуться інтенсивні пошуки нових матеріалів для лікування, відновлення та діагностування захворювань. Використання скла в медичній практиці сьогодні є найперспективнішим, а отже вдосконалення хімічного складу і властивостей скла є важливим науковим завданням.

Аналіз літературних даних

Відомо [1–2], що найважливішими властивостями скла є його оптичні, хімічні та електрофізичні властивості. Тому скло використовують у всіх галузях науки, техніки і медицини.

Скляна тара. Сучасна скляна промисловість виготовляє медичне скло, яке використовується для фасування, зберігання та транспортування різноманітних пастоподібних та твердих медикаментів, ін'єкційних розчинів, а також предметів догляду за хворими. Медичне скло може бути прозорим або забарвленим у захисний колір для недопущення впливу світла на вміст тари. Перевагами скляної медичної тари є: гігієнічність, прозорість, можливість виготовлення тари різноманітних розмірів та форми, герметичності. Скло не виділяє шкідливих речовин, не має запаху, забезпечує тривале зберігання продуктів, добре миється і дезинфікується, легко утилізується. Зі скла виготовляють також лабораторний посуд, термометри та інші вироби медичного призначення. Хіміко-лабораторне скло має високу хімічну й термічну стійкість, що є важливим при проведенні лабораторних досліджень.

Оптичне скло використовують для виготовлення окулярних лінз, призм, дзеркал, кювет тощо. Оптика широко використовується у таких приладах медичної діагностики, як спектроскопи, тепловізори, апарати для голографії. Оптичні методи істотно вплинули на розвиток практичної медицини.

Увіолеве скло має підвищену прозорість в УФ-області спектру. До увіолевого належить кварцове скло, яке нечутливе до різких змін температур внаслідок малого термічного коефіцієнта лінійного розширення (ТКЛР). Тому його застосовують для виготовлення ртутно-кварцових ламп, що використовуються в медицині як джерело УФ-випромінювання.

Рідке скло – це суміш водного колоїдного розчину натрію або калію силікату. Рідке скло надійно захищає оброблену ним поверхню від бактерій і будь-яких забруднень, робить поверхню гідрофобною, захищає поверхню від УФ-променів. Водночас, рідке скло пропускає повітря, дозволяючи “дихати” поверхні, на яку воно нанесено. Завдяки таким властивостям рідке скло використовується у медицині як біологічно-інертне покриття для медичних імплантатів [2].

Скловолокно – це волокно циліндричної форми з гладкою поверхнею, виготовлене витяганням або розчленуванням розтопленого скла. У такій формі скло демонструє незвичайні для скла властивості: не б’ється і не ламається, а натомість легко гнеться без руйнування. Таке волокно виготовляють двох конфігурацій: безперервне і штапельне [3]. У медицині використовують безперервне скловолокно, з якого виготовляють оптичні світловоди, стоматологічні нитки і штифти.

Оптичний світловод є фізичним середовищем транспортування оптичного сигналу і складається із серцевини (джугу світловодів) та оболонки (гладкого покриття, яке захищає і маркує світловод), що мають різні величини показників заломлення. Завдяки явищу повного внутрішнього відбивання, з’являється змога транспортувати оптичні сигнали (світло), що генеруються обладнанням, до якого підключене оптичне волокно [4]. За допомогою оптичних світловодів обстежують внутрішні органи, а саме шлунок, кишківник, серце та судини.

Стоматологічні нитки – це біосумісне скло, що виготовлене за технологією скловолокна і володіє такими самими властивостями. Саме в стоматологічній практиці нитки зі скловолокна використовують для лікування наслідків пародонтиту та для естетики ротової порожнини.

Стоматологічні штифти виготовляють спаяванням скловолокна з біосумісного скла та композиту, що надає унікальних ретенційних властивостей поверхні штифта, а також забез-

печує міцність на згин до 1500 МПа та модуль еластичності до 60 ГПа, що, своєю чергою, зменшує ризик перелому кореня і одночасно гарантує максимально стабільну та довговічну реконструкцію пульпи зуба. Така технологія дає змогу виготовляти штифти різної форми, щоб гарантувати якомога більшу стабільність реконструкції пульпи зуба, тому є максимально адаптованою до форми кореневого каналу. Завдяки світлопроникності таких штифтів стає можливим виконання робіт із високими естетичними показниками; внаслідок високої рентгеноконтрастності можна легко ідентифікувати штифт на рентгенівському знімку. Використання біосумісного скла забезпечує відсутність цитотоксичного впливу на людський організм [5].

Сьогодні за допомогою скла відновлюють пошкоджені кістки і суглоби [6]. Застосовують матеріал, який утворюється внаслідок змішування порошку скла зі спеціальним полімером, для введення в ушкоджене місце і заповнення тріщини та склеювання поверхні пошкоджених кісток, протезування та лікування кісткових тканин порожнини рота [7].

Для лікування артриту використовують мікроскопічні скляні кульки з радіоактивним матеріалом. Вони вводяться в порожнину суглоба і опромінюють хворі тканини, кульки поступово руйнуються і виводяться з організму. Таку технологію застосовують і в інших галузях медицини. Скляні гранули, заповнені ліками, вже застосовують для лікування псоріазу та екземи, а також раку печінки [8].

У кістковому ендопротезуванні використовується порошок стронцію з кальційфлуоридними скляними матеріалами. Така комбінація має високу біологічну активність і утворює міцний апатитовий шар на поверхні імплантату [9].

На основі скла системи $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ із додаванням модифікуючих додатків та каталізаторів кристалізації одержано біосумісне склокристалічне покриття (СКП) по титану для дентального ендопротезування [10].

Дослідження поведінки мезенхімальних стовбурових клітин кісткового мозку на поверхні розроблених СКП підтверджують їх не токсичність, біоактивність та можливість використання для створення біоінженерної конструкції зі стовбуровими клітинами.

Науковці США створили технологію, що дає змогу радикально змінити можливості діагностики захворювань за допомогою виявлення специфічних маркерів у крові або слині пацієнта завдяки використанню скляного наноматеріалу, який у разі збільшує флуоресцентне свічення [11].

Склоіономерні цементи (СІЦ) та їх класифікація. Склоіономерні цементи складаються з порошку скла та рідини. У деяких матеріалах кополімер додають до порошку, а як рідину для замішування використовують воду.

За загальноприйнятою міжнародною класифікацією (R. W. Phillips, 1991) [12], виділяють декілька типів склоіономерних цементів:

I тип – цементи для фіксації коронок, протезів, ортодонтичних апаратів;

II тип – відновні (для реставрацій).

Сьогодні склоіономерні цементи можна поділити на такі групи.

За призначенням:

- прокладкові;
- для побудови кукси зуба;
- постійні;
- для фіксації коронок і ортопедичних конструкцій;
- для пломбування каналів штифтами-силерами.

За способом затвердіння [13]:

а) хімічного затвердіння: порошок і рідина, представлена поліакриловою кислотою (ПАК); порошок і рідина, представлена водою (дистильованою);

б) світлотвердіючі;

в) комбіновані.

Склоіономерні цементи – це сучасні пломбувальні матеріали, що поєднують властивості силікатних та поліакрилових систем.

Склоіономерні цементи складаються з порошку (тонкорозмеленого скла) та рідини (50 % водний розчин кополімеру поліакрил – поліітаконової або поліакрил-поліmaleїнової кислоти).

Для отримання СІЦ використовують скло.

Автори [14] наводять склад скла, яке містить:

SiO₂ 30–60 %;

Al₂O₃ 25–35 %;

CaO 5–15 %;

CaF₂ 5–20 %.

Температура варіння такого скла перевищує 1100 °С. Скло розмелюють до високого ступеня дисперсності. Для поліпшення рентгенконтрастності додають спеціальний матеріал, а для фотополімеризації – поліакрилові компоненти.

Як розчинник використовують кополімери полікарбонівих кислот із різною молекулярною масою, формулою та конфігурацією. Розчинник – це 50 % водний розчин трьох ненасичених карбонівих кислот: акрилової, ітаконової та maleїнової. Окрім кополімерів до рідини додають 5 % оптично активного ізомеру винної кислоти.

Наведений хімічний склад скла слід вважати “традиційним”. Проте низка виробників змінюють складові “традиційного” цементу, вилучають чи додають оксиди, але склад розчинника залишається завжди незмінним.

Модифікування скла ніобій оксидом. Модифікація традиційного флуор-кальцій-алюмосилікатного скла, яке використовується в медицині при утворенні СІЦ, полягає в додаванні чи заміщенні певних оксидів та флуоридів. Багато поставлених дослідів не виправдовували очікувань, а саме, не відбувалось радикальної зміни властивостей. Проте ніобію оксид, який вводили в матеріал, покращував фізичні властивості і структуру біоскла. Додавання Nb₂O₅ значно збільшує густину і стійкість до кристалізації, а також покращує його біосумісність. Введення Nb₂O₅ до скла ґрунтувалось на відношенні ніобійвмісного скла до оптичного. Скло, що містить Nb₂O₅, має високі показники заломлення, що дозволяє виготовляти тонші та легші лінзи, ніж звичайні. Саме ця перевага призвела до досліджень ролі ніобію оксиду в складі склоіономерних цементів [15].

У роботі італійських науковців [16] наведено результати дослідження ніобійвмісного скла. Основною метою дослідження було модифікування традиційного флуор-кальцій-алюмосилікатного скла, яке використовується при утворенні СІЦ з додаванням Nb₂O₅ та вивчення властивостей модифікованого СІЦ. Таке скло отримували за золь-гель технологією, яка дає змогу значно зменшити температуру синтезу порівняно з традиційним шихтовим методом.

Золь-гель технологія отримання СІЦ. Використовуючи золь-гель метод, можна отримати склокерамічний порошок за температури 600–700 °С.

Автори [17], використовуючи золь-гель технологію, одержували скло системи $4\text{SiO}_2-3\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{Nb}_2\text{O}_5-2\text{CaO}$, де x змінювали від 0 до 1,5. Реагентами слугували тетраетоксисилан (ТЕОС), алюмінію нітрат, ніобію цитрат, кальцію цитрат, цитратна кислота та етиленгліколь. Кожен з цитратів готували окремо, розчиняючи відповідний компонент у цитратній кислоті.

Загальний розчин готували, зливаючи всі компоненти за певною схемою. Важливою характеристикою розчину є величина рН, яку підтримували в межах 8–9 за рахунок введення до системи NH_4OH . Після цього у всі розчини додавали етиленгліколь. Співвідношення металева кладова : цитратна кислота : етиленгліколь становило 1 : 3 : 12.

Скло всіх складів готували в два етапи: спочатку розчини алюмінію та силіцію цитратів зливали за безперервного перемішування для формування структурної сітки. Після цього додавали розчин ніобію цитрату та кальцію цитрату за постійного перемішування та нагрівання до 80°C . Після цього температуру розчину збільшували до $130-140^\circ\text{C}$ для підвищення в'язкості гелю, поліефірування з етиленгліколем і випаровування води. Отриманий гель нагрівали до $200-300^\circ\text{C}$ для видалення органічної складової. Утворені порошки розмелювали в ступці, прожарювали при 700°C протягом 1 години для переходу у склоподібний стан.

Структуру і наявність склоподібного стану порошків вивчали методами РФА і ДТА.

Результати досліджень показали, що всі порошки є аморфними, що підтверджує їх склоподібний стан. Слід зазначити (рис. 1), що різний вміст Nb_2O_5 не впливає особливо на характеристики скла. Кристалізації скла не спостерігалось. На кривих ДТА позначають температуру t_g , яка змінюється від 930°C при $x=0$ до 780°C при $x=1,5$. Наявність температури t_g додатково підтверджує склоподібний стан порошків. Зміна температури t_g із введенням в скло Nb_2O_5 дає змогу стверджувати, що навіть невелика його кількість створює в склі структуру із сильними зв'язками Si-O-Nb .

Можна стверджувати: структурна сітка одержаного скла складається із силікатного каркаса та іонів Ca^{2+} як модифікаторів і забезпечують компенсацію заряду для негативно

заряджених тетраедрів SiO_4 , що ж стосується іонів Al , то згідно з отриманими результатами ЯМР-аналізу, незалежно від кількості ніобію в склі, іони Al знаходяться в тетраедричній і октаедричній координації[13].

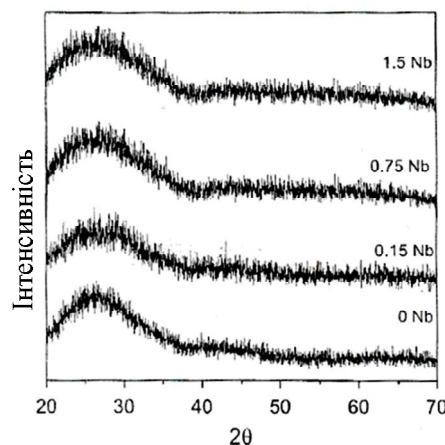


Рис. 1. РФА експериментальних порошків, приготовлених за $t=700^\circ\text{C}$

У результаті досліджень було визначено, що мікротвердість і “робочий час” експериментальних порошків такий, як і в традиційних СЦ. Механічні випробування засвідчили, що мікротвердість та діаметральна міцність на розрив експериментальних СЦ показали вищі показники, ніж традиційні СЦ. Зміна співвідношення порошок : розчинник показали, що зменшення кількості порошку погіршує результати. Згідно з цими результатами оптимальне співвідношення порошок : розчинник повинно становити 1 : 1. Результати, отримані за тестами мікротвердості, показали, що наявність ніобію оксиду в склі покращує його якість.

Висновки

Сьогодні водночас із застосуванням скла в будівництві, побуті, техніці все частіше використовується цей матеріал в медицині.

У статті наведено стислий оляд використання скла в різних галузях медицини: терапії, хірургії, стоматології. Зокрема значний інтерес становили склоіономерні цементы – матеріали на основі скла для лікування зубів.

Література

1. Канюков В. Н., Стрекаловская А. Д., Килькинов В. И. (и др.). (2004). *Материалы для современной медицины: учеб. пособие*. Оренбург: ГОУ ОГУ.

2. Микитюк О. Ю., Олар О. І. (2014). Скло і кристали в медицині. *Вісник проблем біології і медицини*, 1(106), 45-48.
3. Вікіпедія. (2017). Ресурс: <https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%A1%D0%BA%D0%BB%D0%BE%D0%B2%D0%BE%D0%BB%D0%BE%D0%BA%D0%BD%D0%BE>.
4. Вікіпедія. (2018). Ресурс: <https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9E%D0%BF%D1%82%D0%BE%D0%B2%D0%BE%D0%BB%D0%BE%D0%BA%D0%BD%D0%BE>.
5. Denon dental. (2016). Ресурс: <http://www.denondental.com/overfibers>.
6. Hench L. L., Day D. E., Holand W. (eds.). (2010). *Intl. Jour. Applied Glass*. Vol 1, Iss. 1. – P. 104-117.
7. Diophode N. D., Huang T., Leu M. C. (eds.). (2011). Freeze Extrusion Fabrication of 13-93 Bioactive Glass Scaffolds for Bone Repair. *J. Matl's. Sci. Mater. Med.* – Vol. 22, Iss. 3. – P. 515-523.
8. Bruyere O., Delferriere D., Roux C. (2008). Effects of strontium ranelat on spinal osteoarthritis progression. *Ann. Rheum. Dis*. Vol. 67. – P. 335-339.
9. Jones J. R., Clare A. G., Day D. E. (21 May 2012). *Glasses for Radiotherapy*. Published Online: DOI: 10.1002/9781118346457.ch13.
10. Фесенко О. І., Саввова О. В., Бабіч О. В. (2018). Тези міжнародної науково-технічної конференції “Фізико-хімічні проблеми біотехнології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів. – Дніпро. – С. 100-101.
11. Schultz S.. (Posted May 31, 2012.). *Nano-technology breakthrough could dramatically improve medical tests*. Princeton University School of Engineering and Applied Science official site.
12. Phillips, R.W. (1991) *Skinner's Science of Dental Materials. 11th Edition*, W.B. Saunders Co., Philadelphia, 505-53.
13. Пацкань Л. О. (n. d.). *Пломбувальні матеріали. Класифікація*. Ресурс: http://intranet.tdmu.edu.ua/data/kafedra/internal/stomat_ter/classes_stud/uk/stomat/ntn/2/07.
14. МОЗ України. (n. d.). Ресурс: <http://tstm-nmu.org.ua/doc/metod/2k/11.pdf>.
15. Вахула Я. І. Бесага Х. С. Марціновська М. С. (2016). *Синтез і наукова перспектива ніобієвого скла*. Львів Національний університет “Львівська політехніка”. С. 3.
16. Márcio José Bertolini, Regina Guenka Palma-Dibb, Maria Aparecida, Zaghete Rossano Gimenes. (2005). *Evaluation of glass ionomer cements properties obtained from niobium silicate glasses prepared by chemical process*. p – 466 – 471.
17. Brlolini M. J., Zaghete M. A., Gimenes R., Paiva-Santos C. O.. (2010). *Characterization of amorphous niobium silicates powders synthesized by polymeric precursor method* p – 3196-3199.

Y. I. Vakhula, I. M. Tupis'

Lviv Polytechnic National University,
Department of Chemical Technology of Silicates

PERSPECTIVE DIRECTIONS OF APPLICATION OF GLASS IN MEDICINE. REVIEW.

The use of glass as a material used in medicine is reviewed. The main types of glass and its purpose are considered. In particular, the glass used in dental practice, the glass ionomer cements was highlighted. Classification, chemical composition and technological parameters of melting of ionomeric cements was reviewed. Articles with the modification of traditional glass ionomer cement with niobium oxide have been analyzed. The technology and parameters for obtaining glass ionomer cement using sol-gel technology are given. The prospect of practical use of glass in such areas of medicine as surgery, dentistry, prosthetics and diagnostic is noted

Key words: glass in medicine, glass ionomer cement, modification of glass, sol-gel technology, types of glass.