



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΠΡΟΗΓΜΕΝΑ ΥΛΙΚΑ»

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ
ΑΝΑΣΤΑΣΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥ
ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΕΣ ΒΙΟΕΝΕΡΓΕΣ ΥΑΛΟΙ
ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΗ ΣΥΣΤΑΣΗ BIOGLASS 45S5

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2018

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2018

Η παρούσα Μεταπτυχιακή Διατριβή εκπονήθηκε στο πλαίσιο των σπουδών για την απόκτηση του Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης στην εξειδίκευση:

ΒΙΟΪΛΙΚΑ & ΒΙΟΪΑΤΡΙΚΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ

που απονέμει το Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Εγκρίθηκε τηναπό την εξεταστική επιτροπή:

ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ**ΒΑΘΜΙΑ**

- | | |
|-------------------------------------|--|
| 1. Συμεών
Αγαθόπουλος | Αναπληρωτής Καθηγητής του ΤΜΕΥ της Πολυτεχνικής Σχολής του Παν/μίου Ιωαννίνων, Επιβλέπων |
| 2. Μιχαήλ
Καρακασίδης, | Καθηγητής του ΤΜΕΥ της Πολυτεχνικής Σχολής του Παν/μίου Ιωαννίνων, Εξεταστική επιτροπή |
| 3. Δημήτριος
Παπαγιάννης | Επίκουρος Καθηγητής του ΤΜΕΥ της Πολυτεχνικής Σχολής του Παν/μίου Ιωαννίνων, Εξεταστική επιτροπή |

ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΔΗΛΩΣΗ

"Δηλώνω υπεύθυνα ότι η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε κάτω από τους διεθνείς ηθικούς και ακαδημαϊκούς κανόνες δεοντολογίας και προστασίας της πνευματικής ιδιοκτησίας. Σύμφωνα με τους κανόνες αυτούς, δεν έχω προβεί σε ιδιοποίηση ξένου επιστημονικού έργου και έχω πλήρως αναφέρει τις πηγές που χρησιμοποίησα στην εργασία αυτή."

(Υπογραφή υποψηφίου)

Πρόλογος

Η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών (ΠΜΣ) «Προηγμένα Υλικά» του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών στο Εργαστήριο Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Το ενδιαφέρον της εργασίας επικεντρώνεται στην αποσαφήνιση του ρόλου του Al_2O_3 στην βιοενεργότητα βιοενεργών πυριτικών υάλων όπως η βιοϋαλος 45S5. Συγκεκριμένα, έχει βρεθεί ότι το Al_2O_3 , ενώ ενισχύει μηχανικά εν γένει τις συστάσεις των υάλων και των κεραμικών, αναστέλλει τη βιοενεργότητά τους ακόμη και σε μικρά ποσοστά (< 3%). Επίσης, το Al_2O_3 στη δομή μίας υάλου, μπορεί να έχει ρόλο τόσο υαλοσχηματιστή όσο και υαλοτροποποιητή. Έτσι, η εργασία αυτή προσπαθεί να ρίξει φως στο ρόλο του Al_2O_3 στις παραπάνω τρεις πτυχές (δομή υάλου, μηχανικές ιδιότητες, βιοενεργότητα). Η διερεύνηση του ερωτήματος έγινε πειραματικά. Συγκεκριμένα, κατασκευάστηκαν 9 διαφορετικές υάλοι οι οποίες είχαν την ίδια μοριακή αναλογία $\text{SiO}_2/\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}$ με τη βιοϋαλο 45S5, αλλά δεν περιείχαν καθόλου P_2O_5 , ενώ αυξανόταν σταδιακά η περιεκτικότητά τους σε Al_2O_3 . Ο έλεγχος της δομής τους έγινε με δονητική φασματοσκοπία Raman και IR.

Έτσι, η εργασία χωρίζεται σε 5 βασικές ενότητες. Στην εισαγωγή παρατίθεται μία ανασκόπηση στα βιοϋλικά, στη βιοϋαλο 45S5 και στην τεχνολογία των υάλων, κυρίως υπό την οπτική που ενδιαφέρει την παρούσα εργασία. Ακολουθεί η περιγραφή του σκοπού της εργασίας, όπου παρατίθεται ο πίνακας με τις νέες συστάσεις που παρασκευάστηκαν. Στην επόμενη ενότητα περιγράφεται αναλυτικά ο τρόπος κατασκευής και χαρακτηρισμού των νέων υάλων. Ακολουθεί η ενότητα με τη λεπτομερή παρουσίαση και συζήτηση των φασμάτων Raman και IR. Η εργασία ολοκληρώνεται με μία γενική συζήτηση των πειραματικών ευρημάτων, τα συμπεράσματα και τις προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

Από τη θέση αυτή θα ήθελα να ευχαριστήσω τους ανθρώπους οι οποίοι συνέβαλαν αποφασιστικά για να μπορέσει να φτάσει σε πέρας η εργασία αυτή. Συγκεκριμένα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου, καθηγητή του Τμήματος

Μηχανικών Επιστήμης Υλικών (TMEY), κ. Αγαθόπουλο Συμεών για την ανάθεση του θέματος, την καθοδήγηση, τη στήριξη, την εμπιστοσύνη αλλά και τις χρήσιμες συμβουλές του σε όλη την πορεία των πειραμάτων αλλά και στο θεωρητικό τμήμα της διατριβής.

Επίσης, ευχαριστώ πολύ τον κ. Καρακασίδη Μιχαήλ, καθηγητή του TMEY και τον κ. Παπαγιάννη Δημήτριο, επίκουρο καθηγητή του TMEY, για τη συμμετοχή τους στην τριμελή εξεταστική επιτροπή.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να δώσω στον υποψήφιο Διδάκτορα του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών και του Εργαστηρίου Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών κ. Δημητριάδη Κωνσταντίνο, για όλη τη συνεργασία μας, τις συμβουλές του και την πολύτιμη στήριξή του σε όλη τη διάρκεια της διατριβής.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον μεταδιδακτορικό ερευνητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών και του Εργαστηρίου Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών, κ. Βασιλόπουλο Κωνσταντίνο, την υποψήφια διδάκτορα του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών και του Εργαστηρίου Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών, κ. Ρουμπή Μαίρη, την υποψήφια διδάκτορα του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών και του Εργαστηρίου Σύνθετων και Ευφυών Υλικών κ. Κυριακή Τσίρκα για όλη τη βοήθεια που μου προσέφεραν κατά την παραμονή μου στο εργαστήριο, την άψογη συνεργασία μας, αλλά και τις συμβουλές τους.

Επίσης, ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να δώσω στον Χρήστο Βίνη, Πολιτικό Μηχανικό και Μηχανικό Περιβάλλοντος για την πολύτιμη συμβολή του στην προσπάθειά μου και την καθημερινή του υποστήριξη και ενθάρρυνση.

Τέλος, ευχαριστώ όλους τους φίλους μου, εκτός εργαστηρίου, για την υπομονή και στήριξή τους καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου, όπως επίσης, θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στον πατέρα μου Αχιλλέα, στη μητέρα μου Δήμητρα και στην αδερφή μου Στέλλα, για την ηθική, οικονομική, και όχι, μόνο υποστήριξή τους, που χωρίς αυτήν δεν θα τα είχα καταφέρει.

Αναστασία Πολυμέρου

Μάρτιος 2018

Περίληψη

Στην εργασία αυτή μελετήθηκε ο ρόλος του Al_2O_3 στη δομή των βιοενεργών υάλων που έχουν ως βάση τη σύσταση της βιοϋάλου 45S5. Στη βιβλιογραφία υπάρχουν πολλές αναφορές οι οποίες καταγράφουν την αναστολή της βιοενεργότητας βιοενεργών υάλων όταν προστεθούν σε αυτές μικρές ποσότητες Al_2O_3 (>2 ή 3%). Από την άλλη μεριά, η προσθήκη Al_2O_3 γενικά γίνεται για να αυξηθούν οι μηχανικές ιδιότητες των υάλων και των κεραμικών. Η διερεύνηση του ερωτήματος έγινε πειραματικά. Συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν 9 νέες συστάσεις υάλων. Βάση όλων των συστάσεων ήταν η ύαλος 45S5 από την οποία, όμως, απουσίαζε εντελώς το P_2O_5 ενώ σε όλες ήταν σταθερή η μοριακή αναλογία των οξειδίων $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$ και ίδια με την αναλογία των οξειδίων αυτών στην ύαλο 45S5. Η περιεκτικότητα των υάλων σε Al_2O_3 ήταν από 0 έως 10%. Η παρασκευή των υάλων έγινε με τη μέθοδο της τήξης σε χωνευτήριο πλατίνας και της ταχείας ψύξης χρησιμοποιώντας μεταλλικές πλάκες (splat-cooling), με σκοπό να ληφθούν ύαλοι σε μορφή υαλοθραύσματος (grass-frit), ή με χύτευση του τήγματος σε προθερμασμένο καλούπι από μπρούντζο ακολουθούμενη αμέσως μετά με ανόπτηση του συμπαγούς (bulk) δοκιμίου της ύαλου σε θερμοκρασία κοντά στην T_g της ύαλου. Από τα φάσματα Raman και υπερύθρου (FT-IR) που ελήφθησαν προέκυψε ότι το Al συμμετέχει ενεργά στη δομή της ύαλου σχηματίζοντας δεσμούς Si-O-Al. Οι δεσμοί αυτοί πρέπει να σχηματίζονται από τις συστάσεις που περιείχαν ακόμα και τα πιο μικρά ποσοστά Al_2O_3 , όμως η επίδρασή τους στα φάσματα άρχισε να γίνεται εμφανής στις συστάσεις με περιεκτικότητα σε Al_2O_3 >2%. Ο σχηματισμός αυτών των δεσμών στην ύαλο αναμένεται να επηρεάσει το σχηματισμό του στρώματος του silica-gel, το οποίο είναι αυτό που ευνοεί την καταβύθιση του υδροξυαπατίτη στην επιφάνεια των βιοενεργών υάλων.

Abstract

Modification of bioactive glasses based on Bioglass 45S5

Polymerou Anastasia

Department of Materials Science and Engineering University of Ioannina, Greece

This work aims to shed light on the role of Al_2O_3 in bioactive glasses, which are based on the composition of the bioglass 45S5. Literature survey reveals several papers reporting on the suppression of bioactivity of bioactive glasses which contain small amounts of Al_2O_3 (>2 or 3%). Nonetheless, the incorporation of Al_2O_3 generally favors the mechanical properties of glasses and ceramics. The experiments were conducted as follows. Nine new glass compositions were prepared, which had the same molar ratio of $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$ as 45S5, they were P_2O_5 -free, and contained several amounts of Al_2O_3 , ranging between 0 and 10 mol%. The glasses were prepared by using typical melting technique in Pt crucibles. Glass frit was produced by splat-cooling method and bulk samples were obtained after casting of the molten glass on a preheated bronze mold and then immediate annealing at a temperature close to T_g . Raman and FT-IR spectra were recorded. Both spectra showed that Si-O-Al bonds should be developed in the glasses, suggesting an active role of Al in glass structure. The influence of Al_2O_3 incorporation on the spectra became perceptible for Al_2O_3 -content >2%. However, the development of such bridges should occur from the lowest amount of Al_2O_3 incorporated in the glass. The formation of such bonds should affect the formation of silica-gel layer on the surface of bioactive glasses, which is of crucial importance for the formation of hydroxyapatite onto the surface of bioactive glasses.

Περιεχόμενα

Εισαγωγή.....	15
1 ΒΙΟΪΛΙΚΑ.....	15
1.1 Ορισμοί: βιοϋλικό και βιοσυμβατότητα.....	15
1.2 Εξέλιξη της επιστήμης και τεχνολογίας των βιοϋλικών	16
1.3 Κατηγορίες βιοϋλικών.....	17
1.4 Κεραμικά υλικά στην ιατρική	19
1.5 Βιοενεργά και βιοαδρανή κεραμικά και υάλιοι.....	20
1.5.1 Κατηγορίες βιοενεργών-βιοαδρανών κεραμικών και υάλων.....	20
Βιβλιογραφία	22
2 ΒΙΟΕΝΕΡΓΕΣ ΥΑΛΟΙ, Η ΒΙΟΪΑΛΟΣ 45S5.....	24
2.1 Ιστορική Αναδρομή.....	24
2.2 Επίδραση των διαφόρων στοιχείων στην ύαλο	26
2.3 Δομή βιοενεργών υάλων	28
2.4 Σχηματισμός υδροξυαπατίτη στην επιφάνεια των βιοενεργών υάλων	30
2.5 Κλινικές εφαρμογές βιοενεργών υάλων.....	33
2.5.1 Εφαρμογές βιοενεργών υάλων στην οδοντιατρική.....	33
2.5.2 Εφαρμογές βιοενεργών υάλων στην ορθοπεδική και στην ιστική μηχανική.....	33
Βιβλιογραφία	35
3 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΑΛΩΝ.....	37
3.1 Ιστορική αναδρομή.....	37
3.2 Ορισμός	37
3.3 Πρότυπα δομής των υάλων	38
3.4 Πειραματικές μέθοδοι χαρακτηρισμού δομής των υάλων με δονητική φασματοσκοπία	48
3.4.1 Φασματοσκοπία Raman.....	48
3.4.2 Φασματοσκοπία Υπερύθρου (IR).....	49
Βιβλιογραφία	54
Σκοπός της εργασίας	55

Υλικά και Πειραματική Διαδικασία	61
1 ΥΛΙΚΑ.....	61
2 ΚΑΤΑΣΕΚΥΗ ΥΑΛΩΝ.....	61
3 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ RAMAN ΚΑΙ IR	71
Πειραματικά Αποτελέσματα και Συζήτηση.....	73
1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ IR	73
2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ RAMAN	97
Βιβλιογραφία	119
Γενική Συζήτηση, Συμπεράσματα και Προτάσεις για Μελλοντική Έρευνα.....	123

Κατάλογος εικόνων

Εικόνα 1. Larry Hench (1938-2015).	27
Εικόνα 2. Διευθέτηση των ατόμων Si και O στο τετράεδρο.	29
Εικόνα 3. Ακολουθία διεπιφανειακών αντιδράσεων που εμπλέκονται στο σχηματισμό δεσμού μεταξύ των οστών και των βιοενεργών υάλων (Kokubo 1993).	31
Εικόνα 4. Διδιάστατη υποθετική απεικόνιση δομής: (α) υποθετικής κρυσταλλικής ένωσης Al_2O_3 και (β) της αντίστοιχης υάλου Al_2O_3 .	40
Εικόνα 5. Μηχανισμός τροποποίησης του υαλώδους δικτυώματος του SiO_2 . (α) ανέπαφο δικτύωμα, (β) σχηματισμός αγεφύρωτων οξυγόνων υπό την επίδραση των κατιόντων νατρίου.	43
Εικόνα 6. Είδη δονήσεων: (α) δονήσεις τάσης, (β) δονήσεις κάμψης.	51
Εικόνα 7. Σχηματική απεικόνιση του εσωτερικού ενός οργάνου IR.	53
Εικόνα 8. Διαδικασία πύρωσης κόνεων.	63
Εικόνα 9. Σκόνη μετά τη διαδικασία πύρωσης και την απομάκρυνση του CO_2 και αμμωνίας, από τις πρώτες ύλες των αλάτων ανθρακικών και αμμωνιακών, αντίστοιχα.	63
Εικόνα 10. Πλανητικός μύλος ο οποίος χρησιμοποιήθηκε για τη διαδικασία άλεσης.	64
Εικόνα 11. Σκόνη μετά τη διαδικασία άλεσης για την ομογενοποίησή της.	65
Εικόνα 12. Σκόνη μετά τη διαδικασία άλεσης για την ομογενοποίησή της.	65
Εικόνα 13. Φούρνος που χρησιμοποιήθηκε για την τήξη.	66
Εικόνα 14. Τοποθέτηση του χωνευτηρίου πλατίνας στο φούρνο για την τήξη του δείγματος.	66
Εικόνα 15. Υαλόθραυμα της βιοενεργής υάλου 45S5 μετά τη διαδικασία splat-cooling ανάμεσα σε δύο μεταλλικές πλάκες.	67
Εικόνα 16. Μετά το πέρας των 30 λεπτών, το τήγμα που βρίσκεται στα τοιχώματα του χωνευτηρίου πλατίνας αποκολλάται εύκολα και έτσι δεν έχουμε καμία απώλεια τήγματος.	68
Εικόνα 17. Διαδικασία χύτευσης.	68
Εικόνα 18. Χύτευση μίας ποσότητας τήγματος σε μία μπρούτζινη πλάκα για να ακολουθήσει η διαδικασία της ανόπτησης.	69
Εικόνα 19. Τοποθέτηση της μπρούτζινης πλάκας με την ποσότητα τήγματος σε φούρνο για τη διαδικασία της ανόπτησης στους $520^\circ C$ για 1 ώρα.	69
Εικόνα 20. Η υάλος μετά τη διαδικασία ανόπτησης.	70
Εικόνα 21. Η υάλος μετά τη διαδικασία ανόπτησης σε μορφή bulk.	70
Εικόνα 22. Διάταξη φασματογράφου Raman.	71
Εικόνα 23. Φασματόμετρο JASCO FT/IR-6200.	72
Εικόνα 24. Φάσμα IR της υάλου 45S5 (βλέπε Πίνακα 6) στο διάστημα (α) $400-1800\text{ cm}^{-1}$ και (β) $400-4000\text{ cm}^{-1}$.	75
Εικόνα 25. Φάσμα IR της υάλου 0% (βλέπε Πίνακα 6) στο διάστημα (α) $400-1800\text{ cm}^{-1}$ και (β) $400-4000\text{ cm}^{-1}$.	77

Εικόνα 26. Φάσμα IR της υάλου 1% (βλέπε Πίνακα 6) στο διάστημα (α) 400-1800 cm^{-1} και (β) 400-4000 cm^{-1} .	79
Εικόνα 27. Φάσμα IR της υάλου 2% (βλέπε Πίνακα 6) στο διάστημα (α) 400-1800 cm^{-1} και (β) 400-4000 cm^{-1} .	81
Εικόνα 28. Φάσμα IR της υάλου 3% (βλέπε Πίνακα 6) στο διάστημα (α) 400-1800 cm^{-1} και (β) 400-4000 cm^{-1} .	83
Εικόνα 29. Φάσμα IR της υάλου 4% (βλέπε Πίνακα 6) στο διάστημα (α) 400-1800 cm^{-1} και (β) 400-4000 cm^{-1} .	85
Εικόνα 30. Φάσμα IR της υάλου 5% (βλέπε Πίνακα 6) στο διάστημα (α) 400-1800 cm^{-1} και (β) 400-4000 cm^{-1} .	87
Εικόνα 31. Φάσμα IR της υάλου 6,5% (βλέπε Πίνακα 6) στο διάστημα (α) 400-1800 cm^{-1} και (β) 400-4000 cm^{-1} .	89
Εικόνα 32. Φάσμα IR της υάλου 8% (βλέπε Πίνακα 6) στο διάστημα (α) 400-1800 cm^{-1} και (β) 400-4000 cm^{-1} .	91
Εικόνα 33. Φάσμα IR της υάλου 10% (βλέπε Πίνακα 6) στο διάστημα (α) 400-1800 cm^{-1} και (β) 400-4000 cm^{-1} .	93
Εικόνα 34. Φάσματα IR όλων των υάλων (βλέπε Πίνακα 6) στο διάστημα 400-2000 cm^{-1} .	95
Εικόνα 35. Φάσμα Raman της υάλου 45S5 στο διάστημα 300-1500 cm^{-1} .	99
Εικόνα 36. Φάσμα Raman της υάλου 0% στο διάστημα 300-1500 cm^{-1} .	101
Εικόνα 37. Φάσμα Raman της υάλου 1% στο διάστημα 300-1500 cm^{-1} .	103
Εικόνα 38. Φάσμα Raman της υάλου 2% στο διάστημα 300-1500 cm^{-1} .	105
Εικόνα 39. Φάσμα Raman της υάλου 3% στο διάστημα 300-1500 cm^{-1} .	107
Εικόνα 40. Φάσμα Raman της υάλου 4% στο διάστημα 300-1500 cm^{-1} .	109
Εικόνα 41. Φάσμα Raman της υάλου 5% στο διάστημα 300-1500 cm^{-1} .	111
Εικόνα 42. Φάσμα Raman της υάλου 6,5% στο διάστημα 300-1500 cm^{-1} .	113
Εικόνα 43. Φάσμα Raman της υάλου 8% στο διάστημα 300-1500 cm^{-1} .	114
Εικόνα 44. Φάσμα Raman της υάλου 10% στο διάστημα 300-1500 cm^{-1} .	115
Εικόνα 45. Φάσματα Raman των υάλων.	117

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1. Συστάσεις γνωστών βιοενεργών υάλων (% κ.β).	25
Πίνακας 2. Κατάταξη οξειδίων ανάλογα με την ικανότητα σχηματισμού υάλων σύμφωνα με τα κριτήρια Zachariasen.	44
Πίνακας 3. Κατάταξη των οξειδίων σύμφωνα με την ηλεκτροαρνητικότητά τους σε σχέση με αυτήν του οξυγόνου.	45
Πίνακας 4. Κατάταξη των οξειδίων με βάση τον λόγο E_d/Z (Sun) και $BB\ M-O/T_m$ (παράμετρος Rawson) σε κατηγορίες ανάλογα με την ικανότητά τους να σχηματίζουν ύαλο.	47
Πίνακας 5. Πίνακας εξισώσεων για τον υπολογισμό των συχνοτήτων των δονήσεων στο IR.	52
Πίνακας 6. Συστάσεις των υάλων που παρασκευάστηκαν.	56
Πίνακας 7. Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν σε μορφή κόνεων για την παρασκευή των υάλων.	61
Πίνακας 8. Ποσότητες πρώτων υλών για την παρασκευή 25 g της κάθε υάλου (οι ποσότητες αναφέρονται σε g)	62
Πίνακας 9. Απόδοση κορυφών IR (Agathopoulos και συν. 2006).	73
Πίνακας 10. Συχνότητες δόνησης κορυφών IR των δεσμών Si-O-Al και Al-O. (Stubican Roy1961, Vedder 1964, Farmer 1974).	96
Πίνακας 11. Απόδοση κορυφών Raman (Agathopoulos και συν. 2006).	98

Εισαγωγή

1 ΒΙΟΪΛΙΚΑ

1.1 *Ορισμοί: βιοϋλικό και βιοσυμβατότητα*

Σύμφωνα με το Αμερικάνικο Εθνικό Ινστιτούτο Υγείας, Βιοϋλικό είναι ένα οποιοδήποτε φυσικό ή συνθετικό υλικό ή συνδυασμός αυτών (εκτός από φάρμακα), το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για εκτεταμένο χρονικό διάστημα, αντικαθιστώντας, εν μέρει ή εξ ολοκλήρου, οποιονδήποτε ιστό ή όργανο, προκειμένου να διατηρηθεί ή να βελτιωθεί η ποιότητα ζωής του ατόμου (Zavaglia και συν. 2016). Με άλλα λόγια είναι ένα υλικό το οποίο προορίζεται να έρθει σε έμμεση ή άμεση επαφή με βιολογικά συστήματα για αποκατάσταση, θεραπεία ή ακόμα και αντικατάσταση οποιουδήποτε ιστού ή οργάνου του ανθρώπινου σώματος. Με τη χρήση βιοϋλικών λύνονται προβλήματα που σχετίζονται με την αναδόμηση των ιστών και των οργάνων, τραυματισμένα είτε λόγω γήρανσης των ασθενών, είτε λόγω τραυματισμού από ατυχήματα (Williams 1999). Είναι σημαντικό να αναφερθεί το γεγονός ότι η έννοια αλλά και η χρήση των βιοϋλικών δεν περιορίζεται μόνο στο λειτουργικό κομμάτι αλλά παίζει καθοριστικό ρόλο στην ψυχολογία του ασθενούς, καθώς η απώλεια ενός οργάνου, ή ενός μέρους του σώματος, εκτός από τη λειτουργική απώλεια, δημιουργεί κοινωνικές και αλλά ψυχολογικές διαταραχές.

Η Βιοσυμβατότητα είναι η ικανότητα ενός υλικού να εκτελέσει τη λειτουργία του με σωστή αντίδραση του ξενιστή σε μια συγκεκριμένη εφαρμογή (Williams 1987). “Βιοσυμβατότητα = βιολογικά συμβατό υλικό” δηλαδή ένα υλικό το οποίο καλείται να εκτελέσει μια λειτουργία χωρίς να παράγει τοξική, τραυματική, ή ανοσολογική αντίδραση σε ζωντανό ιστό. Ο έλεγχος της βιοσυμβατότητας αποτελεί επιτακτική ανάγκη για οποιοδήποτε υλικό το οποίο καλείται να χαρακτηριστεί ως βιοϋλικό. Ο έλεγχος της βιοσυμβατότητας βασίζεται στο χρόνο (ημέρα/μήνας) αλλά και στον τόπο (ιστός- δέρμα, αίμα κ.λ.π) παραμονής του εμφυτεύματος και πραγματοποιείται είτε με δοκιμές *in vitro* (κυτταροκαλλιέργειες, κυτταροτοξικότητα) ή με *in vivo* δοκιμές (δοκιμές σε ζώα είναι απαραίτητες πριν από την κλινική δοκιμή σε ανθρώπους).

1.2 Εξέλιξη της επιστήμης και τεχνολογίας των βιοϋλικών

Η πρώτη γενιά βιοϋλικών αναπτύχθηκε γύρω στο 1950, υπό την έννοια ότι τα βιοϋλικά πρέπει να είναι αδρανή, δηλαδή να προκαλούν μηδαμινή αντίδραση του ξενιστή μετά την εμφύτευσή τους. Μία εφαρμογή της πρώτης γενιάς βιοϋλικών, η οποία σημείωσε μεγάλη επιτυχία, ήταν στον τομέα της ορθοπεδικής, και αφορούσε την ολική αντικατάσταση του ισχίου (Zavaglia και συν. 2016). Τα κύρια αδρανή κεραμικά υλικά στην πρώτη γενιά των βιοϋλικών ήταν η αλούμινα και η ζirkονία, υλικά τα οποία παρουσιάζουν υψηλή χημική σταθερότητα και υψηλή αντοχή σε φθορά, αλλά μειονεκτούν λόγω της υψηλής ευθραυστότητάς τους. Άλλα κεραμικά υλικά τα οποία ξεκίνησαν να χρησιμοποιούνται εκείνη την περίοδο για την πλήρωση οστικών ελλειμμάτων ήταν τα κεραμικά φωσφορικού ασβεστίου, όπως ο υδροξυαπατίτης και το φωσφορικό β-τριασβέστιο (de Groote 1993). Δεν θα μπορούσαν να μην ακολουθήσουν την εξέλιξη αυτή τα πολυμερή υλικά και συγκεκριμένα «αδρανή πολυμερή υλικά», τα οποία το πολυαιθυλένιο, η πολυουρεθάνη, το πολυπροπυλένιο καθώς και το καουτσούκ σιλικόνης (Park και Bronzino 2003).

Περίπου γύρω στα τέλη του 1970, η ανάγκη εφαρμογής βιοϋλικών που να αλληλεπιδρούν με τους ιστούς του ανθρώπινου σώματος, οδήγησε στο να ξεκινήσει η ανάπτυξη της δεύτερης γενιάς βιοϋλικών, αυτών που ως στόχο έχουν τη βιοδραστικότητα. Πρωτοπόρος στη μελέτη των υλικών αυτών ήταν ο Larry Hench (Hench 1996), ο οποίος ανέπτυξε τη βιοδραστική ύαλο που έχει την ικανότητα χημικής σύνδεσης με τα οστά, μέσω της βιοενεργής επιφάνειας υδροξυαπατίτη που σχηματίζει στην επιφάνειά της.

Η τρίτη γενιά βιοϋλικών (2000) συμπίπτει με την εμφάνιση της έννοιας της μηχανικής των ιστών. Αυτή η γενιά των βιοϋλικών εισάγει την ιδέα της αναγεννητικής ιατρικής, δηλαδή της αντικατάστασης των καταστρεμμένων ιστών του ανθρώπινου σώματος ώστε να αναπτυχθούν συστήματα που να παροτρύνουν την αναγέννηση των ιστών από τον ίδιο τον οργανισμό (Zavaglia και συν. 2016). Η μηχανική των ιστών περιλαμβάνει την χρήση της μοριακής και κυτταρικής βιολογίας, συνδυάζοντας τα πλεονεκτήματα της επιστήμης των υλικών και της επεξεργασίας για την προαγωγή αναγέννησης ιστών σε περιπτώσεις όπου τα κύτταρα του ασθενούς στερούνται την ικανότητα αναγέννησης με τον χρόνο (Hutmacher και συν. 2007).

Περιλαμβάνει την εφαρμογή αρχών μηχανικής για τη δημιουργία συσκευών που επιτρέπουν τη μελέτη, την αποκατάσταση, την τροποποίηση αλλά και την αλληλεπίδραση μεταξύ λειτουργικών κατασκευών από πηγές είτε φυσικές είτε συνθετικές. Η εξέλιξη της τεχνικής αυτής οδήγησε στη δημιουργία μιας κατασκευής που ονομάζεται ικρίωμα και παρασκευάζεται έτσι ώστε να μιμείται τις συνθήκες του αρχικού ιστού και να είναι βιοαπορροφήσιμο ώστε να αποσυντίθεται καθώς αναγεννάται ο ιστός. Με αυτόν τον τρόπο αποφεύγεται η ανάγκη για δεύτερη χειρουργική επέμβαση για την αφαίρεση του συνθετικού υλικού (Liu και Ma 2004).

1.3 Κατηγορίες βιοϋλικών

Τα βιοϋλικά μπορούν να εξαχθούν από φυσικές πηγές ή να παρασκευαστούν μέσα στο εργαστήριο χρησιμοποιώντας ένα ευρύ φάσμα χημικών τεχνικών που αξιοποιούν μεταλλικά στοιχεία, πολυμερή, κεραμικά ή σύνθετα υλικά. Έτσι μπορούμε να ταξινομήσουμε τα βιοϋλικά στις τέσσερις κύριες κατηγορίες υλικών οι οποίες είναι:

1. Μεταλλικά,
2. Πολυμερή,
3. Κεραμικά,
4. σύνθετα βιοϋλικά.

Μεταλλικά βιοϋλικά:

Είναι τα παλαιότερα βιοϋλικά που έχουν χρησιμοποιηθεί για την αποκατάσταση της μερικής νωδότητας (μερική απώλεια δοντιών) αλλά και για τη χειρουργική αντιμετώπιση οστικών βλαβών (Pollak 2005). Κύριο τύποι μεταλλικών εμφυτευμάτων είναι ο ανοιξείδωτος χάλυβας, κράματα κοβαλτίου, κράματα τιτανίου κ.λ.π. Χρησιμοποιήθηκαν στην οδοντιατρική και στην ορθοπεδική ως κράματα Ti ή Co-Cr λόγω της σκληρότητάς τους και της αντοχής που εμφανίζουν στις μηχανικές καταπονήσεις. Σήμερα, τα μεταλλικά βιοϋλικά βρίσκουν μεγάλη εφαρμογή στη γναθοπροσωπική χειρουργική καθώς και στην ορθοπεδική προσθετική για την αποκατάσταση σκελετικών βλαβών, π.χ. λάμες στήριξης, βίδες, κεφαλές ισχίου (Raitner και συν. 2004). Τα πλεονεκτήματα των μεταλλικών εμφυτευμάτων είναι η υψηλή αντοχή στις συνεχώς μεταβαλλόμενες σε ένταση και κατεύθυνση δυνάμεις, αντοχή στη φθορά και κόπωση και εύκολη κατασκευή. Αλλά

εμφανίζουν και ορισμένα μειονεκτήματα, όπως διάβρωση, τοξικότητα, μεταλλική λάμψη κ.λ.π.

Πολυμερή βιοϋλικά:

Μόρια με μακρά αλυσίδα αποτελούμενη από έναν αριθμό επαναλαμβανόμενων μονάδων ονομάζονται πολυμερή, οι ιδιότητες των οποίων είναι πιο περίπλοκες από ότι για απλούστερα υλικά. Τα πολυμερή κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες:

- Ελαστομερή (π.χ. λάστιχα),
- Σύνθετα, και
- Υδροπυκτώματα (απορροφούν / διατηρούν H_2O).

Τα πολυμερή μπορεί να είναι:

1) Φυσιικά. Προέρχονται από πηγές α) μέσα στο σώμα: κολλαγόνο, ινιδίνη, υαλουρονικό οξύ (από υδατάνθρακες), και β) έξω από το σώμα: χιτοζάνη (από τον εξωσκελετό καρκινοειδών) ή αλγινικό (από φύκια), τα οποία χρησιμοποιούνται ως επιθέματα πληγών. Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν οφείλονται στο γεγονός ότι η χημική τους σύνθεση είναι παρόμοια με το υλικό που αντικαθιστούν, με αποτέλεσμα να είναι εύκολο να ενσωματωθούν σε ξενιστή, ακόμα και τροποποιησίμα. Μειονέκτημα μπορεί να θεωρηθεί το γεγονός ότι είναι δύσκολο να συλλεχθούν σε μεγάλη ποσότητα, παρουσιάζουν χαμηλές μηχανικές ιδιότητες και βέβαια, το μεγαλύτερο ελάττωμα είναι ότι μπορεί να αναγνωριστούν ως ξένα από το ανοσοποιητικό σύστημα.

2) Συνθετικά. Είναι κυρίως κατασκευασμένα από προϊόντα πετρελαίου (ή μπορεί να είναι και ένα τροποποιημένο βιολογικό πολυμερές). Είναι εύκολη η μαζική παραγωγή και αποστείρωση τους. Ανάλογα με τη χρήση τους, μπορούν να προσαρμοστούν οι φυσικές, χημικές, μηχανικές και αποικοδομητικές ιδιότητές τους. Όμως, το μειονέκτημα είναι ότι δεν αλληλεπιδρούν ενεργά με τον ιστό, ως εκ τούτου, δεν μπορούν να κατευθύνουν ή να βοηθήσουν στην επούλωση γύρω από την περιοχή εμφύτευσης.

Τα πολυμερικά βιοϋλικά βρίσκουν εφαρμογή στην αρθροπλαστική ισχίου, στα αγγειακά εμφυτεύματα, στην μεταφορά φαρμάκων, σε απορροφήσιμες συσκευές οστεοσύνθεσης,

στο ουροποιητικό σύστημα, σε αγγειακά εμφυτεύματα, σε απορροφήσιμα ράμματα καθώς και στη μεταφορά φαρμάκων και στην ιστική μηχανική.

Κεραμικά βιοϋλικά:

Από το 1960 οι επιστήμονες στράφηκαν στη χρήση κεραμικών, ώστε να αντιμετωπιστούν τα προβλήματα του μικρού χρόνου ζωής και της διάβρωσης των μεταλλικών εμφυτευμάτων. Τα κεραμικά βιοϋλικά βρίσκουν εφαρμογές στην ορθοπεδική και οδοντιατρική, είτε ως επιστρώσεις μεταλλικών υποστρωμάτων, είτε ως ολοκεραμικές προσθετικές αποκαταστάσεις, λόγω της εξαιρετικής αισθητικής, της αντοχής στις μεταβαλλόμενες μασητικές δυνάμεις κ.λ.π (Υφαντής και Υφαντής 2009).

Σύνθετα βιοϋλικά:

Η βασική ιδέα για την ανάπτυξη των σύνθετων βιοϋλικών είναι η επίτευξη συγκεκριμένων ιδιοτήτων, τις οποίες δεν εμφανίζουν τα απλά υλικά. Τα σύνθετα βιοϋλικά είναι υλικά τα οποία μπορούν να υποστούν περαιτέρω επεξεργασία και με αυτόν τον τρόπο μετατρέπονται σε περισσότερο ενισχυμένα υλικά. Αυτή η νέα γενιά βιοϋλικών χρησιμοποιείται τόσο για θεραπευτικούς λόγους, όσο και για τη μελέτη των παραγόντων που επηρεάζουν τη βιολογία του κυττάρου. Εφαρμογές των σύνθετων βιοϋλικών βρίσκονται στην ορθοπεδική και οδοντιατρική τεχνολογία, όπως είναι οι επικαλύψεις υδροξυαπατίτη (Υφαντής και Υφαντής 2009).

1.4 Κεραμικά υλικά στην ιατρική

Κεραμικά υλικά είναι ανόργανα μη μεταλλικά υλικά, τα οποία αποτελούνται από μεταλλικά ή μη μεταλλικά στοιχεία, όπως οξείδια μετάλλων, καρβίδια, βορίδια, και τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς ή ετεροπολικούς δεσμούς (Βατάλης 2009).

Κατά τη διάρκεια των τελευταίων σαράντα ετών, υπήρξε μια άλλη επανάσταση στη χρήση κεραμικών για τη βελτίωση της ποιότητας ζωής των ανθρώπων. Αυτή η επανάσταση είναι η ανάπτυξη ειδικά σχεδιασμένων και κατασκευασμένων κεραμικών για την επισκευή και την ανακατασκευή νοσούντων ή κατεστραμμένων τμημάτων του σώματος. Τα κεραμικά αυτά υλικά ονομάζονται βιοκεραμικά, η χρήση των οποίων βρίσκει ευρύ φάσμα εφαρμογών, από την αντικατάσταση ενός τμήματος φυσικού δοντιού έως και στην

πλήρωση οστικών ελλειμμάτων. Τα κεραμικά αυτά μπορεί να είναι μονοκρυσταλλοί, πολυκρυσταλλικά υλικά (αλούμινα ή υδροξυαπατίτης), γυαλιά (bioglass), υαλοκεραμικά, ή σύνθετα υλικά (πολυαιθυλένιο-υδροξυαπατίτης) (Hench και Wilson 1991).

Τα πλεονεκτήματα των βιοκεραμικών είναι ότι έχουν υψηλό σημείο τήξης (μεγαλύτερο εύρος εφαρμογών υψηλής θερμοκρασίας), υψηλό μέτρο ελαστικότητας, επίσης χαμηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα (μονωτές), είναι βιοαδρανή/βιοενεργά, έχουν καλή αντίσταση σε θλίψη (ανθεκτικά) καθώς και πολύ υψηλή σκληρότητα (αντοχή σε φθορά). Τα μειονεκτήματά τους είναι η ευθραυστότητα, η εύκολη διάδοση ρωγμών, η χαμηλή αντοχή σε εφελκυσμό και θραύση, η μεγάλη επίδραση μικροδομής και πορώδους στις μηχανικές και φυσικές τους ιδιότητες καθώς και κάποιες φορές το υψηλό κόστος παραγωγής τους.

1.5 Βιοενεργά και βιοαδρανή κεραμικά και υάλτοι

Ένα βιοενεργό υλικό υφίσταται χημικές αντιδράσεις στο σώμα, αλλά μόνο στην επιφάνειά του, οι οποίες οδηγούν στη δημιουργία δεσμού μεταξύ του βιοενεργού υλικού και της επιφάνειας του οστού με το οποίο έρχεται σε άμεση επαφή (Hench και Wilson 1991).

1.5.1 Κατηγορίες βιοενεργών-βιοαδρανών κεραμικών και υάλτων

1. Βιοενεργές υάλτοι

Η περισσότερο μελετημένη σύνθεση των βιοενεργών υάλτων, η οποία αναπτύχθηκε από τους L. Hench και τους συνεργάτες του, είναι γνωστή με το όνομα 45S5 Bioglass και περιέχει SiO_2 -45% κ.β, P_2O_5 -6% κ.β, CaO -24.5% κ.β και Na_2O -24.5% κ.β και παρουσιάζει μοριακή αναλογία $\text{Ca/P} = 5/1$ (Hench και Wilson 1991, Hench και Pascall 1973, Hench και Pascall 1974). Ο Hench παρασκεύασε το υλικό αυτό με ασβέστιο και φώσφορο, που είναι τα βασικά συστατικά του φυσικού οστού, με σκοπό το υλικό αυτό, όταν εμφυτευτεί στο ανθρώπινο σώμα, να μπορεί να αναπτύσσει δεσμό με αυτό. Το 45S5 Bioglass σύμφωνα με τους Wilson και Nolletti (Wilson και Nolletti 1990), διαθέτει τον υψηλότερο δείκτη βιοενεργότητας, I_b , ο οποίος προσδιορίζεται από το χρόνο που απαιτείται για να συνδεθεί με το οστό περισσότερο από το 50% της εμφυτευόμενης επιφάνειας του βιοϋλικού, ιδιότητα η οποία προσδίδει τη δυνατότητα επίτευξης ισχυρής

σύνδεσης στις διεπιφάνειες με τους βιολογικούς οστούς του ανθρώπινου σώματος (Hench και Paschall. 1973, 1974, Oonishi και συν.1997, Ong και συν. 1998, Wilson και Nolletti 1990, Wilson και Low 1992, Tuominen και συν. 1993, Hench και Wilson 1991).

2. Χημικός υδροξυαπατίτης

Οι χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στην επιφάνεια της βιοενεργής υάλου οδηγούν στο σχηματισμό ενός στρώματος υδροξυαπατίτη το οποίο συνδέεται με το οστό. Ο υδροξυαπατίτης (HA) είναι διαδεδομένος στη χρήση του στο πεδίο της ιατρικής λόγω της βιοσυμβατότητάς του. Πιο συγκεκριμένα, ο υδροξυαπατίτης ανήκει στην κατηγορία των βιοενεργών κεραμικών (Yu και συν.1992). Έχει χημικό τύπο $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ και αναλογία $\text{Ca/P}=1,7$. Έχει βρεθεί ότι, η παρουσία του HA δεν εμποδίζει την ανάπτυξη του οστού. Επίσης, η βιοενεργότητά του είναι σημαντική καθώς αναπτύσσεται ισχυρός δεσμός μεταξύ αυτού και του οστού. Τέλος ο υδροξυαπατίτης χρησιμοποιείται εκτενώς ως υλικό αποκατάστασης κατεστραμμένων σκληρών ιστών (δόντια ή οστά), γιατί φαίνεται να εμφανίζει κρυσταλλογραφική ομοιότητα με ποικίλους ασβεστοφωσφορικούς ιστούς (Ruys και συν.1995, Hench 1998) και είναι χημικά σταθερός σε επαφή με τα υγρά του σώματος, τόσο μόνος του όσο και σε συνδυασμό με άλλα βιοενεργά υλικά (Hench 1991).

3. Οξείδιο αργιλίου (αλούμινα, Al_2O_3)

Οι ύαλοι αλλά και τα υαλοκεραμικά (τα οποία σχηματίζονται διαμέσου της ελεγχόμενης εσωτερικής κρυστάλλωσης συγκεκριμένων υάλων) που εμφυτεύονται στο ανθρώπινο σώμα πολλές φορές εμφανίζουν διαλυτότητα η οποία όμως στην περίπτωση των μόνιμων εμφυτευμάτων δεν είναι επιθυμητή. Έτσι είναι σημαντικό να μειωθεί όσο το δυνατόν περισσότερη διαλυτότητα χωρίς απώλεια της βιοενεργότητας (Andersson και συν. 1990). Έχει διαπιστωθεί ότι η προσθήκη Al_2O_3 σε βιοενεργή ύαλο βελτιώνει τη μακροπρόθεσμη σταθερότητα των εμφυτευμάτων (Kheshen και συν. 2008). Οι εφαρμογές της Al_2O_3 είναι στην οδοντιατρική κλινική πράξη, και ιδιαίτερα ως υλικό επίστρωσης επιφανειών εμφυτευμάτων, καθώς και ως υλικό πλήρωσης οστικών ελλειμμάτων λόγω της υψηλής ικανότητας να φέρει φορτίο και της βιοσταθερότητάς της (Rabbie και συν. 2013).

Βιβλιογραφία

Ελληνική βιβλιογραφία

- Βατάλης Α(2009). Επιστήμη και τεχνολογία Υλικών Εκδ.Ζήτη. Θεσσαλονίκη
- Υφαντής Δ.Κ και Υφαντής Κ.Δ. (2009) . Βιοϋλικά και Εφαρμογές. Εκδ. Κάλλιπος. Αθήνα

Διεθνής βιβλιογραφία

- Andersson OH, Liu G,Karlsson KH,Niemni L, Miettinen J, Juhanoja J. (1990). In vivo behavior of glasses in the $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_5$ system. J. Mater. Sci. Mater. Med. , 1,(4),219-227
- de Groote.K . (1993). Clinical applications of calcium phosphate biomaterial: A review. J. Mater. Sci. Mater. Med., 19, (5),363-366
- Hench L.L.(1991). Bioceramics: Form concept to clinic. J Amer. Ceram.Soc.,74,(7),1487-1510
- Hench L.L. (1996). Bioactive materials. Ceram. Int., 6,493-507
- Hench L.L. (1998). Bioceramics. J. Am. Ceram.Soc.81, (7),1705-1728
- Hench L.L,Paschall H. (1974). Histo-chemical responses at biomaterials interface. J Biomed Mater Res.,8,(3),49-64
- Hench L.L, Paschall H.A. (1973). Direct chemical bond of bioactive glass-ceramic materials to bone and muscle. J Biomed Mater Res Symposium.4, 25-42
- Hutmacher D.W, Schantz J.T, Tan K.C, Lim T.C. (2007) . State of the art and future direction of scaffolds-based bone engineering from a biomaterials perspective. J Tissue Eng.Regen Med., 1,(4),245-260
- El-Kheshen A.A, Khaliifa F.A, Saad E.A, Elwan R.L. (2008) .Effect of Al_2O_3 addition on bioactivity, thermal and mechanical properties of some bioactive glasses. Ceram. Int., 34, (7),1667-1673
- Liu X, Ma P.X. (2004). Polymeric scaffolds for bone tissue engineering. Ann.Biomed. Eng.,32,(3),477-4860
- Oonishi H, Kushitani S, Yasykawa E, Iwaki H, Hench L.L, Wilson J, Tsuji E, Sugihara T. (1997). Particulate bioglass compared with hydroxyapatite as a bone graft substitute. Clin Orthop Rel Res, 334,316-325
- Park J.B, Bronzino J.D. (2003). Biomaterials: Principles and applications. CRC Press.
- Pollak K. (2005). Η ιατρική στην αρχαιότητα.Εκδ. Παπαδήμα. Αθήνα

- Rabie S.M, Ravarian R, Mehmanchi M, Khoshakhlagh P, Azizain M. (2013). Effect of alumin on microstructure and compressive strength of a porous silicate hydroxyapatite. *J Appl. Biomater. Funct. Mater.*,12,(2),102-06
- Ryus A.J, Brandwood A, Milthorpe B, Dickson M.R. Reigler K.A, Sorrel C.C. (1995). The effect of sintering atmosphere on the chemical compatibility of hydroxyapatite and particulate additive at 1200⁰C. *J Mater. Sci.*,6, (5),297-301
- Tuominen U, Salomer J, Haponne R, Yli-Urpo A. (1993). Attachment of human oral mucosa to bioactive glass in vitro.In:Dychene P, Christiansen D, eds. *Bioceramics volume 6 Proceeding og the 6th International Symposium on Ceramics in Medicine* Philadelphia, USA:Butterworth-Heinemann Ltd.,151-156
- Williams D.F. (1999). *The Williams Dictionairy of Biomaterials*. Liverpool University Press
- Wilson J, Low S.B. (1992). Bioactive ceramics for periodontal treatment: comparative Studies in the Patus monkey.*J Appl Biomater.*,3(2),123-129
- Wilson J, Nolletti O. (1990). Bonding of soft tissues to Bioglass. In Yamamuro T, Hench LL, Wilson J, eds. *Handbook of Bioactive Ceramics, Vol I*. Boca Raton , FL: CRC Press, 283-302
- Yu D., Wong J., Matsuda Y., Fox J.L., Higuchi W.I., Otsuka M.J.(1992). *J. Pharm.Sci.*, 81(6), 529-531
- Zavaglia C.A.C , Prado Da Silva M.H. (2016). Feature article: Biomaterial reference module in Materials Science and Materials Engineering

2 BIOENERΓΕΣ ΥΑΛΟΙ, Η ΒΙΟΪΑΛΟΣ 45S5

2.1 *Ιστορική Αναδρομή*

Το 1967, ο L. Hench πρότεινε στο συμβούλιο ιατρικής έρευνας και ανάπτυξης του στρατού των ΗΠΑ να πραγματοποιήσει μια έρευνα με σκοπό την αλλαγή της χημικής σύνθεσης των υάλων, ώστε να καταστεί δυνατή η αλληλεπίδραση τους με το φυσιολογικό σύστημα και να δημιουργηθεί χημική σύνδεση μεταξύ ζωντανού ιστού και της επιφάνειας του εμφυτεύματος. Οι πρωταρχικές απαιτήσεις που έπρεπε να πληροί το υλικό αυτό είναι ότι δεν πρέπει να περιέχει ξένα ή επικίνδυνα στοιχεία για το ζωντανό σώμα αλλά να περιέχει ασβέστιο και φώσφορο, που είναι τα κύρια συστατικά της ορυκτής φάσης στο οστό.

Το 1969 ο Hench και οι συνεργάτες του ανακάλυψαν την ικανότητα που παρουσιάζουν ορισμένες συνθέσεις υάλων με βάση το οξείδιο του πυριτίου να συνδέονται χημικά με το οστό πειραματοζώων ποντικού. Έτσι, ο Hench και οι συνεργάτες του έδειξαν για πρώτη φορά ότι ένα υλικό που έφτιαξε ο άνθρωπος μπορούσε να δημιουργήσει δεσμό με τα οστά (Hench και συν. 1971). Αυτή η εφεύρεση ήταν το πρώτο βιοδραστικό γυάλινο υλικό που φτιάχτηκε ποτέ (Hench και Wilson 1984).

Αυτή η ομάδα των υάλων ονομάστηκε αργότερα ως «βιοενεργές υάλους» (bioactive glasses), που σημαίνει ότι όταν το υλικό αυτό βρεθεί σε βιολογικό περιβάλλον, αυθόρμητα τότε υπόκειται σε τροποποίηση της επιφάνειάς του η οποία ευνοεί και προκαλεί μια συγκεκριμένη βιολογική απόκριση στον οργανισμό που βρίσκεται το υλικό και που τελικά οδηγεί στο σχηματισμό δεσμού μεταξύ ιστών και του υλικού. Στις βιοενεργές υάλους, η τροποποίηση αυτή της επιφάνειας οδηγεί στο να μετασχηματίζονται σε επιφάνεια υδροξυαπατίτη (hydroxyapatite-HA). Όμως, η μικρή μηχανική αντοχή των βιοενεργών υάλων και η ευθραυστότητά τους περιορίζει σημαντικά την εφαρμογή τους σε αρκετούς τομείς της βιοϊατρικής.

Η πρώτη και πιο γνωστή βιοενεργή ύαλος, η οποία εφευρέθηκε από το Hench και τους συνεργάτες του στα τέλη της δεκαετίας του 1960, ήταν η 45S5 Bioglass® (SiO_2 -45%, CaO -24.5%, Na_2O -24.5%, και P_2O_5 -6%, σε κ.β.). Οι υψηλές περιεκτικότητες σε CaO και Na_2O καθώς επίσης και ο σχετικά υψηλός λόγος $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ έχουν ως αποτέλεσμα η

επιφάνεια της ύαλου να χαρακτηρίζεται από υψηλή βιοενεργότητα. Από τότε, ένας μεγάλος αριθμός ερευνητών έχει ασχοληθεί με την ανάπτυξη νέων βιοενεργών υάλων με σκοπό την περαιτέρω βελτίωση των ιδιοτήτων τους και την εφαρμογή τους στη βιοϊατρική.

Η σύνθεση του Bioglass 45S5 μελετήθηκε τόσο in vitro όσο και in vivo, και στις 3 διαφορετικές μικροδομές της, δηλαδή άμορφη, μερικώς κρυσταλλική και πλήρως κρυσταλλική. Τα in vivo πειράματα είχαν διάρκεια έξι εβδομάδων και τα εμφυτεύματα τοποθετήθηκαν σε μοντέλο μηριαίου οστού αρουραίου (Greenlee και συν. 1972). Από το Bioglass 45S5, ο Hench και οι συνεργάτες του ανέπτυξαν και χαρακτήρισαν μια μεγάλη σειρά γυαλιών με βάση τη σύνθεση $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ τετραμερούς συστήματος, που όλα περιείχαν 6% P_2O_5 . Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται κάποιες συνθέσεις γυαλιών χαρακτηριζόμενες όλες υπό την οπτική του δείκτη βιοδραστικότητας, ο οποίος ορίστηκε ως ο χρόνος που απαιτείται ώστε το 50% της επιφάνειας του εμφυτεύματος να συνδεθεί με το οστό, $t(0,5)$, δηλαδή $I_B=[100/t0.5]$ (days-1) (Hench 1988).

Πίνακας 1. Συστάσεις γνωστών βιοενεργών υάλων (% κ.β).

Bioglass	SiO_2	CaO	Na_2O	P_2O_5	B_2O_3	F_2Ca	K_2O
45S5	45	24.5	24.5	6.0			
45S5F	43	12	23	6.0		16	
45B15S5	30	24.5	24.5	6.0	15		
45B5S5	40	24.5	24.5	6.0	5		
KCP1	45	24.5		6.0			24.5
45S5-N	50	24.5	19.5	6.0			
45S5-C	50	19.5	24.5	6.0			

2.2 Επίδραση των διαφόρων στοιχείων στην υάλο

SiO₂: Από το οξείδιο του πυριτίου εξαρτάται ο ρυθμός σχηματισμού απατίτη, το πορώδες καθώς και άλλες παράμετροι παρασκευής, όπως η θερμοκρασία θερμικής σταθεροποίησης. Επίσης, συγκρατεί την τρισδιάστατη μη περιοδική δομή της βιοδραστικής υάλου κατά την επιλεκτική διάλυση κατιόντων π.χ. (Na⁺), καταστέλλοντας την αποκόλληση (έκπλυση) ορισμένων άλλων ιόντων (Hench και συν. 1971).

Na₂O, CaO: Τα ιόντα νατρίου στη σύνθεση του bioglass συμβάλλουν σημαντικά στη διαδικασία της τήξης του γυαλιού καθιστώντας ευκολότερη την ομογενοποίηση και την χύτευση των υάλων. Η διάλυση των Na⁺ και Ca²⁺ από το γυαλί οδηγεί σε μία στιβάδα πλούσια σε πυριτία και σε CaO-P₂O₅ και τέλος στο σχηματισμό HCA (ανθρακικά υποκατεστημένου HA) ο οποίος είναι απαραίτητος για να συνδεθεί το εμφύτευμα με τους ιστούς (Oliveira, και συν. 2002, Hench 1991). Επίσης η έκπλυση Na⁺ και Ca²⁺ επηρεάζει τη φυσιολογική ισορροπία του διαλύματος στη διεπιφάνεια και επηρεάζει το pH.

P₂O₅: Ο ρόλος του P₂O₅ είναι σημαντικός στα Bioglass για να είναι ένα γυαλί βιοενεργό. Ωστόσο ο Li και οι συνεργάτες του έδειξαν ότι γυαλιά του συστήματος SiO₂-CaO-Na₂O που δεν περιείχαν φωσφορικά ιόντα ήταν βιοενεργά ακόμη και με 85% SiO₂ (Li και συν. 1991). Επίσης, ο Ohura και οι συνεργάτες του έδειξαν ότι ένα δυαδικό γυαλί πυριτικού ασβεστίου που ονομάζεται CS και το οποίο περιέχει 48,3% κ.β CaO και 51,7% κ.β SiO₂ έχει την δυνατότητα να ενώνεται σταθερά με το οστικό ιστό (Ohura και συν.1992). Στη συνέχεια ο De Aza (De Aza και συν.1994,1996) έδειξαν για πρώτη φορά ότι μια κρυσταλλική ένωση διαφορετική από αυτή του υδροξυαπατίτη η οποία δεν περιέχει φωσφορικό άλας, παρουσιάζει υψηλή διαδραστικότητα στο προσομοιωμένο υγρό σώματος καθώς επίσης παρατηρήθηκε και η έντονη σύνδεση της με τον ιστό των οστών (De Aza και συν. 2000).

Al₂O₃: Έχει έναν ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο στη σύνθεση της βιοδραστικής υάλου 45S5, διότι ελέγχει την αντοχή της επιφάνειας του γυαλιού και των χαρακτηριστικών τήξης και διαμόρφωσής του. Για τον λόγο αυτό πρέπει να ελέγχεται προσεκτικά η ποσότητά της προκειμένου να αποφευχθεί η πλήρης αναστολή της βιοδραστικότητας της υάλου. Το μέγιστο ποσό της αλούμινας που μπορεί να χρησιμοποιηθεί εξαρτάται από τη

συγκεκριμένη σύνθεση του γυαλιού που θέλουμε να κατασκευάσουμε άλλα σπανίως υπερβαίνει το 1,0 ή 1,5% κ.β. (Gross και συν. 1980).

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι υπάρχει ένα ευρύ φάσμα βιοδραστικών συνθέσεων υάλων, οι οποίες μπορούν θεωρητικά να χρησιμοποιηθούν για να προσαρμοστούν, ανάλογα με τη δραστηρότητά τους σε διάφορες κλινικές χρήσεις. Μία τέτοια υψηλή ευελιξία είναι ένα εξαιρετικό χαρακτηριστικό που ξεχωρίζει τις βιοενεργές υάλους από τα υπόλοιπα βιοϋλικά.

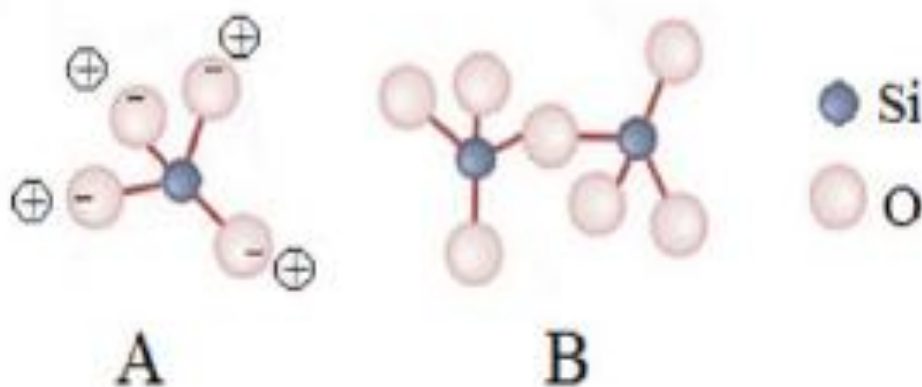


Εικόνα 1. Larry Hench (1938-2015).

2.3 Δομή βιοενεργών υάλων

Η ατομική δομή είναι πολύ σημαντική για μία ύαλο, καθώς επηρεάζει όλες τις ιδιότητές της, ιδιαίτερα τη βιοδραστητικότητα και την ταχύτητα αποδόμησης (Jones και Clare 2012). Ως βιογυαλιά (ή βιοϋαλοι) ορίζονται γενικά υλικά με χημικό τύπο $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$, δηλαδή ένα μείγμα οξειδίων του πυριτίου, του νατρίου και του ασβεστίου. Τα πυριτικά άλατα δεν υπάρχουν με τη μορφή ξεχωριστών μορίων ή μονάδων, αλλά με τη μορφή μίας συνεχούς δομής. Αυτή προκύπτει από την ένωση των ατόμων τα οποία συνθέτουν το υλικό.

Η ανάπτυξη των βιοενεργών υάλων βασίζεται στην τετραεδρική μορφή του ιόντος του οξειδίου του πυριτίου (SiO_4^{4-}), όπου τα άτομα του οξυγόνου καταλαμβάνουν τις κορυφές του τετραέδρου (Lin, Huang και Shen 2005). Το τετράεδρο είναι μία γεωμετρική μονάδα στην οποία ένα άτομο πυριτίου, το οποίο εδράζεται στο κέντρο του, συνδέεται με 4 οξυγόνα τα οποία σχηματίζουν τις 4 κορυφές του τετράεδρου. Η τετραεδρική αυτή διάταξη βασίζεται στον ισχυρό ομοιοπολικό χαρακτήρα του δεσμού Si-O. Η χαρακτηριστική άμορφη δομή των βιοενεργών υάλων είναι γενικά προϊόν της δομής των πυριτικών υάλων, καθορισμένη συνήθως από τετράεδρα SiO_4 . Το ιόν του πυριτίου (Si^{4+}) έχει μικρότερο όγκο από τον αντίστοιχο όγκο του ιόντος του οξυγόνου (O^{2-}), αλλά μεγαλύτερη οξειδωτική βαθμίδα (σθένος). Πρόκειται δηλαδή, για ένα ιόν υψηλού φορτίου συγκρινόμενο με το αντίστοιχο ιόν του νατρίου (Na^+), το οποίο, αν και έχει μεγαλύτερη ιοντική ακτίνα, έχει σθένος +1. Το μέγεθος του αρνητικού ιόντος του οξυγόνου ως προς το ιόν του πυριτίου είναι τέτοιο, ώστε να μην επιτρέπεται να τοποθετηθούν γύρω από το πυρίτιο παραπάνω από 4 οξυγόνα. Αυτή η διάταξη επιτρέπει στα άτομα οξυγόνου του ενός ιόντος να ανήκουν και σε άλλα ιόντα, ανάλογα με την κατανομή των φορτίων των ατόμων οξυγόνου με τα διπλανά ιόντα. Στην Εικόνα 2Α. φαίνεται το βασικό τετράεδρο του ιόντος (SiO_4^{4-}), ενώ στην Εικόνα 2Β. δίνεται η ανάπτυξη του υλικού στο οποίο ένα οξυγόνο ανήκει σε δύο ιόντα. Στη διάταξη αυτή, το οξυγόνο αποτελεί «γέφυρα» (bridge) μεταξύ δύο ατόμων πυριτίου και συμβολίζεται O_γ . Τα οξυγόνα που απομένουν στα τετράεδρα αναφέρονται ως «μη γεφυροποιητές» (non-bridge) και συμβολίζονται ως O_μ (Zachariasen 1932).



Εικόνα 2. Διευθέτηση των ατόμων Si και O στο τετράεδρο.

Τα μη γεφυρωμένα οξυγόνα δημιουργούνται για να αντισταθμίσουν την προσθήκη των κατιόντων τροποποίησης. Αυτά τα κατιόντα προέρχονται από προσθήκη οξειδίων (Na_2O , CaO κ.α.) τα οποία καλούνται υαλοτροποποιητές γιατί τροποποιούν το πλέγμα της υάλου διαλύοντας τους ομοιοπολικούς δεσμούς, ενώ τα οξείδια που σχηματίζουν τους δεσμούς αυτούς, όπως το οξείδιο του πυριτίου, καλούνται υαλοσχηματιστές.

Ακολουθώντας την ανάπτυξη των τετραέδρων προς διάφορες κατευθύνσεις στο χώρο, μπορούμε να σχηματίσουμε περισσότερο πολύπλοκες δομές, μέχρι και κυκλικές ενώσεις του πυριτίου. Τα μεταλλικά ιόντα, Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} , Mg^{2+} κ.ά., ως θετικά φορτισμένα, εξουδετερώνουν τα αρνητικά φορτία των ατόμων οξυγόνου, τα οποία δεν έχουν κορεστεί από τα ιόντα πυριτίου. Τα μεταλλικά ιόντα προστίθενται ως οξείδια των μετάλλων (Al_2O_3 , Na_2O , CaO , MgO , κ.ά.). Με τον τρόπο αυτόν, αναπτύσσονται προς όλες τις κατευθύνσεις πυριτικά υλικά με μεγάλο μέγεθος, σχηματίζοντας έτσι ανόργανα πολυμερή (Shelby 2005). Συγκεκριμένα, η Al_2O_3 έχει έναν ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο στη σύνθεση της βιοενεργής υάλου 45S5, διότι ελέγχει την αντοχή της επιφάνειάς της και των χαρακτηριστικών τήξης και διαμόρφωσης και για το λόγο αυτό πρέπει να ελέγχεται

προσεκτικά η ποσότητά της προκειμένου να αποφευχθεί η πλήρης αναστολή της βιοενεργότητας της υάλου. Το μέγιστο ποσό της Al_2O_3 που μπορεί να χρησιμοποιηθεί εξαρτάται από τη συγκεκριμένη σύνθεση του γυαλιού που θέλουμε να παρασκευάσουμε άλλα σπανίως υπερβαίνει το 1.0 ή 1.7 % κ.β. (Gross και συν. 1980).

Οι βιοενεργές υάλοι είναι μία μοναδική ομάδα βιοαπορροφήσιμων συνθετικών βιοϋλικών που αντιδρούν παρουσία βιολογικών υγρών και με αυτόν τον τρόπο ενισχύουν και βελτιώνουν την ικανότητα επούλωσης του οργανισμού. Περιέχουν κυρίως πυριτία αλλά και μικρές ποσότητες άλλων συστατικών, όπως Na_2O , P_2O_5 και CaO . Τα συστατικά αυτά είναι απαραίτητα γιατί καθορίζουν την βιοαπορροφησιμότητά τους αλλά και τη βιοενεργή τους δραστηριότητα (Jedlicka και Clare 2001).

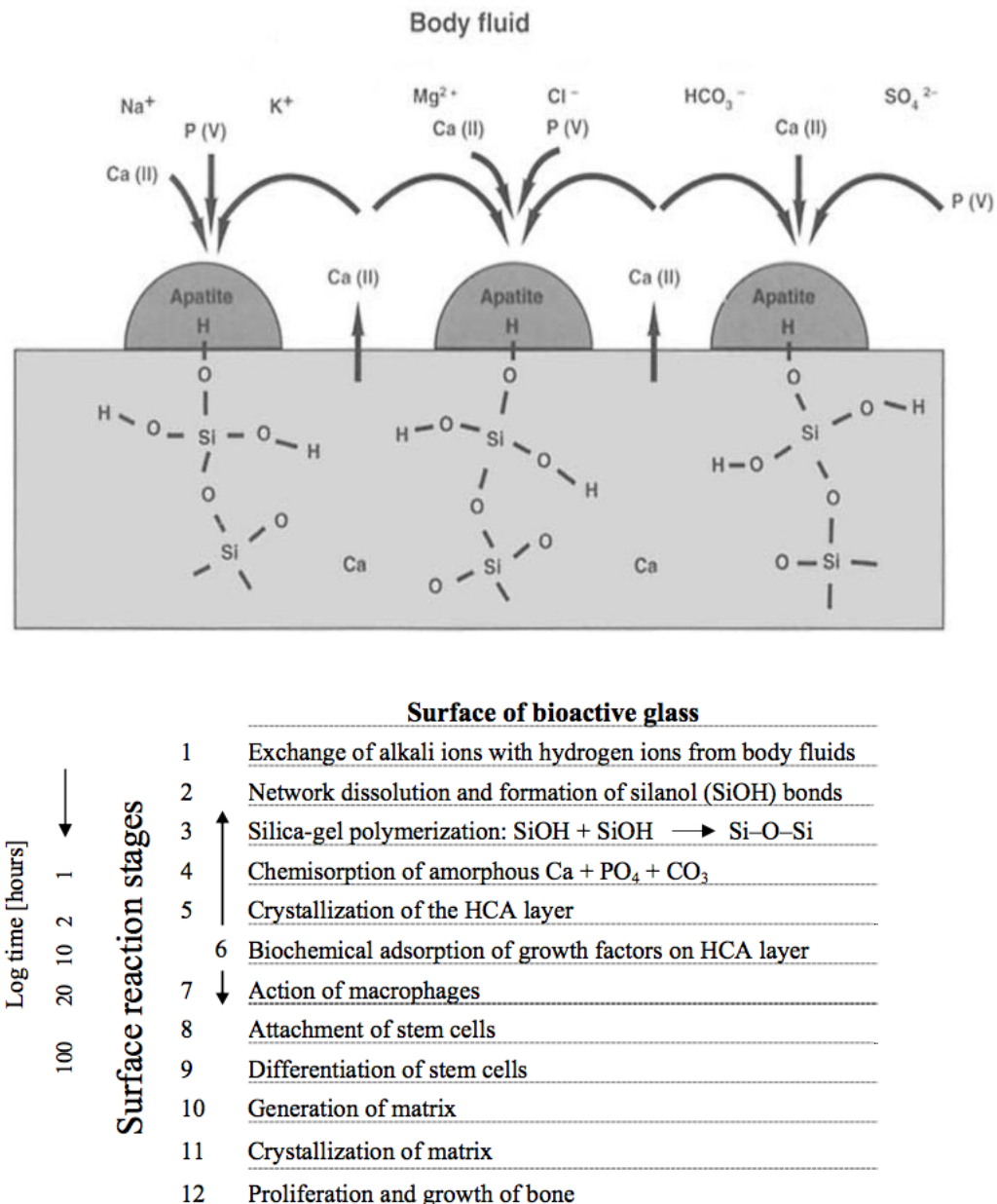
2.4 Σχηματισμός υδροξυαπατίτη στην επιφάνεια των βιοενεργών υάλων

Οι υάλοι έχουν (συγκεκριμένες συστάσεις) τη δυνατότητα να δημιουργήσουν απευθείας δεσμό με το οστό. Ο ισχυρός αυτός δεσμός οφείλεται στο σχηματισμό ενός βιολογικά ενεργού στρώματος HA (Hydroxyapatite-HA, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) που αναπτύσσεται στην επιφάνεια του εμφυτεύματος μετά από την επαφή του με το βιολογικό περιβάλλον. Ο υδροξυαπατίτης ανήκει σε μία μεγάλη οικογένεια ισομορφικών ενώσεων και είναι μία από τις πιο κοινές μορφές φωσφορικού ασβεστίου (Kokubo και συν. 1990). Σύμφωνα με το Hench, για να θεωρηθεί ένα υλικό ως βιοενεργό, πρέπει να σχηματιστεί βιολογικά ενεργός ανθρακικός υδροξυαπατίτης (HCA) στην επιφάνειά του (Hench 1991). Ο HA:

- παραμένει σταθερός όταν έρθει σε επαφή με το σωματικά υγρά ακόμη και σε θερμοκρασία 1200°C χωρίς να παρουσιάζει αποσύνθεση, και
- είναι οστεαγωγίμος καθώς υποστηρίζει την αναγέννηση των οστών κατά μήκος του εμφυτεύματος στη διεπιφάνειά του .

Ο HA είναι το κύριο συστατικό του οστίτη ιστού (μαζί με τις ίνες του κολλαγόνου) και είναι ένα ευέλικτο υλικό το οποίο επιτρέπει υψηλό βαθμό αντικατάστασης των κατιόντων και ανιόντων του χωρίς να προκαλεί την κατάρρευση των κυτταρικών μονάδων των γύρω περιοχών. Έτσι, τα ιόντα ασβεστίου του HA μπορούν εν μέρει να αντικατασταθούν με ιόντα Na^+ , K^+ , Mg^{2+} ή Sr^{2+} , ενώ οι φωσφορικές ομάδες μπορούν να αντικατασταθούν π.χ από ανθρακικές. Παρουσιάζει αναλογία $Ca/P= 1,67$.

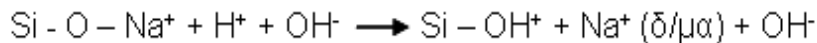
Ο Hench για να περιγράψει αυτήν τη διεπιφανειακή αντίδραση μεταξύ των βιολογικών υγρών του σώματος και του εμφυτευμένου υλικού πρότεινε ένα μοντέλο δώδεκα σταδίων, όπου τα πρώτα πέντε περιλαμβάνουν ιοντικές αντιδράσεις μεταξύ της ύαλου και του βιολογικού περιβάλλοντος, ενώ στα μεταγενέστερα στάδια εμπλέκονται με ενεργό ρόλο τα κύτταρα και οι πρωτεΐνες.



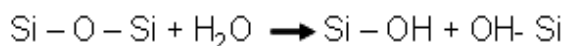
Εικόνα 3. Ακολουθία διεπιφανειακών αντιδράσεων που εμπλέκονται στο σχηματισμό δεσμού μεταξύ των οστών και των βιοενεργών υάλων (Kokubo 1993).

Τα πρώτα πέντε στάδια, που αφορούν στο υλικό, έχουν ως ακολούθως:

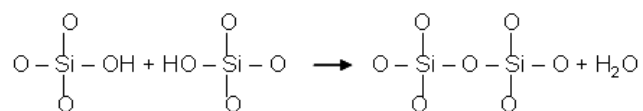
✚ Αρχικά γίνεται ταχεία ανταλλαγή ιόντων Na^+ ή K^+ της επιφάνειας με H^+ ή H_3O^+ από το διάλυμα. Στο στάδιο αυτό συμβαίνει διάχυση ιόντων από το κυρίως διάλυμα στην επιφάνεια του υλικού



✚ Η απώλεια ιόντων Na^+ ή K^+ της επιφάνειας προκαλεί τοπική χαλάρωση του δικτύου που δημιουργούν οι δεσμοί Si-O-Si με αποτέλεσμα τη δημιουργία μονάδων $\text{Si}(\text{OH})_4$, που ονομάζονται σιλανόλες, στη διεπιφάνεια της υάλου με το βιολογικό υγρό. Η επιφάνεια αποκτά ζελατινώδη ύφη (silica gel) και υψηλό πορώδες με ειδική επιφάνεια της τάξης των 100 m^2 και διάμετρο πόρων της τάξης των $30\text{-}50 \text{ \AA}$. Το στάδιο αυτό ελέγχεται από την αντίδραση



✚ Συμπύκνωση και πολυμερισμός των σιλανολών με αποτέλεσμα τη δημιουργία νέου στρώματος πλούσιου σε SiO_2



✚ Κίνηση ιόντων Ca^{2+} και ομάδων PO_4^{3-} προς την επιφάνεια του στρώματος SiO_2^- και δημιουργίας στρώματος πλούσιου σε $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ στην επιφάνεια της υάλου. Ακολουθεί η δημιουργία άμορφου στρώματος $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ με την ενσωμάτωση ιόντων ασβεστίου και φωσφορικών από το διάλυμα

✚ Εισαγωγή ιόντων OH^- , CO_3^{2-} ή F^- στο στρώμα $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ με αποτέλεσμα αυτό να περνάει από την άμορφη στην κρυσταλλική φάση σχηματίζοντα φθοροαπατίτη ή υδροξυαπατίτη

2.5 *Κλινικές εφαρμογές βιοενεργών υάλων*

2.5.1 *Εφαρμογές βιοενεργών υάλων στην οδοντιατρική*

Οι βιοενεργές υάλτοι χαρακτηρίζονται από την ικανότητα να δεσμεύονται χημικά στους σκληρούς και μαλακούς ιστούς. Παρόλο που έχουν διεξαχθεί αρκετές μελέτες στον τομέα αυτό, οι κλινικές εφαρμογές των βιοενεργών υάλων στην οδοντιατρική είναι περιορισμένες.

Οι κύριες εφαρμογές των βιοενεργών υάλων στην οδοντιατρική είναι:

- ως υλικό μοσχεύματος για την πρόληψη της απώλειας οστού μετά από εξαγωγή του φυσικού δοντιού,
- να θεραπεύει και να αναγεννά ελαττώματα οστού γύρω από τη ρίζα ενός φυσικού δοντιού,
- σαν υλικό επίστρωση οδοντικών εμφυτευμάτων τιτανίου,
- για την πλήρωση οστικών ελαττωμάτων πριν από την τοποθέτηση οδοντικών εμφυτευμάτων,
- στην αναγέννηση των οστών, στην περίπτωση οστικής απορρόφησης, πριν από την τοποθέτηση των οδοντιατρικών κινητών προσθετικών αποκαταστάσεων (ολικών ή μερικών οδοντοστοιχιών),
- στη θεραπεία της υπερευαισθησίας και στην ενίσχυση της ανοργανοποίησης του σμάλτου και της οδοντίνης (ως συστατικό στις οδοντόκρεμες), και
- η ικανότητα των μικρών σωματιδίων των βιοενεργών υάλων να μειώνουν τη βιωσιμότητα των στοματικών μικροοργανισμών δίνει ιδέες για ανάπτυξη βιοϋλικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη θεραπεία της τερηδόνας (Hench 1991, Stanley και συν 1997, Hupa και συν 2010)

2.5.2 *Εφαρμογές βιοενεργών υάλων στην ορθοπαιδική και στην ιστική μηχανική*

Από το 1969 που εφευρέθηκαν οι βιοενεργές υάλτοι μέχρι σήμερα έχει αποδειχθεί ότι οι βιοενεργές υάλτοι συνδέονται με τα οστά και μπορούν να αποσυντεθούν με ασφάλεια, απελευθερώνοντας βιοενεργά ιόντα που μπορούν να διεγείρουν τα βλαστοκύτταρα και τα οστικά κύτταρα ώστε να παράγουν νέα οστά (Gough, Jones και Hench 2004).

Η αναγέννηση των οστών θεωρείται το μέλλον για την αποκατάσταση των οστών από ελαττώματα που προκαλούνται από μία σειρά κλινικών ενδείξεων, δηλαδή, συγγενή ελαττώματα, τραύμα, αφαίρεση όγκων, ή μη ένωση καταγμάτων. Αυτό επιτυγχάνεται μέσα από τον τομέα της αναγεννητικής ιατρικής χρησιμοποιώντας υλικά (εμφυτεύματα), κύτταρα, φάρμακα, ή ένα συνδυασμό όλων αυτών ώστε να αναγεννήσουν νοσούντες, ή κατεστραμμένους ιστούς και να τους επαναφέρουν στην αρχική τους κατάσταση και λειτουργία (Hing, Revell, Smith και Buckland 2006). Ένα ιδανικό οστικό εμφύτευμα πρέπει να πληροί κάποια συγκεκριμένα χαρακτηριστικά ώστε να μπορεί να αναγεννήσει ένα ελαττωματικό οστό αλλά και να μην αφήσει και κανένα ίχνος εμφυτεύματος. Τέτοια χαρακτηριστικά είναι τα ακόλουθα:

- να είναι βιοσυμβατό και βιοενεργό προωθώντας το σχηματισμό του οστού και να συνδέεται με το οστό χωρίς τον εγκλεισμό μαλακών ιστών,
- να ενεργεί ως πρότυπο ανάπτυξης οστού, με διασυνδεδεμένη πορώδη δομή που να επιτρέπει τη μετανάστευση κυττάρων και την αγγείωση,
- να βιοαποικοδομείται με ασφάλεια στο σώμα με ένα ελεγχόμενο ρυθμό αποικοδόμησης,
- να έχει μηχανικές ιδιότητες παρόμοιες με αυτές του ξενιστή οστού,
- να παράγεται με μία διαδικασία που να επιτρέπει στον σκελετό να διαμορφώνεται ώστε να ταιριάζει στις γεωμετρίες των ελαττωμάτων .
- να είναι αποστειρωμένο και να πληροί τις κανονιστικές απαιτήσεις για χειρουργική χρήση.

Τα βιοκεραμικά οστικών εμφυτευμάτων έχουν τη δυνατότητα βελτίωσης για την ανάπτυξη ικρίωμάτων, όμως κανένα βιοκεραμικό δεν μπορεί να πληροί όλα τα χαρακτηριστικά για ένα ιδανικό ικρίωμα (Jones, Clare 2012).

Βιβλιογραφία

Διεθνής βιβλιογραφία

- Gough J.E., Jones J.R., Hench L.L. (2004). Nodule formation and mineralization of human primary osteoblasts cultured on a porous bioactive glass scaffold. *Biomaterials*, 25(11),2039-2046
- Greenlee T., Beckham C., Crebo A., Malmberg J. (1972). Glass-ceramic bone implant. *Journal of Biom. Mater. Res.*,6(3),235-244
- Gross U., Strunz V. (1982). *Clinical Application of Biomaterial*. John Willey and son, 237
- Hench L.L (1991). Bioceramics: from concept to clinic. *Journal of America Ceramic Society*, 74(7), 1487-1510
- Hench L.L., Splinter R.J, Allen W.C, Greenlee T.K. (1971). Bonding mechanisms at the interface of ceramic prosthetic material. *J.Biomed.Mater. , Res. Symp.*,1,117-143
- Hench L.L., Wilson J. (1984). Surface active biomaterial. *Science*, 226, (4675),630-636
- Hing K.A, Revell P.A, Smith N., Buckland T. (2006). Effect of silicon level on rate, quality and progression, of bone healing thin silicate-substituted porous hydroxyapatite scaffold: *Biomaterial*, 27, (29), 5014-5026
- Hupa L., Karlsson K.H., Aro H., Hupa M. (2010). Comparison of in vitro and in vivo reaction of bioactive glass. *Glass Technology: European Journal of Glass Science and Technology*, 51, (2),89-92
- Jedlicka A.B., Clare A.G. (2001) Chemical durability of commercial silicate glasses. *Material characterization: Journal of Non-Crystalline Solids*, 281,(1), 6-24
- Jones J.R, Clare A.G. (2012). *Bio-glasses: An Introduction*. John Wiley & Sons
- Kokubo T., Kushitani H., Sakka S., Kitsugi T., Yamamuro T.(1990). Solutions able to reproduce bioactive glass-ceramic A-W. *J. Biomed. Mater.*, 24,(6), 721-734
- Lin C.C., Huang L.C., Shen P.Y.(2008). $\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6\text{-P}_2\text{O}_5$ bases bioactive glass: elasticity and structure. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 35(40-42), 3195-3203
- Oliveira J.M., Correia R.N., Fernandes M.H.(2002). Effects of Si speciation on the in vitro bioactivity of glasses. *Biomaterials*, 23,(2),371-379
- Shelby J. E .(2005). *Introduction to Glass Science and Technology*. Royal Society of Chemistry

- Stanley H.R., Hall M.B., Clark A.E., et al.(1997). Using 45S5 Bioglass cones as endosseous ridge maintenance implants to prevent alveolar ridge resorption: 5-year evaluation. International Journal of Oral and Maxillofacial Implants, 12,(1),95-105
- Zachariasen W.H.(1932).The atomic arrangement in glass. J.Am.Chem.Soc., 54,(10),3841-3851

3 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΑΛΩΝ

3.1 *Ιστορική αναδρομή*

Η ύαλος είναι ένα από τα αρχαιότερα υλικά που οι άνθρωποι έμαθαν να κατασκευάζουν. Από το 4.000 π.Χ. στην Αίγυπτο και στη Μεσοποταμία, η παρουσία διακοσμητικών γυαλιών μαρτυρά τη γνώση κατασκευής του υλικού από εκείνη την περίοδο. Αυτή η ύαλος αποτελούνταν από $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$, παρόμοια με αυτήν που χρησιμοποιείται σήμερα για την παραγωγή βιομηχανικών υάλων. Φυσικά φαινόμενα, όπως υπερβολικά υψηλές θερμοκρασίες-ηφαιστειακή δραστηριότητα, αστραπές κλπ. προκάλεσαν τήξη σε ορισμένους τύπους πετρωμάτων, και στη συνέχεια επειδή ψύχθηκαν γρήγορα σχηματίστηκε γυαλί. Ευρήματα δείχνουν ότι οι άνθρωποι της λίθινης εποχής χρησιμοποίησαν αυτό το φυσικό γυαλί για την κατασκευή εργαλίων, όπως τα αιχμηρά αντικείμενα, εργαλεία κοπής κλπ., 9.000 χρόνια πριν. Μετά από χιλιάδες χρόνια χρήσης του φυσικού γυαλιού, οι άνθρωποι τελικά ανακάλυψαν πώς να το φτιάχνουν, πιθανότατα τυχαία, αφού ο τρόπος παρασκευής της πρώτης τεχνητής υάλου είναι ακόμη αναπάντητο ερώτημα. Μία πιθανότητα είναι να παρασκευάστηκε τυχαία ως παραπροϊόν της μεταλλουργίας χαλκού. Ένα άλλο πιθανό σενάριο είναι ότι Φοινικικοί ναύτες τοποθέτησαν "πέτρες ανθρακικού νατρίου" σε πυρκαγιά σε αμμώδη παραλία, και αργότερα βρήκαν μία σκληρή και λεία πέτρα στις στάχτες. Η ιστορία της παραγωγής υάλου είναι μία συνεχής τεχνολογική εξέλιξη για την τελειοποίηση της συνταγής, για τη δημιουργία νέων τύπων γυαλιού, για την εκμάθηση της μορφοποίησης σε νέες μορφές και για την εξερεύνηση νέων και καλύτερων χρήσεων για αυτήν (Bray 2000, Φτίκος 2005).

3.2 *Ορισμός*

Ο όρος γυαλί έχει πολλές ερμηνείες. Στην καθημερινή γλώσσα αυτός ο όρος καθορίζει ένα εύθραυστο και διαφανές υλικό γνωστό από την αρχαιότητα. Στη επιστημονική γλώσσα η ερμηνεία αυτού του όρου είναι πολύ ευρύτερη αλλά και δύσκολο να καθοριστεί με ακρίβεια. Οι ύαλοι είναι ουσιαστικά μη-κρυσταλλικά υλικά (non-crystalline solids) που παράγονται με ψύξη υπερψυγμένων υγρών. Είναι γνωστό ότι πολυάριθμες ενώσεις

μπορούν να στερεοποιηθούν με τον τρόπο αυτό. Για παράδειγμα, ο κλασσικός τρόπος για να παράγουμε ύαλο είναι με ψύξη ενός υγρού τόσο γρήγορα όσο χρειάζεται για να μην συμβεί κρυστάλλωση. Καθώς η θερμοκρασία μειώνεται και το ιξώδες αυξάνει το αποτέλεσμα είναι ένα ταχύ πήξιμο του υγρού μέχρι την τελική του στερεοποίηση (Καρακασίδης 2016).

3.3 Πρότυπα δομής των υάλων

1. Κριτήριο Goldschmidt (1926)

Ο Goldschmidt ερευνώντας τις συνθήκες υαλοποίησης διαφόρων απλών οξειδίων με στοιχειομετρικό τύπο A_mO_n πρότεινε ό ως βασικό κριτήριο το λόγο των ιοντικών ακτίνων του κατιόντος και του οξυγόνου, r_a/r_o . Για τα οξείδια που είναι υαλοσχηματιστές, ο λόγος αυτός πρέπει να είναι μεταξύ 0.2 και 0.4. Με βάση τα ισχύοντα στην κρυσταλλική δομή των ιοντικών ενώσεων, ο λόγος r_a/r_o συνδέεται άμεσα με τον αριθμό σύνταξης του κεντρικού κατιόντος, και συγκεκριμένα για τις παραπάνω τιμές (0.2-0.4) παραπέμπει σε τετραεδρική συμμετρία.

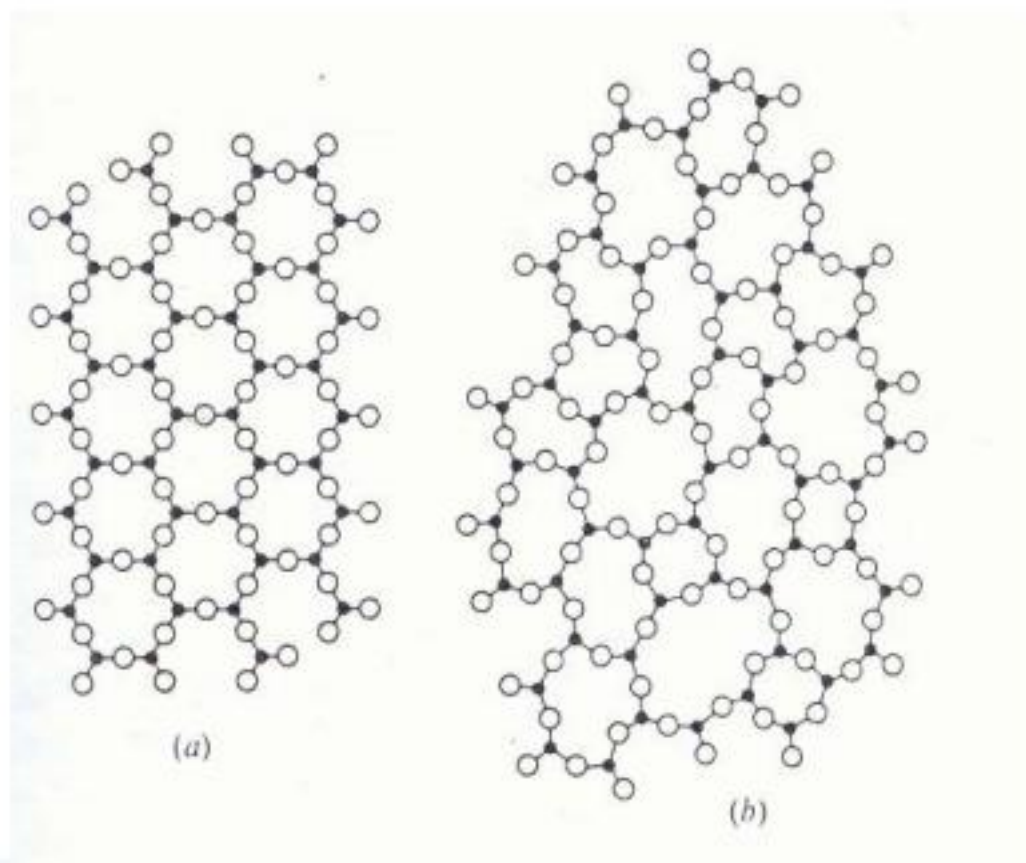
2. Κανόνες του Zachariasen (1932)

Μια πιο λεπτομερής εξέταση των κριτηρίων του Goldschmidt για διαφορετικές περιπτώσεις δείχνει ότι αυτά είναι σχετικά ανεπαρκή για πολλές περιπτώσεις, π.χ. το οξείδιο BeO ικανοποιεί το κριτήριο Goldschmidt αλλά δεν υαλοποιείται. Ο Zachariasen διαπίστωσε το πρόβλημα και πρότεινε ένα σύνολο εμπειρικών κανόνων που έως σήμερα προβλέπουν ικανοποιητικά την πιθανότητα σχηματισμού υάλου στις ενώσεις οξειδίων. Η ανάλυσή του βασίστηκε στις ακόλουθες υποθέσεις:

A. Οι ενδοατομικές δυνάμεις δεσμών σε υάλους και κρυστάλλους πρέπει να είναι παρόμοιες προσδίδοντας παρόμοιες μηχανικές ιδιότητες στα δύο είδη των στερεών.

B. Παρόμοια με τους κρυστάλλους, τα γυαλιά αποτελούνται από ένα τρισδιάστατο δικτύωμα (“network”) με τη διαφορά ότι αυτό δεν έχει συμμετρία και περιοδικότητα όπως το πλέγμα της κρυσταλλικής δομής (δηλαδή απουσιάζει η τάξη σε μεγάλη κλίμακα όπως διαπιστώνεται από τα διαγράμματα περίθλασης των ακτίνων-X). Το δίκτυωμα της υάλου

μπορεί να συγκριθεί με ένα τεράστιο μόριο ή ένα σύστημα με μια γιγαντιαία μοναδιαία κυψελίδα. Η παραμόρφωση του δικτύωματος εισάγει μια διαταραχή στις δυνάμεις των δεσμών, οι οποίοι με θέρμανση προοδευτικά διαρρηγνύονται. Το τελευταίο εξηγεί το φαινόμενο της σταδιακής ελάττωσης του ιξώδους των υάλων με τη θέρμανση. Η παραμόρφωση του δικτύωματος εξηγεί επίσης το γεγονός του υψηλότερου ενεργειακού περιεχομένου των υάλων σε σχέση με τα κρυσταλλικά στερεά. Η δομή μπορεί να αναλυθεί θεωρώντας συνδεδεμένα πολύεδρα από κατιόντα και μεταβλητό αριθμό ιόντων οξυγόνου. Στα κρυσταλλικά οξείδια τα πολύεδρα μπορεί να μοιράζονται γωνίες, ακμές ή και πλευρές. Ο Zachariasen μελέτησε τον τρόπο με τον οποίο τα πολύεδρα μπορούν να ενωθούν σε κάθε περίπτωση ώστε να προκύψει ένα παραμορφωμένο πλέγμα σε σχέση με αυτό ενός αντίστοιχου κρυστάλλου. Στην περίπτωση των διαφορετικών κρυσταλλικών μορφών του SiO_2 (χαλαζίας, τριδιμίτης, χριστοβαλίτης) το πλέγμα σχηματίζεται από τετράεδρα SiO_4 που ενώνονται στις γωνίες. Στην περίπτωση της υάλου SiO_2 τα ίδια τετράεδρα ενωμένα με τις γωνίες σχηματίζουν το υαλώδες δίκτυωμα αλλά η συνολική διευθέτηση των τετραέδρων διαφέρει. Στην Εικόνα 4. δείχνεται σχηματικά μια υποθετική δομή οξειδίου τύπου A_2O_3 που σχηματίζεται από τριγωνικές μονάδες AO_3 . Μια τέτοιου είδους δισδιάστατη δομή επιτρέπει την εισαγωγή κάποιου βαθμού παραμόρφωσης χωρίς τα κατιόντα να πλησιάσουν τόσο κοντά μεταξύ τους και χωρίς να προκληθεί μεγάλη αύξηση στην εσωτερική ενέργεια του υαλώδους δικτύωματος. Για παράδειγμα, σε μια κρυσταλλική δομή που χτίζεται από τις ίδιες AO_3 μονάδες που συνδέονται μεταξύ τους με τις ακμές, είναι αδύνατο να εισάγουμε παραμόρφωση χωρίς να αυξήσουμε υπερβολικά την εσωτερική ενέργεια. Μετά από συστηματική εξέταση των δομών που σχηματίζονται με διαφορετικής μορφής πολυέδρων.



Εικόνα 4. Διδιάστατη υποθετική απεικόνιση δομής: (a) υποθετικής κρυσταλλικής ένωσης Al_2O_3 και (b) της αντίστοιχης υάλου Al_2O_3 .

Μετά από συστηματική εξέταση των δομών που σχηματίζονται με διαφορετικής μορφής πολέδρα ο Zachariasen έδειξε ότι ένα οξείδιο που είναι υαλοσχηματιστής (glass-former) πρέπει να ικανοποιεί τους ακόλουθους κανόνες:

1. Ο αριθμός των οξυγόνων γύρω από το άτομο Α πρέπει να είναι μικρός.
2. Κανένα από τα οξυγόνα δεν πρέπει να μοιράζεται σε περισσότερα από δύο κατιόντα Α.
3. Τα πολύεδρα πρέπει να ενώνονται στις γωνίες και όχι να μοιράζονται ακμές ή πλευρές.
4. Τουλάχιστον οι τρεις γωνίες από κάθε πολύεδρο πρέπει να μοιράζονται με άλλα πολύεδρα.

Ύστερα, συνόψισε τις πιθανότητες υαλοποίησης σε συνάρτηση με τη στοιχειομετρία κάθε οξειδίου. Οξείδια του τύπου A_2O και AO δεν μπορούν να ικανοποιήσουν τους παραπάνω

κανόνες και να σχηματίσουν υάλους. Πραγματικά, κανένα από τα οξείδια που σχηματίζουν τα στοιχεία αλκαλίων και αλκαλικών γαιών δεν σχηματίζουν υάλους. Τους κανόνες 2,3 και 4 ικανοποιούν:

α) τα οξείδια A_2O_3 όταν τα οξυγόνα σχηματίζουν τρίγωνα γύρω από το A

β) Τα οξείδια AO_2 και A_2O_5 όταν τα οξυγόνα σχηματίζουν τετράεδρα και

γ) τα οξείδια AO_3 και A_2O_7 όταν σχηματίζουν οκτάεδρα. Επειδή δεν υπάρχουν παραδείγματα που τα οξείδια της ομάδας (γ) σχηματίζουν υάλους, ο Zachariasen συμπέρανε ότι μόνο τριγωνική και τετραεδρική διευθέτηση των οξυγόνων γύρω από το κατιόν οδηγεί σε υαλοποίηση της δομής, και έκανε τον κανόνα 1 περισσότερο συγκεκριμένο, δηλαδή:

1. Ο αριθμός των οξυγόνων γύρω από το άτομο A πρέπει να είναι 3 ή 4. Μελετώντας συστηματικά τις ιδιότητες σύνταξης των κατιόντων σε διαφορετικά κρυσταλλικά οξείδια συμπέρανε ότι μόνο τα B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , V_2O_5 , Sb_2O_5 , Nb_2O_5 και Ta_2O_5 ήταν ικανά να σχηματίζουν υάλους. Μέχρι τώρα, μόνο τα οξείδια B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , As_2O_3 και As_2O_5 έχουν επιτυχώς υαλοποιηθεί. Όλα αυτά ικανοποιούν τους κανόνες, οι δε δομές των SiO_2 και GeO_2 βασίζονται σε τετράεδρα AO_4 ενώ των B_2O_3 και As_2O_3 σε τρίγωνα AO_3 . Εφαρμόζοντας τις ίδιες αρχές για τα φθοριούχα γυαλιά βρέθηκε ότι μόνο το BeF_2 είναι πιθανό να υαλοποιείται καθώς έχει δομή που βασίζεται σε τετράεδρα.

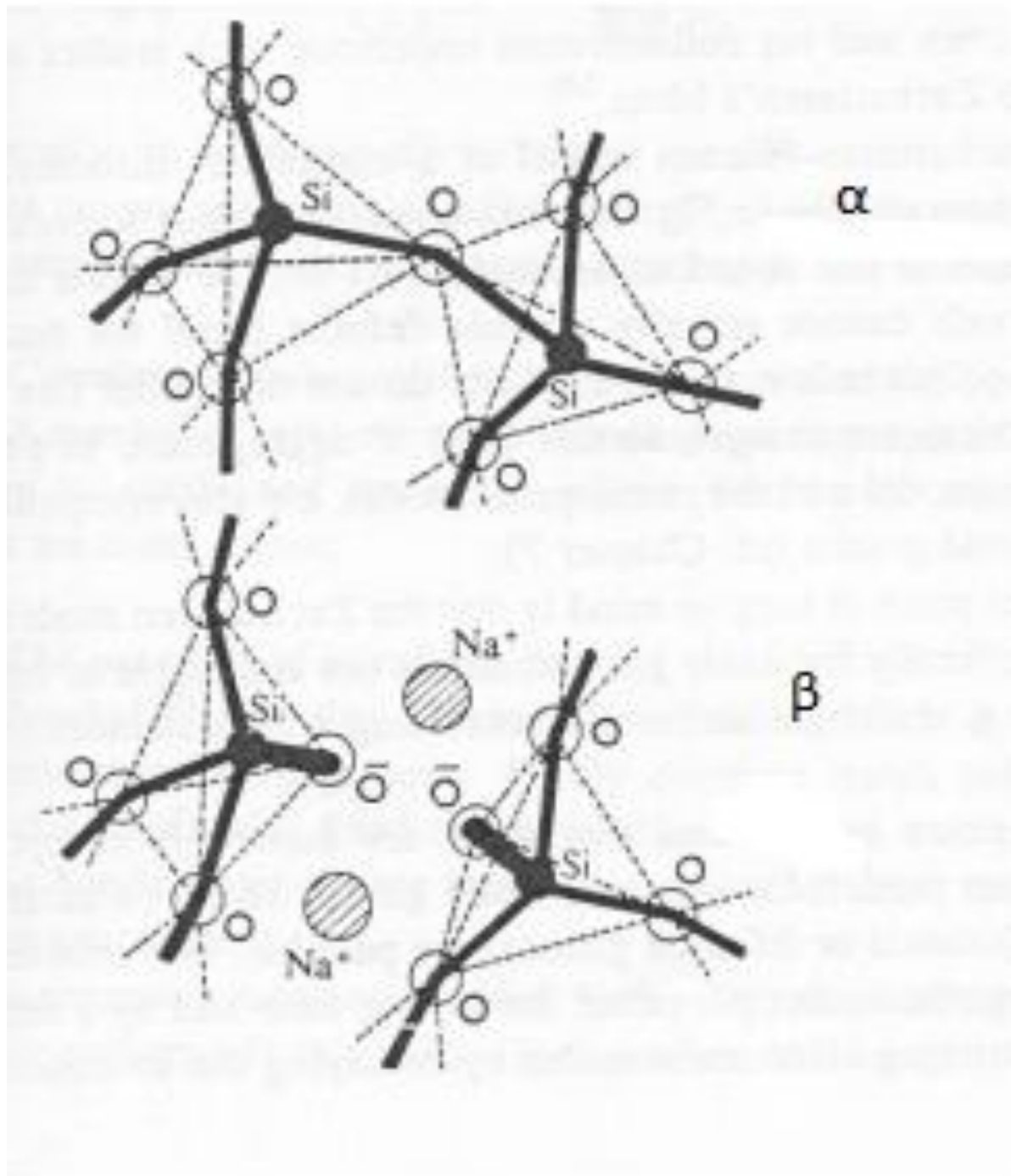
Ο Zachariasen μετά μελέτησε το πρόβλημα σχηματισμού όταν συμμετέχουν δύο ή περισσότερα οξείδια μεταξύ των οποίων και αυτά που δεν σχηματίζουν υάλους και διαπίστωσε ότι μπορεί να σχηματιστεί υάλος εάν:

1. το δείγμα περιέχει ικανοποιητικό αριθμό από κατιόντα που περιβάλλονται από τριγωνικά ή τετραεδρικά οξυγόνα,
2. τα τετράεδρα ή τρίγωνα έχουν μόνο κοινές γωνίες, και
3. κάποια άτομα οξυγόνων είναι δεσμευμένα με δύο από αυτά τα κατιόντα και δεν σχηματίζουν νέους δεσμούς με άλλα κατιόντα.

Τα παραπάνω ουσιαστικά λένε ότι μία υάλος οξειδίων πρέπει να περιέχει ένα ικανό ποσοστό κατιόντων που έχουν από μόνα τους την ικανότητα υαλοποίησης και άλλα

κατιόντα που ουσιαστικά μπορούν να τα αντικαταστήσουν ισομορφικά στο υαλώδες δικτύωμα, π.χ το Al^{3+} το οποίο αντικαθιστά ισομορφικά το Si^{4+} μπορεί να προστεθεί στην λίστα των B^{3+} , Si^{4+} , Ge^{4+} , P^{5+} , As^{5+} , As^{3+} , Sb^{3+} , V_{5+} , Sb_{5+} , Nb_{5+} και Ta_{5+} , αλλά το Al_2O_3 δεν μπορεί μόνο του να σχηματίσει ύαλο. Ο Zachariasen ονόμασε σχηματιστές δικτυώματος ή network-formers τα κατιόντα τα οποία μαζί με τα οξυγόνα μπορούν να σχηματίσουν το υαλώδες δικτύωμα “virteous network” της υάλου. Ο όρος σχηματιστής δικτύου έχει υιοθετηθεί για ένα οξείδιο που ανήκει στο υαλώδες δικτύωμα ενώ ο όρος τροποποιητής δικτύου (“network modifier”) για ένα οξείδιο που δεν συμμετέχει απευθείας στο δικτύωμα. Όταν ένα οξείδιο, όπως είναι το Na_2O , προστίθεται στο SiO_2 , επιπλέον οξυγόνα προστίθενται στο δικτύωμα προκαλώντας τη διάρρηξη ορισμένων δεσμών. Η διαδικασία αυτή (υποθετική προσθήκη ενός μορίου Na_2O στο πλέγμα του SiO_2) δείχνεται σχηματικά στην Εικόνα 5. Με την προσθήκη του τροποποιητή μια γέφυρα Si-O-Si καταστρέφεται και ταυτόχρονα δημιουργούνται δύο δεσμοί Si-O. Με τον τρόπο αυτό εισάγεται ένα επιπλέον οξυγόνο που «διαμοιράζεται» σε δύο τετράεδρα του δικτυώματος ενώ τα δύο κατιόντα Na^+ παραμένουν κοντά στους δύο νέους δεσμούς για λόγους ηλεκτροστατικής ισορροπίας. Ο μηχανισμός καταστροφής των γεφυρών οδηγεί σε μια τροποποίηση της μορφής του δικτυώματος που περιέχει πλέον δύο τύπους οξυγόνων: α) Οξυγόνα γεφυρωμένα (bridging oxygens) και β) οξυγόνα που ενώνονται μόνο με ένα άτομο Si και ονομάζονται αγεφύρωτα οξυγόνα (non-bridging oxygens, NBO's). Ο ίδιος μηχανισμός μπορεί να λάβει χώρα με ένα οξείδιο δισθενούς ατόμου όπως είναι το CaO . Στην περίπτωση αυτή ένα μόνο κατιόν Ca^{2+} αρκεί για να γίνει η εξουδετέρωση του αρνητικού φορτίου που αναπτύσσεται στις μονάδες Si-O του δικτυώματος από την παρουσία επιπλέον οξυγόνων. Τα οξείδια που παίζουν αυτόν το ρόλο και είναι συνήθως των αλκαλίων και αλκαλικών γαιών ονομάζονται οξείδια τροποποιητές (modifying oxides). Ορισμένα οξείδια μπορούν να δράσουν και ως υαλοσχηματιστές και ως υαλοτροποποιητές. Αυτά τα οξείδια ονομάζονται ως ενδιάμεσα οξείδια (intermediate oxides). Ο χημικός τύπος ενός υάλου οξειδίου ορίζεται επομένως ως A_mB_nO . Το m και n στον τύπο αυτό συνήθως δεν είναι ακέραιοι αριθμοί και απλώς αντιπροσωπεύουν τον αριθμό των ατόμων του στοιχείου A (τροποποιητή) και B (υαλοσχηματιστή). Αν τουλάχιστον οι τρεις γωνίες μοιράζονται σε ένα υαλώδες δικτύωμα που σχηματίζεται από τετράεδρα, τα η θα πρέπει να είναι μεταξύ 0.33 και 0.50 στον χημικό τύπο. Η θεώρηση του Zachariasen για τη δομή των υάλων προέβλεπε και την ύπαρξη θέσεων οι οποίες δημιουργούνται ταυτόχρονα

με τη δημιουργία του δικτύωματος και τις οποίες καταλαμβάνουν τα κατίοντα του τροποποιητή.



Εικόνα 5. Μηχανισμός τροποποίησης του υαλώδους δικτύωματος του SiO₂. (α) ανέπαφο δικτύωμα, (β) σχηματισμός αγεφύρωτων οξυγόνων υπό την επίδραση των κατιόντων νατρίου.

Το μοντέλο του Zachariasen αναπτύχθηκε ειδικά για τις υάλους οξειδίων και δεν εφαρμόζεται με επιτυχία σε άλλα συστήματα και τύπους υάλων (π.χ. χαλκογονιδίων). Έως σήμερα έχουν βρεθεί πολλές περιπτώσεις που το παραπάνω μοντέλο δεν εφαρμόζεται ακόμα και σε υάλους οξειδίων, π.χ για αυτές που η δομή τους χτίζεται με οκτάεδρα κατιόντων-οξυγόνων (τιτανικά και υάλιοι τελουρίου). Παρόλα αυτά, το μοντέλο Zachariasen είχε για πολύ μεγάλο διάστημα κυριαρχήσει στο ερευνητικό αυτό πεδίο δημιουργώντας ακόμα και περιορισμούς στην έρευνα καθώς είχε ταξινομήσει αυστηρά τις συνθήκες υαλοποίησης των διαφόρων στοιχείων και οξειδίων. Στον Πίνακα 2 κατατάσσονται ορισμένα οξείδια σύμφωνα με τα κριτήρια Zachariasen σε τρεις

Πίνακας 2. Κατάταξη οξειδίων ανάλογα με την ικανότητα σχηματισμού υάλων σύμφωνα με τα κριτήρια Zachariasen.

Υαλοσχηματιστές	SiO ₂ , B ₂ O ₃ , P ₂ O ₅ , GeO ₂ , V ₂ O ₅ , As ₂ O ₃ , As ₂ O ₅
Υαλοσχηματιστές υπό συνθήκες	PbO, Al ₂ O ₃ , ZnO, CdO, TiO ₂
Υαλοτροποποιητές	Li ₂ O, Na ₂ O, K ₂ O, BaO, CaO

κατηγορίες.

3. Η αναγκαιότητα των μικτών δεσμών και το κριτήριο ηλεκτροαρνητικότητας

Έχει προταθεί ένας αριθμός από ημιεμπειρικούς κανόνες που συνδέουν την ικανότητα σχηματισμού υάλου με τη φύση των ενδοατομικών δεσμών. Έτσι, για παράδειγμα ο Smekal θεώρησε την παρουσία μικτών δεσμών απαραίτητη προϋπόθεση για να μπορεί να σχηματιστεί υαλώδες δικτύωμα. Δεσμοί που είναι καθαρά ομοιοπολικοί (π.χ. οι δεσμοί C-C στο διαμάντι) με συγκεκριμένες και σταθερές διευθύνσεις, ή καθαρά ιοντικοί, ή μεταλλικοί δεσμοί που δεν έχουν κατευθυντικότητα δεν μπορούν να οδηγήσουν στο σχηματισμό υάλου. Ο Smekal διαχώρισε τις διάφορες ενώσεις σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με την ικανότητά τους για υαλοποίηση:

α. Ανόργανες ενώσεις, όπως είναι το SiO₂, B₂O₃, όπου οι δεσμοί είναι κατά ένα μέρος ομοιοπολικοί και κατά το υπόλοιπο ιοντικοί.

β. Στοιχεία όπως είναι το S και Se που σχηματίζουν δομές αποτελούμενες από αλυσίδες που σχηματίζουν τα άτομα μέσω ομοιοπολικών δεσμών, ενώ ταυτόχρονα οι αλυσίδες μεταξύ τους αλληλεπιδρούν με δεσμούς τύπου Van der Waals.

γ. Οργανικές ενώσεις που σχηματίζουν δομές με ενδομοριακούς ομοιοπολικούς δεσμούς και με δεσμούς τύπου Van der Waals μεταξύ των μορίων.

Ο Stanworth έδειξε ότι για τα οξείδια υπάρχει μια ποσοτική σχέση μεταξύ του βαθμού ομοιοπολικότητας και της ικανότητας του οξειδίου για υαλοποίηση. Σύμφωνα με τον Pauling, αν γνωρίζουμε τη διαφορά στην ηλεκτροαρνητικότητα μεταξύ δύο στοιχείων, μπορούμε να εκτιμήσουμε τον βαθμό του ιοντικού χαρακτήρα στον δεσμό που αυτά σχηματίζουν. Όσο μικρότερη είναι η διαφορά, τόσο μεγαλύτερος είναι ο ομοιοπολικός χαρακτήρας του δεσμού. Για παράδειγμα, ο δεσμός Si-O στο SiO_2 εκτιμάται ότι είναι κατά 50% ιοντικός.

Αν θεωρήσουμε ότι η ηλεκτροαρνητικότητα του οξυγόνου είναι $x_o = 3.5$, μπορούμε να κατατάξουμε τα διάφορα άλλα στοιχεία σε τρεις κατηγορίες, όπως δείχνονται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3. Κατάταξη των οξειδίων σύμφωνα με την ηλεκτροαρνητικότητά τους σε σχέση με αυτήν του οξυγόνου.

Ομάδα-A	Ομάδα-B	Ομάδα-Γ
B 2.0	Be 1.5	Mg 1.2
Si 1.8	Al 1.5	Ca 1.0
P 2.1	Ti 1.6	Sr 1.0
Ge 1.8	Zr 1.6	Ba 0.9
As 2.0	Sn 1.7	Li 1.0
Sb 1.8		Na 0.9
		K 0.8
		Rb 0.8
		Cs 0.7

Τα οξείδια που ανήκουν στην ομάδα Α είναι ικανά να σχηματίσουν ύαλο μόνα τους. Αυτά της ομάδας Γ μπορούν να σχηματίσουν ύαλο μόνο σε συνδυασμό με αυτά της ομάδας Α, ενώ αυτά της ομάδας Β έχουν ενδιάμεση συμπεριφορά. Σε σχέση με την κατάταξη κατά Zachariasen τα οξείδια της ομάδας-Α είναι υαλοσχηματιστές, της ομάδας Β τροποποιητές και της ομάδας Γ υαλοσχηματιστές υπό συνθήκη. Το κριτήριο αυτό έχει αρκετές περιπτώσεις εξαιρέσεων και περιορίζεται σχεδόν αποκλειστικά στο πεδίο των υάλων οξειδίων. Π.χ., το Sb έχει την ίδια ηλεκτροαρνητικότητα με το Si και παρόλα αυτά η ύαλος Sb_2O_3 σχηματίζεται πιο δύσκολα από την ύαλο SiO_2 . Επίσης, ενώ ο δεσμός Se-Se είναι καθαρά ομοιοπολικός, το Se σχηματίζει εύκολα ύαλο. Παρόμοια, ενώ ο δεσμός Be-F είναι κατά 80% ιοντικός, το BeF_2 σχηματίζεται επίσης εύκολα ως ύαλος.

4. Κριτήρια ικανότητας για υαλοποίηση που βασίζονται στην ισχύ των δεσμών

Ο Sun συσχέτισε την ικανότητα σχηματισμού υάλου με την ισχύ των δεσμών (bond strengths) των αρχικών ενώσεων. Η ισχύς του δεσμού M-O σε ένα οξείδιο μπορεί να υπολογιστεί διαιρώντας την αναγκαία ενέργεια E_d του κρυσταλλικού πλέγματος ώστε αυτό να διαχωριστεί στα στοιχεία του σε αέρια κατάσταση, με τον αριθμό σύνταξης Z του ατόμου M. Οι τιμές της E_d λαμβάνονται από φασματοσκοπικές μετρήσεις. Υπολογισμένες τιμές για την ισχύ των δεσμών σε διάφορα οξείδια δείχνονται στον Πίνακα 4. Ο Rawson βελτίωσε το κριτήριο του Sun συσχετίζοντας την ικανότητα της υαλοποίησης με τη θερμοκρασία τήξης κάθε οξειδίου υπολογίζοντας με αυτόν τον τρόπο και τη θερμική ενέργεια που απαιτείται για τη διάρρηξη των δεσμών. Έτσι, διαίρεσε την ενέργεια του δεσμού με τη θερμοκρασία τήξης και το λόγο αυτό σε βαθμούς Kelvin το θεώρησε ως κριτήριο υαλοποίησης. Στον Πίνακα 4 αυτή η κατάταξη των οξειδίων δίνει καλύτερο διαχωρισμό μεταξύ των υαλοσχηματιστών και των άλλων οξειδίων. Για παράδειγμα σε σύγκριση μεταξύ των SiO_2 και ZrO_2 (και τα δυο είναι υαλοσχηματιστές κατά Sun τα οποία έχουν E_d/Z ίσο με 106 και 81 Kcal/mol αντίστοιχα, σύμφωνα με το κριτήριο του Rawson, μόνο το SiO_2 είναι υαλοσχηματιστής. Το ZrO_2 έχει πολύ υψηλό σημείο τήξης και επομένως μικρή τιμή παραμέτρου Rawson, $\text{BM-O}/T_m = 0.023$ και δεν σχηματίζει ύαλο. Ιδιαίτερα καλά ερμηνεύεται, σύμφωνα με το κριτήριο και η δυσκολία της υάλου B_2O_3 να κρυσταλλοποιηθεί (Καρακασίδης 2016).

Πίνακας 4. Κατάταξη των οξειδίων με βάση τον λόγο E_d/Z (Sun) και BB $M-O/T_m$ (παράμετρος Rawson) σε κατηγορίες ανάλογα με την ικανότητά τους να σχηματίζουν ύαλο.

M σε MOx Υαλοσχηματισ- τές κατά Sun (Σθένος)	Ενέργεια E_d (Kcal/mol e)	Αριθμός Σύνταξης Z	Ισχύς Δεσμού $B_{M-O}=E_d/Z$ (Kcal/mole)	Σημείο Τήξεως οξειδίων $T_m(K)$	Παράμετρος Rawson B_{M-O}/T_m
B (3)	356	3	119	723	0.164-0.122
Si(4)	424	4	106	1993	0.053
Ge(4)	431	4	108	1388	0.078
Al(3)	402-317	4	101-79		
P(5)	442	4	88-111	843	0.104-0.131
V(5)	449	4	90-112	943	0.095-0.119
As(5)	349	4	70-87		
Sb(5)	339	4	68-85		
Zr(4)	485	6	81	2923	0.023
Υαλοσχηματι- στές υπό συνθήκη κατά Sun					
Ti(4)	435	6	73	2123	0.023
Zn(2)	144	2	72		
Pb(2)	145	2	73		
Th(4)	516	8	64		
Be(2)	250	4	63		
Cd(2)	119	2	60		
Τροποποιητές κατά Sun					
Sn(4)	278	6	46		
Ga(3)	267	6	45		
Pb(4)	232	6	39		
Pb(2)	145	4	36		
Mg(2)	222	6	37	2913	0.013
Li(1)	144	4	36		

Zn(2)	144	4	36		
Ca(2)	257	8	32	2773	0.011
Ba(2)	260	8	33	2193	0.015
Na(1)	120	6	20		
K(1)	115	9	13		
Rb(1)	115	10	12		
Cs(1)	114	12	10		

3.4 Πειραματικές μέθοδοι χαρακτηρισμού δομής των υάλων με δονητική φασματοσκοπία

3.4.1 Φασματοσκοπία Raman

Η φασματοσκοπία Raman είναι ειδική φασματοσκοπική τεχνική που εφαρμόζεται για την έρευνα και μελέτη στοιχείων και πληροφοριών που αφορούν στη δομή των μορίων, των ιόντων, καθώς και των κρυστάλλων. Η τεχνική αυτή στηρίζεται στο γνωστό αποκαλούμενο οπτικό φαινόμενο Ράμαν, που οφείλεται στον Ινδό φυσικό Raman ο οποίος το ανακάλυψε το 1928. Με την τεχνική αυτή είναι δυνατός ο προσδιορισμός των μορίων των διαφόρων χαρακτηριστικών ομάδων των οργανικών χημικών ουσιών. Επίσης, η τεχνική αυτή εφαρμόζεται παράλληλα ή και εναλλακτικά με τη φασματοσκοπία υπερύθρου. Η σκέδαση Raman είναι ένα από τα φαινόμενα που προκύπτουν από την αλληλεπίδραση ακτινοβολίας και ύλης. Ένα χαρακτηριστικό γνώρισμα της σκέδασης Raman είναι η αλλαγή στη συχνότητα του σκεδαζόμενου φωτός, η συχνότητα δηλαδή της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας είναι διαφορετική από αυτήν της προσπίπτουσας. Οι μετατοπίσεις Raman είναι ισοδύναμες των ενεργειακών μεταβολών που συνοδεύουν τις μεταπτώσεις του σκεδαζόντος είδους, ανεξάρτητες της συχνότητας της διεγείρουσας ακτινοβολίας και χαρακτηριστικές του είδους που σκεδάζει. Κάθε χημικό είδος, λοιπόν, δίνει το δικό του χαρακτηριστικό δονητικό φάσμα Raman, το οποίο μπορεί εύκολα να χρησιμοποιηθεί για τον ποιοτικό του προσδιορισμό. Γενικά, το φάσμα ενός είδους επηρεάζεται ελάχιστα από την ανάμιξή του με άλλα είδη. Είναι σημαντικό να αναφερθεί, ότι μιας και το φάσμα αποτελείται συνήθως από καλά σχηματισμένες οξείες γραμμές (κορυφές), παραμένει ευδιάκριτο και αναγνωρίσιμο για σκοπούς ποιοτικής ανάλυσης. Σε αντίθεση με τη φασματοσκοπία IR, η μέθοδος Raman είναι πολύ εύκολα εφαρμόσιμη και

σε υγρά μέσα. Σε συστήματα όπου συμβαίνουν χημικές αλληλεπιδράσεις, η παρουσία νέων χημικών ειδών μπορεί να ανιχνευθεί με την εμφάνιση νέων κορυφών στο φάσμα. Η μέθοδος δεν διαταράσσει καταστάσεις χημικής ισορροπίας, δίνοντας έτσι πληροφορίες για χημικώς κινητικά είδη τα οποία δεν θα μπορούσαν με κανέναν τρόπο να γίνουν αντιληπτά με τις συνήθεις αναλυτικές μεθόδους. Έτσι είναι προφανώς το πιο ισχυρό διαθέσιμο μέσο μελέτης ιοντικών ειδών και της ισορροπίας τους σε υδατικά διαλύματα ή τήγματα. Καθώς η ένταση μιας χαρακτηριστικής κορυφής Raman προσεγγιστικά αναλογεί στην κατ' όγκο συγκέντρωση του μελετώμενου είδους, μετρήσεις σχετικών εντάσεων Raman παρέχουν τη βάση και για ποσοτική ανάλυση.

Οργανολογία φασματοσκοπίας Raman

Μια τυπική φασματοσκοπική τεχνική Raman αποτελείται από

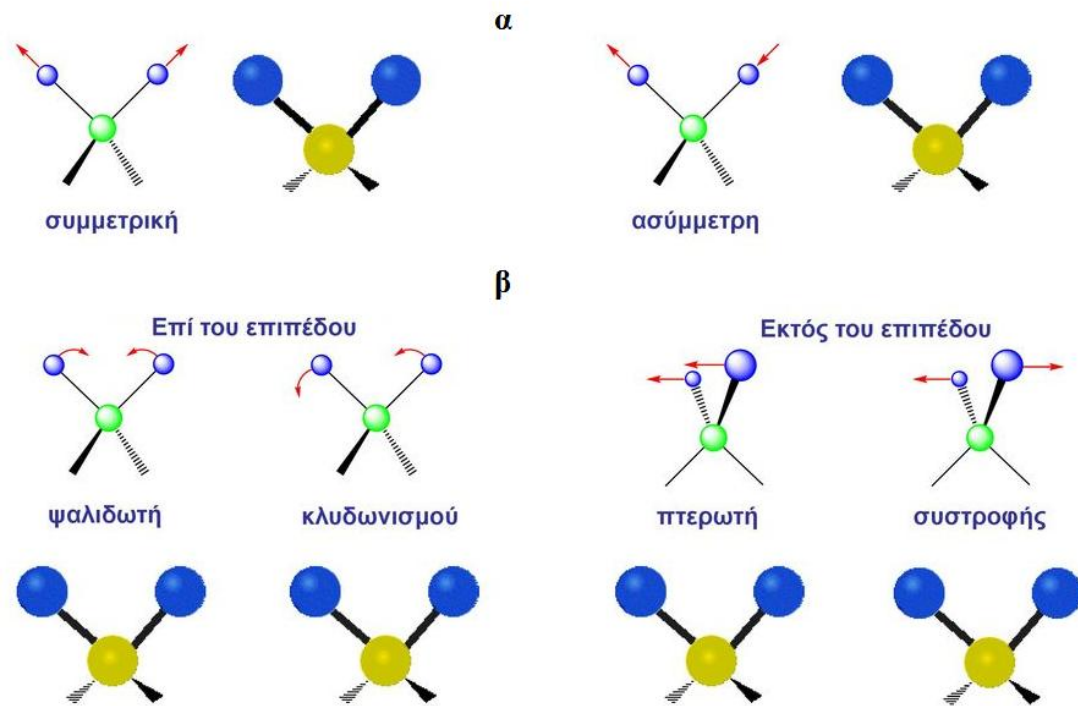
1. μονοχρωματική πηγή ακτινοβολίας (συνήθως LASER συνεχούς ακτινοβολίας),
2. σύστημα κατεύθυνσης, προσανατολισμού και πόλωσης της ακτινοβολίας,
3. υποδοχή τοποθέτησης του υπό μελέτη δείγματος (οπτικός φούρνος ή κρυοστάτης),
4. ένα διπλό ή τριπλό μονοχρώματα για την ανάλυση του σκεδαζόμενου φωτός, και
5. ηλεκτρονικό σύστημα ανίχνευσης, ενίσχυσης και καταγραφής του σήματος.

3.4.2 Φασματοσκοπία Υπερύθρου (IR)

Υπέρυθρη φασματοσκοπία είναι η φασματοσκοπία που ασχολείται με την υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, που είναι το φως με μεγαλύτερο μήκος κύματος και χαμηλότερη συχνότητα από το ορατό φως. Η υπέρυθρη φασματοσκοπία εκμεταλλεύεται το γεγονός ότι τα μόρια απορροφούν συγκεκριμένες συχνότητες που είναι χαρακτηριστικό της δομής τους. Η υπέρυθρη ακτινοβολία ανακαλύφθηκε το 1800 από τον Sir William Herschel με πειράματα θερμικής ακτινοβολίας. Η φύση της ακτινοβολίας δεν ήταν ακόμη γνωστή. Τα πειράματα του Herschel είχαν σκοπό την ανάλυση του ηλιακού φωτός με να γυάλινο πρίσμα. Η υπέρυθρη περιοχή βρίσκεται μεταξύ του ορατού και του ραδιομήματος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Η πιο χρήσιμη περιοχή είναι μεταξύ

4000 και 400 cm^{-1} . Από το 1930, οι οργανικοί χημικοί θεωρούν την υπέρυθη φασματοσκοπία σαν μέθοδο ταυτοποίησης των ενώσεων και η χημική βιομηχανία χρησιμοποιεί τα υπέρυθρα φασματόμετρα για οργανική ποσοτική ανάλυση. Η περιοχή της υπέρυθρης ακτινοβολίας εκτείνεται από το ορατό μέχρι τα μικροκύματα ($0,78\text{--}1000\text{ }\mu\text{m}$). Το φάσμα υπέρυθρου χωρίζεται στο εγγύς ($0,78\text{--}2,5\text{ }\mu\text{m}$), στο μέσο ($2,5\text{--}50\text{ }\mu\text{m}$) και στο άπω ($50\text{--}1000\text{ }\mu\text{m}$). Τα φάσματα απορρόφησης, εκπομπής και ανάκλασης υπέρυθρου των διαφόρων ουσιών μπορούν να ερμηνευτούν θεωρώντας ότι οφείλονται σε μια ποικιλία ενεργειακών μεταβολών. Οι μεταβολές αυτές είναι αποτέλεσμα μεταπτώσεων των μορίων από μια δονητική ή μια περιστροφική ενεργειακή κατάσταση σε μια άλλη. Η απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας περιορίζεται στα μόρια στα οποία παρουσιάζονται μικρές ενεργειακές διαφορές μεταξύ των διαφορετικών δονητικών ή περιστροφικών καταστάσεων. Ένα μόριο για να απορροφήσει υπέρυθη ακτινοβολία πρέπει να υποστεί μεταβολή της διπολικής ροπής του, ως αποτέλεσμα της δονητικής ή περιστροφικής κίνησής του. Η φασματοσκοπία υπέρυθρου μπορεί να ανιχνεύσει μόνο μόρια με πολικούς δεσμούς, δηλαδή με διπολική ροπή $A - B$, γιατί όταν δονούνται ή περιστρέφονται ομοπυρηνικά διατομικά μόρια, όπως τα O_2 , N_2 , Cl_2 δεν πραγματοποιείται καθαρή μεταβολή στη διπολική ροπή. Κατά συνέπεια, τέτοια μόρια δεν απορροφούν στην υπέρυθη περιοχή του φάσματος. Οι σχετικές θέσεις των ατόμων σε ένα μόριο δεν είναι απόλυτα καθορισμένες, αλλά κυμαίνονται συνεχώς ως συνέπεια των πολλών διαφορετικών ειδών δονήσεων και περιστροφών γύρω από τους δεσμούς τους με το μόριο.

Υπάρχουν δύο βασικές μορφές δονήσεων: δονήσεις τάσης ή έκτασης και δονήσεις κάμψης. Η δόνηση έκτασης χαρακτηρίζεται από μια συνεχή μεταβολή των αποστάσεων μεταξύ των ατόμων κατά μήκος του άξονα του δεσμού τους. Η δόνηση κάμψης χαρακτηρίζεται από αλλαγή στη γωνία μεταξύ δύο δεσμών και μπορεί να είναι τεσσάρων ειδών: ψαλιδοειδής, λικνιζόμενη, παλλόμενη, ή συστρεφόμενη. Τα διάφορα είδη δονήσεων απεικονίζονται στην Εικόνα 6.



Εικόνα 6. Είδη δονήσεων: **(α)** δονήσεις τάσης, **(β)** δονήσεις κάμψης.

Για ένα μόριο που αποτελείται από περισσότερα από δύο άτομα είναι πιθανά όλα τα είδη δονήσεων. Επιπλέον, μπορεί να υπάρχει αλληλεπίδραση ή σύζευξη των δονήσεων όταν οι δονήσεις προέρχονται από άτομα με δεσμούς με ένα κεντρικό άτομο. Τα χαρακτηριστικά μιας ατομικής δόνησης έκτασης μπορούν να προσεγγισθούν με τη χρήση ενός μηχανικού μοντέλου, το οποίο αποτελείται από δύο μάζες ενωμένες με ένα ελατήριο. Μία διατάραξη σε μια από τις δύο μάζες κατά μήκος του άξονα του ελατηρίου θα έχει ως αποτέλεσμα μία δόνηση η οποία ονομάζεται απλή αρμονική κίνηση. Αρχικά ας θεωρήσουμε τη δόνηση μιας μάζας προσκολλημένης σε ελατήριο το οποίο κρέμεται από ένα σταθερό σημείο. Αν η μάζα μετατοπιστεί κατά μήκος του άξονα του ελατηρίου κατά μία απόσταση h από τη θέση ισορροπίας της, η δύναμη επαναφοράς είναι ανάλογη της μετατόπισης (νόμος του Hooke). Δηλαδή $F = k \cdot y$, όπου k η σταθερά του ελατηρίου και y η μετατόπιση του

ελατηρίου από την θέση ισορροπίας. Οι συχνότητες των δονήσεων εξαρτώνται κυρίως από τις μάζες των δονούμενων ατόμων και από την ισχύ του μεταξύ τους δεσμού, ενώ επηρεάζονται σε μικρότερο βαθμό από τα γειτονικά τους άτομα. Η συχνότητα δόνησης ν ενός δεσμού μπορεί να υπολογιστεί με χρήση του νόμου του Hooke (Πίνακας 5).

Πίνακας 5. Πίνακας εξισώσεων για τον υπολογισμό των συχνοτήτων των δονήσεων στο IR.

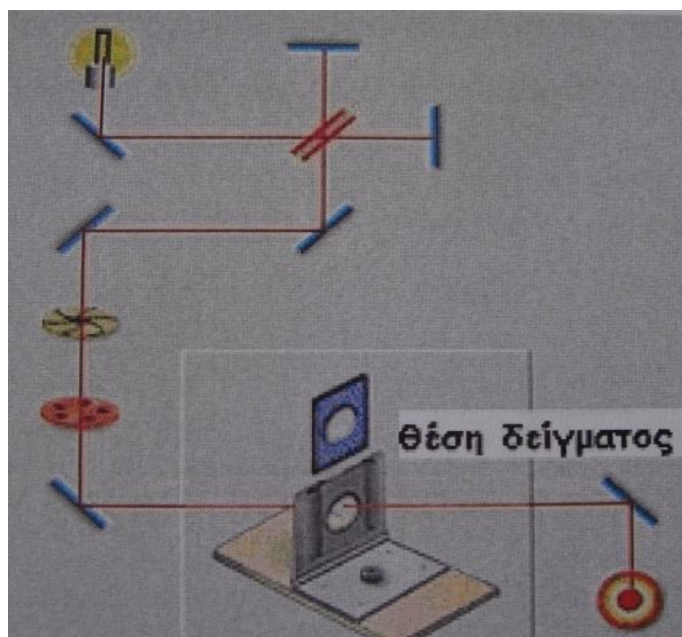
$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}}$ (1)	ν = συχνότητα μιας δόνησης (cm^{-1}) μ = ανηγμένη μάζα (gr) κ = σταθερά ισχύος του δεσμού
$\mu = \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}$ (2)	μ = ανηγμένη μάζα m_1, m_2 = μάζες των δονούμενων ατόμων
$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c}$ (3)	$\bar{\nu}$ = ο κυματάρριθμος μιας κορυφής απορρόφησης c = η ταχύτητα του φωτός
Από (1) (2) (3) προκύπτει $\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{\kappa}{\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}}}$ (4)	

Οργανολογία φασματοσκοπίας (IR)

Τα φάσματα υπερύθρου απεικονίζονται γενικά ως ποσοστό διαπερατότητας ή απορρόφησης (άξονας y) ως συνάρτηση του μήκους κύματος (ή του κυματάρριθμου) (άξονας x).

Μια τυπική φασματοσκοπική τεχνική IR αποτελείται από (Εικόνα 7).

1. μία πηγή IR,
2. έναν επιλογέα μήκους κύματος,
3. έναν ανιχνευτή, και
4. έναν επεξεργαστή.



Εικόνα 7. Σχηματική απεικόνιση του εσωτερικού ενός οργάνου IR.

Βιβλιογραφία

Ελληνική βιβλιογραφία

Καρακασίδης Μ.(2016). Σημειώσεις Κεραμικών Υλικών. Τυπογραφείο Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Φτίκος Χ.(2005). Επιστήμη και Τεχνική των Κεραμικών. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις ΕΜΠ

Σκοπός της εργασίας

Ο αυθόρμητος σχηματισμός ενός στρώματος υδροξυαπατίτη στις επιφάνειες των υάλων (αλλά και υαλοκεραμικών υλικών) όταν αυτά βρεθούν σε βιολογικό περιβάλλον αποτελεί απαραίτητη προϋπόθεση για να υπάρξει σύνδεση των υλικών αυτών με τα ζωντανά οστά. Όμως, η τοποθέτηση/εμφύτευση των υλικών αυτών στο δυναμικό μεταβαλλόμενο περιβάλλον του ανθρώπινου σώματος, απαιτεί τα υλικά αυτά, πέρα από τη βιοενεργότητα (που είναι το κύριο ζητούμενο), να εμφανίζουν και αντοχή σε συνεχώς μεταβαλλόμενες, σε ένταση και κατεύθυνση, δυνάμεις του ανθρώπινου σώματος. Έτσι, η ανάγκη βελτίωσης των φυσικό-μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών αυτών, οδήγησε ομάδες ερευνητών να μελετήσουν την επίδραση διαφόρων οξειδίων (Al_2O_3 , B_2O_3 , Li_2O , Ti_2O , Fe_2O_3 , ZrO_2 κ.λ.π), τόσο στις φυσικο-μηχανικές ιδιότητες όσο και στη βιοενεργότητά τους.

Τα αδρανή βιοκεραμικά, όπως για παράδειγμα το Al_2O_3 , πέρα από τις επιθυμητές φυσικο-μηχανικές ιδιότητες τις οποίες προσδίδουν στο τελικό προϊόν, παρουσιάζουν ιδιότητες (μη τοξικά, μη αλλεργιογόνα και μη καρκινογόνα) οι οποίες τα καθιστούν υλικά εκλογής στις βιοϊατρικές εφαρμογές.

Στην περίπτωση των βιοενεργών υάλων, ομάδες ερευνητών (Andersson και συν. 1990, Ohtsuki και συν. 1992, Tripathi και συν.2015) έχουν μελετήσει την επίδραση του οξειδίου Al_2O_3 στη βιοενεργότητα της βιουάλου. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα τους, η προσθήκη Al_2O_3 μειώνει σημαντικά τη βιοενεργότητα των υάλων και συγκεκριμένα η προσθήκη Al_2O_3 σε ποσοστό μεγαλύτερο από $\approx 1,5\%$ mol οδηγεί σε σημαντική μείωση ή ακόμα και ολοκληρωτική εξάλειψη της βιοενεργότητας. Άλλες ομάδες ερευνητών (Ebisawa και συν. 1990, Ohtsuki και συν. 1991, Ohtsuki και συν.1992) διερεύνησαν την επίδραση της απουσίας του P_2O_5 και του SiO_2 στην βιοενεργότητα των υάλων και καταλήγουν στο συμπέρασμα πως η απουσία του P_2O_5 δεν επηρεάζει το σχηματισμό απατίτη στις επιφάνειες των υάλων σε αντίθεση με την απουσία SiO_2 η οποία επηρεάζει ριζικά τη βιοενεργότητά τους. Οι παραπάνω ομάδες ερευνητών μελέτησαν βιοενεργές υάλους σε διάφορα συστήματα, πέρα από τη σύσταση Bioglass 45S5.

Έτσι, ο σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν να μελετηθεί η επίδραση της Al_2O_3 στην δομή της βιοενεργής υάλου Bioglass 45S5, έτσι ώστε σε επόμενο χρόνο να μελετηθεί η βιοενεργότητα των τροποποιημένων αυτών υάλων.

Συγκεκριμένα, με βάση την υάλο 45S5, παρασκευάστηκαν υάλοι οι οποίες δεν περιείχαν καθόλου P_2O_5 αλλά περιείχαν αυξανόμενη σταδιακά ποσότητα Al_2O_3 . Τα ποσοστά της Al_2O_3 στις υάλους που παρασκευάστηκαν ήταν 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6.5%, 8% και 10% (σε mol). Για λόγους σύγκρισης, παρασκευάστηκαν και η υάλος 45S5 και η ίδια υάλος χωρίς καθόλου P_2O_5 και Al_2O_3 η οποία φέρει την ονομασία 0%. Στον Πίνακα 6 παρουσιάζονται αναλυτικά οι συστάσεις των 10 υάλων, και κατά βάρος (wt%) και κατά mol.

Πίνακας 6. Συστάσεις των υάλων που παρασκευάστηκαν.

Υάλος		SiO_2	CaO	Na_2O	Al_2O_3	P_2O_5
45S5						
45S5	mol%	46,25	26,87	24,37	0	2,660
	wt%	44,97	24,49	24,55	0	5,99
45S5 (free P_2O_5)						
0%	mol%	47,33	27,61	25,05	0	0
	wt%	47,83	26,05	26,11	0	0
45S5 + Al_2O_3 1mol% (free P_2O_5)						
1%	mol%	46,85	27,34	24,80	1	0
	wt%	47,02	25,60	25,66	1,70	0
45S5 + Al_2O_3 2mol% (free P_2O_5)						
2%	mol%	46,38	27,06	24,54	2	0
	wt%	46,21	25,16	25,23	3,38	0
45S5 + Al_2O_3 3mol% (free P_2O_5)						

Πίνακας 6 .(συνέχεια).

3%	mol%	45,91	26,79	24,29	3	0
	wt%	45,42	24,73	24,79	5,03	0
45S5 + Al₂O₃ 4mol% (free P₂O₅)						
4%	mol%	45,43	26,51	24,04	4	0
	wt%	44,64	24,31	24,37	6,66	0
45S5 + Al₂O₃ 5mol% (free P₂O₅)						
5%	mol%	44,96	26,23	23,79	5	0
	wt%	43,87	23,89	23,95	8,27	0
45S5 + Al₂O₃ 6,5mol% (free P₂O₅)						
6,5%	mol%	44,25	25,82	23,42	6,5	0
	wt%	42,73	23,27	23,33	10,65	0
45S5 + Al₂O₃ 8 mol% (free P₂O₅)						
8%	mol%	43,54	25,40	23,04	8	0
	wt%	41,62	22,66	22,72	12,97	0
45S5 + Al₂O₃ 10mol% (free P₂O₅)						
10%	mol%	42,59	24,85	22,54	10	0
	wt%	40,17	21,88	21,93	16,00	0

Όλες αυτές οι ύαλοι κατασκευάστηκαν με τη μέθοδο της τήξης. Ένα μέρος του τήγματος χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή υαλοθραύσματος (glass frit) με τη μέθοδο της ταχείας ψύξης χρησιμοποιώντας μεταλλικές πλάκες (splat cooling) ενώ από το υπόλοιπο παρασκευάστηκαν συμπαγή δοκίμια (bulk) με τη μέθοδο της χύτευσης σε προθερμασμένο καλούπι από μπρούντζο και κατόπιν ανόπτηση σε θερμοκρασία κοντά στην T_g . Στην περίπτωση που οι πρώτες ύλες δεν ήταν οξειδία, πριν την τήξη έγινε πύρωση των αρχικών κόνεων στους 900 °C για την απομάκρυνση των CO₂ και NH₃ από πρόδρομα ανθρακικά και αμμωνικά άλατα, αντίστοιχα.

Όπως αναφέρθηκε και στην Εισαγωγή το Al_2O_3 μπορεί σε μία ύαλο να έχει ρόλο τόσο υαλοτροποποιητή όσο και υαλοσχηματιστή. Έτσι, με σκοπό να διαπιστωθεί η επίδραση του Al_2O_3 στη δομή των υάλων αυτών, στα παραπάνω δείγματα σε μορφή σκόνης και συμπαγών δοκιμίων έγιναν μετρήσεις με φασματοσκοπία IR φασματοσκοπία Raman, αντίστοιχα. Ο απώτερος σκοπός είναι να αποκαλυφθεί η πιθανή σχέση του Al_2O_3 και του Al ως στοιχείο της δομής των βιοενεργών υάλων, και της επίδρασής του στη βιοενεργότητα και στην μηχανική αντοχή των βιοϋάλων αυτών.

Βιβλιογραφία

- Andersson G., Liu K.H., Karlsson L., Niemi J., Miettinen J., Juhanoja J. (1990). In vivo behavior of glasses in the $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ system. J.Mater.Sci:Mater. Med, 1,(4),219-227
- Ebisawa Y., Kokubo T., Ohura K., Yamamuro T. (1990). Bioactivity of CaO, SiO_2 -based glasses: in vitro evaluation. Mater. Med,1,239-244
- Ohtsuki C., Kokubo T., Yamamuro T. (1992). Compositional dependence of bioactivity of glasses in the system $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$:its in vitro evaluation. Mater. Sci:Mater. Med., 3,119-125
- Ohtsuki C., Kushitani H., Kokubo T., Kotani S., Yamamuro T. (1991). Apatite formation on the surface of ceravital-type glass-ceramic in the body. J. Biomed. Mater. Res. , 25,(11),1367-1170

Υλικά και Πειραματική Διαδικασία

1 ΥΛΙΚΑ

Για τη σύνθεση των υάλων που παρασκευάστηκαν (Πίνακας 6) χρησιμοποιήθηκαν σε μορφή σκόνης τα αντιδραστήρια SiO_2 , CaCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, Na_2CO_3 και Al_2O_3 . Στον Πίνακα 7 παρουσιάζονται τα στοιχεία των πρώτων αυτών υλών.

Πίνακας 7. Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν σε μορφή κόνεων για την παρασκευή των υάλων.

Χημικός τύπος	Καθαρότητα (%)	M.B (g/mol)	Εταιρία
SiO_2	99,8	60,08	ALDRICH
CaCO_3 ,	$\geq 99,0$	100,09	FLUKA
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	$\geq 99,0$	132,05	MERCK
Na_2CO_3	$\geq 99,6$	105,99	LACHNER
Al_2O_3	99,5	101,96	SIGMA-ALDRICH

2 ΚΑΤΑΣΕΚΥΗ ΥΑΛΩΝ

Καταρχήν υπολογίστηκαν οι απαιτούμενες ποσότητες των κόνεων των πρώτων υλών (Πίνακας 7) ώστε να παρασκευαστούν 25 g από κάθε ύαλο (Πίνακας 6). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.

Πίνακας 8. Ποσότητες πρώτων υλών για την παρασκευή 25 g της κάθε υάλου (οι ποσότητες αναφέρονται σε g)

Υάλος	SiO ₂	CaCO ₃	Na ₂ CO ₃	Al ₂ O ₃	(NH ₄) ₂ HPO ₄
45S5	11,242	10,9274	10,495	0	1,497
0%	11,958	11,623	11,164	0	0
1%	11,755	11,425	10,974	2,425	0
2%	11,554	11,230	10,786	0,845	0
3%	11,356	11,038	10,601	1,259	0
4%	11,161	10,848	10,419	1,667	0
5%	10,968	10,661	10,239	2,069	0
6,5%	10,684	10,385	10,239	2,66	0
8%	10,406	10,115	9,715	3,244	0
10%	10,044	9,763	9,377	4,001	0

Για κάθε ύαλο, ζυγίστηκαν οι ποσότητες που φαίνονται στον Πίνακα 8 σε αναλυτικό ζυγό, με ακρίβεια 2 δεκαδικών ψηφίων. Οι σκόνες τοποθετήθηκαν σε πορσελάνινο γουδί και αναμείχθηκαν με το χέρι. Στη συνέχεια, το μίγμα τοποθετήθηκε σε χωνευτήρια αλούμινας με σκοπό να γίνει η απομάκρυνση των αερίων από τη διάσπαση των πρώτων υλών, και συγκεκριμένα του CO₂ από τα ανθρακικά άλατα και της NH₃ από τα αμμωνιακά.

Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε η προθέρμανση του μίγματος της σκόνης, (για κάθε ύαλο ξεχωριστά) σε φούρνο με ηλεκτρικές αντιστάσεις (Controller S5, Nabertherm®, Lilienthal, Germany) σε ατμοσφαιρικές συνθήκες. Η θερμική αυτή κατεργασία είχε διάρκεια για 1 ώρα, με ρυθμό μεταβολής της θερμοκρασίας 1.5 K/min.



Εικόνα 8. Διαδικασία πύρωσης κόνεων.



Εικόνα 9. Σκόνη μετά τη διαδικασία πύρωσης και την απομάκρυνση του CO₂ και αμμωνίας, από τις πρώτες ύλες των αλάτων ανθρακικών και αμμωνιακών, αντίστοιχα.

Στη συνέχεια ομοιογενή δείγματα παρασκευάστηκαν με άλεση σε πλανητικό μύλο (Pulverisette, Fritsch, Idar-Oberstein, Germany) και τέλος ακολούθησε η διαδικασία τήξης (Fornos Electricos, Termolab, Aguada, Portugal) σε χωνευτήρια Pt (Platinum Crucible, Alfa Aesar, Karlsruhe, Germany) στους 1350 °C για μια ώρα (στον αέρα), (η τήξη της ύαλου 45S5 έγινε στους 1400 °C



Εικόνα 10. Πλανητικός μύλος ο οποίος χρησιμοποιήθηκε για τη διαδικασία άλεσης.



Εικόνα 11. Σκόνη μετά τη διαδικασία άλεσης για την ομογενοποίησή της.



Εικόνα 12. Σκόνη μετά τη διαδικασία άλεσης για την ομογενοποίησή της.



Εικόνα 13. Φούρνος που χρησιμοποιήθηκε για την τήξη.

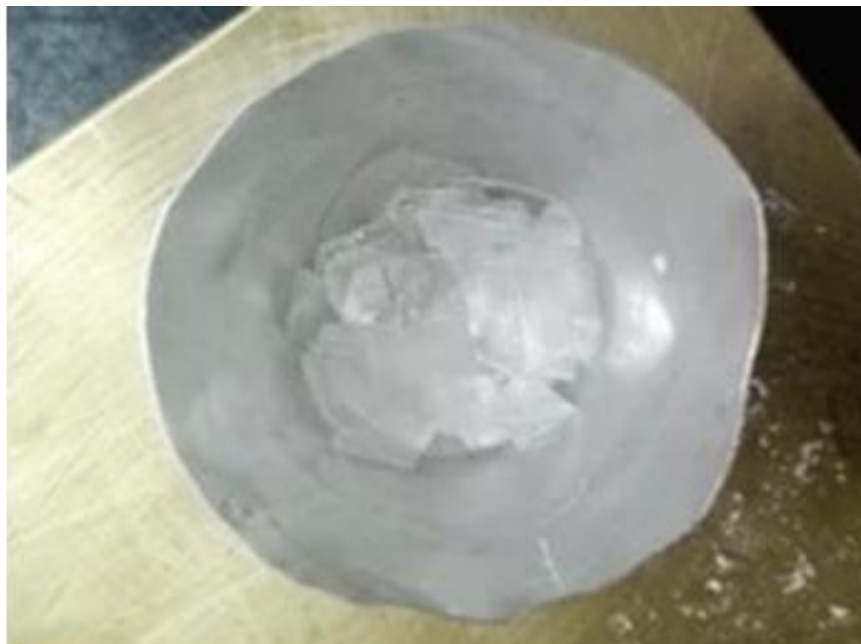


Εικόνα 14. Τοποθέτηση του χωνευτηρίου πλατίνας στο φούρνο για την τήξη του δείγματος.

Για παραγωγή υάλων σε μορφή σκόνης, ψύξαμε το τήγμα, χυτεύοντας και ψύχοντάς το, αδειάζοντας μια ποσότητα από αυτό ανάμεσα σε δύο μεταλλικές πλάκες που τις συμπίεσαμε με ταχύτητα. Στη συνέχεια, το υαλόθραυσμα έγινε σε μορφή σκόνης με άλεση σε πλανητικό μύλο.



Εικόνα 15. Υαλόθραυμα της βιοενεργής υάλου 45S5 μετά τη διαδικασία splat-cooling ανάμεσα σε δύο μεταλλικές πλάκες.



Εικόνα 16. Μετά το πέρας των 30 λεπτών, το τήγμα που βρίσκεται στα τοιχώματα του χωνευτηρίου πλατίνας αποκολλάται εύκολα και έτσι δεν έχουμε καμία απώλεια τήγματος.

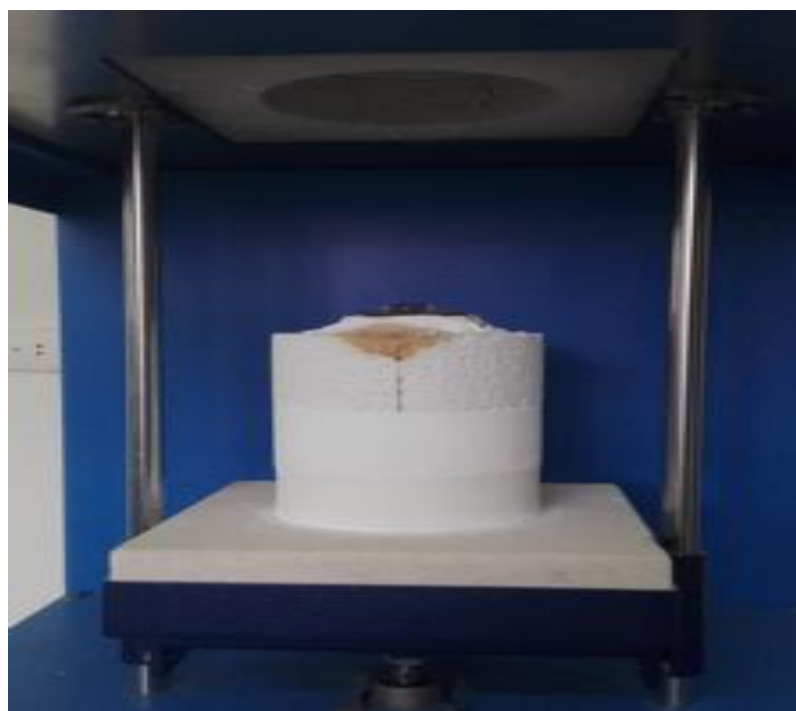
Η παραγωγή υάλου σε συμπαγή μορφή πραγματοποιήθηκε χυτεύοντας μια ποσότητα του τήγματος σε μια μπρούτζινη πλάκα, η οποία στη συνέχεια μεταφέρθηκε για ανόπτηση στους 520°C για 1 ώρα.



Εικόνα 17. Διαδικασία χύτευσης.



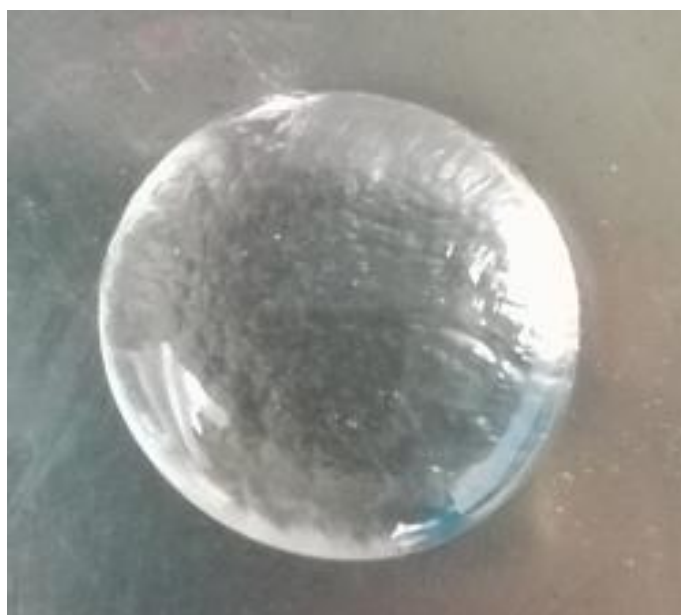
Εικόνα 18. Χύτευση μίας ποσότητας τήγματος σε μία μπρούτζινη πλάκα για να ακολουθήσει η διαδικασία της ανόπτησης.



Εικόνα 19. Τοποθέτηση της μπρούτζινης πλάκας με την ποσότητα τήγματος σε φούρνο για τη διαδικασία της ανόπτησης στους 520°C για 1 ώρα.



Εικόνα 20. Η ύαλος μετά τη διαδικασία ανόπτησης.



Εικόνα 21. Η ύαλος μετά τη διαδικασία ανόπτησης σε μορφή bulk.

Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών στο κτίριο Ε1. Τα φάσματα Raman και υπερύθρου (IR) που ελήφθησαν από τα δείγματα αυτά, παρουσιάζονται στα αποτελέσματα.

3 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ RAMAN ΚΑΙ IR

Με την φασματοσκοπία Raman μετρήθηκαν τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν σε συμπαγή μορφή (bulk). Το σύστημα που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις των φασμάτων Raman των συμπαγών δειγμάτων ήταν το Labram HR-Horiba Scientific Raman. Χρησιμοποιήθηκε laser 514,5 nm μήκους κύματος και ένταση 1,25 mW στον αντικειμενικό φακό x100. Ο χρόνος λήψης ήταν 20 s. και 7 επαναλήψεις, σε εύρος κυματαριθμών 300-1500 cm^{-1} .



Εικόνα 22. Διάταξη φασματογράφου Raman.

Για την καταγραφή των φασμάτων IR χρησιμοποιήθηκαν τα δείγματα των υάλων που ήταν σε μορφή σκόνης (αλεσμένη σκόνη σε πλανητικό μύλο από τα glass frit). Μικρή ποσότητα σκόνης αναμείχθηκε με στεγνή σκόνη (χωρίς υγρασία) KBr, χρησιμοποιώντας γουδί από αχάτι, και τοποθετήθηκε σε κυλινδρικό καλούπι (δύναμη 5 τόνοι), ώστε να ληφθούν λεπτά κυλινδρικά δοκίμια (πελέτα). Η καταγραφή και επεξεργασία των φασμάτων απορρόφησης (FT-IR) έγινε σε φασματόμετρο υπερύθρου Jasco FT/IR 6200 στο διάστημα $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ και με βήμα 2 cm^{-1} . Τα φάσματα που παρουσιάζονται είναι ο μέσος όρος 32 επαναλήψεων



Εικόνα 23. Φασματόμετρο JASCO FT/IR-6200.

Πειραματικά Αποτελέσματα και Συζήτηση

1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ IR

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται τα φάσματα IR που ελήφθησαν από τις υάλους που παρασκευάστηκαν. Παρουσιάζονται τα φάσματα στο διάστημα $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ και, για να γίνει η απόδοση των κορυφών στις διάφορες δονήσεις με μεγαλύτερη ευκρίνεια, τα ίδια φάσματα έχουν μεγεθυνθεί στο διάστημα $400\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$.

Η απόδοση των κορυφών των φασμάτων αυτών έγινε με βάση τον Πίνακα 9 (Agathopoulos και συν. 2006).

Πίνακας 9. Απόδοση κορυφών IR (Agathopoulos και συν. 2006).

	Description	Band, Peak	Ref.
<i>Silicates</i>			
i	Asymmetric stretch vibrations of Si-O ⁻ bonds in Q ³ tetrahedral units	1075	[α]
ii	Analogous to i vibrations of Q ²	950	
iii	Analogous to i vibrations of Q ¹	900	
iv	Rocking motion of Si-O-Si bridges	400-550	[β]
v	Bending vibrations of Si-O-Si bridges	780	
<i>Phosphates</i>			
vi	Vibrations of the Q ² , Q ¹ , and Q ⁰ phosphate units	1400-400	[γ]

[α]: Merzbacher, και White 1988, Domine και Piriou 1983, Furukawa και συν. 1978.

[β]: Lucovsky και συν. 1983.

[γ]: Brow και συν. 1995, Buyn και συν. 1995, Liuk και συν. 1997, Hudgens και Martin, 1993, Montagne και συν. 1996.

Για τις δονήσεις που οφείλονται στις πυριτικές ομάδες, εκτός από τις τιμές του Πίνακα 9, βιβλιογραφική επισκόπηση έδειξε και τα ακόλουθα. Μπάντα με κορυφή στα $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ ($540\text{-}415 \text{ cm}^{-1}$) οφείλεται στις δονήσεις $\nu_{\text{sym}}(\text{Si-O-Si})$ και στα $\sim 1030 \text{ cm}^{-1}$ ($1100\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$) στις δονήσεις $\nu_{\text{asym}}(\text{Si-O-Si})$ (Cerruti και συν. 2005). Όμως, όταν η ύαλος περιέχει κατιόντα Ca^{2+} και Na^{+} τότε η κορυφή στα 500 cm^{-1} (που αφορά στην καθαρή σίλικα) μετακινείται σε χαμηλότερη συχνότητα $\sim 450 \text{ cm}^{-1}$ (Bunker και συν. 1998). Επίσης, μπάντα στα $\sim 930 \text{ cm}^{-1}$ ($980\text{-}850 \text{ cm}^{-1}$) αποδίδεται στα SiO_{NBO} που οφείλονται στην παρουσία υαλοτροποποιητών (Bunker και συν. 1998). Από φάσματα ανθρακικά υποκατεστημένου ΗΑ έχει βρεθεί ότι οι δονήσεις των φωσφορικών δίνουν μπάντες απορρόφησης για τους δεσμούς $\nu_{(\text{P=O})}$ στα $1070\text{-}1020 \text{ cm}^{-1}$ και για τους δεσμούς $\nu_{(\text{P-O})}$ στα $610\text{-}550 \text{ cm}^{-1}$. Τέλος, ευρεία κορυφή στα $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$ ($1410\text{-}1490 \text{ cm}^{-1}$) αποδίδεται σε δονήσεις (stretching) ανθρακικών ομάδων $\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$ (Du και συν. 2010). Οι δονήσεις που οφείλονται στο (προσροφημένο) νερό δίνουν κορυφές σε υψηλές συχνότητες ($3200\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$) και στα 1640 cm^{-1} .

Με βάση τα παραπάνω ακολουθεί η ανάλυση των φασμάτων.

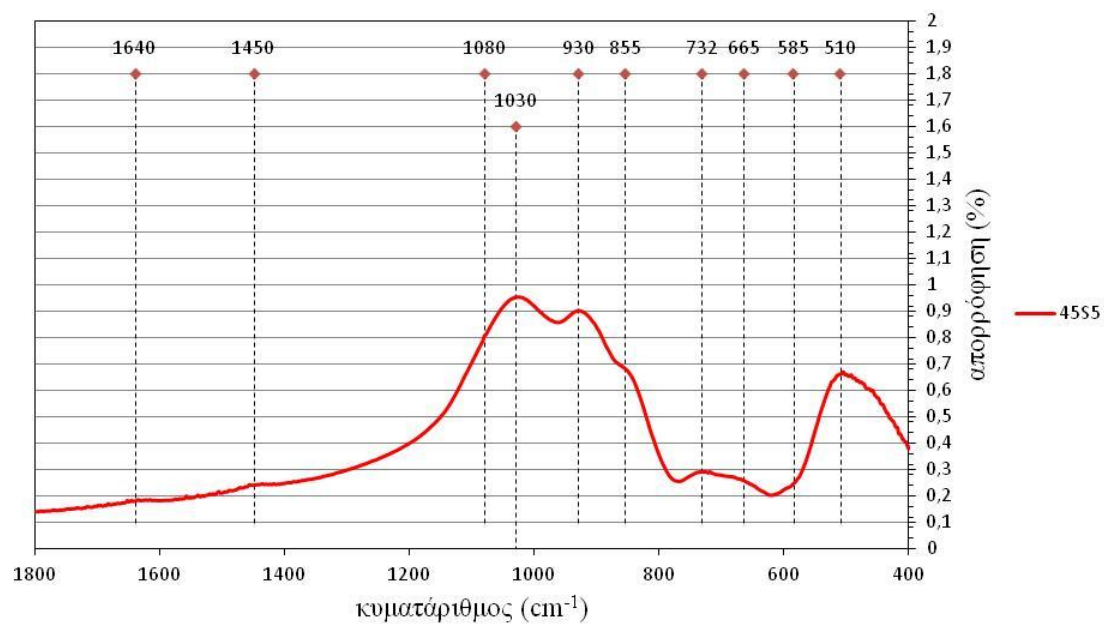
Στην Εικόνα 24 παρουσιάζεται το φάσμα IR (σε μεγάλη και μικρή μεγέθυνση) της υάλου 45S5. Σύμφωνα με τα παραπάνω, παρατηρούνται οι δονήσεις των πυριτικών ομάδων και των φωσφορικών ομάδων. Συγκεκριμένα, παρατηρούνται οι κορυφές των πυριτικών ομάδων που είναι στα 510 (rocking motion of Si-O-Si bridges), 855 (Q^1), 930 (Q^2), 1030 ($\nu_{\text{asym}}(\text{Si-O-Si})$) και 1080 cm^{-1} (Q^3)

Οι κορυφές που αποδίδονται στις δονήσεις των φωσφορικών ομάδων είναι στα 1080 , 585 cm^{-1} , που φαίνεται σαν ασθενής ώμος.

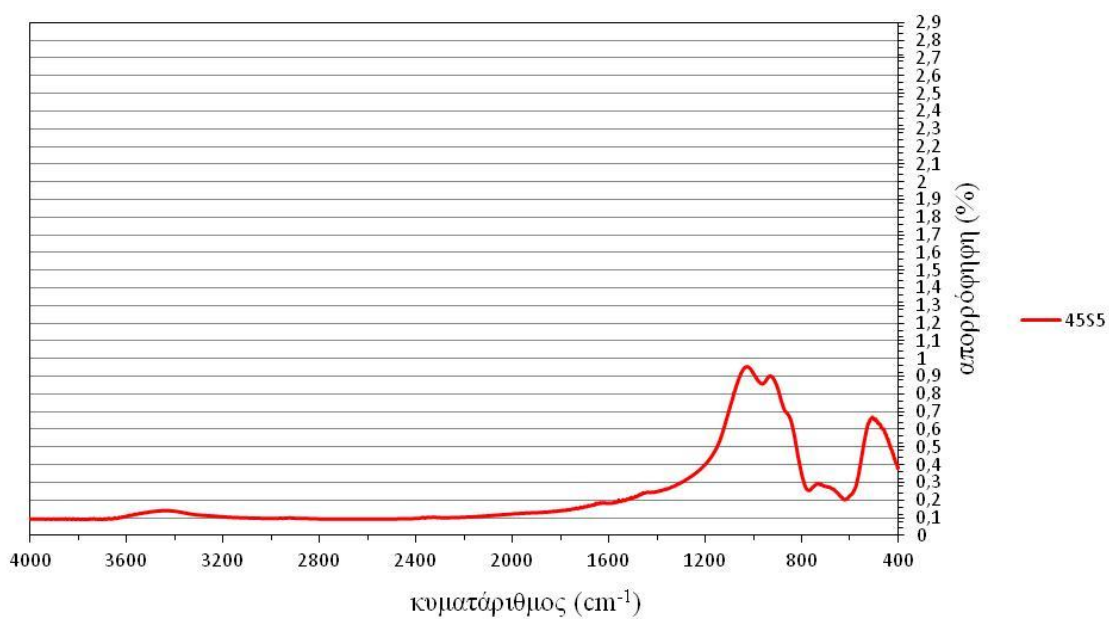
Επίσης, παρατηρείται και μία ευρεία κορυφή χαμηλής έντασης στα 1450 cm^{-1} η οποία αποδίδεται σε δονήσεις ανθρακικών. Η παρουσία ανθρακικών μπορεί να αποδοθεί σε πιθανή πρόσληψη CO_2 από την ατμόσφαιρα στην ύαλο κατά τη διάρκεια της τήξης της υάλου στο χωνευτήριο.

Τέλος, παρατηρούνται κορυφές σε υψηλές συχνότητες ($3200\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$) και στα 1640 cm^{-1} που αποδίδονται σε (προσροφημένο) νερό.

Στο διάστημα $650\text{-}750 \text{ cm}^{-1}$ θα μπορούσαν να αναγνωριστούν δύο μικρές κορυφές στα 665 και στα 732 cm^{-1} , οι οποίες όμως δεν ταυτοποιούνται σε δόνηση κάποιας συγκεκριμένης ομάδας σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν παραπάνω.



(α)



(β)

Εικόνα 24. Φάσμα IR της υάλου 45S5 (βλέπε Πίνακα 6) στο διάστημα (α) 400-1800 cm^{-1} και (β) 400-4000 cm^{-1} .

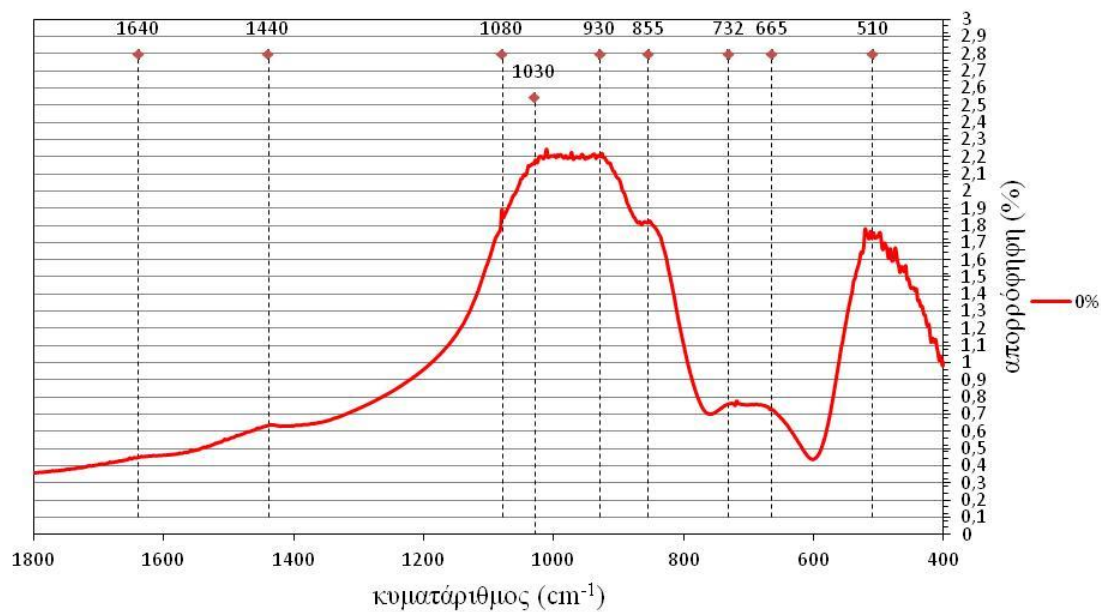
Στην Εικόνα 25 παρουσιάζεται το φάσμα IR (σε μεγάλη και μικρή μεγέθυνση) της υάλου 0%. Η υάλος αυτή περιέχει ακριβώς την ίδια σύσταση της υάλου 45S5 χωρίς P_2O_5 . Έτσι, σε σχέση με το φάσμα της υάλου 45S5, παρατηρείται ότι οι κορυφές που αποδόθηκαν προηγουμένως στις δονήσεις των φωσφορικών ομάδων ($1080, 585\text{ cm}^{-1}$) δεν υπάρχουν (όμως, στις περιοχές αυτές υπάρχει έντονη παρουσία κορυφών που οφείλονται στις δονήσεις των πυριτικών ομάδων).

Σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν στην αρχή της ενότητας για την απόδοση των κορυφών, παρατηρούνται οι δονήσεις των πυριτικών ομάδων. Συγκεκριμένα, παρατηρούνται οι κορυφές που είναι στα 510 (rocking motion of Si-O-Si bridges), 855 (Q^1), 930 (Q^2), 1030 ($\nu_{\text{asym}}(\text{Si-O-Si})$) και 1080 cm^{-1} (Q^3).

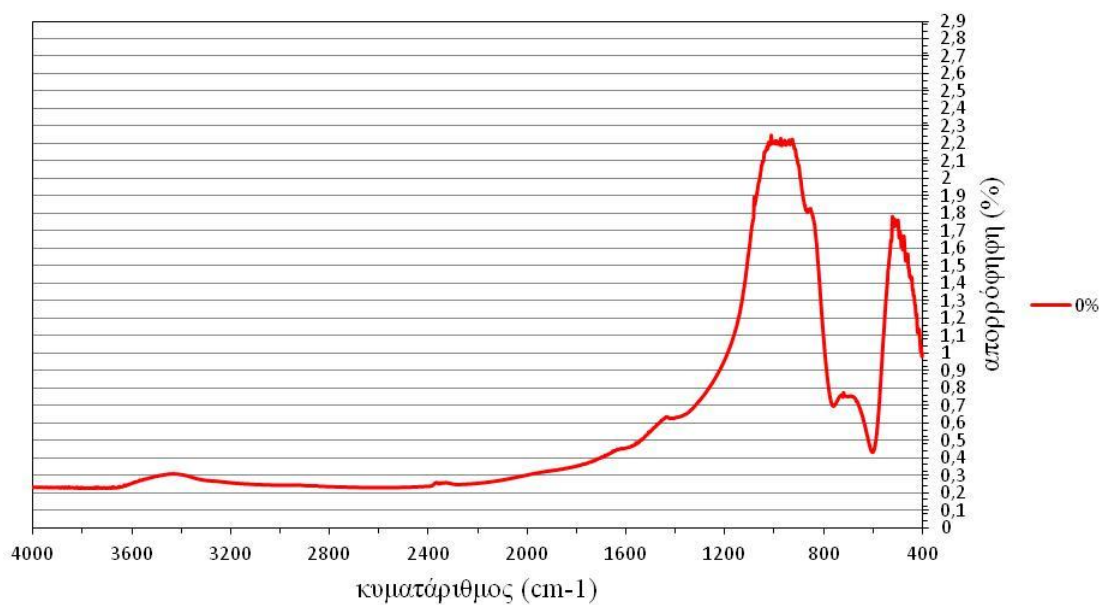
Σε σχέση με το φάσμα της υάλου 45S5, είναι φανερό ότι η μπάντα μεταξύ $800\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ έχει αλλάξει σχήμα και στην περίπτωση του 0% έχει γίνει πιο εμφανής η κορυφή που οφείλεται στις μονάδες Q^1 , ενώ ο διαχωρισμός των κορυφών στις συχνότητες 930 και 1030 cm^{-1} είναι λιγότερο εμφανής. Οι αλλαγές αυτές μπορούν να αποδοθούν στην απουσία των φωσφορικών ομάδων οι οποίες έχουν σημαντικό ρόλο ως υαλοσχηματιστές στην υάλο 45S5. Έτσι στην υάλο 0 % η τροποποίηση των κατιόντων νατρίου και ασβεστίου γίνεται μόνο στις αλυσίδες των πυριτικών ομάδων.

Επίσης, παρατηρείται και μία ευρεία κορυφή χαμηλής έντασης στα 1440 cm^{-1} η οποία αποδίδεται σε δονήσεις ανθρακικών. Η παρουσία ανθρακικών μπορεί να αποδοθεί σε πιθανή πρόσληψη CO_2 από την ατμόσφαιρα στην υάλο κατά τη διάρκεια της τήξης της υάλου στο χωνευτήριο.

Τέλος, παρατηρούνται κορυφές σε υψηλές συχνότητες ($3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$) και στα 1640 cm^{-1} που αποδίδονται σε (προσροφημένο) νερό.



(α)



(β)

Εικόνα 25. Φάσμα IR της υάλου 0% (βλέπε Πίνακα 6) στο διάστημα (α) 400-1800 cm^{-1} και (β) 400-4000 cm^{-1} .

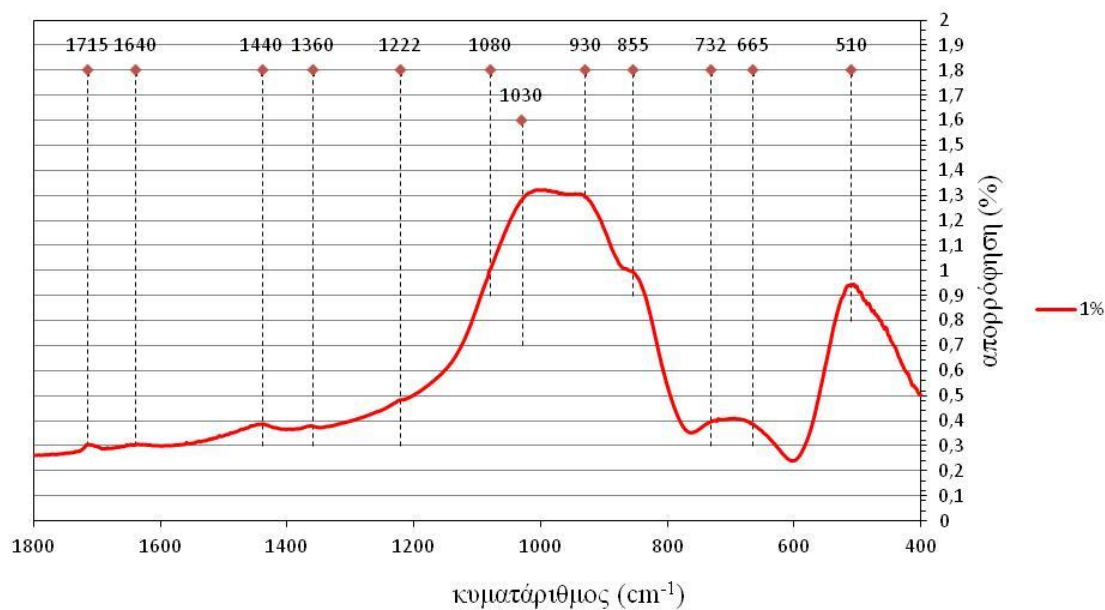
Στην Εικόνα 26 παρουσιάζεται το φάσμα IR (σε μεγάλη και μικρή μεγέθυνση) της υάλου 1%. Σε σχέση με την υάλο 0% (η οποία δεν περιέχει καθόλου P_2O_5) έχει προστεθεί Al_2O_3 , με ποσοστό 1 mol%, ενώ η αναλογία των υπόλοιπων τριών οξειδίων παραμένει η ίδια.

Σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν στην αρχή της ενότητας για την απόδοση των κορυφών, παρατηρούνται οι δονήσεις των πυριτικών ομάδων. Συγκεκριμένα, παρατηρούνται οι κορυφές που είναι στα 510 (rocking motion of Si-O-Si bridges), 855 (Q^1), 930 (Q^2), 1030 ($\nu_{asym}(Si-O-Si)$) (ελαφρώς μετακινημένη σε χαμηλότερη συχνότητα, βλέπε παρακάτω) και $1080\text{ cm}^{-1}(Q^3)$.

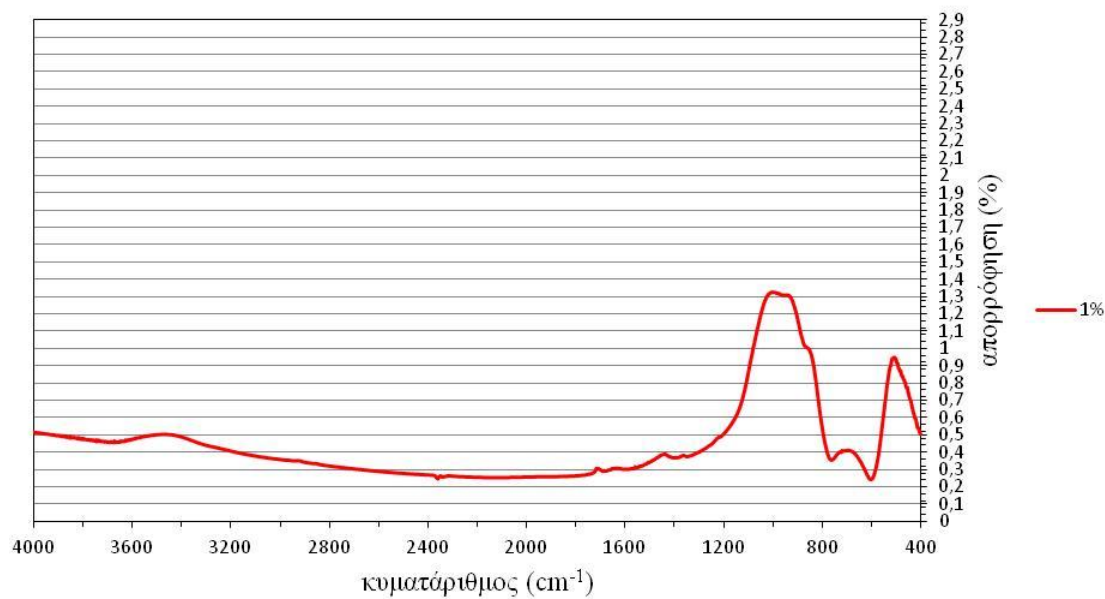
Επίσης, παρατηρείται και μία ευρεία κορυφή χαμηλής έντασης στα 1440 cm^{-1} η οποία αποδίδεται σε δονήσεις ανθρακικών. Η παρουσία ανθρακικών μπορεί να αποδοθεί σε πιθανή πρόσληψη CO_2 από την ατμόσφαιρα στην υάλο κατά τη διάρκεια της τήξης της υάλου στο χωνευτήριο.

Τέλος, παρατηρούνται κορυφές που οφείλονται σε δονήσεις σε υψηλές συχνότητες ($3200-3600\text{ cm}^{-1}$) και στα 1640 cm^{-1} που αποδίδονται σε (προσροφημένο) νερό. Η δε η κορυφή που καταγράφεται στα 1715 cm^{-1} θα μπορούσε να αποδοθεί σε CO_2 . Οι δύο κορυφές μικρής έντασης στα 1222 και 1360 cm^{-1} δεν μπορούν να αποδοθούν σε δονήσεις ομάδων όπως αναφέρθηκαν παραπάνω.

Στο φάσμα δεν παρατηρείται κάποια κορυφή η οποία να μπορεί να αποδοθεί σε δονήσεις δεσμών στους οποίους να εμπλέκεται το Al. Όμως, παρατηρείται ότι η κορυφή στα 1030 cm^{-1} που οφείλεται στις δονήσεις της γέφυρας Si-O-Si ($\nu_{asym}(Si-O-Si)$), σε σχέση με το φάσμα του 0% και του 45S5, έχει μετακινηθεί ελαφρά, αλλά σαφώς, προς χαμηλότερες συχνότητες. Επίσης, στο διάστημα μεταξύ $650-750\text{ cm}^{-1}$ αρχίζει και διαμορφώνεται μία νέα μπάντα απορρόφησης. Με δεδομένο ότι η διαφορά της υάλου αυτής 1% σε σχέση με την 0% είναι ότι απλώς προστέθηκε Al, οι μικρές αυτές αλλαγές θα μπορούσαν να αποδοθούν στην παρουσία του Al στη δομή της υάλου.



(α)



(β)

Εικόνα 26. Φάσμα IR της υάλου 1% (βλέπε Πίνακα 6) στο διάστημα (α) 400-1800 cm^{-1} και (β) 400-4000 cm^{-1} .

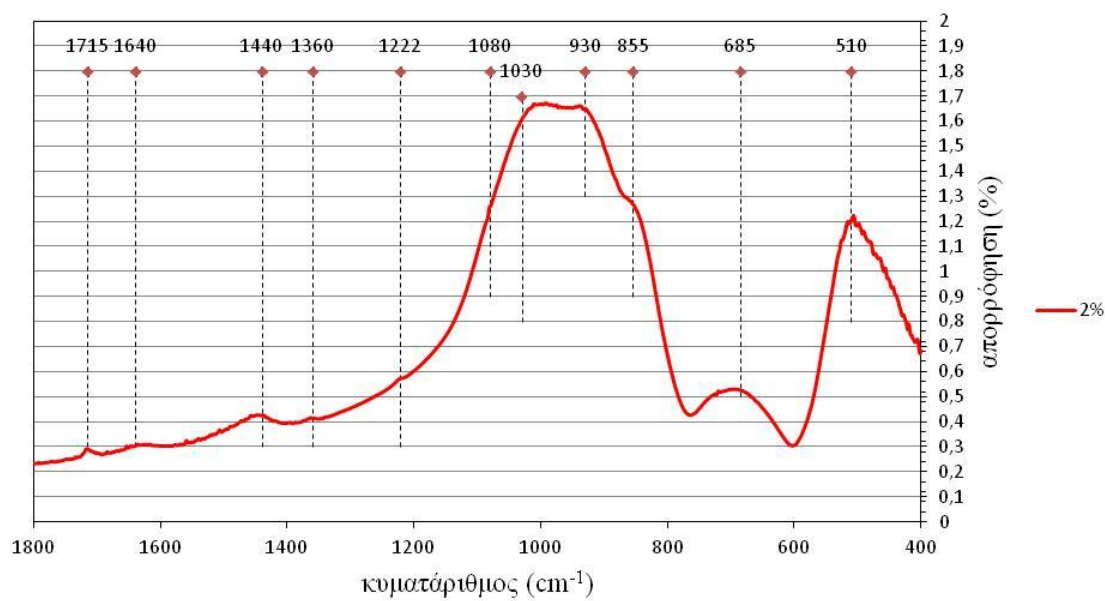
Στην Εικόνα 27 παρουσιάζεται το φάσμα IR (σε μεγάλη και μικρή μεγέθυνση) της υάλου 2%. Σε αυτή την υάλο έχει προστεθεί Al_2O_3 , με ποσοστό 2 mol%, ενώ η αναλογία των υπόλοιπων τριών οξειδίων παραμένει η ίδια όπως και στις υάλους 0 και 1%.

Σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν στην αρχή της ενότητας για την απόδοση των κορυφών, παρατηρούνται και εδώ οι δονήσεις των πυριτικών ομάδων. Συγκεκριμένα, παρατηρούνται οι κορυφές που είναι στα 510 (rocking motion of Si-O-Si bridges), 855 (Q^1), 930 (Q^2), 1030 ($\nu_{\text{asym}}(\text{Si-O-Si})$) (ελαφρώς μετακινημένη σε χαμηλότερη συχνότητα, βλέπε παρακάτω) και 1080 cm^{-1} (Q^3).

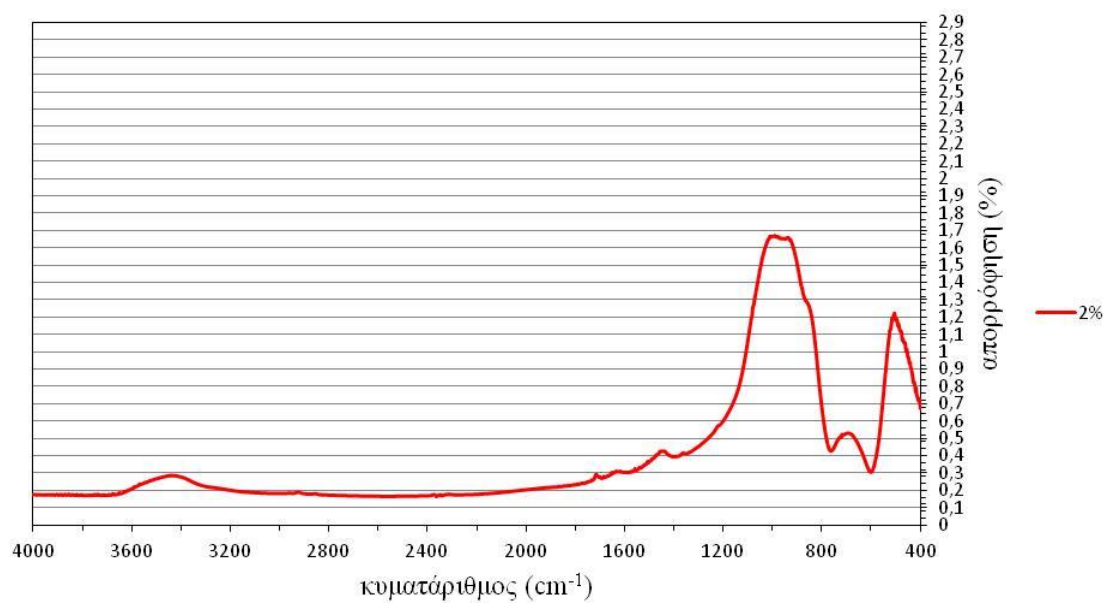
Επίσης, παρατηρείται και εδώ μία ευρεία κορυφή χαμηλής έντασης στα 1440 cm^{-1} η οποία αποδίδεται σε δονήσεις ανθρακικών που αποδίδονται σε πιθανή πρόσληψη CO_2 από την ατμόσφαιρα στην υάλο κατά τη διάρκεια της τήξης της υάλου στο χωνευτήριο.

Τέλος, παρατηρούνται κορυφές που οφείλονται σε δονήσεις σε υψηλές συχνότητες ($3200\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$) και στα 1640 cm^{-1} που αποδίδονται σε (προσροφημένο) νερό. Η δε η κορυφή που καταγράφεται στα 1715 cm^{-1} θα μπορούσε να αποδοθεί σε CO_2 . Όπως και προηγουμένως, οι δύο κορυφές μικρής έντασης στα 1222 και 1360 cm^{-1} δεν μπορούν να αποδοθούν σε δονήσεις ομάδων όπως αναφέρθηκαν παραπάνω.

Γενικά το φάσμα της υάλου αυτής, 2%, μοιάζει πολύ με το φάσμα της υάλου 1%. Επίσης αρχίζουν και γίνονται διακριτά αυτά που αναφέρθηκαν παραπάνω, δηλαδή, η μετακίνηση της κορυφής στα 1030 cm^{-1} που οφείλεται στις δονήσεις της γέφυρας Si-O-Si ($\nu_{\text{asym}}(\text{Si-O-Si})$), σε σχέση με το φάσμα του 0% και του 45S5, και ο ευκρινής σχηματισμός κορυφής μεταξύ $650\text{-}750 \text{ cm}^{-1}$. Αμφότερα, θα μπορούσαν να αποδοθούν στην παρουσία του Al στη δομή της υάλου.



(α)



(β)

Εικόνα 27. Φάσμα IR της υάλου 2% (βλέπε Πίνακα 6) στο διάστημα (α) 400-1800 cm^{-1} και (β) 400-4000 cm^{-1} .

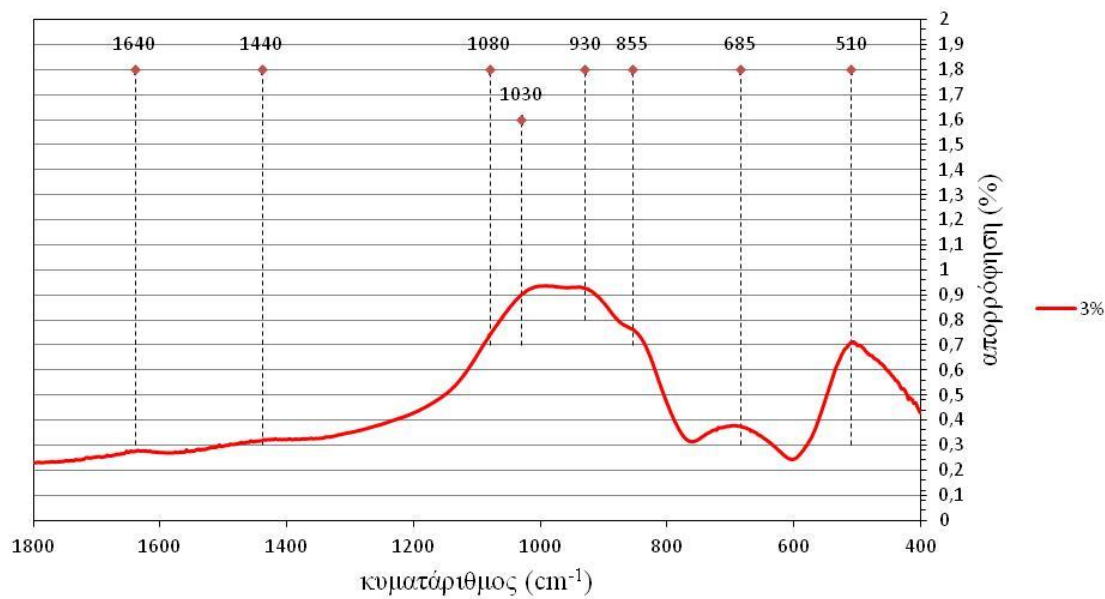
Στην Εικόνα 28 παρουσιάζεται το φάσμα IR (σε μεγάλη και μικρή μεγέθυνση) της υάλου 3%. Σε αυτή την υάλο έχει προστεθεί Al_2O_3 , με ποσοστό 3 mol%, ενώ η αναλογία των υπόλοιπων τριών οξειδίων παραμένει η ίδια όπως και στις προηγούμενες υάλους.

Σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν στην αρχή της ενότητας για την απόδοση των κορυφών, παρατηρούνται και εδώ οι δονήσεις των πυριτικών ομάδων. Συγκεκριμένα, παρατηρούνται οι κορυφές που είναι στα 510 (rocking motion of Si-O-Si bridges), 855 (Q^1), 930 (Q^2), 1030 ($\nu_{\text{asym}}(\text{Si-O-Si})$) (ελαφρώς μετακινημένη σε χαμηλότερη συχνότητα, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω) και 1080 cm^{-1} (Q^3).

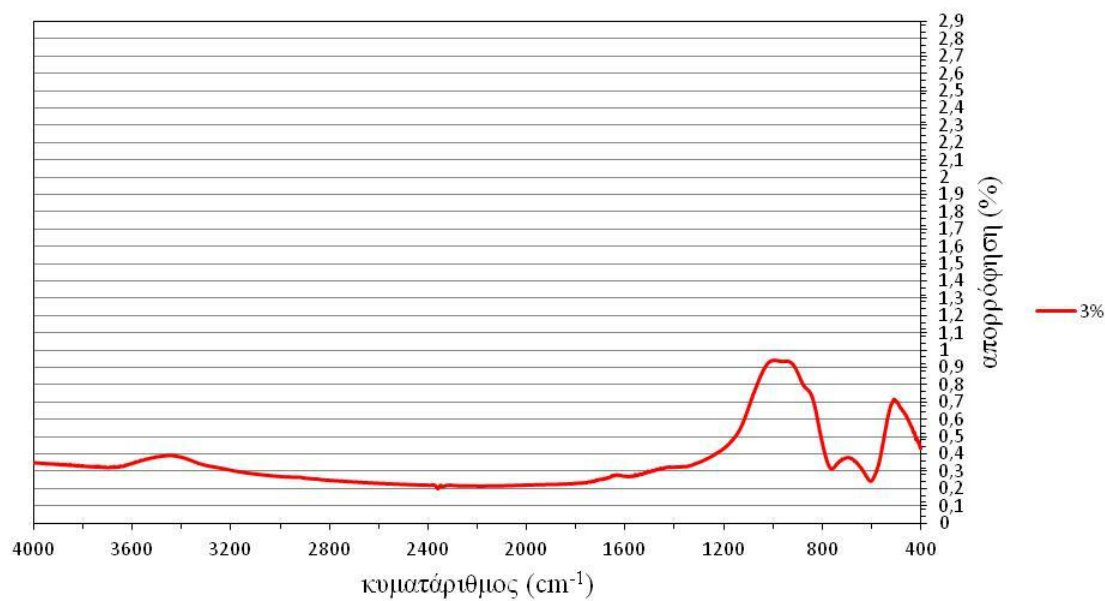
Παρατηρείται ότι στο φάσμα αυτό είναι ουσιαστικά ανεπαίσθητη η ευρεία κορυφή χαμηλής έντασης στα 1440 cm^{-1} η οποία αποδίδεται σε δονήσεις ανθρακικών που αποδίδονται σε πιθανή πρόσληψη CO_2 από την ατμόσφαιρα στην υάλο κατά τη διάρκεια της τήξης της υάλου στο χωνευτήριο. Συνεπώς από τη σύσταση αυτή φαίνεται ότι το τήγμα δεν απορροφά CO_2 από την ατμόσφαιρα.

Τέλος, παρατηρούνται κορυφές που οφείλονται σε δονήσεις σε υψηλές συχνότητες ($3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$) και στα 1640 cm^{-1} που αποδίδονται σε (προσροφημένο) νερό

Αναφορικά με δονήσεις δεσμών στους οποίους εμπλέκεται το Al ισχύουν όσα αναφέρθηκαν παραπάνω.



(α)



(β)

Εικόνα 28. Φάσμα IR της υάλου 3% (βλέπε Πίνακα 6) στο διάστημα (α) 400-1800 cm^{-1} και (β) 400-4000 cm^{-1} .

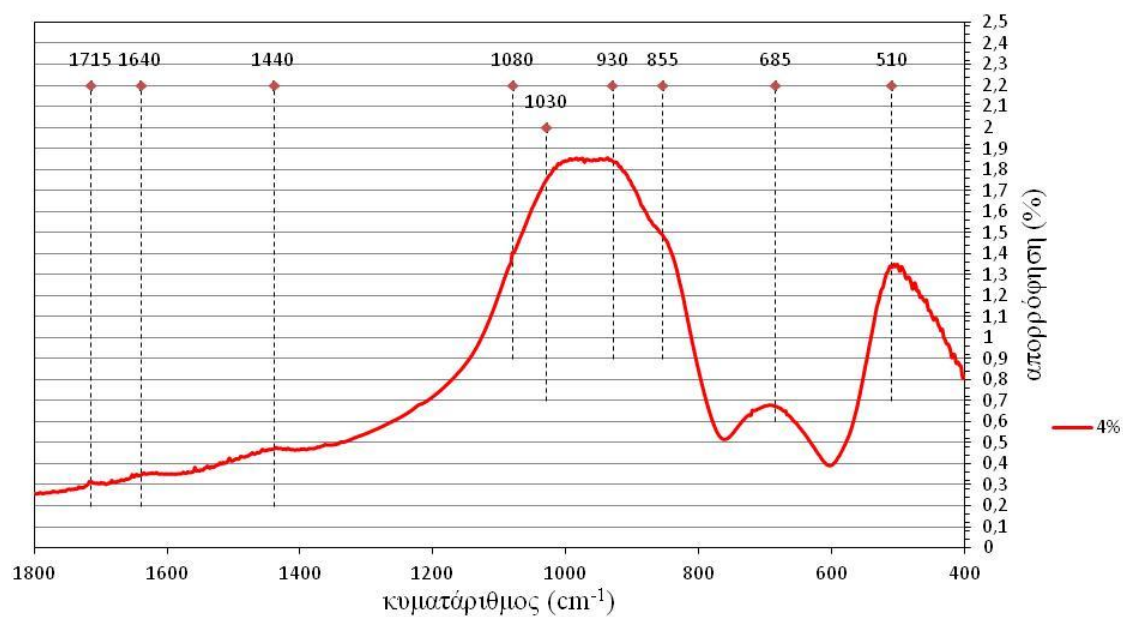
Στην Εικόνα 29 παρουσιάζεται το φάσμα IR (σε μεγάλη και μικρή μεγέθυνση) της υάλου 4%. Σε αυτή την υάλο έχει προστεθεί Al_2O_3 σε ποσοστό 4 mol%.

Σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν στην αρχή της ενότητας για την απόδοση των κορυφών, παρατηρούνται δονήσεις των πυριτικών ομάδων. Συγκεκριμένα, παρατηρούνται οι κορυφές που είναι στα 510 (rocking motion of Si-O-Si bridges), 855 (Q^1), 930 (Q^2), 1030 ($\nu_{\text{asym}}(\text{Si-O-Si})$) (εμφανώς μετακινημένη σε χαμηλότερη συχνότητα, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω) και 1080 cm^{-1} (Q^3).

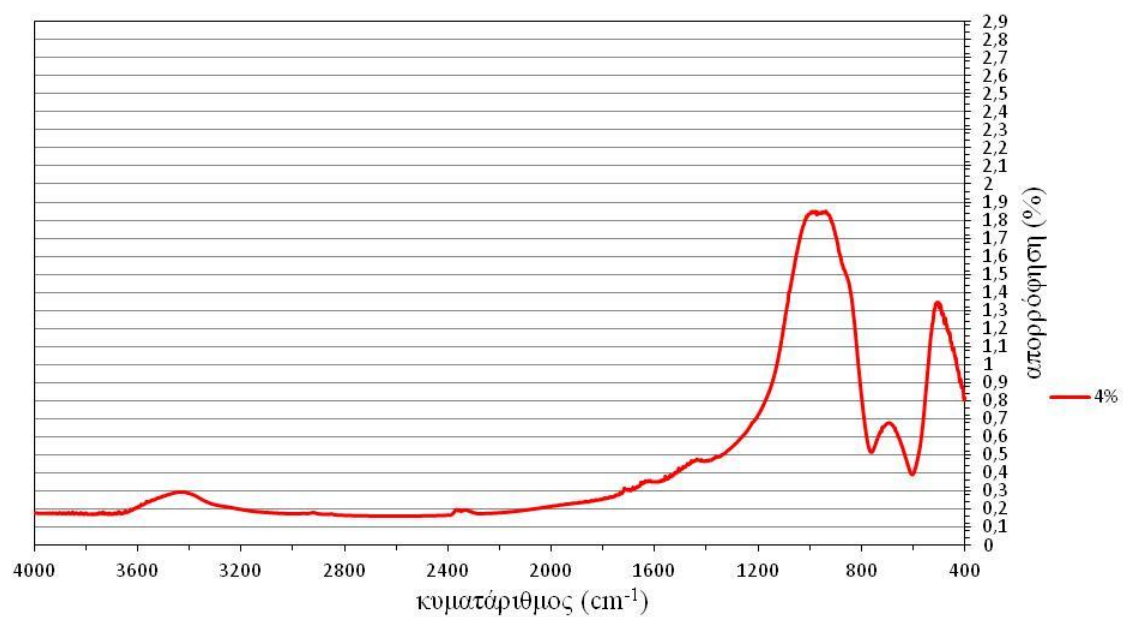
Παρατηρείται ότι στο φάσμα αυτό είναι ουσιαστικά ανεπαίσθητη η ευρεία κορυφή χαμηλής έντασης στα 1440 cm^{-1} η οποία αποδίδεται σε δονήσεις ανθρακικών που αποδίδονται σε πιθανή πρόσληψη CO_2 από την ατμόσφαιρα στην υάλο κατά τη διάρκεια της τήξης της υάλου στο χωνευτήριο.

Τέλος, παρατηρούνται κορυφές που οφείλονται σε δονήσεις σε υψηλές συχνότητες ($3200\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$) και στα 1640 cm^{-1} που αποδίδονται σε (προσροφημένο) νερό. Παρατηρείται και μία κορυφή στα 1715 cm^{-1} η οποία αποδίδεται στο διοξείδιο του άνθρακα.

Αναφορικά με δονήσεις δεσμών στους οποίους εμπλέκεται το Al ισχύουν όσα αναφέρθηκαν παραπάνω.



(α)



(β)

Εικόνα 29. Φάσμα IR της υάλου 4% (βλέπε Πίνακα 6) στο διάστημα (α) 400-1800 cm^{-1} και (β) 400-4000 cm^{-1} .

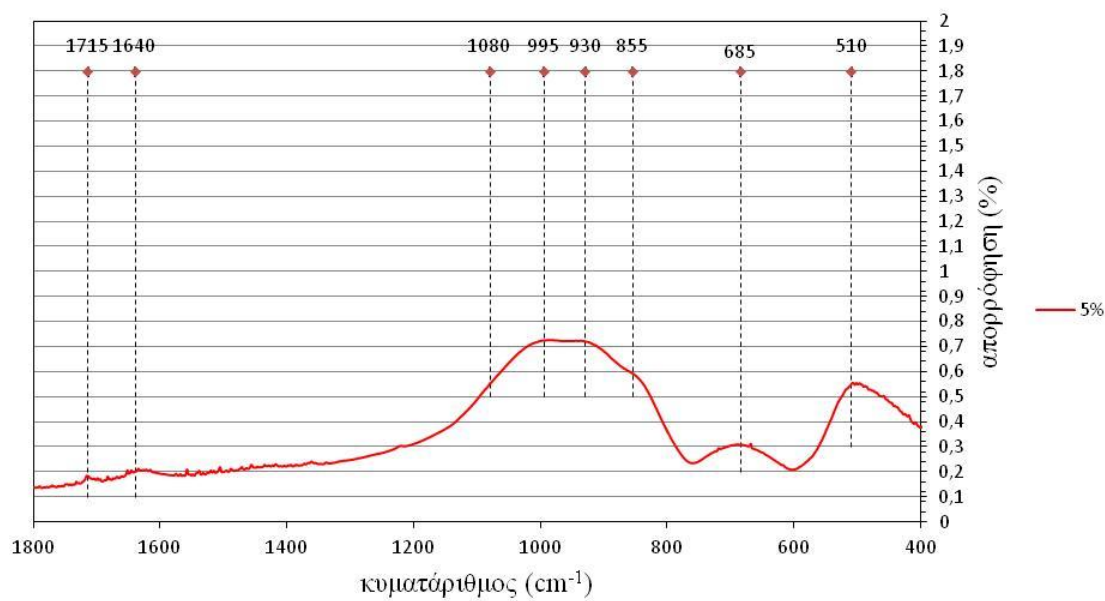
Στην Εικόνα 30 παρουσιάζεται το φάσμα IR (σε μεγάλη και μικρή μεγέθυνση) της υάλου 5%.

Οι κορυφές στα 510 (rocking motion of Si-O-Si bridges), 855 (Q^1), 930 (Q^2) και 1080 cm^{-1} (Q^3) συνεχίζουν να εμφανίζονται, όπως και σε όλα τα προηγούμενα φάσματα.

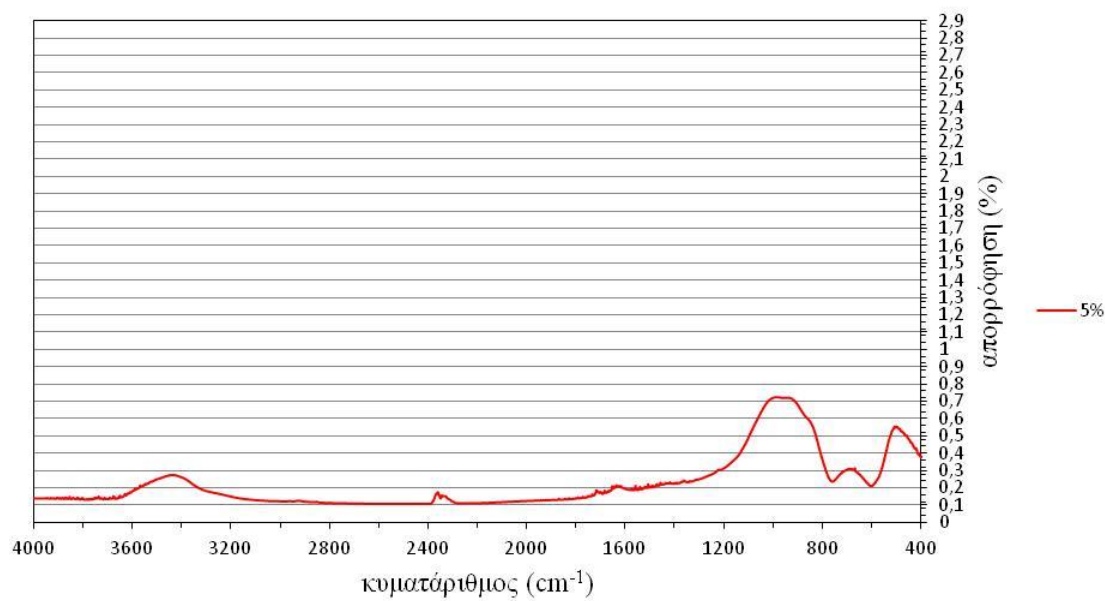
Όπως και στα προηγούμενα φάσματα, διαπιστώνεται ότι η ύαλος αυτή δεν είναι επιδεκτική στην αυθόρμητη προσρόφηση CO_2 από την ατμόσφαιρα στην ύαλο κατά την διάρκεια της τήξης της υάλου στο χωνευτήριο γιατί απουσιάζει η κορυφή στα 1440 cm^{-1} η οποία είχε καταγραφεί στις υάλους με περιεκτικότητας Al_2O_3 μέχρι 2%.

Τέλος παρατηρούνται κορυφές που οφείλονται σε δονήσεις σε υψηλές συχνότητες (3200-3600 cm^{-1}) και στα 1640 cm^{-1} (λιγότερο ισχυρή) που αποδίδονται σε (προσροφημένο) νερό. Παρατηρείται και μία κορυφή στα 1715 cm^{-1} η οποία αποδίδεται στο διοξείδιο του άνθρακα.

Αναφορικά με δονήσεις δεσμών στους οποίους εμπλέκεται το Al ισχύουν όσα αναφέρθηκαν παραπάνω. Συγκεκριμένα, η κορυφή της γέφυρας Si-O-Si από τα 1030 ($\nu_{\text{asym}}(\text{Si-O-Si})$) έχει μεταφερθεί περίπου στα 995 cm^{-1} . Επίσης έχει εμφανιστεί καθαρά κορυφή στα 685 cm^{-1} .



(α)



(β)

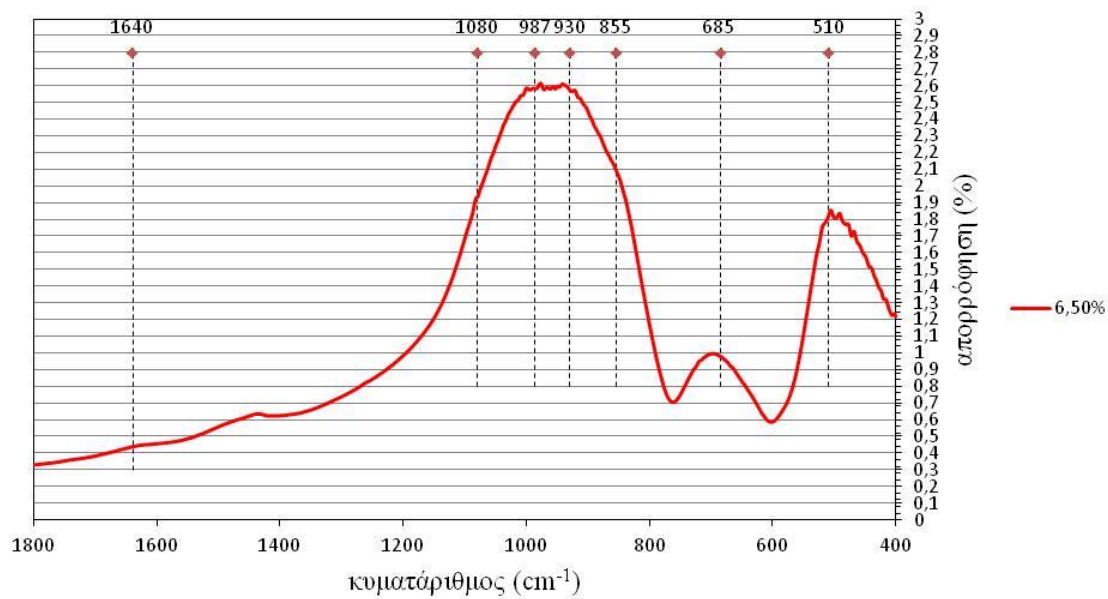
Εικόνα 30. Φάσμα IR της υάλου 5% (βλέπε Πίνακα 6) στο διάστημα (α) 400-1800 cm^{-1} και (β) 400-4000 cm^{-1} .

Στην Εικόνα 31 παρουσιάζεται το φάσμα IR (σε μεγάλη και μικρή μεγέθυνση) της υάλου 6,5%.

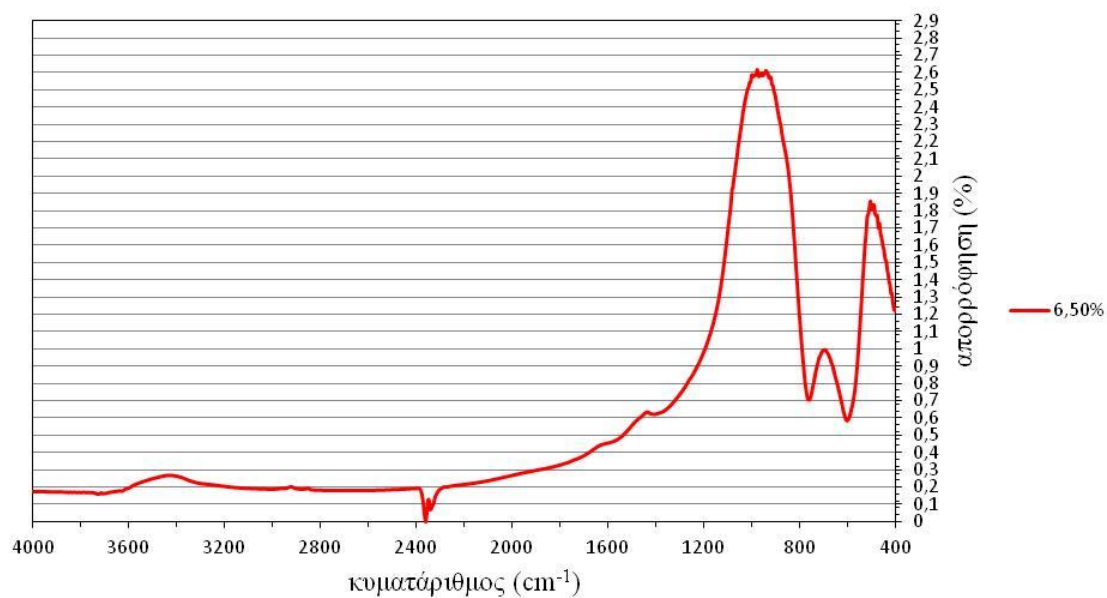
Σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν στην αρχή της ενότητας για την απόδοση των κορυφών, παρατηρούνται δονήσεις των πυριτικών ομάδων. Συγκεκριμένα, παρατηρούνται οι κορυφές που είναι στα 510 (rocking motion of Si-O-Si bridges), 855 (Q^1), 930 (Q^2) και 1080 cm^{-1} (Q^3).

Οι κορυφές σε υψηλές συχνότητες ($3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$) και στα 1640 cm^{-1} αποδίδονται σε (προσροφημένο) νερό.

Αναφορικά με δονήσεις δεσμών στους οποίους εμπλέκεται το Al ισχύουν όσα αναφέρθηκαν παραπάνω. Συγκεκριμένα, η κορυφή της γέφυρας Si-O-Si από τα 1030 cm^{-1} ($\nu_{\text{asym}}(\text{Si-O-Si})$) έχει μετατοπιστεί στα 987 cm^{-1} . Επίσης καταγράφεται καθαρά η κορυφή στα $\sim 685\text{ cm}^{-1}$.



(α)



(β)

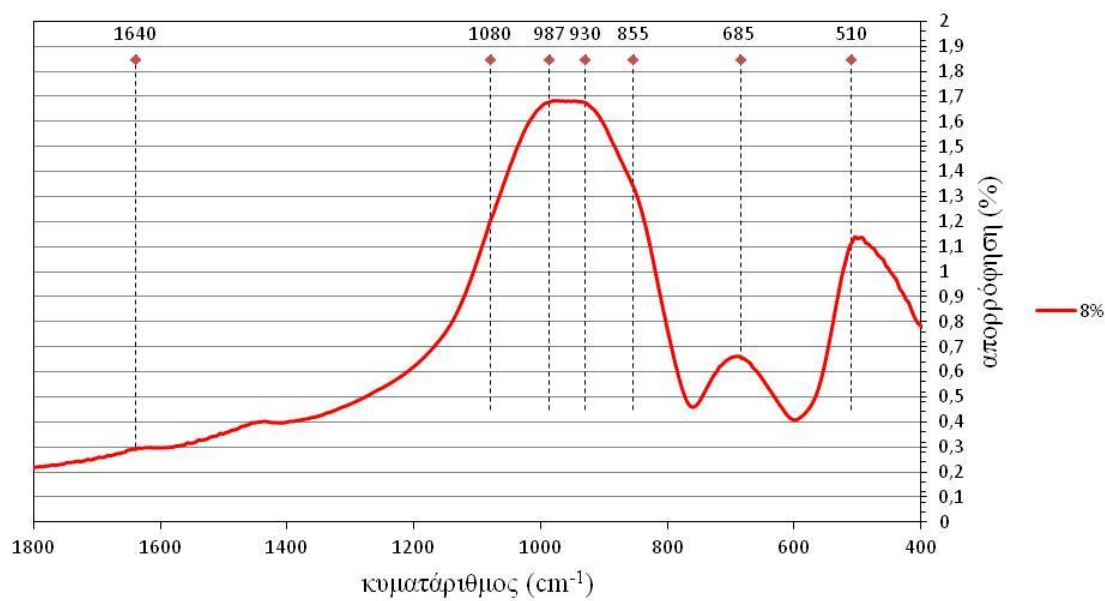
Εικόνα 31. Φάσμα IR της υάλου 6,5% (βλέπε Πίνακα 6) στο διάστημα (α) 400-1800 cm^{-1} και (β) 400-4000 cm^{-1} .

Στην Εικόνα 32 παρουσιάζεται το φάσμα IR (σε μεγάλη και μικρή μεγέθυνση) της υάλου 8%.

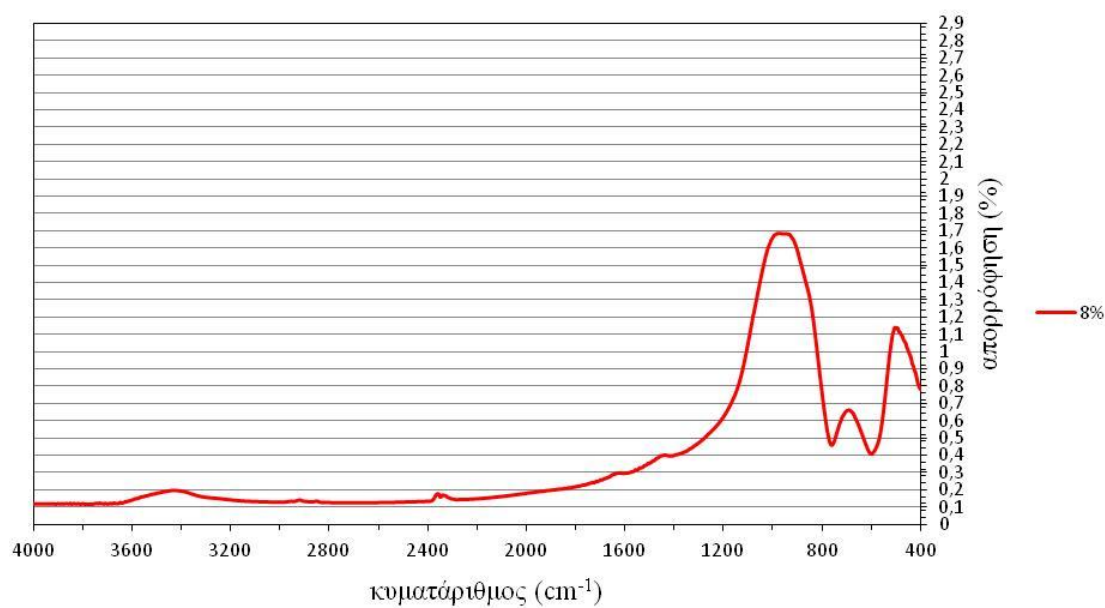
Παρατηρούνται και εδώ οι κορυφές στα 510 (rocking motion of Si-O-Si bridges), 855 (Q^1), 930 (Q^2) και 1080 cm^{-1} (Q^3).

Οι κορυφές που καταγράφηκαν στα προηγούμενα φάσματα σε υψηλές συχνότητες ($3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$) και στα 1640 cm^{-1} αποδίδονται σε (προσροφημένο) νερό.

Αναφορικά με δονήσεις δεσμών στους οποίους εμπλέκεται το Al ισχύουν όσα αναφέρθηκαν παραπάνω. Συγκεκριμένα, η κορυφή της γέφυρας Si-O-Si από τα 1030 cm^{-1} ($\nu_{\text{asym}}(\text{Si-O-Si})$) έχει μετακινηθεί στα 987 cm^{-1} . Επίσης καταγράφεται καθαρά η κορυφή στα 685 cm^{-1} . Τέλος παρατηρείται και μία ελαφρά μετακίνηση σε μικρότερες συχνότητες της κορυφής στα 510 cm^{-1} .



(α)



(β)

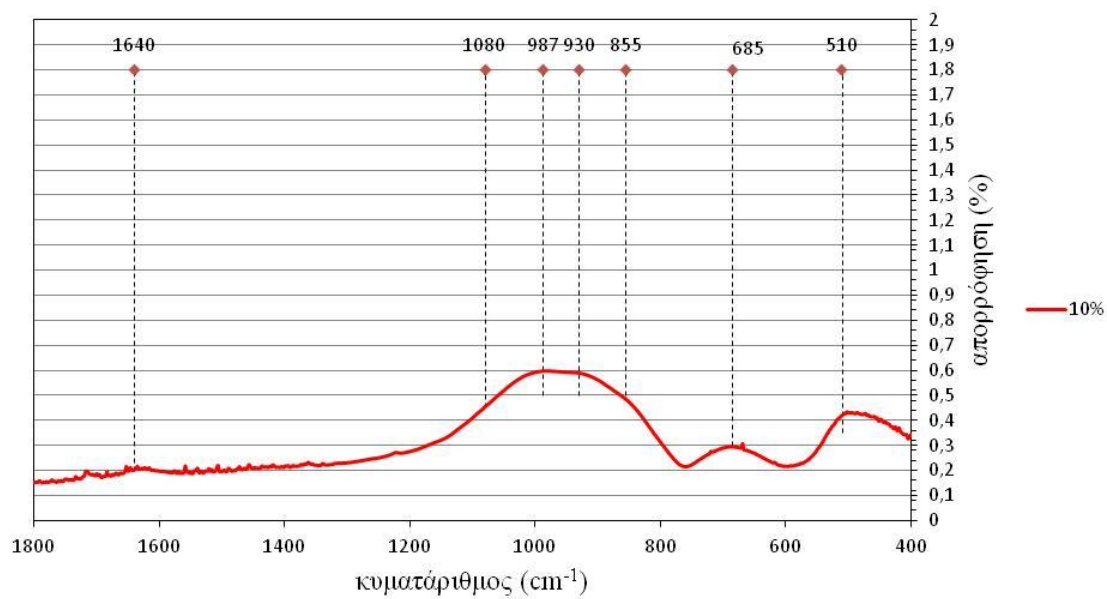
Εικόνα 32. Φάσμα IR της υάλου 8% (βλέπε Πίνακα 6) στο διάστημα (α) 400-1800 cm^{-1} και (β) 400-4000 cm^{-1} .

Στην Εικόνα 33 παρουσιάζεται το φάσμα IR (σε μεγάλη και μικρή μεγέθυνση) της τελευταίας σύστασης της υάλου, στην οποία αυξήσαμε το ποσοστό του Al_2O_3 σε 10%.

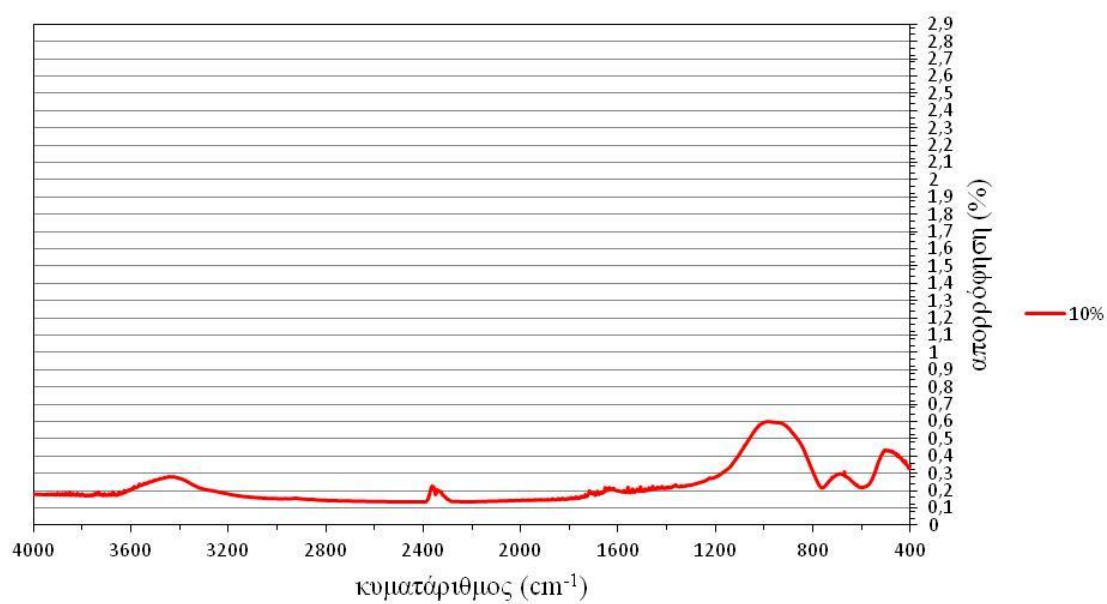
Οι ίδιες κορυφές των πυριτικών ομάδων που καταγράφηκαν στα προηγούμενα φάσματα συνεχίζουν να εμφανίζονται, δηλαδή στα 510 (rocking motion of Si-O-Si bridges), 855 (Q^1), 930 (Q^2), και 1080 cm^{-1} (Q^3).

Οι κορυφές που καταγράφηκαν και στα προηγούμενα φάσματα σε υψηλές συχνότητες ($3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$) και στα 1640 cm^{-1} αποδίδονται σε (προσροφημένο) νερό.

Αναφορικά με δονήσεις δεσμών στους οποίους εμπλέκεται το Al ισχύουν όσα αναφέρθηκαν παραπάνω. Συγκεκριμένα, η κορυφή της γέφυρας Si-O-Si από τα 1030 cm^{-1} ($\nu_{\text{asym}}(\text{Si-O-Si})$) έχει μεταφερθεί στα 987 cm^{-1} . Επίσης καταγράφεται καθαρά η κορυφή στα 685 cm^{-1} . Τέλος παρατηρείται και μία ελαφρά μετακίνηση σε μικρότερες συχνότητες της κορυφής στα 510 cm^{-1} .



(α)

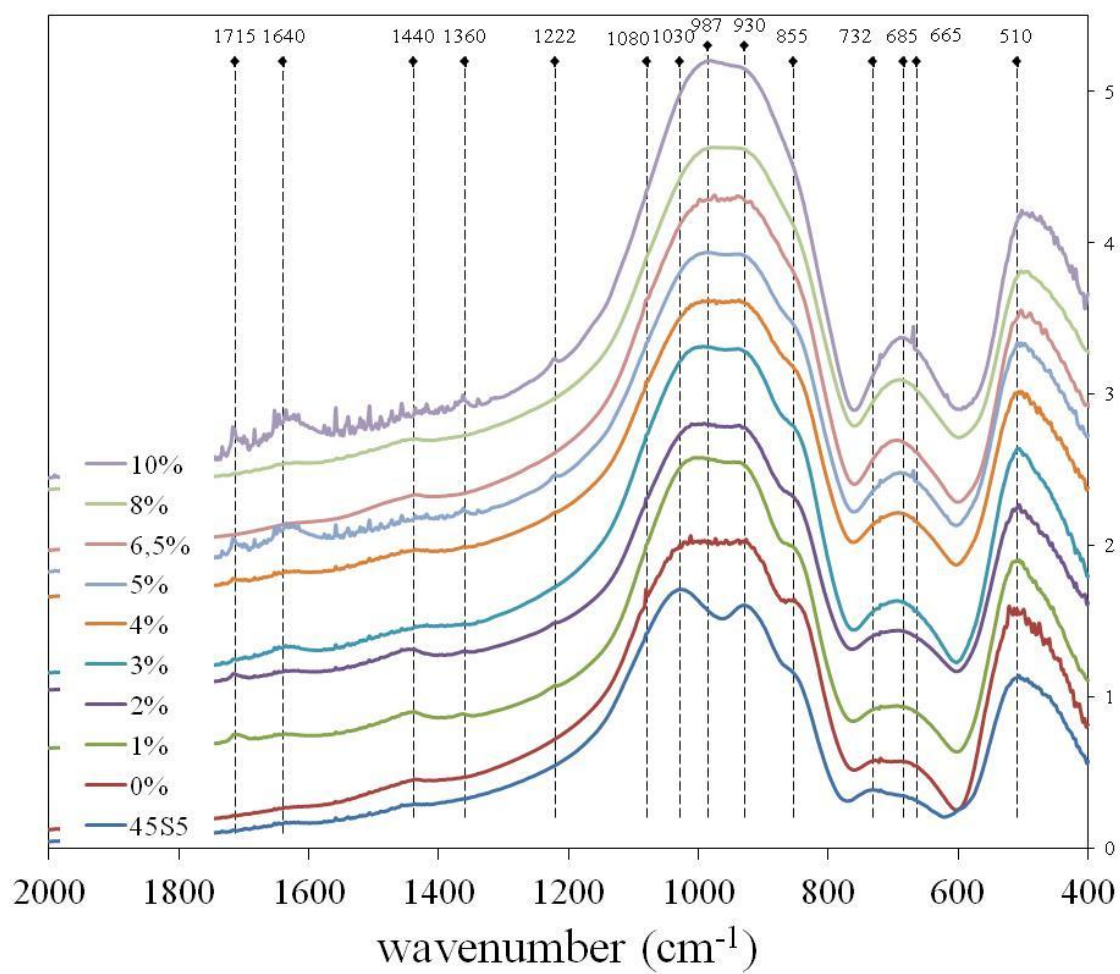


(β)

Εικόνα 33. Φάσμα IR της υάλου 10% (βλέπε Πίνακα 6) στο διάστημα (α) 400-1800 cm^{-1} και (β) 400-4000 cm^{-1} .

Στην Εικόνα 34 παρουσιάζονται όλα τα φάσματα των υάλων συγκριτικά. Όπως αναλύθηκε λεπτομερώς για το φάσμα της κάθε σύστασης, η δομή των 9 νέων υάλων που παρασκευάστηκαν αποτελείται κυρίως από μονάδες Q^2 και επίσης Q^1 και Q^3 (με κορυφές μικρότερης έντασης). Η παρουσία των φωσφορικών ομάδων στη δομή της υάλου 45S5 ήταν εμφανής συγκρίνοντας το φάσμα της υάλου αυτής με τα φάσματα των υπολοίπων υάλων. Είναι προφανές ότι οι φωσφορικές ομάδες έχουν πολύ ενεργό ρόλο στη δομή και στην τροποποίηση της δομής αυτής από τα κατιόντα του νατρίου και του ασβεστίου.

Η παρουσία του Al μέχρι το ποσοστό 10% Al_2O_3 , το οποίο είναι αρκετά υψηλό, δεν φάνηκε να επηρεάζει τις κορυφές δόνησης των ομάδων Q^1 , Q^2 , Q^3 , ούτε στη θέση, ούτε στο σχήμα, αλλά ούτε και στην ένταση των κορυφών αυτών. Όμως, με την αύξηση της περιεκτικότητας σε Al_2O_3 , παρατηρήθηκαν καθαρές μετατοπίσεις των κορυφών που οφείλονται στις δονήσεις των γεφυρών Si-O-Si, με μετακίνηση σε μικρότερες συχνότητες των κορυφών στα 1030 και 510 cm^{-1} , ενώ σαφώς σχηματίστηκε και μία νέα κορυφή στα 685 cm^{-1} . Τα παραπάνω αποτελούν ενδείξεις ότι το Al συμμετέχει ενεργά στη δομή των πυριτικών αυτών υάλων, χωρίς όμως να φαίνεται ότι επηρεάζει την αναλογία των μονάδων Q^1 , Q^2 , Q^3 . Στη βιβλιογραφία αναφέρονται οι κορυφές IR που οφείλονται στις δονήσεις Si-O-Al και Al-O (Πίνακας 10, Stubican και Roy 1961, Vedder 1964, Farmer 1974), οι οποίες, όμως, επειδή είναι πολύ ασθενείς σε ένταση, είναι δύσκολο να διακριθούν στα φάσματα IR.



Εικόνα 34. Φάσματα IR όλων των υάλων (βλέπε Πίνακα 6) στο διάστημα $400\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$.

Πίνακας 10. Συχνότητες δόνησης κορυφών IR των δεσμών Si-O-Al και Al-O. (Stubican Roy1961, Vedder 1964, Farmer 1974).

Wavenumber (cm ⁻¹)	Intensity	Vibration
657	w	Si-O-Al
692	w	Si-O-Al
725	s	Si-O-Al
730	w	Si-O-Al
830	w	Si-O-Al
915	s	Si-O-Al
761	vw	Al-O
822	ms	Al-O
826	ms	Al-O

*w=weak, *s=strong, *vw=very weak, *ms=medium strong,

2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ RAMAN

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται τα φάσματα Raman που ελήφθησαν από τις υάλους που παρασκευάστηκαν. Παρουσιάζονται τα φάσματα στο διάστημα $300\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$.

Η απόδοση των κορυφών των φασμάτων αυτών έγινε με βάση τον Πίνακα 11 (Agathopoulos και συν. 2006). Επίσης, για τις δονήσεις που οφείλονται στις πυριτικές ομάδες, εκτός από τις τιμές του Πίνακα 11, από βιβλιογραφική ανασκόπηση προέκυψαν και τα ακόλουθα. Μπάντα με κορυφή στα $\sim 1070\text{ cm}^{-1}$ οφείλεται στις δονήσεις SiO_3O^- (Q^3), στα 630 cm^{-1} σε δονήσεις κάμψης των Si-O-Si (Q^2), και στα 850 cm^{-1} σε δονήσεις τάσης του μονομερούς SiO_4^{4-} (Q^0). Γενικότερα οι πυριτικές δονήσεις εμφανίζονται στην κορυφή 1075 cm^{-1} (Si-O , Q^3 assym., stretch vibration), ενώ οι κορυφές στα $400\text{-}550\text{ cm}^{-1}$ αποδίδονται στις δονήσεις των γεφυρών Si-O-Si . Φωσφορικές δονήσεις εμφανίζονται στις κορυφές από $1400\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ (Q^2 , Q^1 , Q^0). Επίσης, οι δονήσεις των ορθοφωσφορικών ομάδων δίνουν κορυφή στα 952 cm^{-1} . Τέλος οι δονήσεις των ανθρακικών ομάδων (CO_3^{2-}) δίνουν κορυφή στα 1070 cm^{-1} (Belluci και συν. 2011, Konijnendijk και συν. 1976, Chachine και συν. 2004).

Με βάση τα παραπάνω ακολουθεί η ανάλυση των φασμάτων.

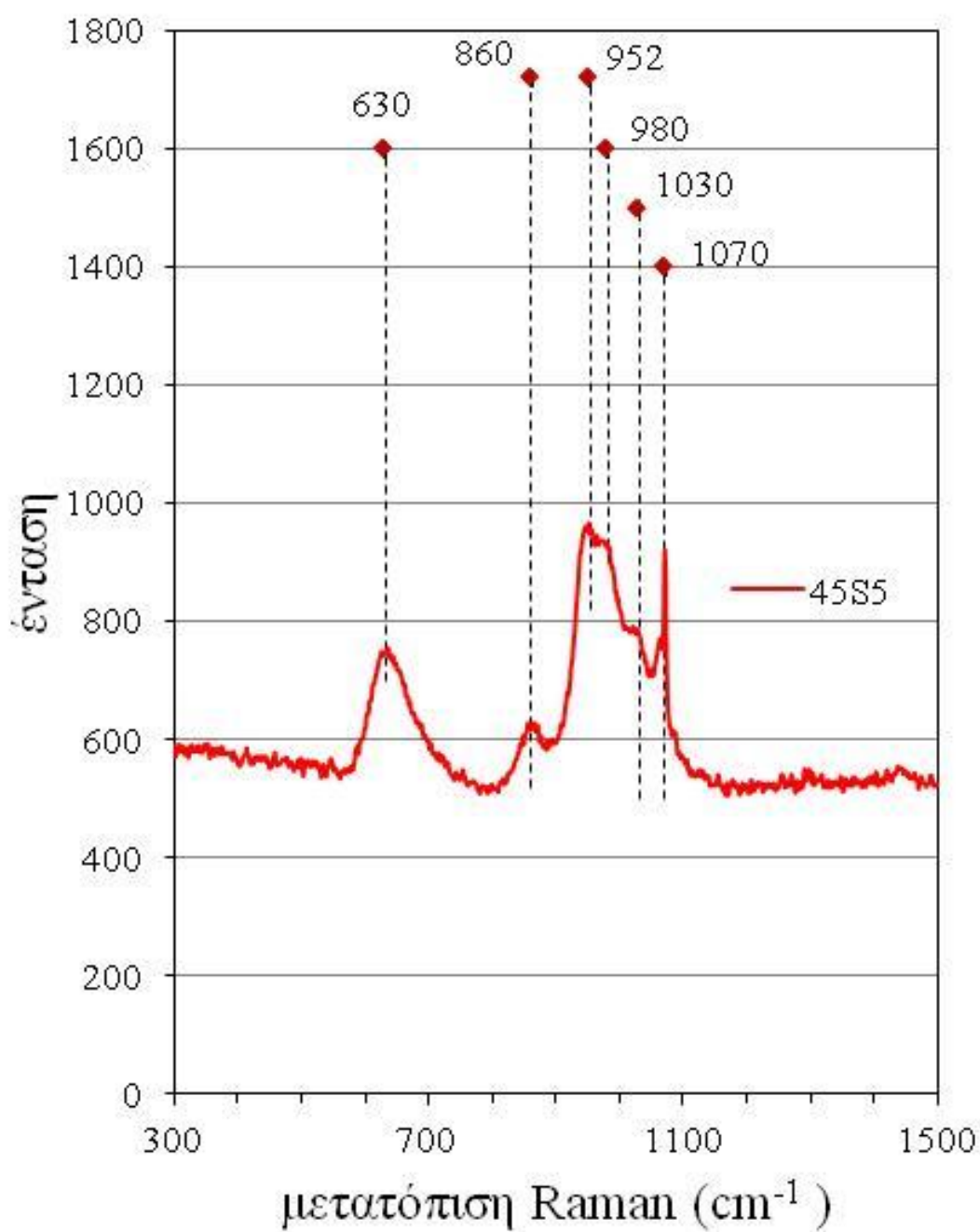
Στην Εικόνα 35 παρουσιάζεται το φάσμα Raman της υάλου 45S5. Σύμφωνα με τα παραπάνω, παρατηρούνται οι δονήσεις των πυριτικών ομάδων και των φωσφορικών ομάδων. Συγκεκριμένα, και με βάση τα συμπεράσματα που εξήχθησαν και από την ανάλυση των φασμάτων IR, η κορυφή στα 1070 cm^{-1} μπορεί να αποδοθεί στις μονάδες Q^3 , η κορυφή στα 980 cm^{-1} σε μονάδες Q^2 , και η κορυφή στα 860 cm^{-1} σε μονάδες Q^1 . Επίσης, η κορυφή στα 1030 cm^{-1} μπορεί να αποδοθεί στις δονήσεις τύπου V και VI του Πίνακα 11, ενώ η δόνηση στα 630 cm^{-1} , η οποία είναι ελαφρώς ασύμμετρη προς τις υψηλότερες συχνότητες, μπορεί να αποδοθεί στις δονήσεις της γέφυρας Si-O-Si των μονάδων Q^2 και Q^1 (τύπος VII, Πίνακας 11).

Στα 952 cm^{-1} καταγράφηκε κορυφή η οποία μπορεί να αποδοθεί στις δονήσεις των ορθοφωσφορικών ομάδων.

Τέλος, παρατηρείται και μία οξεία κορυφή υψηλής έντασης στα 1070 cm^{-1} η οποία αποδίδεται σε δονήσεις ανθρακικών. Η παρουσία ανθρακικών στην ύαλο πιθανώς πρέπει να οφείλεται σε πρόσληψη CO_2 από την ατμόσφαιρα στην ύαλο κατά τη διάρκεια της τήξης της ύαλου στο χωνευτήριο. Στο ίδιο συμπέρασμα είχε καταλήξει και η ανάλυση του φάσματος IR της ύαλου 45S5.

Πίνακας 11. Απόδοση κορυφών Raman (Agathopoulos και συν. 2006).

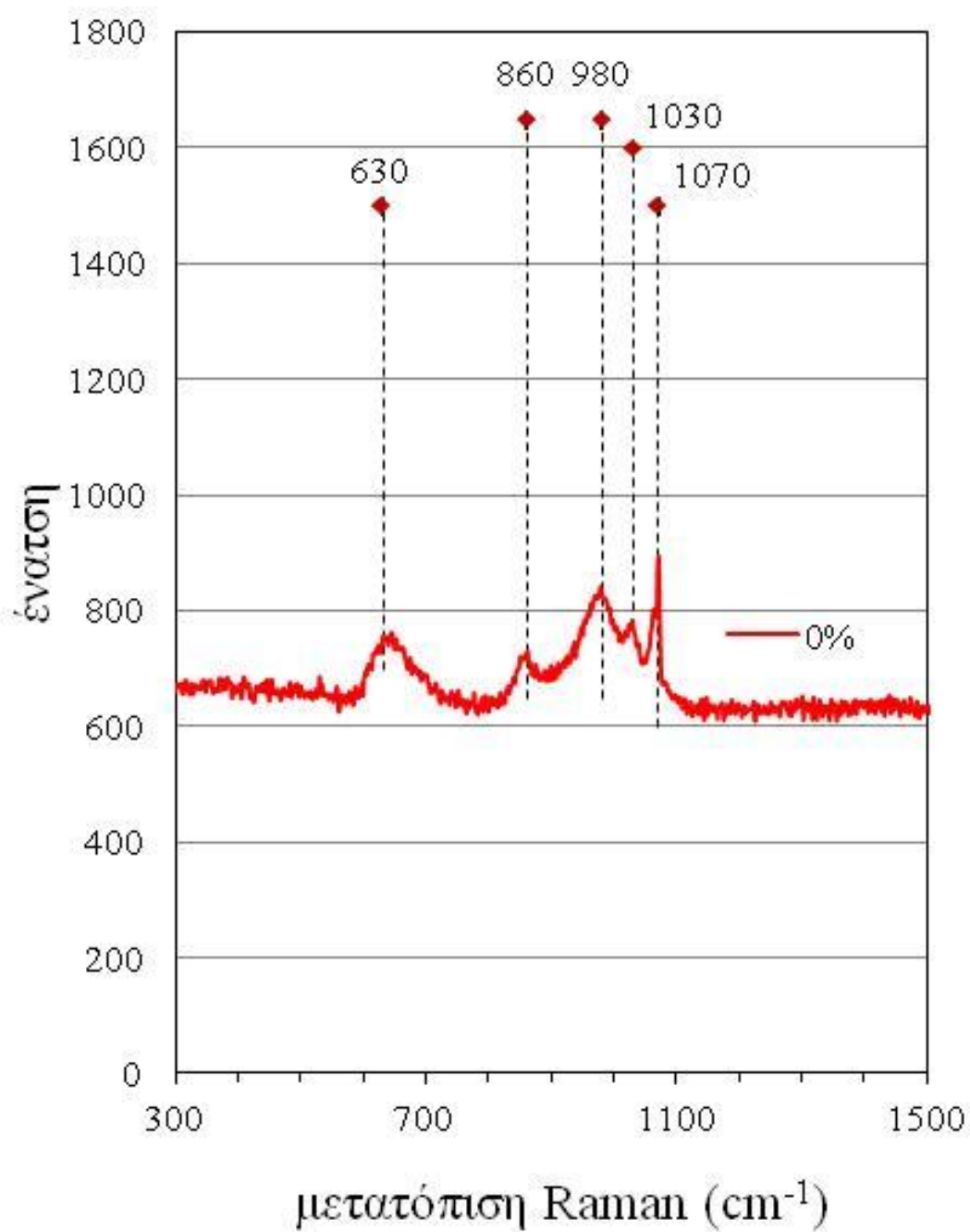
	Description	Band, Peak	Ref.
<i>Silicates</i>			
I	Stretching of a single NBO on a SiO_4 tetrahedron (SiO_3O^- : Q^3) resulting from the presence of network modifying cations	1100	
II	Si-O^- stretching in silicate tetrahedral units with 2 NBOs ($\text{SiO}_2\text{O}_2^{2-}$: Q^2)	950	
III	Si-O^- stretching in silicate tetrahedral units with 3 NBOs ($\text{SiO}_3\text{O}^{3-}$: Q^1).	900	[α]
IV	Stretching vibrations of monomer SiO_4^{4-} unit (Q^0)	850	
V	Si-O^0 from bridging oxygen in structural units that contain NBOs (Q^3 , Q^2 , and Q^1)		[β]
VI	Vibrations in structural units associated with alkali metal cations	1020-1050	[γ]
VII	Si-O-Si bending motions in Q^2 units. The high frequency asymmetry of this band is attributed to analogous vibrations of Q^1 units	~650	[δ]
<i>Phosphates</i>			
VIII	Symmetric stretching of the P-O^- bonds	590	
IX	O-P-O bending of orthophosphate PO_4^{3-} unit (Q^0)	425	[ε]
[α]:	Brawer και White 1977,1975,Furukawa και συν. 1981,Mysen και συν. 1980, McMillan 1984,Virgo και συν. 1980, McMillan P και Piriou 1983, Tatsumisago και συν. 1986, Furukawa και White 1980.		
[β]:	Mysen και Frantz 1992, Lasaga 1982.		
[γ]:	McMillan και συν. 1992, Fukumi και συν. 1990.		
[δ]:	Brawer και White 1977,1975,Furukawa και συν. 1981,Mysen και συν. 1980, McMillan 1984,Virgo και συν. 1980, McMillan P και Piriou 1983, Tatsumisago και συν. 1986		
[ε]	Karakassides και συν. 2004.		



Εικόνα 35. Φάσμα Raman της γάλου 45S5 στο διάστημα 300-1500 cm⁻¹.

Στην Εικόνα 36 παρουσιάζεται το φάσμα Raman της υάλου 0%. Η ύαλος αυτή περιέχει ακριβώς την ίδια σύσταση της υάλου 45S5 χωρίς P_2O_5 . Συγκρίνοντας τα φάσματα Raman των υάλων 0% και 45S5 προκύπτει ότι είναι ακριβώς ίδια και διαφέρουν μόνο στην κορυφή στα 952 cm^{-1} η οποία αποδόθηκε (στο φάσμα του 45S5) στις δονήσεις των φωσφορικών υάλων. Έτσι, στην ύαλο 0%, και με βάση τα συμπεράσματα που εξήχθησαν από την ανάλυση των φασμάτων IR, η κορυφή στα 1070 cm^{-1} μπορεί να αποδοθεί στις μονάδες Q^3 , η κορυφή στα 980 cm^{-1} σε μονάδες Q^2 , και η κορυφή στα 860 cm^{-1} σε μονάδες Q^1 . Επίσης, η κορυφή στα 1030 cm^{-1} μπορεί να αποδοθεί στις δονήσεις τύπου V και VI του Πίνακα 11, ενώ η δόνηση στα 630 cm^{-1} , η οποία είναι ελαφρώς ασύμμετρη προς τις υψηλότερες συχνότητες, μπορεί να αποδοθεί στις δονήσεις της γέφυρας Si-O-Si των μονάδων Q^2 και Q^1 (τύπος VII, Πίνακας 11).

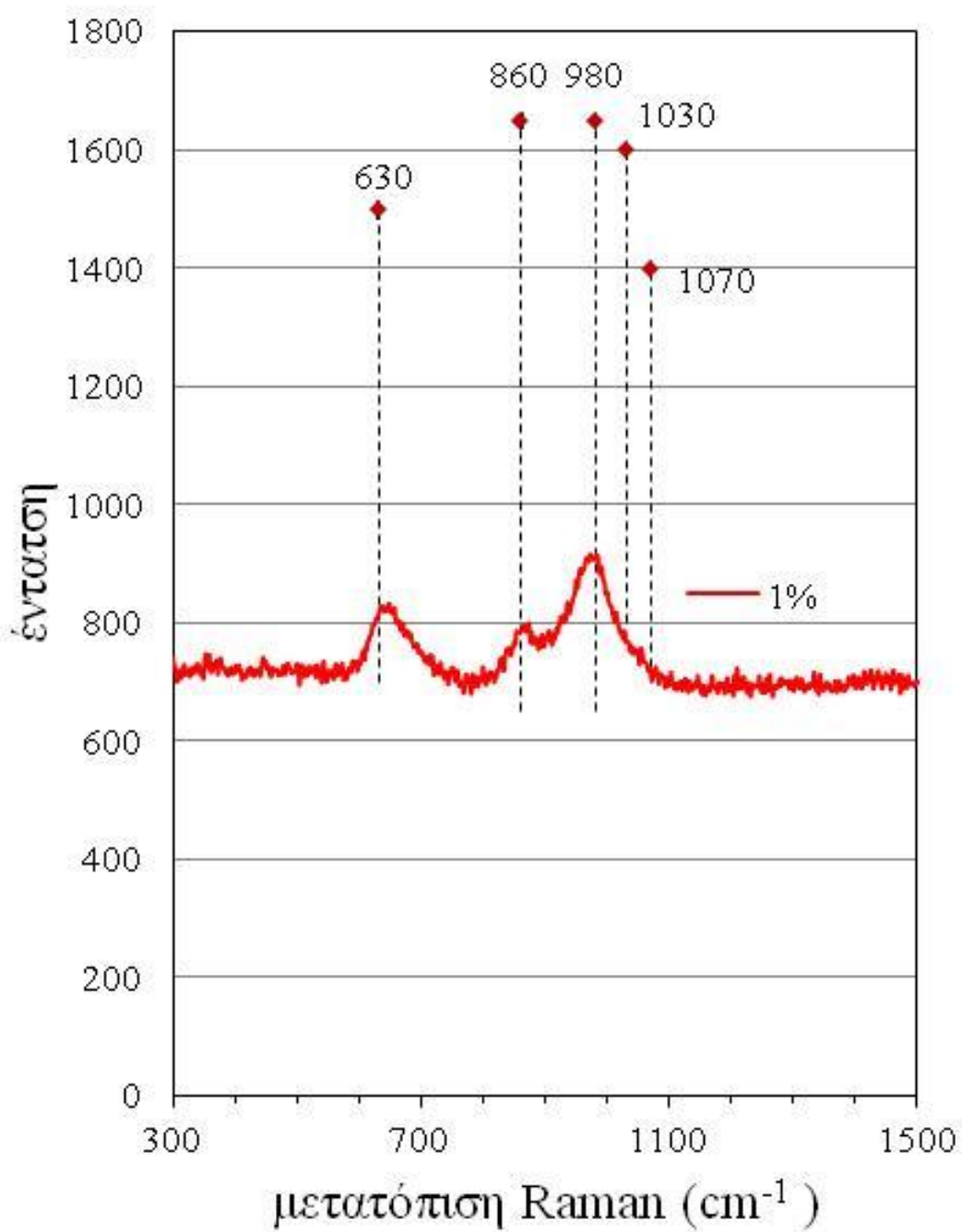
Επίσης παρατηρείται και μία οξεία κορυφή υψηλής έντασης στα 1070 cm^{-1} η οποία αποδίδεται σε δονήσεις ανθρακικών. Η παρουσία ανθρακικών μπορεί να αποδοθεί σε πιθανή πρόσληψη CO_2 από την ατμόσφαιρα στην ύαλο κατά την διάρκεια της τήξης της υάλου στο χωνευτήριο. Στο ίδιο συμπέρασμα είχε καταλήξει και η ανάλυση του φάσματος IR της υάλου 0%.



Εικόνα 36. Φάσμα Raman της υάλου 0% στο διάστημα 300-1500 cm^{-1} .

Στην Εικόνα 37 παρουσιάζεται το φάσμα Raman της υάλου 1%. Καταρχήν στο φάσμα αυτό απουσιάζει εντελώς η αιχμηρή κορυφή στα 1070 cm^{-1} η οποία εμφανίστηκε στα προηγούμενα δύο φάσματα και αποδόθηκε σε δονήσεις ανθρακικών. Αυτό σημαίνει ότι οι υάλοι που περιέχουν Al_2O_3 (όπως θα δειχτεί και στη συνέχεια) δεν είναι επιδεκτικές σε προσθήκη CO_2 κατά την τήξη τους. Με άλλα λόγια, φαίνεται ότι η προσθήκη Al_2O_3 στην υάλο αναστέλλει το φαινόμενο αυτό.

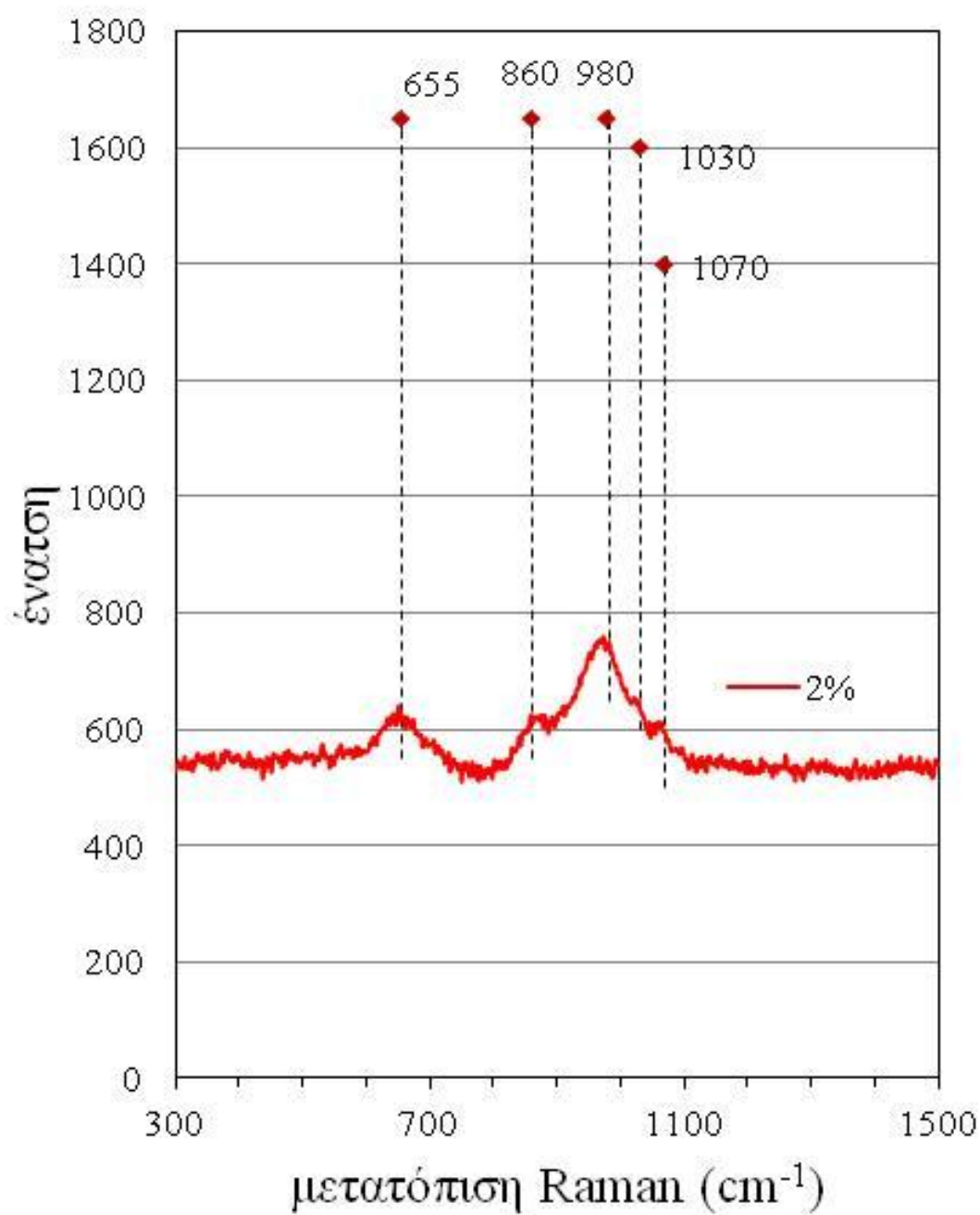
Κατά τα άλλα, στο φάσμα της υάλου 1% διακρίνονται, όπως και στις προηγούμενες υάλους, οι κορυφές στα 630 cm^{-1} , η οποία οφείλεται στις δονήσεις της γέφυρας Si-O-Si των μονάδων Q^2 και Q^1 (τύπος VII, Πίνακας 11), στα 860 cm^{-1} , που οφείλεται σε μονάδες Q^1 , και στα 980 cm^{-1} , που οφείλεται σε μονάδες Q^2 . Στο φάσμα σημειώνονται και οι θέσεις των κορυφών στα 1030 (που αποδίδονται στις δονήσεις τύπου V και VI του Πίνακα 11) και 1070 cm^{-1} (που αποδίδονται στις μονάδες Q^3), οι οποίες, σε σχέση με το φάσμα της υάλου 0%, τώρα μπορούν να διακριθούν μόνο ως μικροί ώμοι δεξιά της μεγαλύτερης κορυφής.



Εικόνα 37. Φάσμα Raman της υάλου 1% στο διάστημα 300-1500 cm^{-1} .

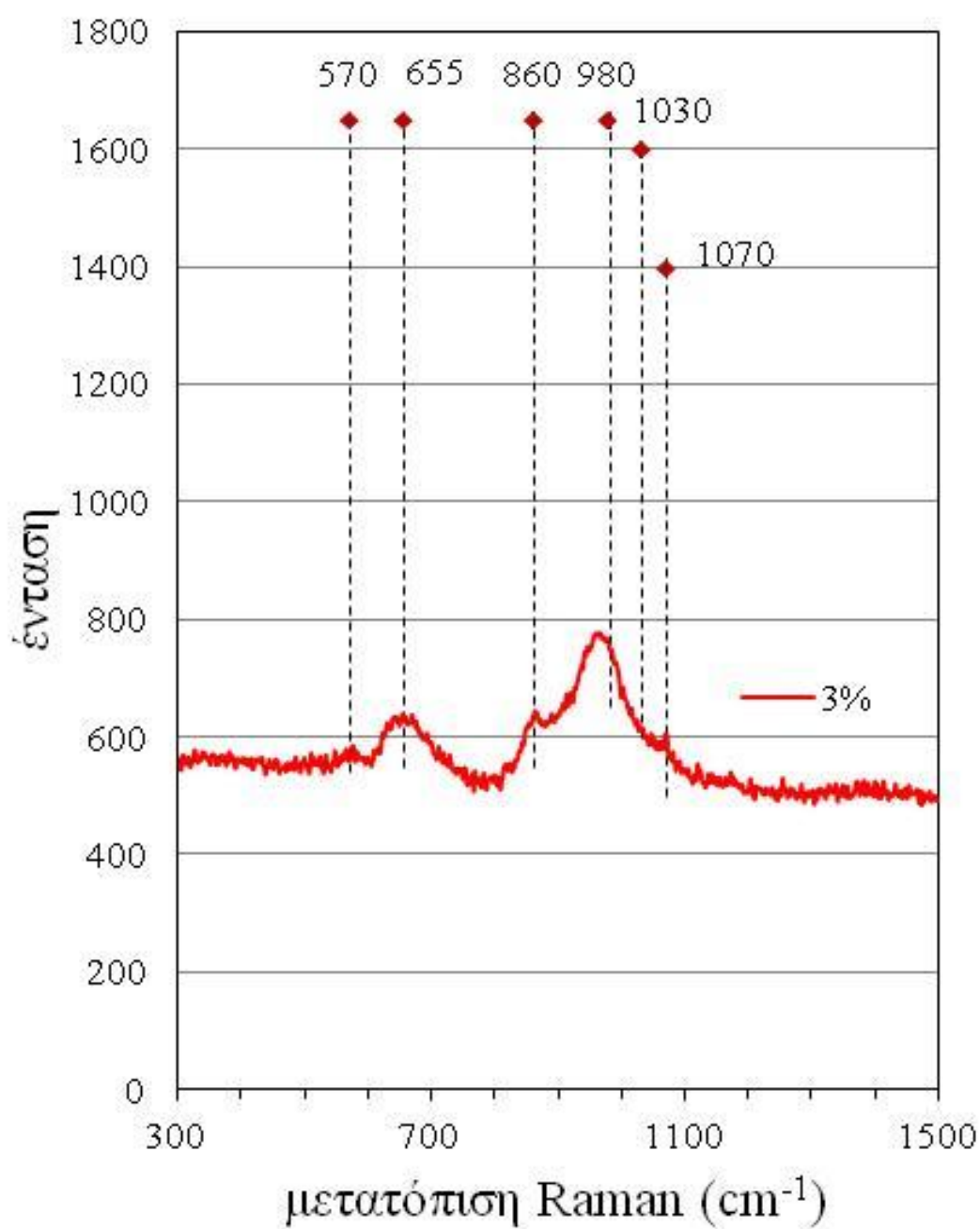
Στην Εικόνα 38 παρουσιάζεται το φάσμα Raman της υάλου 2%. Το φάσμα αυτό έχει αρκετές γενικές ομοιότητες με το φάσμα της υάλου 1%. Δηλαδή, διακρίνονται κορυφές που μπορούν να αποδοθούν σε δονήσεις των ομάδων Q^1 (860 cm^{-1}), Q^2 (980 cm^{-1}), και Q^3 (1070 cm^{-1}), καθώς και των δονήσεων που οφείλονται στις γέφυρες Si-O-Si (για τη συχνότητα της δόνησης αυτής, βλέπε πιο κάτω) και των δονήσεων που αποδίδονται στις δονήσεις τύπου V και VI του Πίνακα 11 (1030 cm^{-1}).

Όμως, με την αύξηση της περιεκτικότητας σε Al_2O_3 από 1 σε 2% παρατηρείται μία αύξηση της συχνότητας της κορυφής που οφείλεται στις γέφυρες Si-O-Si η οποία μετακινήθηκε από τα 630 στα 655 cm^{-1} , και επίσης μετακίνηση της κορυφής από τα 980 σε χαμηλότερες συχνότητες. Τέλος, καταγράφηκε διεύρυνση της κορυφής στα 860 cm^{-1} .



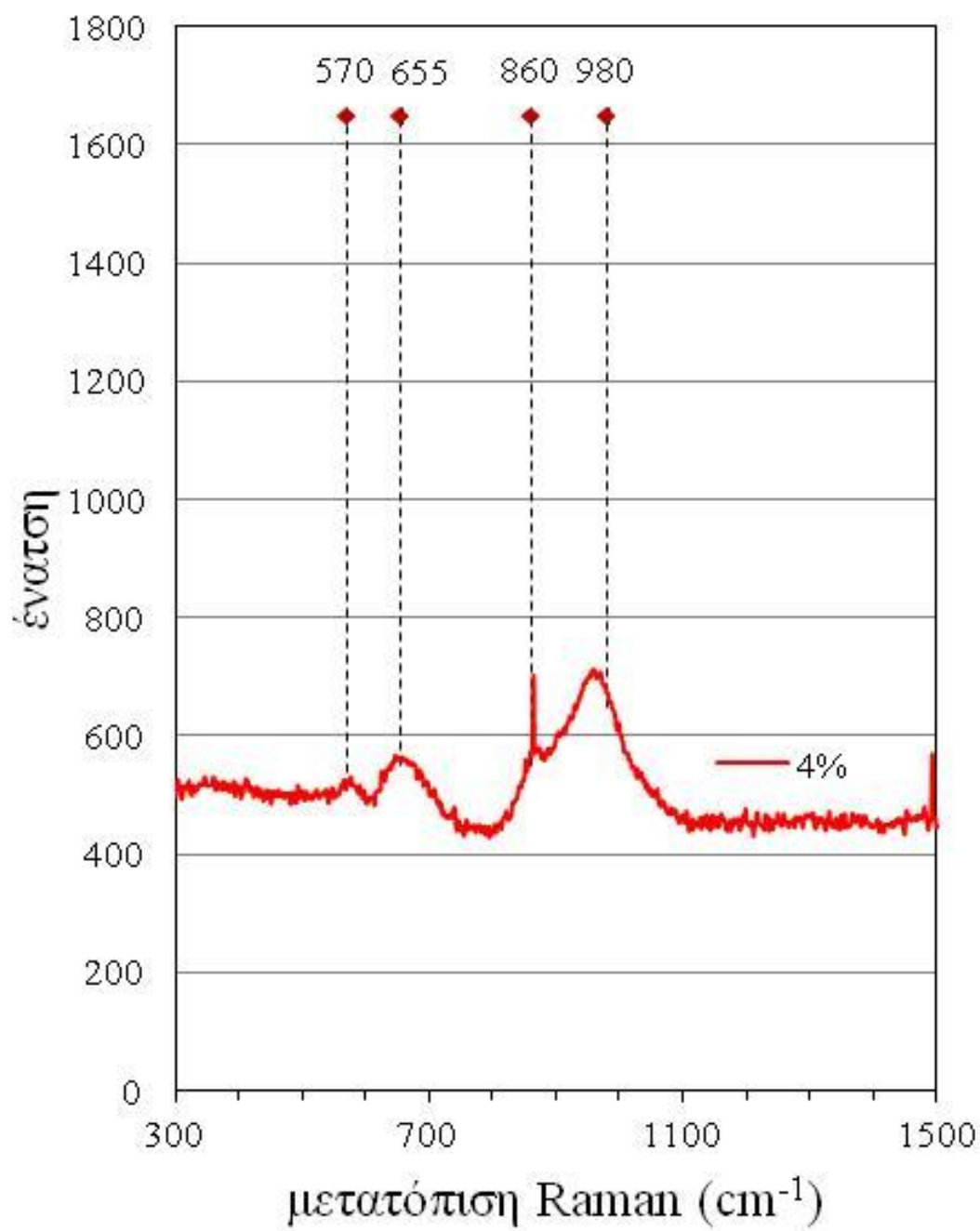
Εικόνα 38. Φάσμα Raman της υάλου 2% στο διάστημα 300-1500 cm^{-1} .

Στην Εικόνα 39 παρουσιάζεται το φάσμα Raman της υάλου 3%. Το φάσμα αυτό έχει αρκετές γενικές ομοιότητες με το φάσμα της υάλου 2%. Γενικά πάντως, σε σχέση με τα φάσματα με χαμηλότερη περιεκτικότητα σε Al_2O_3 , τα γενικά χαρακτηριστικά στο φάσμα αυτό είναι τα ακόλουθα. Οι κορυφές στην περιοχή υψηλών συχνοτήτων ($> 900 \text{ cm}^{-1}$) έχουν συμπυχθεί σε μία ενιαία μπάνα της οποίας η κορυφή αφενός μετατοπίζεται σε μικρότερες συχνότητες, αφετέρου διευρύνεται σε πλάτος. Η κορυφή στα 860 cm^{-1} επίσης διευρύνεται, με τάση να ενωθεί με την κύρια κορυφή που αναφέρθηκε προηγουμένως. Τέλος, η κορυφή που οφείλονταν στις δονήσεις της γέφυρας Si-O-Si στα 630 cm^{-1} αρχίζει να διαχωρίζεται σε δύο νέες κορυφές στα 570 και 655 cm^{-1} . Στο διάγραμμα σημειώνονται οι θέσεις των παραπάνω κορυφών.



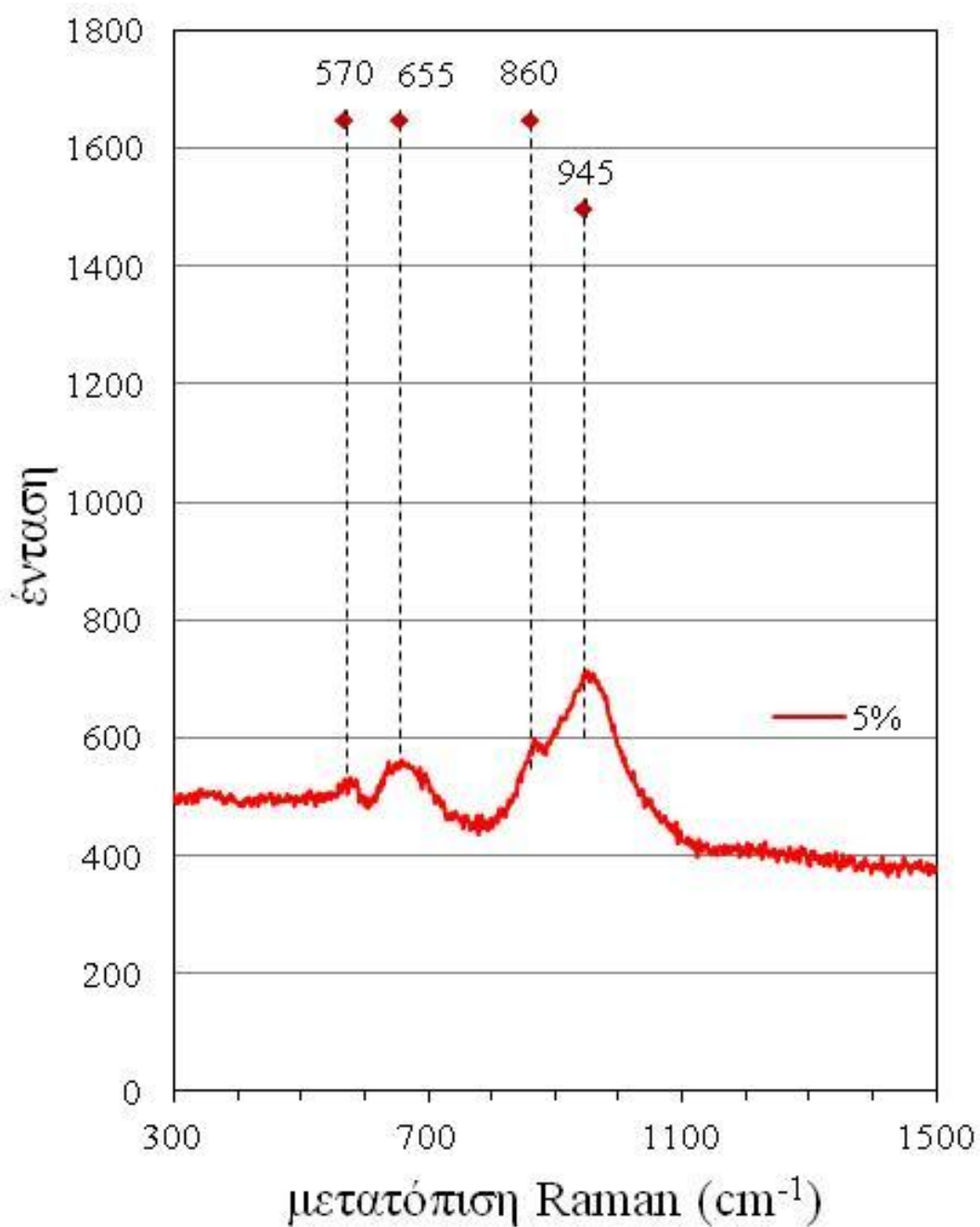
Εικόνα 39. Φάσμα Raman της υάλου 3% στο διάστημα 300-1500 cm^{-1} .

Στην Εικόνα 40 παρουσιάζεται το φάσμα Raman της υάλου 4%. Το φάσμα αυτό έχει αρκετές γενικές ομοιότητες με το φάσμα της υάλου 3%. Και εδώ, ισχύουν όσα αναφέρθηκαν και στο προηγούμενο φάσμα. Συγκεκριμένα, οι κορυφές στην περιοχή υψηλών συχνοτήτων ($> 900 \text{ cm}^{-1}$) έχουν συμπυκνωθεί σε μία ενιαία μπάνα της οποίας η κορυφή αφενός μετατοπίζεται σε μικρότερες συχνότητες, αφετέρου διευρύνεται σε πλάτος. Η κορυφή στα 860 cm^{-1} επίσης διευρύνεται και έχει τάση να ενωθεί με την κύρια κορυφή που αναφέρθηκε προηγουμένως. Τέλος, είναι σαφής ο διαχωρισμός της κορυφής που οφείλονταν στις δονήσεις της γέφυρας Si-O-Si στα 630 cm^{-1} σε δύο νέες κορυφές στα 570 και 655 cm^{-1} . Στο διάγραμμα σημειώνονται οι θέσεις των παραπάνω κορυφών.



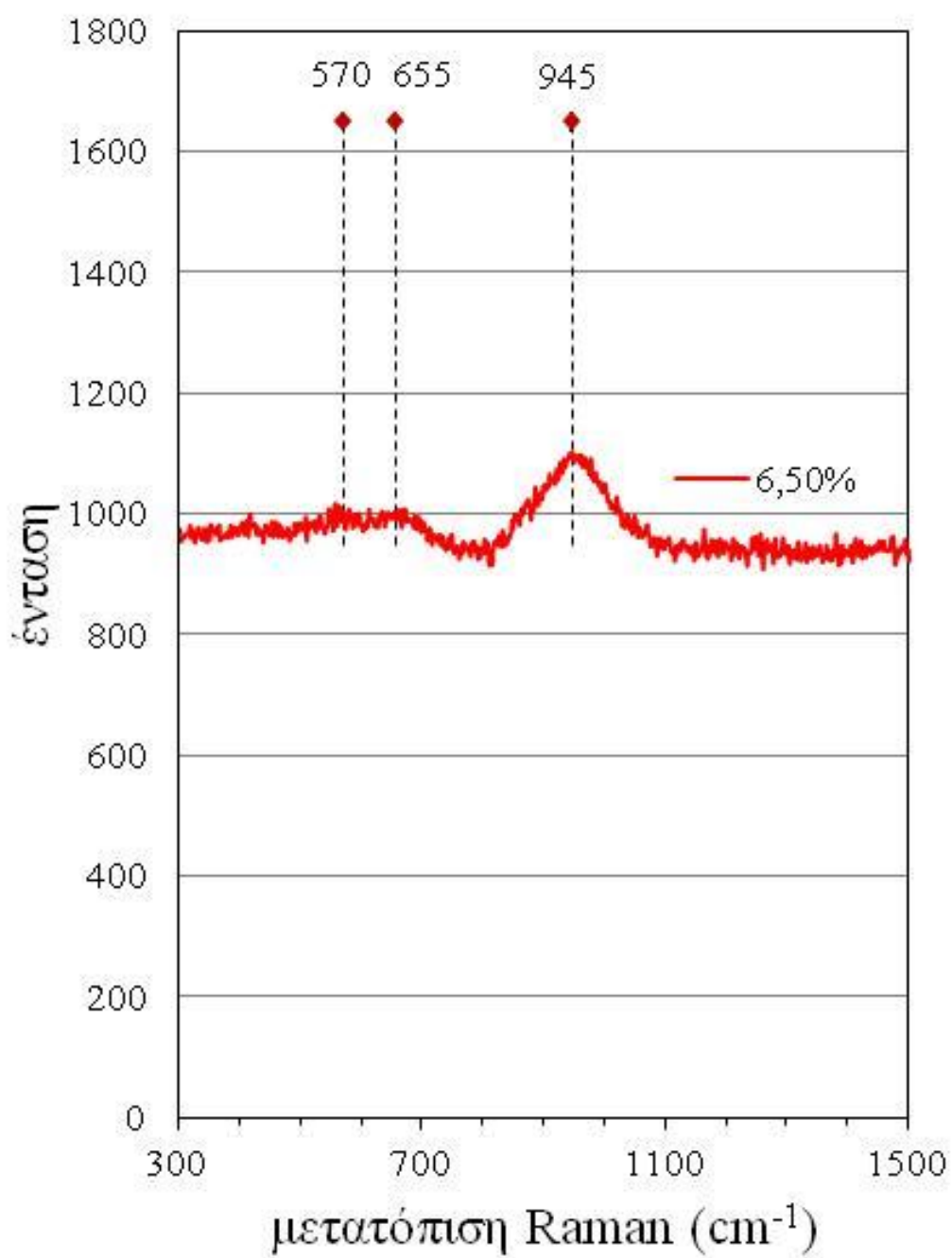
Εικόνα 40. Φάσμα Raman της υάλου 4% στο διάστημα $300\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$.

Στην Εικόνα 41 παρουσιάζεται το φάσμα Raman της υάλου 5%. Το φάσμα αυτό έχει αρκετές γενικές ομοιότητες με το φάσμα της υάλου 4%. Συγκεκριμένα, οι κορυφές στην περιοχή υψηλών συχνοτήτων ($> 900 \text{ cm}^{-1}$) έχουν συμπυχθεί σε μία ενιαία μπάνα της οποίας η κορυφή αφενός μετατοπίζεται σε μικρότερες συχνότητες (δηλαδή από την αρχική συχνότητα των 980 cm^{-1} που καταγράφηκε για τις υάλους χωρίς Al_2O_3 , η κορυφή στην υάλο 5% καταγράφεται στα 945 cm^{-1}), αφετέρου διευρύνεται σε πλάτος. Η κορυφή στα 860 cm^{-1} επίσης διευρύνεται και έχει τάση να ενωθεί με την κύρια κορυφή που αναφέρθηκε προηγουμένως. Τέλος, είναι σαφής ο διαχωρισμός της κορυφής που οφείλονταν στις δονήσεις της γέφυρας Si-O-Si στα 630 cm^{-1} σε δύο νέες κορυφές στα 570 και 655 cm^{-1} . Στο διάγραμμα σημειώνονται οι θέσεις των παραπάνω κορυφών.

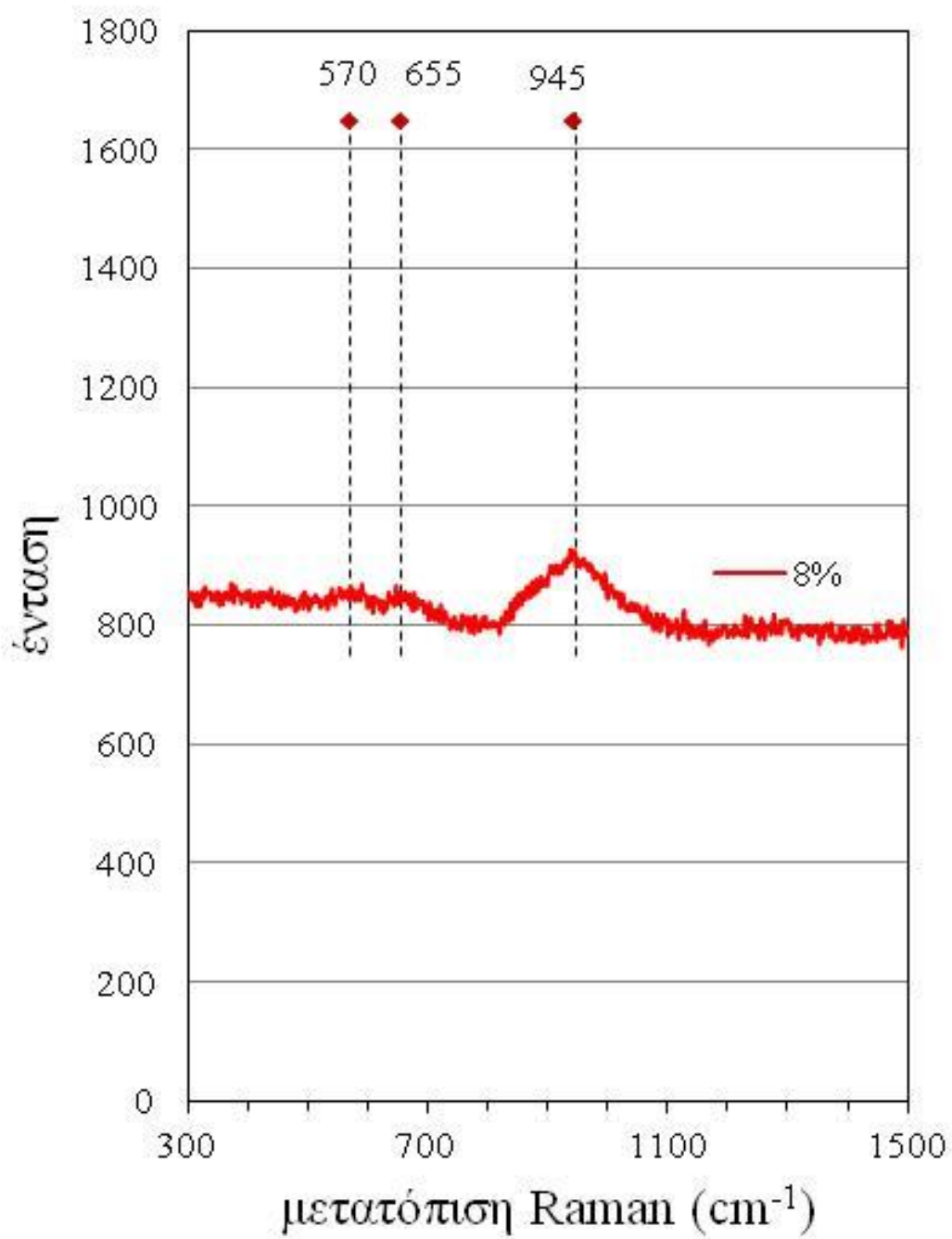


Εικόνα 41. Φάσμα Raman της υάλου 5% στο διάστημα 300-1500 cm^{-1} .

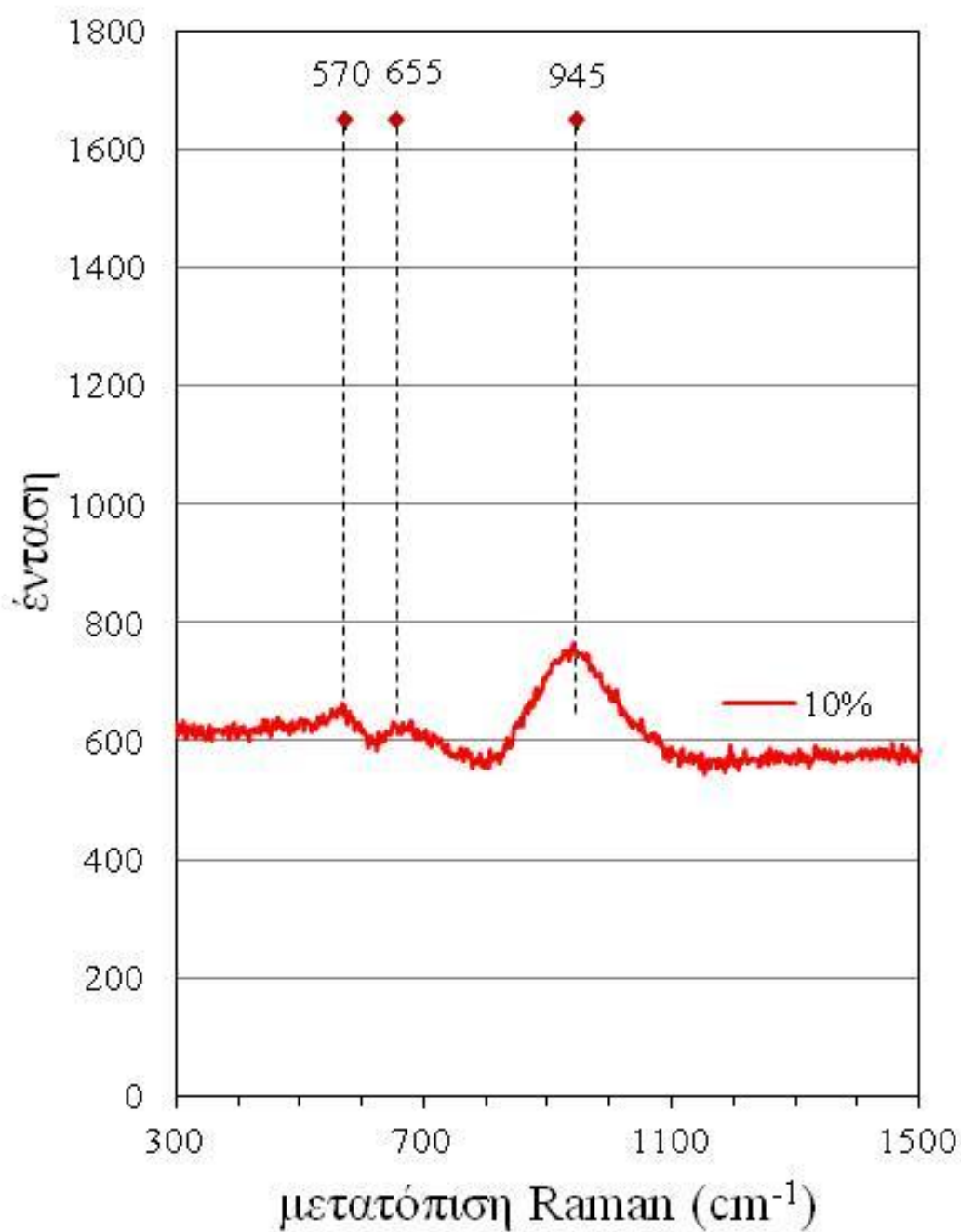
Στις Εικόνες 42, 43 και 44 παρουσιάζονται τα φάσματα Raman των υάλων με τις υψηλότερες περιεκτικότητες Al_2O_3 που παρασκευάστηκαν στην παρούσα εργασία, δηλαδή 6,5, 8 και 10 mol%. Και τα τρία φάσματα είναι πρακτικά όμοια μεταξύ τους και ως προς τη θέση, και ως προς το σχήμα, και ως προς το πλάτος, και ως προς την ένταση των κορυφών που καταγράφηκαν. Συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι οι κορυφές οι οποίες είχαν καταγραφεί στο διάστημα από $800\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ στις υάλους χωρίς Al_2O_3 έχουν συμπυχθεί σε μία ενιαία και ευρεία μπάντα με κορυφή στα 945 cm^{-1} η οποία δεν μετακινείται στο διάστημα των συγκεντρώσεων σε Al_2O_3 από 6,5-10%. Επίσης, η κορυφή που οφείλεται στις δονήσεις της γέφυρας Si-O-Si στα 630 cm^{-1} στις υάλους χωρίς Al_2O_3 έχει διαχωριστεί σε δύο νέες κορυφές στα 570 και 655 cm^{-1} . Στα διαγράμματα σημειώνονται οι θέσεις των παραπάνω κορυφών.



Εικόνα 42. Φάσμα Raman της υάλου 6,5% στο διάστημα 300-1500 cm⁻¹.



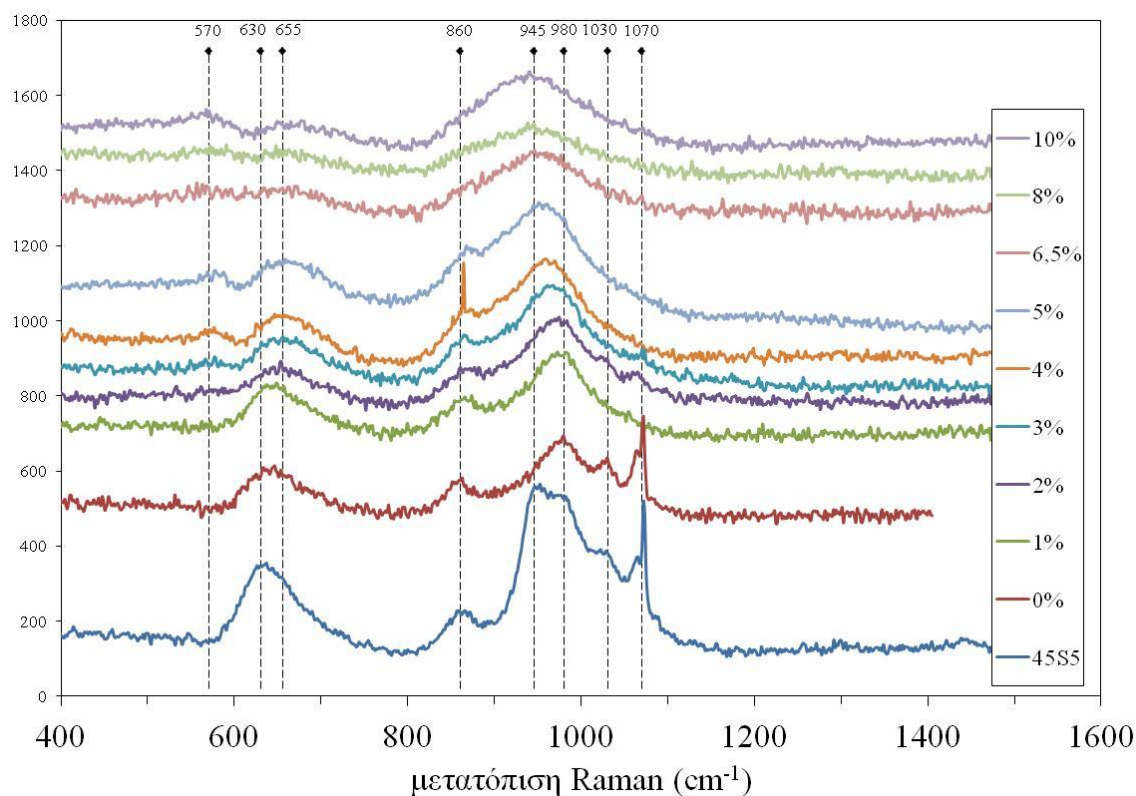
Εικόνα 43. Φάσμα Raman της υάλου 8% στο διάστημα 300-1500 cm⁻¹.



Εικόνα 44. Φάσμα Raman της υάλου 10% στο διάστημα 300-1500 cm⁻¹.

Στην Εικόνα 45 παρουσιάζονται όλα τα φάσματα Raman των υάλων που παρασκευάστηκαν. Σύμφωνα με την πρόσφατη εργασία των Bechgaard και συν. (2017), στο φάσμα Raman πυριτικών υάλων που περιέχουν Na_2O , CaO και Al_2O_3 διακρίνονται γενικά τρεις περιοχές, μία περιοχή σε χαμηλές συχνότητες, μία περιοχή μεσαίων συχνοτήτων, και μία περιοχή υψηλών συχνοτήτων. Οι κορυφές σε κάθε μία από τις περιοχές αυτές παρέχουν διαφορετικές πληροφορίες για τη δομή της υάλου. Στην περίπτωση των φασμάτων των υάλων που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία, η πρώτη περιοχή μπορεί να οριστεί στο διάστημα $500 - 700 \text{ cm}^{-1}$, η δεύτερη περιοχή $700 - 800 \text{ cm}^{-1}$ και η τρίτη περιοχή $800 - 1200 \text{ cm}^{-1}$. Η περιοχή χαμηλής συχνότητας παρέχει πληροφορίες σχετικές με το μέγεθος των δακτυλίων και τα τετραεδρικά κατιόντα. Η περιοχή ενδιάμεσων συχνοτήτων περιέχει πολλές μπάντες που αλληλοεπικαλύπτονται (και έτσι συχνά χρειάζεται υψηλή διακριτοποίησή τους, deconvolution) και γι αυτό δεν χρησιμοποιείται συχνά, παρά μόνο για την εκτίμηση της αλλαγής της μέσης έντασης δεσμού του δικτύου. Από την περιοχή των υψηλών συχνοτήτων μπορούν να αντληθούν πληροφορίες για τη συγκέντρωση των NBO και τη σχέση Al και Si στη δομή της υάλου.

Σύμφωνα με την παραπάνω εργασία, στα φάσματα της Εικόνας 45 των υάλων 45S5 και 0%, όπου η συγκέντρωση της Al_2O_3 είναι 0%, η κορυφή στα 630 cm^{-1} και ο ώμος προς τις υψηλότερες συχνότητες ($\sim 660 \text{ cm}^{-1}$) είναι τυπική για τις πυριτικές υάλους του Na. Η πρώτη μπάντα αποδίδεται σε δονήσεις (breathing vibrations) στις γέφυρες Si-O-Si που υπάρχουν στις μονάδες Q^3 , οι οποίες είναι τετράεδρα του δικτύου με ένα NBO. Ο δε ώμος αποδίδεται σε τριμελή δακτύλιο των πυριτικών υάλων. Με την αύξηση της Al_2O_3 η παραπάνω μπάντα, έχει βρεθεί ότι χωρίζεται σε 2 μπάντες. Πράγματι, στην παρούσα εργασία, η μπάντα αυτή, από περιεκτικότητα $\text{Al}_2\text{O}_3 > 2 \text{ mol } \%$, φαίνεται ότι διαιρείται σε 2 μπάντες με κορυφές η μία στα 570 και η άλλη στα 655 cm^{-1} . Και οι δύο αυτές μπάντες σχετίζονται με τις δονήσεις του γεφυρωμένου οξυγόνου στο δεσμό T-O-T, όπου T = Si, Al. Οι παραπάνω ερευνητές αναλύουν τη μεταβολή του πλάτους, της έντασης και της μετατόπισης των κορυφών αυτών σε σχέση με την περιεκτικότητα σε Al, το λόγο $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{SiO}_2]$ και $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{Na}_2\text{O}]$ και τον τρόπο που οι λόγοι αυτοί επηρεάζουν την τροποποίηση της δομής της υάλου. Στην παρούσα εργασία, τα αποτελέσματα που ελήφθησαν δεν επιτρέπουν παρόμοια ανάλυση (σημειώνεται ότι οι παραπάνω ερευνητές έφτασαν σε πολύ μεγάλα ποσοστά περιεκτικότητας σε Al_2O_3 , 24%).



Εικόνα 45. Φάσματα Raman των υάλων.

Η κορυφή στα 860 cm^{-1} είναι έντονη στις υάλους που δεν περιέχουν Al_2O_3 (45S5 και 0%) ενώ, όσο ελαττώνεται η συγκέντρωση της υάλου σε SiO_2 (επειδή αυξάνεται η περιεκτικότητα σε Al_2O_3) τόσο η κορυφή γίνεται ασθενέστερη και ευρύτερη και εξαφανίζεται εντελώς για περιεκτικότητα $\text{Al}_2\text{O}_3 > 6,5\%$. Η κορυφή αυτή οφείλεται στις δονήσεις τάσης του δεσμού Si-O στους οποίους εμπλέκεται η κίνηση του οξυγόνου, ή του Si μέσα στο κλωβό των οξυγόνων.

Στις υψηλές συχνότητες καταγράφονται κορυφές στα 980 , 1030 και 1070 cm^{-1} στις υάλους που δεν περιέχουν καθόλου Al_2O_3 (45S5, 0%). Με την αύξηση της περιεκτικότητας της Al_2O_3 , η Al_2O_3 αρχίζει να έχει διπλό ρόλο: α) απομακρύνει NBOs, με αποτέλεσμα την ελάττωση της έντασης των κορυφών, και β) το Al^{3+} συμμετέχει στο δίκτυο της υάλου, με αποτέλεσμα να ελαττώνει την ισχύ των δεσμών, η οποία καταγράφεται με μία ελάττωση της συχνότητας των κορυφών. Το αποτέλεσμα είναι τελικά οι κορυφές αυτές να ενώνονται. Με βάση αυτήν την προσέγγιση, είναι προφανές ότι η σταδιακή προσθήκη Al_2O_3 οδηγεί σε πληθώρα διαφορετικών δομικών διαμορφώσεων και έτσι είναι δύσκολο

να γίνει με ακρίβεια ανάλυση των επιμέρους κορυφών σε αυτήν την περιοχή του φάσματος Raman. Πράγματι, με την αύξηση της περιεκτικότητας σε Al_2O_3 οι τρεις κορυφές φαίνεται ότι ενώνονται σε μία (ύαλοι με περιεκτικότητα σε $\text{Al}_2\text{O}_3 > 3\%$), ενώ από την ύαλο με περιεκτικότητα σε $\text{Al}_2\text{O}_3 > 2\%$ αρχίζει η κεντρική κορυφή των μονάδων Q^2 (980 cm^{-1}) να μετακινείται προοδευτικά σε μικρότερες συχνότητες και ταυτόχρονα να διευρύνεται το πλάτος της. Οι δομικές μονάδες για την περίπτωση αυτή μπορούν να περιγραφούν από το γενικό τύπο $\text{Si}(\text{OAl})_x$, όπου x είναι ο αριθμός των τετραέδρων του Al που είναι συνδεδεμένα με τα τετράεδρα του SiO_4 , ή με $(\text{Si},\text{Al})\text{-NBO}$ και $(\text{Si},\text{Al})\text{-BO}$ ($\text{BO} =$ γεφυρωμένα οξυγόνα).

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να σημειωθεί ότι η θέση και το σχήμα των κορυφών στην περιοχή των υψηλών συχνοτήτων είναι πιο ευαίσθητα στην αναλογία των περιεκτικοτήτων $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{SiO}_2]$ από ότι οι κορυφές στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων. Επίσης, γενικά, η επίδραση των αλκαλικών γαιών που επιφέρουν στην τροποποίηση αυτών των υάλων επηρεάζουν το σχηματισμό των ειδών Q^n καθώς και το τρόπο που το Al και το Si αναμειγνύονται για το σχηματισμό της δομής της υάλου.

Βιβλιογραφία

- Agathopoulos S., Tulyaganov D.U., Ventura J.M.G., Kannan S., Karakassidew M.A., Ferreira J.M.F. (2006). Formation of hydroxyapatite onto glasses of the CaO–MgO–SiO₂ system with B₂O₃, Na₂O, CaF₂ and P₂O₅ additives *Biomaterials*, 27, 1832-1840
- Bechgaard T.K., Scannell G., Huang L., Youngman R.E., Mauro J.C., Smedskjaera M.M. (2017). Structure of MgO/CaO sodium aluminosilicate glasses: Raman spectroscopy study. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 470, 145-151
- Belluci D., Bolelli G., Cannilo V., Cattini A., Sola A. (2011). In situ Raman spectroscopy investigation of bioactive glass reactivity: simulated body fluid solution VS TRIS-buffered solution. *Mat. Characterization*, 62, 1021-1028
- Brawer S.A., White W.B. (1975). Raman spectroscopic investigation of structure of silicate-glasses. 1. Binary alkali silicates. *J. Chem. Phys.* 63(6), 2421-2432
- Brawer S.A., White W.B. (1977). Raman spectroscopic investigation of structure of silicate-glasses. 2. Soda-alkaline earth alumina ternary and quaternary glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 23, 261-278
- Brow R.K., Tallant D.R, Myers S.T., Phifer C.C. (1995). The short-range structure of zinc polyphosphate glass. *J. Non-Cryst. Solids*, 191,45-55
- Bunker BC, Tallant DR, Headley TJ, Turner GL, Kirkpatrick RJ (1988) Structure of leached sodium borosilicate glass. *Phys Chem Glasses* 29(3), 106–120
- Buyn J.C., Kim B.H., Hong K.S., Jung H.J, Lee S.W, Lzyneev A.A. (1995). Properties and Structure of RO-Na₂O-Al₂O₃-P₂O₅ (R=Mg, Ca, Sr, Ba) glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 190, 288-295
- Cerruti M., Greenspan D., Powers K. (2005). Effect of pH and ionic strength on the reactivity of Bioglass 45S5. *Biomaterials*, 26, 1665-1674
- Chachine A., Et-tabirou M., Pascal J.L. (2004). FTIR and Raman spectra of the Na₂O-CaO-Bi₂O₃-P₂O₅ glasses. *Materials Letters*, 58, 2776-2780
- Domine F., Piriou B. (1983) Study of sodium-silicate melt and glass by infrared reflectance spectroscopy. *J. Non-Cryst. Solids*, 55, 125-130

- Du H, Williams CT, Ebner AD, Ritter JA (2010). In situ FTIR spectroscopic analysis of carbonate transformations during adsorption and desorption of CO₂ in K-promoted HTlc. *Chem Mater* 22(11), 3519–3526
- Farmer VC (1974) The layer silicates In: Farmer VC (ed) The infrared spectra of minerals, Mineral Soc London, Monogr 4, pp 331-364
- Fukumi K., Hayakawa J., Komiyama T. (1990). Intensity of Raman band in silicate-glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 119, 297-302
- Furukawa T., Brawer S.A., White W.B. (1978). Structure of lead silicate-glasses determined by vibrational spectroscopy. *J. Mater. Sci.* 13, 268-282
- Furukawa T., White W.B. (1980). Vibrational-spectra and glass structure, *J. Non-Cryst. Solids*, 38-39, 87-92
- Furukawa T., Fox K.E., White W.B. (1981). Raman-spectroscopic investigation of the structure of silicate-glasses .3. Raman intensities and structural units in sodium-silicate glasses. *J. Chem. Phys.* 75(7), 3226-3237
- Hudgens J.J., Martin S.W. (1993). Glass-Transition And Infrared-Spectra Of Low-Alkali, Anhydrous Lithium Phosphate-Glasses. *J.Am.Ceram.Soc.*, 76, 1691-1696
- Karakassides M.A., Saranti A., Koutselas I. (2004). Preparation and structural study of binary phosphate glasses with high calcium and/or magnesium content. *J. Non-Cryst. Solids*, 347, 69-79
- Konijnendijk W.L., Stevels J.M. (1976). Raman scattering measurements of silicate glasses and compounds. *J. Non – Cryst. Solids*, 21, 447-457
- Lasaga A.C. (1982). Optimization of cndo for molecular-orbital calculation on silicates. *Phys. Chem. Minerals*, 8, 36-46
- Liu H.S., Chin T.S., Yung S.W. (1997). FTIR and XPS studies of low-melting PbO-ZnO-P₂O₅ glasses. *Mater.Chem. Phys.*, 50, 1-10
- Lucovsky G., Wong C.K, Pollard W.B. (1983). Vibrational properties of glasses intermediate range order. *J. Non-Cryst. Solids*, 59, 839-846
- Merzbacher C.I., White W.B. (1988). Structure of Na in aluminosilicate glasses - a far-infrared reflectance spectroscopic study. *Am. Mineral*, 73, 1089-1094

- McMillan P., Piriou P. (1983). Raman-spectroscopic studies of silicate and related glass structure - A Review. *Bull. Mineral*, 106, 57-75
- McMillan P. (1984). A Raman-spectroscopic study of glasses in the system CaO-MgO-SiO₂. *Am. Mineral.*, 69, 645-659
- McMillan P., Wolf G.H., Poe B.T. (1992). Vibrational spectroscopy of silicate liquids and glasses. *Chem. Geol.*, 96, 351-366
- Montagne L., Palavit G., Mairesse G. (1996). P-31 MAS NMR and FT IR analysis of (50-x/2)Na₂O.xBi(2)O(3).(50-x/2)P₂O₅ glasses. *Phys. Chem. Glass*, 37, 206-211
- Mysen B.O., Frantz J.D. (1992). Raman-spectroscopy of silicate melts at magmatic temperatures - Na₂O-SiO₂, K₂O-SiO₂ and Li₂O-SiO₂ binary compositions in the temperature-range 25-1475-degrees-C. *Chem. Geol.*, 96, 321-332
- Mysen B.O., Virgo D., Scarfe C.M. (1980). Solubility mechanisms of carbon-dioxide in silicate melts - a Raman spectroscopic study. *Amer. Mineral*, 65, 885-899
- Stubican V., Roy R. (1961). A new approach to assignment of infrared absorption bands in layer-structure silicates. *Z Kristallogr* 115, 200-214
- Tatsumisago M., Minami T., Umesaki N., Iwamoto N. (1986). Raman-spectra of Li₂O-SiO₂ glasses prepared by rapid quenching. *Chem. Lett.*, 8, 1371-1374
- Vedder W (1964). Correlations between infrared spectrum and chemical composition of mica. *Am Mineral*, 49, 736-768
- Virgo D., Mysen B.O, Kushiro I. (1980). Anionic constitution of 1-atmosphere silicate melts - implications for the structure of igneous melts. *Science*, 208, 1371-1373

.

Γενική Συζήτηση, Συμπεράσματα και Προτάσεις για Μελλοντική Έρευνα

Η εξέλιξη στην επιστήμη και στην τεχνολογία των βιοϋλικών έχει άμεσο ανθρωποκεντρικό χαρακτήρα. Έτσι, σε ένα σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα (τις τελευταίες δεκαετίες), η έννοια της βιοσυμβατότητας εξελίχθηκε από τη διασφάλιση της μη-τοξικότητας, στη βιοενεργότητα και τώρα φτάσαμε στην αυτοθεραπεία, με την αναγεννητική ιατρική και την ιστική μηχανική. Εδώ, πλέον, τα σύνθετα υλικά δεν στοχεύουν απλώς να ενισχύσουν μία ιδιότητα, κυρίως μηχανική, του τελικού υλικού, αλλά κύρια συστατικά τους είναι και μέρη ζωντανά ή μέρη τα οποία έχουν στόχο να ενεργοποιήσουν, με σωστό και κατευθυνόμενο τρόπο, ζωντανά μέρη, προκειμένου να πείσουν και να καθοδηγήσουν τον οργανισμό να αυτοθεραπευτεί. Το εγχείρημα είναι δύσκολο όχι μόνο γιατί απαιτεί υψηλή διεπιστημονικότητα αλλά γιατί πρέπει να γίνουν κατανοητές σε βάθος έννοιες και προσεγγίσεις που έχουν απλώς προσπεραστεί γρήγορα στο παρελθόν. Μία από αυτές τις έννοιες ενδιαφέρει και την παρούσα εργασία, όπως περιγράφεται αναλυτικά στη συνέχεια.

Στα τέλη της δεκαετίας του 1960, ο Larry Hench παρασκεύασε την ύαλο 45S5, η οποία, χωρίς καμία πρότερη εμπειρία, έδειξε ότι μπορεί να αναπτύσσει χημικό δεσμό με τα ζωντανά οστά. Το σημαντικό ήταν ότι για πρώτη φορά, ένα υλικό που δεν είχε φαινομενικά άμεση σχέση με τον υδροξυαπατίτη (HA), που είναι η θεμέλια ανόργανη ουσία του οστού και των δοντιών, αδαμαντίνης και οδοντίνης, μπορούσε, όταν βρισκόταν σε βιολογικό περιβάλλον, να σχηματίζει στην επιφάνειά του HA, ο οποίος μάλιστα έμοιαζε πολύ με το βιολογικό HA, με τις απαραίτητες υποκαταστάσεις σε ανθρακικά και άλλα ιόντα και τους κρυσταλλίτες του με μέγεθος νανομέτρων, έτσι ώστε το νεο-αναγεννώμενο οστό να μην μπορεί να αναγνωρίσει καμία διαφορά ανάμεσα στον HA αυτό και στο βιολογικό οστικό HA. Έτσι γεννήθηκε η έννοια της βιοενεργότητας ή βιοδραστηκότητας. Αν και η έρευνα εξελίχθηκε μετά, στα μέσα της δεκαετίας του 1970, ραγδαία, μέχρι σήμερα η ύαλος 45S5 κρατά τα πρωτεία σε ότι αφορά στην καλύτερη

έκφραση βιοενεργότητας, και αυτό καθιστά ακόμα πιο σημαντική την ανακάλυψη του Hench.

Όμως, ενώ η ύαλος 45S5 ήταν η κορυφαία βιοενεργή ύαλος, η αχίλλειος πτέρνα της, ως ύαλος, παρέμενε η ευθραυστότητά της. Σύντομα η έρευνα εστιάστηκε στα υαλοκεραμικά και στα κεραμικά, αμιγή ή σύνθετα, που βασίζονταν στη σημαντική ιδιότητα (και σύσταση) της υάλου 45S5, δηλαδή να προάγει την αυθόρμητη καταβύθιση HA στην επιφάνειά της όταν βρεθεί σε βιολογικό περιβάλλον, φυσιολογικό (στο σώμα) ή τεχνητό. Για να γίνει αυτό, έπρεπε να αποσαφηνιστούν τα στάδια του μηχανισμού που μία βιοενεργή ύαλος τελικά αναπτύσσει δεσμό με το οστό. Τα στάδια αυτά προτάθηκαν και εξακολουθούν μέχρι τις μέρες μας να είναι αποδεκτά. Το σημαντικό είναι ότι τα πρώτα πέντε στάδια του μηχανισμού αυτού έχουν άμεση και αποκλειστική σχέση με το υλικό (δηλαδή σύσταση) της υάλου. Το αποτέλεσμα αυτών των πρώτων σταδίων είναι να προετοιμάζουν κατάλληλα την επιφάνεια της υάλου ώστε μετά να ακολουθήσουν επιτυχώς τα υπόλοιπα στάδια ώστε το εμφύτευμα να ενσωματωθεί πλήρως και με τρόπο ασφαλή και φυσιολογικό από το φυσιολογικό οστό. Με δεδομένο ότι μόνο κάποιες ύαλοι έχουν την ικανότητα να είναι βιοενεργές, ενώ οι υπόλοιπες, ευρισκόμενες μέσα σε βιολογικό υγρό περιβάλλον, είτε διαβρώνονται και διαλύονται, είτε παραμένουν απολύτως αδρανείς, αδιάλυτες και σταθερές, τα παραπάνω δείχνουν ότι η σύσταση της υάλου παίζει τον πιο καθοριστικό ρόλο ώστε να εκκινήσουν όλα αυτά τα στάδια του μηχανισμού της έκφρασης της βιοενεργότητας.

Εάν ο τελικός σκοπός του υλικού, αναφορικά με τα πρώτα στάδια, είναι ο σχηματισμός HA στην επιφάνεια της υάλου, τότε το κατάλληλο περιβάλλον για το σχηματισμό του HA είναι το στρώμα του silica-gel που σχηματίζεται μετά το στάδιο της έκπλυσης (leaching) των ιόντων της υάλου. Η καταβύθιση του HA στο στρώμα αυτό οφείλεται γιατί η pK_a του πυριτικού οξέος είναι σε αλκαλικό pH (>9), και στο pH αυτό καταβυθίζεται ο HA, ανεξάρτητα από το πιο χαμηλό pH του βιολογικού περιβάλλοντος (7,4). Ο σχηματισμός αυτής της ζώνης, λοιπόν, του silica-gel είναι δίνει τη δυνατότητα σε μία ύαλο να ευνοεί τον αυθόρμητο σχηματισμό HA στην επιφάνειά της. Προφανώς, οι ύαλοι που δεν έχουν τη δυνατότητα να μετασχηματίζουν την επιφάνειά τους, όταν βρεθούν σε ένα βιολογικό περιβάλλον, έτσι ώστε να σχηματίζεται ένα τέτοιο στρώμα silica-gel δεν μπορούν να είναι βιοενεργές. Με δεδομένο ότι ο κύριος υαλοσχηματιστής της υάλου 45S5 είναι η σίλικα,

είναι προφανές ότι η συγκεκριμένη σύσταση της υάλου σε σίλικα επηρεάζει άμεσα το στρώμα αυτό του silica-gel που θα σχηματιστεί.

Η επίδραση της περιεκτικότητας των βιοϋάλων σε φώσφορο στη βιοενεργότητα είναι πιο περίπλοκη. Συγκεκριμένα, έχει βρεθεί ότι οι βιοενεργές υάλτοι που περιέχουν φώσφορο δεν αποδίδουν καθόλου ιόντα φωσφόρου ή φωσφορικών ιόντων στο περιβάλλον διάλυμα, αντίθετα με τα υπόλοιπα ιόντα της υάλου, των οποίων οι συγκεντρώσεις αυξάνονται στο διάλυμα αμέσως μετά την εμβάπτισή τους σε αυτό. Αντίθετα, στις βιοενεργές υάλους, η συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων ελαττώνεται αμέσως στο διάλυμα, ενώ ΗΑ αρχίζει να καταβυθίζεται μόλις η συγκέντρωση των ιόντων Ca^{2+} , που έχουν προέλθει από το στάδιο της έκπλυσης (leaching) της υάλου, φτάσει σε μέγιστο μέσα στο διάλυμα. Από την άλλη μεριά, η παρουσία των φωσφορικών ομάδων στην υάλο έχει άμεση επίδραση στην τροποποίηση της δομής της πυριτικής υάλου από τα κατιόντα του Na και του Ca. Επίσης, οι έρευνες για ανάπτυξη νέων συστάσεων έδειξαν ότι δεν είναι απαραίτητο συστατικό μίας βιοενεργής υάλου η παρουσία φωσφορικών ομάδων στη σύστασή της, ενώ είναι απολύτως απαραίτητη η παρουσία σίλικας. Για παράδειγμα, υάλτοι και κεραμικά με συστάσεις σαν αυτές του wollastonite ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) έχουν υψηλή βιοενεργότητα. Ασφαλώς, η επιπλέον παρουσία φωσφορικών στη σύσταση των υάλων πιστεύεται ότι ενισχύει περαιτέρω τη βιοενεργότητα, η οποία, όμως, σύμφωνα με τα παραπάνω, ουσιαστικά οφείλεται στη σίλικα στη σύσταση της υάλου, που, μαζί με τους υαλοτροποποιητές στις κατάλληλες ποσότητες, μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό του στρώματος του silica-gel.

Στην προσπάθεια ενίσχυσης των μηχανικών ιδιοτήτων των βιοενεργών υάλων, έγιναν πειράματα με υάλους που είχαν και άλλα συστατικά, όπως B ή Al. Το κίνητρο για την προσθήκη Al_2O_3 ήταν η υψηλή αδράνεια της Al_2O_3 , η οποία (σε αμιγή μορφή) ήδη στην τεχνολογία των βιοϋλικών είχε αναδειχτεί ως το πιο κλασικό και ασφαλές βιοαδρανές βιοϋλικό, και οι καλές μηχανικές ιδιότητές της. Έτσι θεωρήθηκε ότι η προσθήκη Al_2O_3 θα μπορούσε να ενισχύσει τις φτωχές μηχανικές ιδιότητες των βιοενεργών υάλων. Όμως, σύντομα εμφανίστηκαν εργασίες, κυρίως από *in vivo* πειράματα με εμφυτεύσεις σε πειραματόζωα, όπου η βιοενεργότητα των βιοϋάλων αναστέλλονταν ακόμα και με προσθήκη μικρών ποσοτήτων Al_2O_3 , 1 ή 2%. Στη βιβλιογραφία καταγράφονται πολλά τέτοια αποτελέσματα. Το εύρημα αυτό ήταν ανασταλτικό, ιδιαίτερα όταν στόχος ήταν η αυξημένη έκφραση βιοενεργότητας με ταυτόχρονη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων. Όμως, η βιβλιογραφική έρευνα έδειξε ότι εκτός από γενικές, σε ποιοτική προσέγγιση,

εξηγήσεις, δεν υπήρχε ενδελεχής έρευνα για την επίδραση του Al_2O_3 στην αναστολή του μηχανισμού της βιοενεργότητας. Επίσης, όπως αναφέρθηκε και στην αρχή, η επίτευξη μόνο της υψηλότερης βιοενεργότητας έχει πάνυ να αποτελεί το μεγάλο ζητούμενο της επιστήμης και της τεχνολογίας των βιοϋλικών. Αντίθετα, στις μέρες μας το μεγάλο ζητούμενο είναι η ελεγχόμενη και ρυθμιζόμενη βιοενεργότητα, ανάλογα με τις εκάστοτε απαιτήσεις της κάθε συγκεκριμένης εφαρμογής. Για παράδειγμα, ένα βιοϋλικό θα μπορούσε, με μία βαθμίδωση της συγκέντρωσης του Al_2O_3 στη μάζα του (και στην επιφάνειά του), να έχει περιοχές στις οποίες η βιοενεργότητα να ποικίλει από πολλή υψηλή μέχρι πολύ χαμηλή, ή ακόμα και βιοαδράνεια.

Στο ζήτημα αυτό ενσκήπτει η παρούσα εργασία. Έτσι, με βάση τη σύσταση της πιο δημοφιλούς βιοϋάλου 45S5, αφαιρέθηκε εντελώς η προσθήκη φωσφορικών ομάδων, έτσι ώστε ο σχηματισμός της υάλου και μετέπειτα του silica-gel να οφείλεται αποκλειστικά στη σίλικα. Όπως προαναφέρθηκε, οι υάλοι αυτές (χωρίς P_2O_5) έχουν αποδεδειγμένη και ευρέως γνωστή και *in vitro* και *in vivo* υψηλή βιοενεργότητα. Στις υάλους αυτές προστέθηκε Al_2O_3 σε διάφορα ποσοστά, μέχρι 10 mol%. Η μοριακή αναλογία των υπολοίπων τριών οξειδίων ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$) παρέμεινε ακριβώς η ίδια, όση είναι και στο 45S5. Θεωρώντας ότι ο σχηματισμός του silica-gel είναι άμεση απόρροια της ικανότητας της υάλου να υποστεί την έκπλυση των ιόντων της και στη συνέχεια να εναπομένει και σχηματιστεί στην επιφάνειά της το silica-gel, μπορεί να ειπωθεί ότι όλα αυτά επηρεάζονται άμεσα από τη σύσταση της υάλου, που έχει άμεση σχέση με τη δομή της που αναπτύσσεται σε αυτήν. Άλλωστε, όπως προαναφέρθηκε, μόνο κάποιες σχετικά στενές περιοχές συστάσεων υάλων έχουν τη δυνατότητα έκφρασης βιοενεργότητας.

Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας Raman και της φασματοσκοπίας IR έδειξαν ότι στις υάλους που παρασκευάστηκαν σχηματίζονται οι αναμενόμενες δομές των υάλων αυτών, δηλαδή καταγράφηκαν οι δονήσεις που οφείλονται στις πυριτικές μονάδες Q^2 και Q^3 κύρια, καθώς και Q^1 . Οι δονήσεις που οφείλονται στις γέφυρες Si-O-Si επίσης καταγράφηκαν. Όμως, στα φάσματα των υάλων με περιεκτικότητα μεγαλύτερη του 2% σε Al_2O_3 άρχισαν να παρατηρούνται προοδευτικά, με την αύξηση της περιεκτικότητάς τους σε Al_2O_3 , αλλαγές (όπως μετακινήσεις της κορυφής της μπάντας, αλλαγή σχήματος) σε ορισμένες κορυφές. Αυτό αποτέλεσε σαφή ένδειξη ότι το Al_2O_3 επηρεάζει τη δομή των υάλων αυτών. Τέτοιες αλλαγές, που σχετίζονται και με διεύρυνση των κορυφών αυτών των φασμάτων είναι γνωστές στη βιβλιογραφία και αποδίδονται σε σχηματισμό δεσμών

Si-O-Al. Στη βιβλιογραφία δίνονται οι συχνότητες των δεσμών αυτών Si-O-Al, οι οποίες όμως οι περισσότερες αναφέρονται ότι είναι ασθενείς σε ένταση κορυφές στα φάσματα IR και Raman. Έτσι, και στην παρούσα εργασία, είναι δύσκολο να διατυπωθεί με βεβαιότητα ότι οι κορυφές αυτές πράγματι φαίνονται στα φάσματα που καταγράφηκαν.

Σίγουρα, πάντως, η προσθήκη της μεγάλης ποσότητας Al_2O_3 βοήθησε ώστε να γίνουν ορατές και να πιστοποιηθούν με βεβαιότητα οι αλλαγές που επιφέρει η προσθήκη Al_2O_3 στα φάσματα Raman και IR. Παρόμοια φάσματα δεν υπάρχουν στη βιβλιογραφία, προφανώς επειδή η προσθήκη τόσο μεγάλων ποσοτήτων Al_2O_3 ήταν σίγουρο ότι θα είχε αναστείλει πλήρως τη βιοενεργότητα των υάλων αυτών. Από τα φάσματα που ελήφθησαν στην παρούσα εργασία φαίνεται ότι το Al συμμετέχει ενεργά στη διαμόρφωση της δομής της υάλου. Προφανώς, η ανάπτυξη των δεσμών αυτών Si-O-Al, των οποίων η παρουσία στην ύαλο πρέπει να αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας της υάλου σε Al_2O_3 , δημιουργεί ένα διαφορετικό περιβάλλον από ότι οι δεσμοί Si-O-Si, οι οποίοι, μετά τη φάση της έκπλυσης, οδηγούν στο σχηματισμό του πολύ σημαντικού για την έκφραση της βιοενεργότητας στρώματος του silica-gel.

Με βάση το εύρημα αυτό, η μελλοντική έρευνα προτείνεται να στοχεύσει στο να διασαφηνιστεί εάν οι δεσμοί αυτοί αναστέλλουν (αποφασιστικά) την έκπλυση των ιόντων ή μόνο δεν επιτρέπουν το σχηματισμό του silica-gel. Για τη διερεύνηση του ερωτήματος αυτού απαιτούνται τόσο πειράματα (π.χ. μέτρηση pH και συγκέντρωσης ιόντων σε απλά ρυθμιστικά διαλύματα, π.χ. tris-buffer, ή σε προσομοιωμένο βιολογικό υγρό SBF, καθώς και μελέτη με δονητική φασματοσκοπία του silica-gel), όσο και προσομοίωση, με υπολογιστικές μεθόδους, της δομής ώστε να αποδειχτεί ότι σχηματίζονται πράγματι δεσμοί Si-O-Al στις βιοϋάλους.

Επίσης, σε δεύτερο στάδιο, θα έχει μεγάλο ενδιαφέρον να γίνει μοντελοποίηση και της δομής των υάλων που περιέχουν και P_2O_5 . Ο τρόπος που αναστέλλεται, λόγω της προσθήκης Al_2O_3 , η βιοενεργότητα στις υάλους αυτές μπορεί να αποκαλύψει και το λόγο που η προσθήκη P_2O_5 ευνοεί στην περαιτέρω ενίσχυση της βιοενεργότητας, θεωρώντας ότι αμφότερα Al και P αποτελούν υαλοσχηματιστές. Η έρευνα αυτή μπορεί να συνδυαστεί και με πειράματα, αντίστοιχα με αυτά που έγιναν στην παρούσα εργασία, όπου στη σύσταση της υάλου θα γίνεται σταδιακή ελάττωση του P_2O_5 με αντίστοιχη αύξηση της περιεκτικότητας σε Al_2O_3 .

Τέλος, από πρακτική άποψη, τα αποτελέσματα της εργασίας αυτής θα μπορούσαν να οδηγήσουν στην ανάπτυξη βιοϋλικού, υάλου ή υαλοκεραμικού, το οποίο να έχει μία βαθμιδωτή περιεκτικότητα σε Al_2O_3 έτσι ώστε σε συγκεκριμένες περιοχές του να προβλέπεται υψηλή βιοενεργότητα και σε άλλες υψηλή βιοαδράνεια και χημική ευστάθεια. Ένα τέτοιο βιοϋλικό θα είχε εξαιρετικό ενδιαφέρον για εφαρμογή στην οδοντιατρική.