



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

«ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ»

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ (Μ.Δ.Ε.)

**ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΑΛΟΥΜΙΝΑΣ ΣΤΗ ΔΟΜΗ, ΤΗΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ ΚΑΙ ΤΗ
ΒΙΟΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΥΑΛΩΝ ΣΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ CaO-MgO-SiO_2**

ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΚΑΤΣΟΥΛΙΔΗΣ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2023

Η παρούσα Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία (Μ.Δ.Ε.) εκπονήθηκε στο πλαίσιο των σπουδών για την απόκτηση του Διπλώματος Μεταπτυχιακών Σπουδών (Δ.Μ.Σ.) του Διατμηματικού Προγράμματος Σπουδών στην «Χημεία και Τεχνολογία των Υλικών» των Τμημάτων Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Χημείας και Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Το Δίπλωμα Μεταπτυχιακών Σπουδών (Δ.Μ.Σ) απονέμεται από το Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (ΦΕΚ 1949/01.06.2018 τ. Β')

Μέλη Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής

Συμεών Αγαθόπουλος

Καθηγητής Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών
του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, **Επιβλέπων**

Μιχαήλ Καρακασίδης

Καθηγητής Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών
του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Αγγελική Λεκάτου

Καθηγήτρια Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών
του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

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)

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα εργασία έχει εκπονηθεί στα πλαίσια του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών (ΔΠΜΣ) «Χημεία και Τεχνολογία Υλικών» του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών στο Εργαστήριο Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Στόχος της εργασίας είναι να μελετηθεί η επίδραση της αλούμινας (Al_2O_3) στη δομή, την κρυστάλλωση και τη βιοενεργότητα των πυριτικών υάλων στο σύστημα $CaO-MgO-SiO_2$.

Η εργασία αποτελείται από πέντε βασικές ενότητες. Στην πρώτη ενότητα γίνεται μία ανασκόπηση στα βιοϋλικά. Επίσης αναφέρεται η τεχνολογία των υάλων (βασική δομή και προϋποθέσεις σχηματισμού μιας υάλου), ο μηχανισμός κρυστάλλωσής τους και τέλος γίνεται λόγος για τις βιοενεργές υάλους καθώς και για τις βιοϊατρικές εφαρμογές στις οποίες αυτές χρησιμοποιούνται. Στην δεύτερη ενότητα περιγράφεται ο σκοπός της εργασίας και παρουσιάζονται πίνακες με τις συστάσεις των υπό μελέτη υάλων. Στην επόμενη ενότητα (Πειραματική Διαδικασία) περιγράφεται ο τρόπος παραγωγής των υάλων καθώς και οι τεχνικές χαρακτηρισμού που χρησιμοποιούνται στη συγκεκριμένη εργασία. Στην τέταρτη ενότητα παρουσιάζονται λεπτομερώς τα αποτελέσματα των πειραμάτων και η συζήτηση πάνω σε αυτά. Τέλος, παρουσιάζονται τα συμπεράσματα της έρευνας καθώς επίσης και προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα από πλευράς μου να ευχαριστήσω τους ανθρώπους που έχουν συμβάλει στο να ολοκληρωθεί αυτή η εργασία. Ειδικότερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου, Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών (ΤΜΕΥ), κ. Αγαθόπουλο Συμεών για την βοήθεια και την στήριξη του καθ' όλη τη διάρκεια της εργασίας, τόσο στο θεωρητικό όσο και στο πειραματικό κομμάτι της εργασίας.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Καρακασίδη Μιχαήλ για την πολύτιμη βοήθεια του στην εκτέλεση των πειραμάτων στη φασματοσκοπία Raman καθώς και την κα. Λεκάτου Αγγελική για την συμμετοχή της στην τριμελή επιτροπή εξέτασης.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να δώσω στον Διδάκτορα του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών και του Εργαστηρίου Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών κ. Δημητριάδη Κωνσταντίνο για την στήριξη του, την πολύτιμη βοήθεια του καθώς και για τις εξαιρετικά χρήσιμες συμβουλές του.

Θα ήθελα ακόμα να ευχαριστήσω τον μεταδιδακτορικό ερευνητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών και του Εργαστηρίου Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών, κ. Βασιλόπουλο

Κωνσταντίνο και την Διδάκτορα κα. Γιώτη Χριστίνα, για την πολλή σημαντική βοήθεια τους και την εκπληκτική συνεργασία μας κατά τη διάρκεια των πειραμάτων της διατριβής.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την κοπέλα μου, τους φίλους μου εκτός εργαστηρίου και φυσικά του γονείς μου για την στήριξη και την βοήθεια τους σε όλους του τομείς κατά τη διάρκεια της εργασίας.

Κατσουλίδης Γεώργιος

Μάρτιος 2023

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	<i>Σελ.</i>
ΠΡΟΛΟΓΟΣ	5
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	7
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ	9
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	13
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	15
ABSTRACT	17
A. ΕΙΣΑΓΩΓΗ:	19
1. Βιοϋλικά	21
2. Τεχνολογία ύαλων και κρυστάλλωση	27
3. Βιοενεργές ύαλοι – Κλινικές εφαρμογές	35
B. ΣΚΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	44
Γ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	50
1. Υλικά	52
2. Παραγωγή ύαλων	52
3. Τεχνικές χαρακτηρισμού	55
Δ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ και ΣΥΖΗΤΗΣΗ	60
Ε. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ και ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ	81
<i>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</i>	86

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1.	Πρώτη οδοντική προσθετική αποκατάσταση από τους Ετρούσκους
Εικόνα 2.	(α) Οδοντιατρικές και (β) Ορθοπεδικές προσθετικές αποκαταστάσεις κατασκευασμένες με την τεχνολογία CAD/CAM.
Εικόνα 3.	Οδοντιατρικές προσθετικές αποκαταστάσεις ζirkονίας κατασκευασμένες με την τεχνολογία CAD/CAM
Εικόνα 4.	Κατασκευή ολικών οδοντοστοιχιών από πολυμερή υλικά με την τεχνολογία CAD/CAM.
Εικόνα 5.	Μεταβολή του όγκου συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τον σχηματισμό υάλου
Εικόνα 6.	Δισδιάστατη αναπαράσταση της δομής του πλέγματος για (α) άμορφη, (β) κρυσταλλική σίλικα, (γ) πυριτική ύαλο. (Όπου R ένα κατιόν τροποποιητής, BO οξυγόνα γεφύρωσης και NBO τα μη-οξυγόνα γεφύρωσης)
Εικόνα 7.	Σχηματική αναπαράσταση των δομικών μονάδων που αποτελούν το δικτύωμα μιας υάλου (Το R αντιστοιχεί σε ένα κατιόν τροποποιητή και το θ σε BO άτομα)
Εικόνα 8.	Δισδιάστατη αναπαράσταση της δομής μίας υάλου όπου φαίνονται οι σχηματιστές και οι τροποποιητές του δικτύου
Εικόνα 9.	Θερμική επεξεργασία δύο σταδίων για παραγωγή υαλοκεραμικών υλικών
Εικόνα 10.	Μετατροπή από ύαλο σε υαλοκεραμικό υλικό (α) σχηματισμός πυρήνων, (β) ανάπτυξη των κρυστάλλων, και (γ) μικροδομή υαλοκεραμικού
Εικόνα 11.	Θερμική επεξεργασία ενός σταδίου
Εικόνα 12.	Larry Hench (1938-2015)
Εικόνα 13.	Απεικόνιση σύνδεσης μεταξύ των τετραέδρων SiO_4
Εικόνα 14.	Διεπιφανειακές αντιδράσεις που εμπλέκονται στο σχηματισμό δεσμού μεταξύ των οστών και των βιοενεργών υάλων
Εικόνα 15.	Αριθμός δημοσιεύσεων ανά χρόνο (papers, books, and conference papers) σύμφωνα με δεδομένα από την ιστοσελίδα Scopus χρησιμοποιώντας τις λέξεις κλειδιά: (α) “bio + glass-ceramic”, and (β) “bioactive + glass-ceramic”

Εικόνα 16.	(α) Τοποθέτηση δειγμάτων στο φούρνο και (β) σκόνη πριν (πάνω) και μετά (κάτω) τη διαδικασία απανθράκωσης, όπου φαίνεται ξεκάθαρα η διαφορά στον όγκο της σκόνης πριν και μετά το στάδιο της απανθράκωσης
Εικόνα 17.	(α) Τοποθέτηση δείγματος σε χωνευτήριο Pt, (β) διάγραμμα της διαδικασίας χύτευσης, (γ) έγχυση τήγματος σε κρύο νερό, (δ) υαλόθραυσμα μετά την απομάκρυνση της υγρασίας, (ε) πλανητικός μύλος, (στ) δοχείο άλεσης όπου φαίνεται η σκόνη ύαλου πριν και μετά την διαδικασία άλεσης.
Εικόνα 18.	(α) Διαδικασία χύτευσης ύαλων σε συμπαγή μορφή, (β) τοποθέτηση της μπρούτζινης πλάκας στο φούρνο για τη διαδικασία ανόπτησης στους 650 °C για μια ώρα, και (γ) ύαλος μετά την ανόπτηση.
Εικόνα 19.	Πειραματική διάταξη περίθλασης ακτίνων X
Εικόνα 20.	Πειραματική διάταξη φασματοσκοπίας υπερύθρου (Jasko FT/IR 6200)
Εικόνα 21	Πειραματική διάταξη φασματοσκοπίας Raman ((RM 1000 Renishaw, Wotton-under-Edge, England)
Εικόνα 22	Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) τύπου Jeol JSM 6510 LV
Εικόνα 23	Πειραματική διάταξη θερμικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC, STA 449 C, Netzsch, Selb Germany)
Εικόνα 24	Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X της ύαλου 1d/A ₁ και ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα (1d-k/A ₁) ύαλου σε μορφή υαλοθραύσματος (glass-frit) και συμπαγή δομή μετά από διαδικασία ανόπτησης (annealed bulk glass).
Εικόνα 25	Φάσμα Raman για τις υάλους 1d, 1d/A ₁ , 1d/A ₂
Εικόνα 26	Φάσματα Raman για τις υάλους 1d-k, 1d-k/A ₁ , 1d-k/A ₂ .
Εικόνα 27	Φάσμα Raman για τις υάλους 1e, 1e/A ₁ , 1e/A ₂
Εικόνα 28	Φάσμα Raman για τις υάλους 1em, 1em/A ₁ , 1em/A ₂
Εικόνα 29	Φάσμα IR για τις υάλους 1d, 1d/A ₁ , 1d/A ₂
Εικόνα 30	Φάσμα IR για τις υάλους 1dk, 1dk/A ₁ , 1dk/A ₂
Εικόνα 31	Φάσμα IR για τις υάλους 1dm, 1dm/A ₁ , 1dm/A ₂
Εικόνα 32	Φάσματα IR για τις υάλους 1e, 1e/A ₁ , 1e/A ₂
Εικόνα 33	Φάσμα IR για τις υάλους 1ek, 1ek/A ₁ , 1ek/A ₂

Εικόνα 34	Φάσμα IR για τις υάλους 1em, 1em/A ₁ , 1em/A ₂
Εικόνα 35	Απεικόνιση της μικροδομής των υάλων χωρίς αλούμινα
Εικόνα 36	Απεικόνιση της μικροδομής των υάλων με (α) και χωρίς (β) κάλιο (η παρατήρηση έγινε χρησιμοποιώντας την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης).
Εικόνα 37	Θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης και κρυστάλλωσης για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης σε δείγματα με 1% mol αλούμινα
Εικόνα 38	Θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης και κρυστάλλωσης για διάφορους ρυθμούς θέρμανσης σε δείγματα με 7 - 8 % mol αλούμινα
Εικόνα 39	Μεταβολή του pH του διαλύματος συναρτήσει του χρόνου βύθισης (7, 14 και 21 μέρες) για τις υάλους (σκόνη) με 1% mol Al ₂ O ₃ βυθισμένο σε διάλυμα SBF στους 37°C (α) 1d ομάδες και (β) 1e ομάδες
Εικόνα 40	Σχηματισμός στρώματος HA στην επιφάνεια συμπαγών (bulk) δειγμάτων με 1 mol% Al ₂ O ₃ , μετά από βύθιση σε SBF για 21 μέρες στους 37°C
Εικόνα 41	Ενδεικτική εικόνα μιας βιοαδρανούς επιφάνειας των υάλων με 7-8% mol Al ₂ O ₃ (εδώ 1e-k/A ₇₋₈) μετά από 21 μέρες βύθιση σε SBF στους 37°C. Το φάσμα EDX στην ένθετη εικόνα δεν δείχνει τον σχηματισμό στρώματος HA

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.	Κατάταξη οξειδίων ανάλογα με τη δομική τους λειτουργία
Πίνακας 2.	Συστάσεις των υάλων που κατασκευάστηκαν
Πίνακας 3.	Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν σε μορφή σκόνης για την παρασκευή υάλων
Πίνακας 4.	Σύγκριση της συγκέντρωσης των ιόντων του SBF και του πλάσματος του ανθρώπινου αίματος
Πίνακας 5.	Θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης και κρυστάλλωσης για δείγματα χωρίς αλούμινα
Πίνακας 6.	Θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης και κρυστάλλωσης για δείγματα με 1% mol αλούμινα
Πίνακας 7.	Θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης και κρυστάλλωσης για δείγματα με 7 - 8% mol αλούμινα.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η επίδραση της αλούμινας (Al_2O_3) στη μικροδομή, τη κρυστάλλωση και τη βιοενεργότητα των υάλων στο σύστημα CaO-MgO-SiO_2 . Πιο συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν 12 καινούργιες συστάσεις υάλων. Ειδικότερα στις ήδη υπάρχων συστάσεις 1d, 1d-k, 1d-m, 1e, 1e-k, 1e-m έγινε προσθήκη 1% και 7-8% mol Al_2O_3 , οδηγώντας έτσι στη δημιουργία των υάλων 1d/A₁, 1-k/A₁, 1d-m/A₁, 1e/A₁, 1e-k/A₁, 1e-m/A₁, 1d/A₂, 1-k/A₂, 1d-m/A₂, 1e/A₂, 1e-k/A₂, 1e-m/A₂. Οι ύαλοι παρασκευάστηκαν μέσω της μεθόδου τήξης σε χωνευτήριο πλατίνας και της ταχείας ψύξης με χρήση μεταλλικών πλακιδίων ούτως ώστε να ληφθούν ύαλοι με τη μορφή υαλοθραύσματος (glass frit). Για την παρασκευή συμπαγών υάλων (bulk) πραγματοποιήθηκε χύτευση του τήγματος σε προθερμασμένο μπρούντζινο καλούπι, ακολουθούμενη από ανόπτηση σε θερμοκρασία κοντά στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g). Από τα αποτελέσματα των φασματοσκοπιών Raman και υπερύθρου (IR), γίνεται φανερό ότι η προσθήκη αλουμινίου (Al) στη δομή των υάλων οδηγεί στη δημιουργία δεσμών Si-O-Al, οι οποίοι ωστόσο δεν φαίνεται να επηρεάζουν την δομή των υάλων για τις οποίες η προσθήκη Al_2O_3 είναι μικρή (1% mol). Αντιθέτως για τις υάλους με 7-8% mol Al_2O_3 , οι δεσμοί αυτοί έχουν μία μικρή, αλλά όχι σημαντική, επίδραση στη δομή των υάλων. Όπως επιβεβαιώνεται από την περίθλαση ακτίνων X (XRD), οι παραπάνω ύαλοι δεν παρουσιάζουν κρυσταλλική δομή. Όσον αφορά την μικροδομή των υάλων δεν αλλάζει με την προσθήκη Al όπως φαίνεται από την ηλεκτρονική μικροσκοπία SEM/EDS. Από τα πειράματα θερμικής ανάλυσης και συγκεκριμένα μέσω της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC), παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η συγκέντρωση Al στις υάλους, αυξάνονται και οι τιμές των χαρακτηριστικών κορυφών υαλώδους μετάπτωσης (T_g) και κρυστάλλωσης (T_c). Τέλος τα πειράματα βιοενεργότητας μας έδειξαν ότι οι ύαλοι με 1% mol Al_2O_3 παρουσιάζουν πολύ καλή βιοενεργότητα ενώ για τις υάλους με 7-8% mol Al_2O_3 η βιοενεργότητα καταστέλλεται πλήρως.

ABSTRACT

George Katsoulidis

*Department of Material Science and Engineering, School of Engineering,
University of Ioannina, Greece*

Master (M.Sc.) Thesis

In the present work it is studied the effect of Al_2O_3 addition in the glasses' 1d, 1d-k, 1d-m, 1e, 1e-k, 1e-m structure and properties. There were made 12 new glasses by adding 1% and 7-8% mol Al_2O_3 at the already made glasses 1d, 1d-k, 1d-m, 1e, 1e-k, 1e-m, leading to the creation of the glasses 1d/A₁, 1-k/A₁, 1d-m/A₁, 1e/A₁, 1e-k/A₁, 1e-m/A₁, 1d/A₂, 1-k/A₂, 1d-m/A₂, 1e/A₂, 1e-k/A₂, 1e-m/A₂. The glasses were produced by melting of the glass and subsequent quenching after complete drying, the glass-frit was ground in a high-speed planetary mill and a fine powder was obtained by sieving the milled powder. Samples of glasses in bulk form were also produced, by casting the molten glass onto preheated bronze plates and immediately followed by annealing at a temperature close to T_g . From the results of Raman and IR spectroscopies can be seen that the addition of aluminum (Al), leads to the creation of Si-O-Al bonds. For small concentrations (1% mol) these bonds doesn't seem to affect the structure of the glasses. However, for bigger concentrations (7-8% mol) these bonds affect the structure of the glasses, but not significantly. As for the microstructure of the glasses, from the measurements of SEM/EDS that carried out it can be seen that the Al does not affect the microstructure of the glasses. Also XRD measurements shows that there is no crystalline phase in the glasses structure. By the DSC (differential scanning calorimetry) measurements that carried out, it is observed that when the concentration of Al increases in the glasses, the values of the characteristic temperatures of T_g (glass transition temperature) and T_c (crystallization temperature) are being increased. Lastly, the bioactivity measurements have shown us that the glasses with 1% mol Al_2O_3 exhibit very good bioactivity, while in the glasses with 7-8% mol Al_2O_3 bioactivity is utterly suppressed.

A. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1. Βιοϋλικά

2. Τεχνολογία ύαλων και Κρυστάλλωση

3. Βιοενεργές ύαλοι – Κλινικές εφαρμογές

1. ΒΙΟΥΛΙΚΑ

1.1 Ιστορική Εξέλιξη Βιοϋλικών

Αν και τα βιοϋλικά αποτελούν έναν πρόσφατο κλάδο στην επιστήμη της ιατρικής όσον αφορά την εφαρμογή τους και την χρήση τους στο ανθρώπινο σώμα, υπάρχουν εδώ και αρκετά χιλιάδες χρόνια. Ήδη από το 600 π.Χ οι Φοίνικες χρησιμοποιούσαν τεχνητά δόντια, ενώ οι Αιγύπτιοι, οι Ρωμαίοι και οι Αζτέκοι χρησιμοποιούσαν το ξύλο και διάφορους πολύτιμους λίθους για αντικατάσταση τμημάτων του σώματος και για αποκατάσταση των λειτουργικών κινήσεων. Η πρώτη οδοντική προσθετική αποκατάσταση έγινε από τους Ετρούσκους, **Εικόνα 1**, και χρονολογείται πριν από 2.600 χρόνια [2, 3]. Οι Μάγια το 600 μ.Χ χρησιμοποιούσαν δόντια από μαργαρόριζα και καταφέρνανε αυτό που σήμερα ονομάζουμε οστεοενσωμάτωση [4, 5]. Μέχρι σήμερα μπορούμε να διαφοροποιήσουμε τα υλικά σε τρεις γενιές βιοϋλικών.



Εικόνα 1. Η πρώτη οδοντική προσθετική αποκατάσταση από τους Ετρούσκους [2]

Η πρώτη γενιά βιοϋλικών αναπτύχθηκε γύρω στο **1950**, υπό την έννοια ότι τα βιοϋλικά πρέπει να είναι βιοαδρανή (*βιοαδρανές υλικό, είναι εκείνο το οποίο δεν αντιδρά με τους ιστούς ή τα υγρά που το περιβάλλουν*) [2], δηλαδή να προκαλούν μηδαμινή αντίδραση του ξενιστή μετά την εμφύτευσή τους. Τα υλικά που εντάσσονται σε αυτή τη κατηγορία βιοϋλικών ήταν η αλούμινα, η ζirkονία, κεραμικά φωσφορικού ασβεστίου (όπως ο υδρόξυαπατίτης και το φωσφορικό β-τριασβέστιο), αλλά και τα πολυμερή υλικά όπως το πολυαιθυλένιο, η πολυουρεθάνη, το πολυπροπυλένιο καθώς και το καουτσούκ σιλκόνης. Τα υλικά αυτά βρίσκονται στο φυσικό περιβάλλον του ανθρώπου και χρησιμοποιούταν απλά για την αντικατάσταση οργάνων [3, 5-9].

Τα βιοϋλικά δεύτερης γενιάς τα οποία αναπτύχθηκαν στις δεκαετίες **1970-1980**, σε αντίθεση με τα υλικά της πρώτης γενιάς χαρακτηρίζονται ως βιοενεργά (*βιοενεργό υλικό είναι εκείνο το οποίο*

διεγείρει κάποια συγκεκριμένη βιολογική αντίδραση, στην διεπιφάνεια του υλικού και ιστού, η οποία έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία ενός δεσμού μεταξύ των ιστών και του υλικού) [10]. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η ανάπτυξη της βιοενεργής υάλου Bioglass 45S5 από τον L. Hench (1996), η οποία έχει την ικανότητα να συνδέεται χημικά με τα οστά μέσω του στρώματος υδρόξυαπατίτη που σχηματίζεται στην επιφάνεια της. Τα υλικά της δεύτερης γενιάς είχαν σαν στόχο την μόνιμη αποκατάσταση της βλάβης. Αυτή η γενιά υλικών έχει αποκτήσει πλεονεκτήματα εξαιτίας της βιομηχανικής επανάστασης [3, 10, 11].

Τέλος έχουμε την τρίτη γενιά βιοϋλικών, η οποία αναπτύσσεται από το 2000 και μετά, τα οποία εκτός από το να είναι συμβατά με τον ανθρώπινο οργανισμό θα πρέπει να συνεργάζονται πολύ καλά και με τους ιστούς στην περιοχή της εμφύτευσης, ενώ ταυτόχρονα στοχεύουν και στην αναγέννηση αυτών [2]. Τα υλικά αυτά θα πρέπει να είναι βιοαπορρόφησιμα (βιοαπορρόφησιμα υλικά εκείνα τα οποία μετά την τοποθέτησή τους στο ανθρώπινο σώμα αρχίζουν σταδιακά να υποβαθμίζονται και αντικαθίστανται από τους φυσικούς ιστούς του σώματος [8, 12, 13].

1.2 Ορισμοί: Βιοϋλικό και Βιοσυμβατότητα

Βιοϋλικό: Κατά καιρούς έχουν διατυπωθεί διάφοροι ορισμοί σχετικά με τα βιοϋλικά. 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 [5, 12]. 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 [6]. 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 αλλά και ψυχολογικές διαταραχές [7-9].

Βιοσυμβατότητα: Βιοσυμβατότητα είναι η ικανότητα ενός υλικού να εκτελέσει τη λειτουργία του με σωστή αντίδραση του ξενιστή σε μια συγκεκριμένη εφαρμογή [6, 9]. “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 κλπ.) 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) [2, 5, 6, 8, 9].

1.3 Κατηγορίες Βιοϋλικών

Όπως έχει προαναφερθεί στόχος των βιοϋλικών είναι να αντικαταστήσουν κατεστραμμένα ή ασθενή τμήματα του σώματος και για αυτό το λόγο θα πρέπει να είναι βιοσυμβατά με τον οργανισμό [4]. Γενικά τα βιοϋλικά χωρίζονται σε τέσσερις βασικές κατηγορίες. Στα μεταλλικά (κράματα), στα κεραμικά, στα πολυμερή και στα σύνθετα [14, 15]. Πιο συγκεκριμένα:

1.3.1 Μεταλλικά Υλικά

Τα μέταλλα χρησιμοποιούνται ως βιοϋλικά εξαιτίας της εξαιρετικής ηλεκτρικής τους και θερμικής τους αγωγιμότητας [1]. Τα μέταλλα έχουν υψηλή αντοχή και αντίσταση στη θραύση και σχεδιάζονται με τέτοιο τρόπο ώστε να αντιστέκονται στην διάβρωση [15]. Το πρώτο μεταλλικό κράμα το οποίο κατασκευάστηκε για χρήση στο ανθρώπινο σώμα είναι ο «χάλυβας βαναδίου» και χρησιμοποιήθηκε για να κατασκευαστούν πλάκες οι οποίες έβρισκαν εφαρμογή στη θεραπεία καταγμάτων οστού (Sherman plates) [1, 14]. Κύριοι τύποι μεταλλικών εμφυτευμάτων είναι ο ανοξείδωτος χάλυβας, κράματα κοβαλτίου (κράματα Co-Cr), κράματα τιτανίου (κράματα Ti) κ.λπ. οι οποίοι χρησιμοποιούνται σε καθημερινή βάση τόσο στην οδοντιατρική (για παράδειγμα ως υλικά γναθοπροσωπικής χειρουργικής) [16] όσο και στην ορθοπεδική (σε αντικαταστάσεις αρθρώσεων στην περιοχή του ισχίου και του γονάτου) για αντικατάσταση κατεστραμμένων φυσικών σκληρών ιστών [7, 16, 17]. Τα εμφυτεύματα αυτά, εκτός από την αποκατάσταση της λειτουργίας των κατεστραμμένων ιστών, προσφέρουν τόσο ανακούφιση από τον πόνο όσο και αισθητική βελτίωση. Τα μειονεκτήματά τους είναι η ευαισθησία τους στην διάβρωση, παρουσία των υγρών του ανθρώπινου σώματος (πχ σάλιο), εξαιτίας της φύσης του μεταλλικού δεσμού (ελευθέρως ηλεκτρόνια) [1, 15, 16]. Η κατασκευή των οδοντιατρικών ή ορθοπεδικών προσθετικών αποκαταστάσεων από κράματα μετάλλων γίνεται είτε με την κλασική τεχνική χύτευσης είτε με την εφαρμογή των σύγχρονων ψηφιακών τεχνολογιών (Computer Aided Design and Computer Aided Manufacturing, CAD/CAM) [18]. Τα βήματα τα οποία λαμβάνουν χώρα κατά την κατασκευή

εξαρτώνται από διάφορους παράγοντες όπως η τελική γεωμετρία του εμφυτεύματος, τις μηχανικές ιδιότητες των μετάλλου κ.α. [15]



Εικόνα 2. (α) Οδοντιατρικές και **(β)** Ορθοπεδικές προσθετικές αποκαταστάσεις κατασκευασμένες με την τεχνολογία CAD/CAM.

1.3.2 Κεραμικά Υλικά

Ο μικρός χρόνος ζωής και η διάβρωση που υφίστανται τα μεταλλικά βιοϋλικά, οδήγησαν τους επιστήμονες (1960) στη χρήση κεραμικών υλικών στις βιοϊατρικές εφαρμογές. Τα συνήθη κεραμικά που χρησιμοποιούνται στις ιατρικές συσκευές είναι τα οξειδία του αλουμινίου, η ζirkονία, το φωσφορικό ασβέστιο κ.α. [15]. Αν και στην κατηγορία των κεραμικών βιοϋλικών εντάσσονται και οι βιοενεργές ύαλοι, η μικρή μηχανική αντοχή τους περιορίζει την εφαρμογή τους σε αρκετές βιοϊατρικές εφαρμογές και ειδικότερα σε εφαρμογές όπου το υλικό βρίσκεται υπό συνεχόμενη φόρτιση. Για τον λόγο αυτό, τα τελευταία χρόνια γίνονται προσπάθειες τα υλικά αυτά να κατασκευάζονται είτε σε μορφή σκόνης και να χρησιμοποιούνται ως υλικά πλήρωσης ελλειπόντων χώρων είτε να κατασκευάζονται μέσω ελεγχόμενης κρυστάλλωσης βιοενεργά υαλοκεραμικά υλικά της ίδιας σύστασης. Η στροφή του ενδιαφέροντος προς τα υαλοκεραμικά υλικά οφείλεται στο γεγονός ότι συνδυάζουν στο ίδιο υλικό τα χαρακτηριστικά των ύαλων(δηλ. υψηλή βιοενεργότητα) και των κεραμικών (δηλαδή καλές μηχανικές ιδιότητες) [10, 19, 26].

Στην οδοντιατρική και στην ορθοπεδική τα κεραμικά βιοϋλικά χρησιμοποιούνται είτε ως επιστρώσεις μεταλλικών υποστρωμάτων κραμάτων Ti ή Co-Cr, είτε ως ολοκεραμικές προσθετικές αποκαταστάσεις, λόγω της εξαιρετικής αισθητικής, της αντοχής στις μεταβαλλόμενες μασητικές δυνάμεις κλπ. [16]. Τα τελευταία χρόνια η εξέλιξη της ψηφιακής τεχνολογίας έδωσε λύσεις στην μορφοποίηση και των κεραμικών υλικών με τις τεχνολογίες CAD/CAM, σύμφωνα με τις ανατομικές ανάγκες του κάθε ασθενή [18].



Εικόνα 3. Οδοντιατρικές προσθετικές αποκαταστάσεις ζirkονίας κατασκευασμένες με την τεχνολογία CAD/CAM.

1.3.3 Πολυμερή

Τα πολυμερή είναι μεγάλα μακρομόρια τα οποία συντίθεται από μικρότερα μόρια. Τα μικρά αυτά μόρια συνδυάζονται και ενώνονται μεταξύ τους, μέσω μιας διαδικασίας η οποία ονομάζεται πολυμερισμός και δημιουργούν τα μακρομόρια. Τα πολυμερή κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες (α) ελαστομερή, (β) σύνθετα και (γ) υδροπηκτώματα. Τα πολυμερή είναι κατάλληλα για ιατρικές εφαρμογές χάρη στις ποικίλες ιδιότητες τους. Τα κύρια πλεονεκτήματα των πολυμερών σε σχέση με τα μεταλλικά και τα κεραμικά είναι η ευκολία με την οποία κατασκευάζονται σε διάφορα σχήματα, το χαμηλό τους κόστος και το γεγονός ότι μπορούν να παραχθούν υλικά με τις επιθυμητές μηχανικές και φυσικές ιδιότητες [14, 1]. Κάποια από τα μειονεκτήματα των πολυμερών είναι ότι έχουν χαμηλότερη αντοχή από τα μέταλλα και τα κεραμικά, παραμορφώνονται με το χρόνο, υποβαθμίζονται καταστροφικά με τον χρόνο μέσα στο σώμα, ενώ υπάρχει περίπτωση να απελευθέρωση τοξικών παραπροϊόντων [15]. Κάποια από τα πολυμερή που χρησιμοποιούνται στην βιοϊατρική είναι το νάιλον, πολυεστέρες, ακρυλικά, πολυαμίδια, πολυαιθυλένιο, πολυβινιλοχλωρίδιο (PVC), και πολυμεθακρυλικό μεθύλιο (PMMA). Τα πολυμερικά βιοϋλικά βρίσκουν εφαρμογή στην οδοντιατρική, 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 [8, 14]. Υπάρχουν διάφορες τεχνικές για την κατασκευή/μορφοποίηση πολυμερικών ιατρικών αποκαταστάσεων και μια από τις πιο πρόσφατες είναι η ψηφιακή τεχνολογία CAD/CAM. Στην οδοντιατρική γίνονται οι πρώτες προσπάθειες για την κατασκευή ολικών οδοντοστοιχιών από πολυμερή υλικά με την ψηφιακή τεχνολογία [18].



Εικόνα 4. Κατασκευή ολικών οδοντοστοιχιών από πολυμερή υλικά με την τεχνολογία CAD/CAM.

1.3.4 Σύνθετα

Τα σύνθετα υλικά αποτελούνται από δύο ή περισσότερα διακριτά υλικά ή φάσεις σε κλίμακα μεγαλύτερη της ατομικής [1, 15]. Πρόκειται για υλικά τα οποία αποτελούνται από δύο υλικά τα οποία διαφέρουν ως προς την χημική τους σύσταση και τα δύο αυτά διαφορετικά υλικά διαχωρίζονται από μία διεπιφάνεια [15]. Παραδείγματα σύνθετων υλικών που χρησιμοποιούνται σε βιοϊατρικές εφαρμογές αποτελούν οι ίνες άνθρακα ενισχυμένες με πολυαιθυλένιο και σωματίδια υδρόξυαπατίτη ενισχυμένα με πολυμερή που περιέχουν γαλακτικά οξέα για εφαρμογές που αφορούν την ίαση των οστών [15, 20]. Οι κύριες εφαρμογές των σύνθετων βιοϋλικών βρίσκονται στην ορθοπαιδική και οδοντιατρική τεχνολογία, όπως είναι οι επικαλύψεις υδρόξυαπατίτη. Το πλεονέκτημα των σύνθετων υλικών είναι ότι μπορούν να επεξεργαστούν με τέτοιο τρόπο ώστε να χρησιμοποιηθούν σχεδόν σε κάθε εφαρμογή. Ωστόσο είναι δύσκολο να κατασκευαστεί σύνθετο υλικό με ιδανική δομή. Υπάρχουν προβλήματα διασποράς της δεύτερης φάσης ή ασθενείς διεπιφανειακοί δεσμοί μεταξύ των δύο φάσεων, με αποτέλεσμα να έχουμε λιγότερο ιδανικές μηχανικές ιδιότητες του υλικού και φτωχή απόδοση αυτού. Αυτό που αξίζει να σημειωθεί είναι ότι στα σύνθετα βιοϋλικά θα πρέπει και τα δύο συστατικά να είναι βιοσυμβατά. Επιπλέον η αλληλεπίδραση μεταξύ των συστατικών δεν θα πρέπει να εξασθενεί όσο το υλικό αυτό βρίσκεται στο σώμα [14, 20].

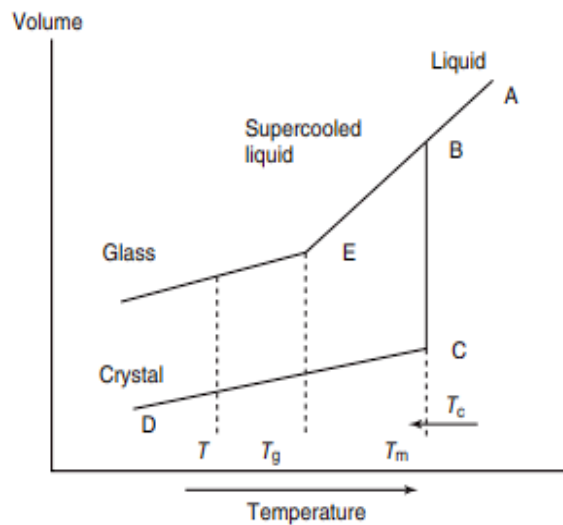
2. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΑΛΩΝ ΚΑΙ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ

2.1 Ύαλοι

Οι ύαλοι είναι υλικά τα οποία ο άνθρωπος γνωρίζει από την αρχαιότητα και στην καθημερινή γλώσσα με τον όρο ύαλο εννοείται ένα εύθραυστο και διαφανές υλικό. Παρόλα αυτά στην επιστημονική γλώσσα η ερμηνεία του όρου ύαλος είναι δύσκολο να ερμηνευθεί με ακρίβεια. Οι ύαλοι είναι ουσιαστικά μη κρυσταλλικές ενώσεις οι οποίες παράγονται με ψύξη υπερψυγμένων υγρών [17]. Είναι πυριτικές ενώσεις οι οποίες περιέχουν οξείδια, όπως τα CaO , Na_2O , K_2O , Al_2O_3 , τα οποία επηρεάζουν τις ιδιότητες των υάλων. Τα δύο σημαντικότερα πλεονεκτήματα των υλικών αυτών είναι πιθανόν η οπτική τους διαφάνεια και η σχετική ευκολία με την οποία κατασκευάζονται [21].

2.1.1 Υαλώδης μετάπτωση – Σχηματισμός υάλου

Ο τρόπος με τον οποίο σχηματίζονται οι δομές υάλων είναι μέσω της ταχείας ψύξης και στερεοποίηση του τήγματος (η στερεοποίηση ξεκινά στην θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης). Για να κατανοήσουμε το φαινόμενο της υάλωσης θα πρέπει να παρατηρήσουμε το πώς μεταβάλλεται ο γραμμομοριακός όγκος ή ενθαλπία με την θερμοκρασία [21]. Μια συνεχής μείωση στην θερμοκρασία του τήγματος από το σημείο A της Εικόνας 5 οδηγεί σε μια συνεχόμενη μείωση του όγκου κατά μήκος της γραμμής AB. Στην συνέχεια η αργή ψύξη οδηγεί στην απότομη μείωση του όγκου με αποτέλεσμα, στο σημείο τήξης, να επέλθει κρυστάλλωση κατά μήκος της BC. Η περαιτέρω ψύξη οδηγεί σε σταδιακή μείωση του όγκου και στον σχηματισμό κρυσταλλικών φάσεων κατά μήκος της γραμμής CD. Ωστόσο η ταχεία ψύξη δεν δίνει την δυνατότητα στην κρυστάλλωση να λάβει χώρα. Αντιθέτως δημιουργείται ένα υπέρψυκτο υγρό και η αλλαγή του όγκου ακολουθεί την γραμμή BE. Καθώς το τήγμα συνεχίζει να ψύχεται, το ιξώδες αυξάνεται ούτως ώστε τα άτομα να μην μπορούν διευθετηθούν σε μια μακράς εμβέλειας διευθέτηση και αυτή η διαδικασία οδηγεί στον σχηματισμό της υάλου. Η θερμοκρασία μεταξύ αυτής του υπερψυγμένου υγρού και αυτής της υάλου ονομάζεται θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης/μετάπτωσης [21]. Σε οποιαδήποτε θερμοκρασία κάτω από την θερμοκρασία τήξης, οι κρύσταλλοι έχουν την μικρότερη ελεύθερη ενέργεια και για αυτό το λόγο είναι σε κατάσταση ισορροπίας. Η υαλώδης κατάσταση είναι μία μετασταθής κατάσταση και θα είναι πάντα θερμοδυναμικά ευνοημένη, ως προς την κρυστάλλωση για υάλους με ένα συστατικό [23].

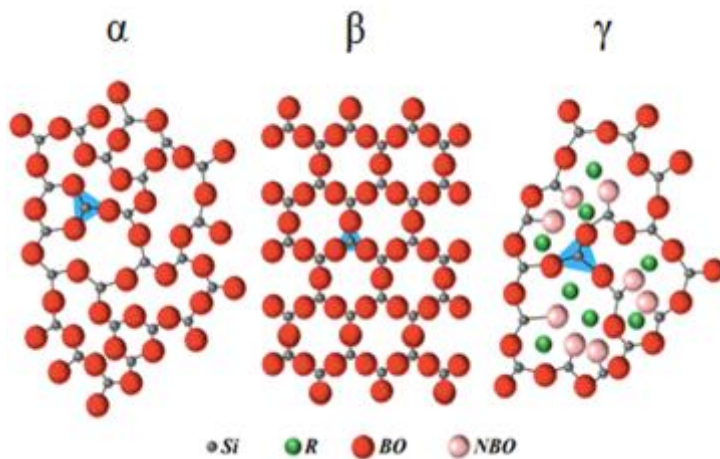


Εικόνα 5. Μεταβολή του όγκου συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τον σχηματισμό υάλου [22].

2.1.2 Συνθήκες σχηματισμού υάλου – Κανόνες Zachariasen

Ο Goldsmith (1926) ήταν πρωτοπόρος στη μελέτη της δομής της υάλου καθώς και ο άνθρωπος που έθεσε τις συνθήκες και τις παραμέτρους που απαιτούνται ώστε οποιοδήποτε οξείδιο να είναι ικανό να σχηματίσει υάλο [10]. Η θεωρία του ήταν ότι οποιοδήποτε οξείδιο της μορφής R_mO_n , όπου ο λόγος της ακτίνας του κατιόντος R προς την ακτίνα του ιόντος του οξυγόνου κυμαίνονταν μεταξύ 0.2-0.4, μπορούσε να σχηματίσει υάλο. Αυτός ο λόγος ακτινών τείνει να οδηγήσει σε τετραεδρική διευθέτηση των οξυγόνων γύρω από το κατιόν και για αυτό το λόγο θεωρούνταν ότι αυτή η διευθέτηση είναι απαραίτητη για να δημιουργηθεί μια υάλος. Ωστόσο υπήρξε ένας περιορισμός στην θεωρία αυτή εξαιτίας του ότι το οξείδιο BeO με λόγο ακτινών 0.3 δεν μπορούσε να σχηματίσει υάλο. Αυτό οδήγησε στην ανάπτυξη της θεωρίας του «συνεχούς τυχαίου πλέγματος» από τον Zachariasen (1932), η οποία θεωρείται η βάση για τα πιο ευρέως διαδεδομένα μοντέλα περιγραφής δομών υάλου. Ο Zachariasen περιέγραψε τις υάλους ως άμορφα ανόργανα πολυμερή στα οποία τα άτομα είναι διευθετημένα σε ένα εκτεταμένο τρισδιάστατο πλέγμα όπως σε ένα κρύσταλλο, αλλά χωρίς την συμμετρία και την περιοδικότητα της κρυσταλλικής δομής. Ο Zachariasen μελέτησε με ποιον τρόπο μπορούν να ενωθούν τα πολύεδρα, σε κάθε περίπτωση, ούτως ώστε να προκύψει ένα παραμορφωμένο πλέγμα σε σχέση με αυτό του αντίστοιχου κρυστάλλου. Εκείνο που παρατήρησε ο Zachariasen κατά την μελέτη της υαλώδους σίλικας είναι ότι το δίκτυο της υάλου αποτελείται από τετράεδρα οξυγόνου (ή τρίγωνα) τα οποία περιβάλλουν άτομα πυριτίου,

ενώ κάθε άτομο οξυγόνου είναι συνδεδεμένο με δύο άτομα πυριτίου όπως φαίνεται στην **Εικόνα 6** [11].



Εικόνα 6. Δισδιάστατη αναπαράσταση της δομής του πλέγματος για (α) άμορφη, (β) κρυσταλλική σίλικά, (γ) πυριτική ύαλο. (Όπου R ένα κατιόν τροποποιητής, BO οξυγόνα γεφύρωσης και NBO τα μη-οξυγόνα γεφύρωσης) [11].

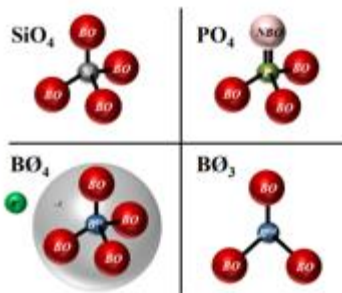
Ο Zachariasen όρισε τέσσερις κανόνες (τους οποίους στην συνέχεια τους τροποποίησε) βάσει των οποίων ένα οξείδιο μπορεί να σχηματίσει ύαλο. Τελικά οι κανόνες σχηματισμού για υάλους της μορφής A_mB_n είναι οι εξής [11]:

1. Ο αριθμός των οξυγόνων γύρω από το άτομο A πρέπει να είναι μικρός.
2. Κανένα από τα οξυγόνα δεν πρέπει να μοιράζεται σε περισσότερα από δύο κατιόντα A.
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.

Σύμφωνα με τον Zachariasen, τα συστατικά των υάλων κατηγοριοποιούνται ανάλογα με την δομική λειτουργία που προσφέρουν ως εξής:

Σχηματιστές Δικτύου (Network formers): Είναι τα συστατικά τα οποία σχηματίζουν το δίκτυο της υάλου. Είναι τα συστατικά τα οποία σχηματίζουν το δίκτυο της υάλου, σχηματίζοντας τρίγωνα και τετράγωνα οξυγόνου που ονομάζονται δομικές μονάδες (structural units) [10]. Μπορούν να σχηματίσουν υαλώδης δομές και πολυεδρικές δομές οξειδίων [17]. Οι σχηματιστές δικτύου είναι πολύ σημαντικά συστατικά της υάλου, καθώς είναι ικανοί να σχηματίσουν 3D δομές. Οι μονάδες αυτές συνδέονται μεταξύ τους μέσω των γωνιών δημιουργώντας γέφυρες οξυγόνου οι οποίες

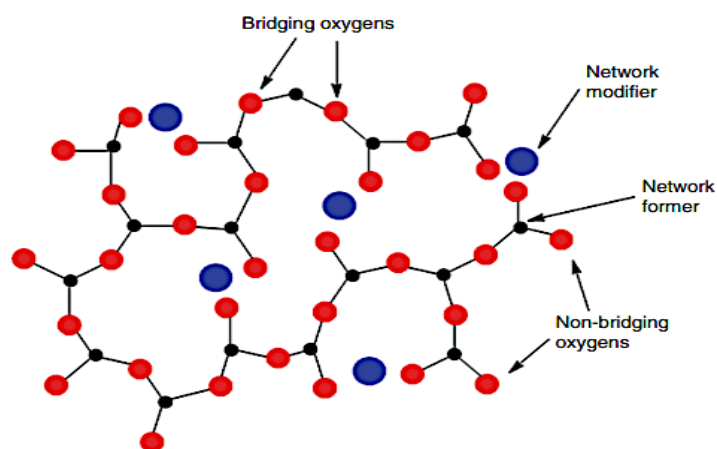
ονομάζονται οξυγόνα γεφύρωσης (oxygen bridges, OB). Κοινά παραδείγματα αποτελούν τα SiO_2 , B_2O_3 και P_2O_5 τα οποία φαίνονται και στην παρακάτω εικόνα [11].



Εικόνα 7. Σχηματική αναπαράσταση των δομικών μονάδων που αποτελούν το δικτύωμα μιας υάλου (Το R αντιστοιχεί σε ένα κατιόν τροποποιητή και το θ σε BO άτομα) [11].

Τροποποιητές Δικτύου (Network modifiers). Είναι τα συστατικά τα οποία καταστρέφουν το δίκτυο της υάλου δημιουργώντας τερματικά οξυγόνα, τα οποία είναι γνωστά ως μη οξυγόνα γεφύρωσης (non-bridging oxygen), όπως φαίνεται στην **Εικόνα 6γ**. Κοινά παραδείγματα αποτελούν τα αλκάλια και τα οξείδια των αλκαλικών γαιών [11].

Ενδιάμεσα Οξείδια (Intermediate Oxides). Είναι τα οξείδια τα οποία δρουν είτε σαν υαλοσχηματιστές είτε σαν υαλοτροποποιητές ανάλογα με την σύσταση της υάλου [11]. Ο χημικός τύπος αυτών των οξειδίων είναι $\text{A}_m\text{B}_n\text{O}$, με τα n, m συνήθως να μην είναι ακέραιοι αριθμοί και αυτό που αντιπροσωπεύουν είναι ο αριθμός των ατόμων του τροποποιητή (A) και του υαλοσχηματιστή (B). Στον **Πίνακα 1** παρουσιάζονται τα διάφορα οξείδια που αντιστοιχούν σε κάποια από τις παραπάνω κατηγορίες [21].



Εικόνα 8. Δισδιάστατη αναπαράσταση της δομής μίας υάλου με όπου φαίνονται οι σχηματιστές και οι τροποποιητές του δικτύου [122].

Πίνακας 1. Κατάταξη οξειδίων ανάλογα με τη δομική τους λειτουργία [21, 11, 41].

Σχηματιστές Δικτύματος (Network formers)	SiO ₂ , B ₂ O ₃ , P ₂ O ₅ , GeO ₂
Τροποποιητές Δικτύματος (Network modifiers)	Li ₂ O, K ₂ O, Na ₂ O, CaO
Ενδιάμεσα Οξείδια (Intermediate Oxides)	Al ₂ O ₃ , SnO ₂ , ZnO, MgO

2.2 Κρυστάλλωση υάλων

2.2.1 Παραγωγή υάλων

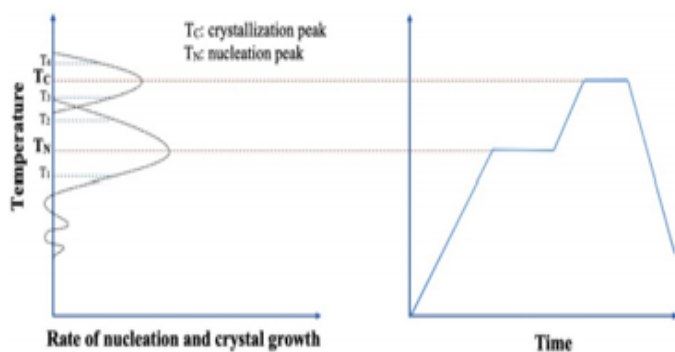
Οι υάλιοι παράγονται χρησιμοποιώντας συμβατικές μεθόδους παραγωγής υάλων. Θα πρέπει να αποφεύγεται η μόλυνση της υάλου ούτως ώστε το υλικό να διατηρείται χημικά αντιδραστικό, ενώ ταυτόχρονα θα πρέπει να είμαστε σίγουροι για την καθαρότητα των πρώτων υλών [10, 25]. Η επιλογή των πρώτων υλών μπορεί να επηρεάσει τις ιδιότητες των υάλων. Κατά την παραγωγή των υάλων η ζύγιση, η ανάμειξη, η τήξη, η ομογενοποίηση και ο σχηματισμός της υάλου θα πρέπει να γίνουν χωρίς την εισαγωγή ακαθαρσιών ή την απώλεια πτητικών συστατικών όπως τα Na₂O ή P₂O₅. Η τήξη γίνεται συνήθως στο θερμοκρασιακό εύρος 1300-1450 °C ανάλογα με τη σύσταση [11, 25]. Τα συμπαγή δείγματα μπορούν να σχηματιστούν χυτεύοντας το τήγμα σε καλούπια από ατσάλι. Επίσης να σημειωθεί ότι είναι κρίσιμη και η ανόπτηση, η οποία συμβαίνει στους 450-550 °C, εξαιτίας του υψηλού συντελεστή θερμικής διαστολής των συστάσεων των βιοενεργών υάλων. Σε περίπτωση που απαιτείται το υλικό να είναι σε μορφή σκόνης, τότε το τήγμα ψύχεται γρήγορα σε νερό και στη συνέχεια τα σωματίδια μέσω κατάλληλης επεξεργασίας λαμβάνουν το επιθυμητό μέγεθος [25].

2.2.2 Κρυστάλλωση υάλων

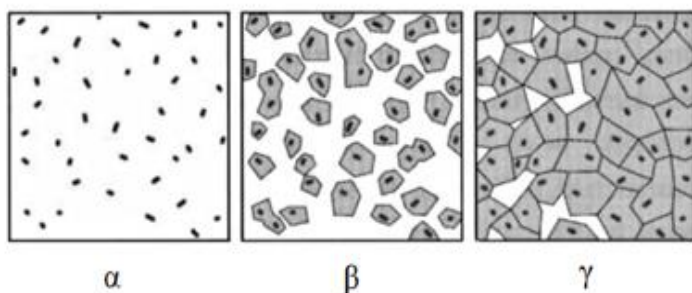
Όπως αναφέρεται και στο πρώτο κεφάλαιο της εισαγωγής «Βιοϋλικά» η μικρή μηχανική αντοχή των υάλων περιορίζει την εφαρμογή τους σε αρκετές εφαρμογές και ειδικότερα σε εφαρμογές όπου το υλικό βρίσκεται υπό συνεχόμενη φόρτιση. Για τον λόγο αυτό, τα τελευταία χρόνια γίνονται προσπάθειες να κατασκευάζονται, μέσω ελεγχόμενης κρυστάλλωσης, υαλοκεραμικά υλικά (της ίδιας σύστασης) τα οποία συνδυάζουν στο ίδιο υλικό τα χαρακτηριστικά των υάλων και των κεραμικών [10, 19]. Τα περισσότερα ανόργανα γυαλιά μπορούν να μετασχηματιστούν από μία μη κρυσταλλική κατάσταση σε μία άλλη η οποία είναι κρυσταλλική μέσω κατάλληλης επεξεργασίας σε υψηλές θερμοκρασίες. Αυτή η διαδικασία ονομάζεται κρυστάλλωση και το προϊόν είναι ένα

λεπτόκοκκο πολυκρυσταλλικό υλικό το οποίο ονομάζεται υαλοκεραμικό [17]. Η διαδικασία κατασκευής ενός υαλοκεραμικού υλικού αρχίζει με την δημιουργία της ομογενούς μητρικής υάλου η οποία στην συνέχεια υποβάλλεται σε ελεγχόμενη θερμική κατεργασία ούτως ώστε το γυαλί να μετατραπεί σε ένα κρυσταλλικό υαλοκεραμικό υλικό. Σύμφωνα με μία από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους παραγωγής υάλων, αρχικά το δείγμα θερμαίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες και στην συνέχεια ψύχεται απότομα, με σκοπό να παγώσει η άτακτη δομή του τήγματος και να πάρουμε το άμορφο γυαλί. Η παραγωγή του υαλοκεραμικού υλικού ολοκληρώνεται με την διαδικασία της θερμικής κατεργασίας/κρυστάλλωσης είτε συμπυκνωμένης σκόνης, είτε με την ανόπτηση δείγματος σε συμπαγή μορφή [26].

Η διαδικασία της θερμικής επεξεργασίας των δειγμάτων που έχουν υποστεί ανόπτηση μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε σε ένα είτε σε δύο στάδια. Κατά την θερμική επεξεργασία δύο σταδίων (Εικόνα 9) το δείγμα αρχικά θερμαίνεται σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (κοντά στην περιοχή υαλώδους μετάπτωσης, T_g), πράγμα που οδηγεί σε εσωτερική πυρήνωση (σε θερμοκρασία πυρήνωσης T_N , η οποία επιλέγεται μεταξύ των θερμοκρασιών T_1 και T_2 και λίγο μεγαλύτερη από την T_g) όπως φαίνεται στην Εικόνα 9. Στο δεύτερο στάδιο της διαδικασίας η πυρήνωση συνεχίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες με σκοπό την ανάπτυξη των κρυσταλλικών φάσεων (σε θερμοκρασία έναρξης της κρυστάλλωσης T_c , η οποία επιλέγεται μεταξύ των θερμοκρασιών T_3 και T_4 , Εικόνα 10β). Το παραχθέν υαλοκεραμικό υλικό ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου αργά (Εικόνα 10γ) [26].

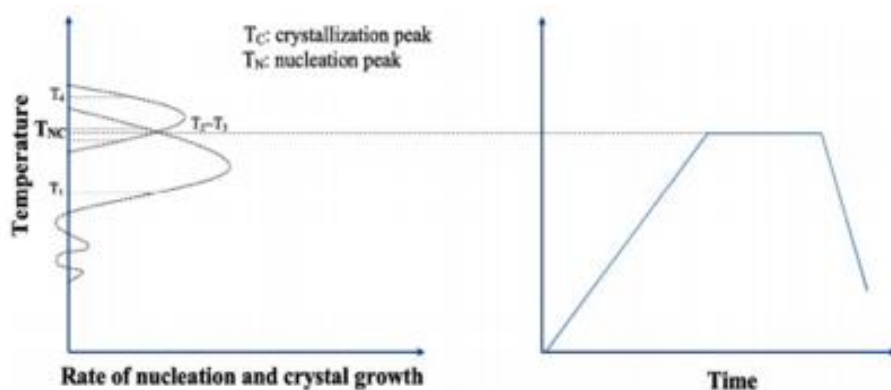


Εικόνα 9. Θερμική επεξεργασία δύο σταδίων για παραγωγή υαλοκεραμικών υλικών [26].



Εικόνα 10. Μετατροπή από ύαλο σε υαλοκεραμικό υλικό (α) σχηματισμός πυρήνων, (β) ανάπτυξη των κρυστάλλων, και (γ) μικροδομή υαλοκεραμικού [26].

Η θερμική επεξεργασία ενός σταδίου φαίνεται στην **Εικόνα 11**. Αυτό που παρατηρείται είναι ότι οι καμπύλες της πυρήνωσης και της κρυστάλλωσης θα πρέπει μερικώς να επικαλύπτονται σε ένα συγκεκριμένο εύρος θερμοκρασιών ($T_2 \sim T_3$). Η θερμική επεξεργασία ενός σταδίου επιτρέπει έναν αργό σχηματισμό των πυρήνων και την ανάπτυξη αυτών ταυτόχρονα [26].



Εικόνα 11. Θερμική επεξεργασία ενός σταδίου [26].

2.2.3 Κινητική κρυστάλλωσης

Ο όρος κρυστάλλωση αναφέρεται στον συνδυασμό δύο διαδικασιών: την πυρήνωση και στην ανάπτυξη των πυρήνων (κρυστάλλων). Η κρυστάλλωση απαιτεί την παρουσία ενός πυρήνα από τον οποίο θα ξεκινήσει η ανάπτυξη του κρυστάλλου. Ο πυρήνας μπορεί να είναι είτε ομογενής, δηλαδή να σχηματίζεται αυθόρμητα μέσα στο τήγμα, είτε ετερογενής, δηλαδή να σχηματίζεται σε μία προϋπάρχουσα επιφάνεια εξαιτίας κάποιας ατέλειας κλπ [27]. Όσον αφορά την κινητική της κρυστάλλωσης, στην περίπτωση των άμορφων υλικών, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τόσο ισόθερμες όσο και μη-ισόθερμες μεθόδους. Οι μη-ισόθερμες μέθοδοι είναι πιο απλές και πιο γρήγορες [26, 27].

B.1 Ισόθερμες Μέθοδοι

Η μελέτη της κινητικής της ισόθερμης κρυστάλλωσης γίνεται με τη βοήθεια της εξίσωσης Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami η οποία παρουσιάζεται παρακάτω [26, 28,32]:

$$x = 1 - e^{-kt^n}$$

όπου x είναι το μέρος της δομής που έχει κρυσταλλωθεί σε κάποια συγκεκριμένη θερμοκρασία μετά από χρόνο t , k είναι η σταθερά του ρυθμού αντίδρασης και n είναι η παράμετρος Avrami. Για τον προσδιορισμό της παραμέτρου αυτής γίνονται οι ακόλουθες πράξεις:

$$1 - x = e^{-kt^n}$$

$$\ln(1 - x) = -kt^n$$

$$-\ln(1 - x) = kt^n$$

$$\ln(-\ln(1 - x)) = \ln kt^n = \ln k + n \cdot \ln t \quad (1)$$

Από την παραπάνω εξίσωση (1) είναι πλέον φανερό ότι η παράμετρος Avrami είναι η κλίση της γραφικής παράστασης του λογαρίθμου του $-\ln(1-x)$ με το λογάριθμο του χρόνου t , ενώ η σταθερά k είναι η αποτέμνουσα (intercept) στο διάγραμμα $\ln(-\ln(1-x))$ συναρτήσει του $\ln t$ [30].

Η τιμή της σταθεράς k καθορίζεται από την θερμοκρασία και δίνεται από την εξίσωση Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{\frac{-E}{RT}} \quad (2)$$

όπου R η σταθερά των αερίων, T η θερμοκρασία σε Kelvin και A , E είναι σταθερές οι οποίες είναι οι ιδιότητες του υλικού [30,31]. Η παραπάνω εξίσωση μπορεί να γραφτεί και ως $k = v e^{\frac{-E}{RT}}$, όπου v ο παράγοντας της συχνότητας. Λογαριθμίζοντας παίρνουμε την παρακάτω εξίσωση:

$$\ln k = \ln v - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

Χρησιμοποιώντας την εξίσωση (1) βρίσκουμε τις τιμές των k , n ενώ η γραφική παράσταση του $\ln k$ με το $1/T$, για διαφορετικές θερμοκρασίες αναμένεται, σύμφωνα με την εξίσωση (3) να είναι γραμμική. Από αυτές τις γραφικές παραστάσεις μπορούμε να πάρουμε τις τιμές των E , v .

B.2 Μη-Ισόθερμες μέθοδοι

Στην περίπτωση αυτή η ενέργεια ενεργοποίησης υπολογίζεται μέσω της εξίσωσης Kissinger

$$\frac{E_c}{RT_p} = \ln \frac{T_p^2}{\varphi} \quad (4)$$

όπου T_p είναι θερμοκρασία κρυστάλλωσης, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων και φ ο ρυθμός θέρμανσης [32]. Ο υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης γίνεται από την κλίση της ευθείας στο διάγραμμα $\ln\left(\frac{T_p^2}{\varphi}\right)$ με το $1000/T_p$, ενώ ο υπολογισμός της παραμέτρου Avrami γίνεται μέσω της εξίσωσης [26, 28]:

$$n_a = \frac{\frac{2.5}{\Delta T}}{\frac{RT_p^2}{E_a}} \quad (5)$$

με ΔT να είναι το εύρος στην μέση της καμπύλης (FWHM) της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης T_p , E_a την ενέργεια ενεργοποίησης και R την παγκόσμια σταθερά των αερίων. Η παράμετρος Avrami εξαρτάται από διάφορους παράγοντες [26, 29]. Κάποιοι από αυτούς είναι η διεύθυνση ανάπτυξης, ο μηχανισμός και το είδος (ομογενής ή ετερογενής) της πυρήνωσης καθώς και η ανάπτυξη του κρυστάλλου. Τέλος η παράμετρος Avrami μας υποδεικνύει τις διαστάσεις της κρυσταλλικής ανάπτυξης. Για να εκτιμήσουμε την διάσταση της κρυσταλλικής ανάπτυξης χρησιμοποιώντας μη-ισόθερμες μεθόδους, δεν είναι απαραίτητος ο καθορισμός του ρυθμού πυρήνωσης στις υάλους. Αυτό συμβαίνει διότι η παράμετρος Avrami στις μη-ισόθερμες μεθόδους είναι ίδια είτε παρατηρείται κρυστάλλωση με σταθερό αριθμό πυρήνων, είτε με αυξανόμενο ρυθμό πυρήνων [26].

3. ΒΙΟΕΝΕΡΓΕΣ ΥΑΛΟΙ – ΚΛΙΝΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

3.1 Βιοενεργές Ύαλοι

3.1.1 Ιστορική αναδρομή

Οι βιοενεργές υάλους είναι μια ομάδα υλικών τα οποία αλληλεπιδρούν με τον οργανισμό και είναι ικανά να συνδέονται σε οστικούς ιστούς στο περιβάλλον του οργανισμού, ενώ ταυτόχρονα διαθέτουν ιδιότητες όπως, η βιοσυμβατότητα και η βιοενεργότητα [33, 10]. Η βιοενεργή υάλος όταν βρίσκεται σε επαφή με τα υγρά του σώματος προκαλεί την δημιουργία ενός στρώματος υδροξυαπατίτη (hydroxyapatite, HA) στην επιφάνεια της και μέσω αυτού του στρώματος γίνεται η σύνδεση με τον ιστό [10, 11, 33]. Η βιοενεργότητα μιας υάλου ωστόσο εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως είναι η σύσταση της υάλου, το σχήμα του υλικού καθώς και το μέγεθος αυτού. Οι βιοενεργές υάλους λοιπόν έχουν την ικανότητα να σχηματίζουν αυτό το στρώμα HA και η διαδικασία της ενσωμάτωσης του υλικού αυτού στους ιστούς των οστών γίνεται μέσω αυτού του στρώματος HA. Ο ρυθμός με τον οποίο γίνεται η ενσωμάτωση εξαρτάται από τον ρυθμό με τον οποίο σχηματίζεται ο HA και αυτό με τη σειρά του εξαρτάται από την σύσταση της βιοενεργούς υάλου. Τα βασικά συστατικά των περισσότερων βιοενεργών υάλων είναι SiO_2 , Na_2O , CaO και P_2O_5 [11, 33].

Η βιοενεργή υάλος ανακαλύφθηκε στα τέλη της δεκαετίας του 1960 από τον Larry L. Hench. Η ιδέα για την ανακάλυψη της συγκεκριμένης υάλου προήλθε από τον συνταγματάρχη Klinker, ο οποίος είχε πρόσφατα γυρίσει από τον πόλεμο στο Βιετνάμ. Ενώ επέβαινε στο ίδιο λεωφορείο με τον L.L. Hench του περιέγραψε διάφορους ακρωτηριασμούς στους οποίους είχε γίνει μάρτυρας κατά τη διάρκεια του πολέμου στο Βιετνάμ και του πρότεινε την κατασκευή ενός υλικού

το οποίο θα γίνεται αποδεκτό από τον οργανισμό, χωρίς να αποβάλλεται από αυτόν όπως τα μεταλλικά και τα πλαστικά υλικά, με σκοπό την αντικατάσταση των ακρωτηριασμένων άκρων. Αυτό οδήγησε τον L.L Hench στην δημιουργία ενός υλικού το οποίο θα δημιουργεί έναν ζωντανό δεσμό με τους ιστούς στους οποίους τοποθετείται [34].

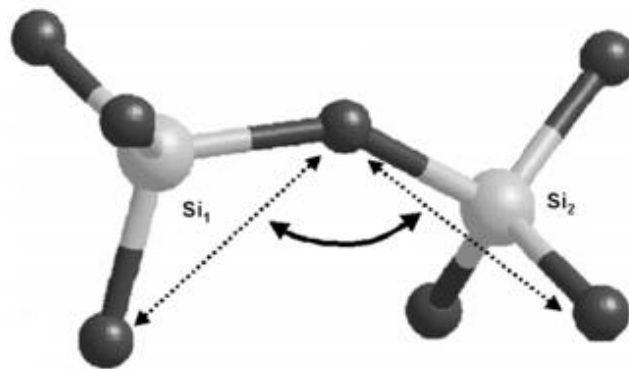


Εικόνα 12. Larry Hench (1938-2015).

3.1.2 Δομή βιοενεργών υάλων

Οι βιοενεργές πυριτικές υάλιες είναι άμορφα στερεά. Όσον αφορά την δομή των βιοενεργών αυτών υάλων, η βασική τους μονάδα είναι ένας υαλοσχηματιστής: το τετράεδρο SiO_4 , το οποίο μπορεί να συνδεθεί με τα γειτονικά του τετράεδρα, μέσω δεσμών Si-O-Si. Τα οξυγόνα τα οποία βοηθούν στην ένωση και στην δημιουργία αυτών των δεσμών μεταξύ των ατόμων του πυριτίου ονομάζονται οξυγόνα γεφύρωσης (bridging oxygen atoms). Τα τετράεδρα αυτά αναφέρονται σαν Q^n μονάδες, όπου το n είναι ο αριθμός των οξυγόνων γεφύρωσης. Για την περίπτωση της άμορφης σίλικας κάθε τετράεδρο συνδέεται με κάποιο γειτονικό του και η σύνδεση μεταξύ τους γίνεται σε κάθε μία από τις τέσσερις γωνίες του τετραέδρου όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. Αυτό σημαίνει ότι έχουμε τέσσερα οξυγόνα γεφύρωσης ανά τετράεδρο [24, 35]. Τα τετράεδρα αυτά συνδέονται και στις τέσσερις γωνίες για να σχηματίσουν ένα τρισδιάστατο δίκτυο. Κάθε άτομο οξυγόνου μοιράζεται ανάμεσα από δύο άτομα πυριτίου, τα οποία καταλαμβάνουν το κέντρο των τετραέδρων [27].

Τα οξυγόνα που απομένουν στα τετράεδρα αναφέρονται ως «μη γεφυροποιητές» (non-bridge). 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 [11].



Εικόνα 13. Απεικόνιση σύνδεσης μεταξύ των τετραέδρων SiO_4 [36].

Τα μεταλλικά ιόντα, Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} , Mg^{2+} κ.ά., (θετικά φορτισμένα) μπορούν να προστεθούν σε μια βιοενεργή σύσταση υάλων και να τροποποιήσουν ορισμένες ιδιότητες. Τα ιόντα αυτά προστίθενται ως οξειδία των μετάλλων (Al_2O_3 , Na_2O , CaO , MgO , κ.ά.). 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 διαμόρφωσής της και για το λόγο αυτό πρέπει να ελέγχεται προσεκτικά η ποσότητά της προκειμένου να αποφευχθεί η πλήρης αναστολή της βιοενεργότητας της υάλου. Το μέγιστο ποσοστό 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 [37, 38].

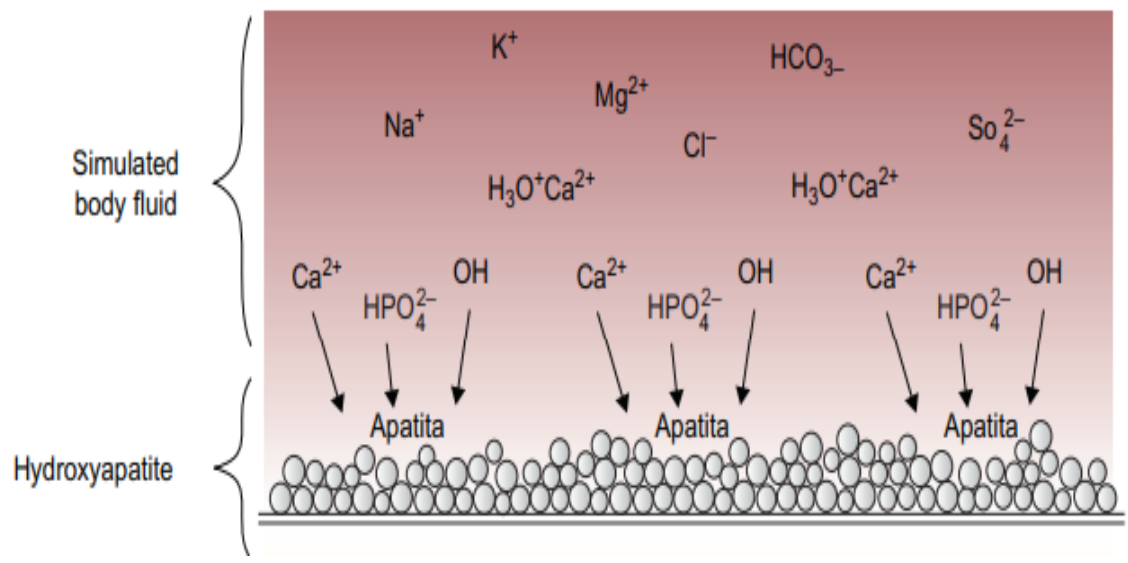
Οι βιοενεργές υάλου είναι μία μοναδική ομάδα βιοαπορροφήσιμων συνθετικών βιοϋλικών που αντιδρούν παρουσία βιολογικών υγρών και με αυτόν τον τρόπο ενισχύουν και βελτιώνουν την ικανότητα επούλωσης του οργανισμού. Περιέχουν κυρίως σίλικα αλλά και μικρές ποσότητες άλλων συστατικών, όπως Na_2O , P_2O_5 και CaO . Τα συστατικά αυτά είναι απαραίτητα γιατί καθορίζουν την βιοαπορροφησιμότητά τους αλλά και τη βιοενεργή τους δραστηριότητα [10, 11, 37].

3.1.3 Σχηματισμός υδρόξυαπατίτη στην επιφάνεια των βιοενεργών υάλων

Ο ισχυρός δεσμός μεταξύ των υάλων/υαλοκεραμικών και των οστών οφείλεται στο σχηματισμό ενός βιολογικά ενεργού στρώματος υδρόξυαπατίτη. Ο υδρόξυαπατίτης (HA) είναι μία μορφή απατίτη ασβεστίου, έχει τη μορφή $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ που δημιουργείται στην επιφάνεια των υάλων/υαλοκεραμικών όταν αυτά βρεθούν σε βιολογικό περιβάλλον. Αυτό το στρώμα HA είναι

χημικά παρόμοιο με επιφάνεια των ιστών του οστού [10, 11, 26]. Σύμφωνα με την Sandhra M. Carvalho η αντίδραση σχηματισμού της συγκεκριμένης ένωσης χωρίζεται σε τέσσερα βήματα:

1. Αρχικά η επιφάνεια φορτίζεται αρνητικά και αυτό οφείλεται στις σιλανόλες (Si-OH) που σχηματίζονται στα σωματίδια της βιοενεργούς υάλου όταν αυτή βυθίζεται μέσα σε προσομοιωμένο υγρό (SBF). Ο σχηματισμός αυτός γίνεται με δύο τρόπους. i) Ο σχηματισμός των υδροξυλίων (-OH) συμβαίνει εξαιτίας της απελευθέρωσης ιόντων ασβεστίου από τις επιφάνειες τους μέσω ανταλλαγής με ιόντα H_3O^+ , Na^+ και K^+ εντός του υγρού προσομοίωσης. ii) Η απώλεια διαλυτής σίλικας στην μορφή $Si(OH)_4$, προκαλεί διάρρηξη των δεσμών Si-O-Si και την δημιουργία σιλανόλων. Έτσι έχουμε την δημιουργία πολλών ομάδων Si-OH και έναν τοπικό υπερκορεσμό ιόντων Ca^{+2}
2. Καθώς περνάει ο χρόνος δημιουργείται ένας συνδυασμός από -OH της φορτισμένης επιφάνειας και ιόντων Ca^{2+} , τα οποία βρίσκονται στο SBF. Με την συσσώρευση ιόντων Ca^{2+} η επιφάνεια, αποκτά συνολικά θετικό φορτίο.
3. Το pH του προσομοιωμένου ανθρώπινου υγρού (Stimulated Body Fluid, SBF), όπου η συγκέντρωση του HPO_4^{2-} είναι μεγαλύτερη από αυτή του PO_4^{3-} , ευνοεί την ενσωμάτωση των ιόντων HPO_4^{2-} στην επιφάνεια των βιοενεργών υάλων και την μεταφορά ιόντων PO_4^{3-} από το σώμα προς την επιφάνεια της υάλου. Αυτό οδηγεί σε έλλειψη ασβεστίου και έτσι η επιφάνεια γίνεται πάλι αρνητικά φορτισμένη.
4. Τα ιόντα του ασβεστίου συνδυάζονται με τα φωσφορικά ανιόντα (PO_4^{3-} και HPO_4^{2-}) και σχηματίζουν φωσφορικά ασβέστια ($Ca_3(PO_4)_2$ και $CaHPO_4$). Αυτά μετατρέπονται αυθόρμητα σε απατίτη μέσω της ενσωμάτωσης των ανιόντων OH^- και CO_3^{2-} τα οποία βρίσκονται στο διάλυμα και με αυτόν το τρόπο σχηματίζονται στρώματα ανθρακικού υδροξυαπατίτη (HCA) $Ca_5(PO_4CO_3)_3(OH)$. Από την στιγμή που θα σχηματιστούν οι πυρήνες του απατίτη, ακολουθεί η ανάπτυξη των κρυστάλλων καταναλώνοντας ιόντα ασβεστίου και φωσφόρου από το υγρό προσομοίωσης [33].



Εικόνα 14. Διεπιφανειακές αντιδράσεις που εμπλέκονται στο σχηματισμό δεσμού μεταξύ των οστών και των βιοενεργών υάλων [33].

3.2 Κλινικές Εφαρμογές

Τις τελευταίες δύο δεκαετίες έχουν καταγραφεί διάφορες εφαρμογές των βιοενεργών υάλων.

Κάποιες από τις κύριες εφαρμογές των βιοενεργών υάλων στην οδοντιατρική είναι:

- **Οδοντικά συγκολλητικά.** Τα οδοντικά συγκολλητικά (Dental Adhesives) καθιστούν δυνατή την προσκόλληση ή την σύνδεση μίας ένωσης ή ενός υλικού, όπως τα οδοντικά σύνθετα υλικά ή τα οδοντικά στηρίγματα, στον ιστό του φυσικού δοντιού.
- **Επιστρώσεις για οδοντικά εμφυτεύματα.** Οι επιστρώσεις εμφυτευμάτων με βιοενεργά υλικά συνήθως χρησιμοποιείται για την ενίσχυση της οστεοενσωμάτωσης με το κυψελιδικό οστό (alveolar bone).
- **Θεραπεία της υπερευαισθησίας της οδοντίνης (Dentin Hypersensitivity).** Τα βιοενεργά υλικά παρουσιάζουν πολύ καλές ιδιότητες έμφραξης σε σχέση με τα κοινά οδοντιατρικά υλικά φωσφόρου που χρησιμοποιούνται.
- **Οδοντικά εμφυτεύματα.** Οι βιοενεργές υάλι βοηθούν τα εμφυτεύματα να δημιουργήσουν δεσμούς με το οστό και παρέχουν αντιμικροβιακή προστασία και κάποια μείωση στο χρόνο θεραπείας.
- **Γναθοπροσωπική Χειρουργική.** Η βιοενεργή υάλος 45S5 καθώς και άλλες βιοενεργές υάλι με συστάσεις που βασίζονται σε αυτή, χρησιμοποιούνται στη στοματική και γναθοπροσωπική χειρουργική. Οι βιοενεργές υάλι προκαλούν την δημιουργία ενός οστού με πολύ καλή ποιότητα, ποσότητα αλλά και σε γρήγορο ρυθμό.
- **Αντιμικροβιακή Δράση.** Οι βιοενεργές υάλι επιδεικνύουν και αντιμικροβιακή δραστηριότητα αυξάνοντας το pH ενός υδατικού διαλύματος.
- **Στην περιοδοντική.** Οι βιοενεργές υάλι είναι κατάλληλες για την θεραπεία περιοδοντικών ασθενειών εξαιτίας της ικανότητας τους να διεγείρουν την ανάπτυξη ενός καινούργιου οστού [43].
- **Υλικό Πλήρωσης.** Κώνοι βιοενεργών υάλων μπορούν να δράσουν σαν υλικά πλήρωσης, μετά την αφαίρεση ενός δοντιού [42].

Οι βιοενεργές υάλι πέρα από τις παραπάνω οδοντιατρικές εφαρμογές χρησιμοποιούνται τόσο στον τομέα της ορθοπεδικής όσο και στον της ιστικής μηχανικής. Παρακάτω αναλύονται μερικές από τις εφαρμογές τους.

3.2.1 Αναγέννηση οστού

Το οστό είναι μία περίπλοκη και άκρως εξειδικευμένη μορφή συνδετικού ιστού με εξαιρετικές μηχανικές και βιολογικές ιδιότητες. Το οστό συμπεριφέρεται σαν ένας δυναμικός ιστός καθώς έχει την ιδιαίτερη ικανότητα να αναγεννιέται και να επανασχεδιάζεται μέσω της δράσης των οστεοβλαστών, των οστεοκλαστών και των οστεοκυττάρων [44]. Οι βιοενεργές ύαλοι έχουν την ικανότητα να σχηματίζουν χημικούς δεσμούς (απατίτη) στο επιφανειακό στρώμα του ιστού και να οδηγούν έτσι στη δημιουργία ενός νέου οστού. Τα πλεονεκτήματα των βιοενεργών υάλων σε σχέση με τα βιοκεραμικά είναι ότι παρουσιάζουν πιο γρήγορο ρυθμό σχηματισμού υδρόξυαπατίτη στην επιφάνεια των ιστών, όταν βρίσκονται σε φυσικά υγρά αλλά και *in vivo* [44].

3.2.2 Ιστική μηχανική - Ικρίωματα οστών

Σκοπός της ιστικής μηχανικής είναι η αναδημιουργία φυσικών ιστών χρησιμοποιώντας κυρίως κύτταρα του ίδιου του σε συνδυασμό με απορροφήσιμα και/ή μη-απορροφήσιμα βιοϋλικά. Αυτή η διαδικασία μπορεί να συμβεί μέσω των ικριωμάτων (scaffolds) [8]. Τα ικρίωματα είναι τρισδιάστατες δομές οι οποίες, χάρη στους πόρους τους, με μέγεθος 100 μm - 300 μm, επιτρέπουν την διείσδυση των κυττάρων, ευνοούν την έκκριση ενδοθηλιακών αγγείων και αυξάνουν την αγγείωση [39]. Για την επιτυχή θεραπεία των οστικών ατελειών τα ικρίωματα θα πρέπει να πληρούν τρεις προϋποθέσεις. Πρώτον θα πρέπει το ικρίωμα να είναι μηχανικά ισχυρό ούτως ώστε να αντέχει τις τάσεις και τα φορτία που δέχεται κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης του ιστού. Δεύτερον, το ικρίωμα θα πρέπει να υποβαθμίζεται με ένα προβλέψιμο ρυθμό, χωρίς να επηρεάζει την ανάπτυξη του ιστού και την διαδικασία της αναγέννησης. Τρίτον, η εσωτερική μικροδομή και οι επιφανειακές ιδιότητες του ικριώματος θα πρέπει να είναι ικανές να οδηγήσουν τα κύτταρα στο να αναπτυχθούν στην επιθυμητή μορφή καθώς και να είναι ευκόλως διαπερατά από τα θρεπτικά συστατικά [45]. Οι βιοενεργές ύαλοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε κατάλληλο σχήμα (συμπαγή(bulk) και πορώδη) σαν ικρίωματα. Αρκετές έρευνες έχουν δείξει ότι η βιοενεργή ύαλος 45S5, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν ικρίωμα στον τομέα της ιστικής μηχανικής [45].

3.2.3 Μοσχεύματα Οστών

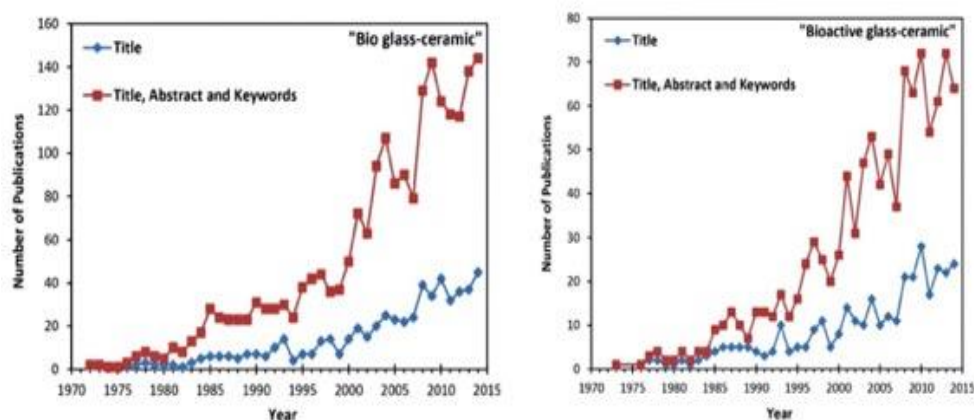
Οι βιοενεργές ύαλοι πέραν των παραπάνω εφαρμογών μπορούν να δράσουν και σαν μοσχεύματα οστών. Στις μέρες μας ο «χρυσός κανόνας» στον τομέα της χειρουργικής θεραπείας των

ελαττωματικών οστών, αντιπροσωπεύεται από αυτογενή μοσχεύματα οστών τα οποία παρουσιάζουν οστεοαγωγίμες (osteoconductive), οστεοεπαγωγικές (osteoinductive) και οστεογενής (osteogenic) ιδιότητες [40]. Η βιοενεργή ύαλος S53P4, εμπορικά γνωστή ως βιοενεργή ύαλος BonAlive®, έχει χρησιμοποιηθεί σαν μόσχευμα πλήρωσης σε διάφορες ορθοπεδικές επεμβάσεις. Η ύαλος αυτή είναι η πρώτη ύαλος μετά την 45S5, η οποία έφτασε στην αγορά [39]. Ωστόσο εκτός των δύο αυτών υάλων υπάρχουν και άλλες ύαλοι, όπως η BioGran®, που χρησιμοποιούνται σαν μοσχεύματα οστών [39].

Β. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Το 1969 ο L.L. Hench και οι συνεργάτες του ανακάλυψαν την ικανότητα που παρουσιάζουν ορισμένες συνθέσεις υάλων με βάση το οξειδίο του πυριτίου να συνδέονται χημικά με το οστό πειραματόζωων ποντικού [11]. Αυτή η ομάδα των υάλων ονομάστηκε αργότερα ως «βιοενεργές υάλου» (bioactive glasses), που σημαίνει ότι όταν το υλικό αυτό, βρεθεί σε βιολογικό περιβάλλον, αυθόρμητα 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 των ιστών και του υλικού. Στις βιοενεργές υάλους, η τροποποίηση αυτή της επιφάνειας είναι να μετασχηματίζονται σε επιφάνεια υδρόξυαπατίτη HA [10, 46, 47]. Όμως, η μικρή μηχανική αντοχή των βιοενεργών υάλων και η ευθραυστότητά τους περιορίζει σημαντικά την εφαρμογή τους σε αρκετούς τομείς της βιοϊατρικής. Έτσι, σύντομα το ενδιαφέρον στράφηκε προς τα βιοενεργά υαλοκεραμικά υλικά, τα οποία σχηματίζονται διαμέσου ελεγχόμενης εσωτερικής κρυστάλλωσης συγκεκριμένων υάλων. Η στροφή προς τα εν λόγω υλικά έγκειται στο γεγονός ότι συνδυάζουν τα χαρακτηριστικά της υάλου (δηλαδή υψηλή βιοενεργότητα) και του κεραμικού της ίδιας σύστασης (δηλαδή υψηλή αντοχή και δυσθραυστότητα) [26]. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το υαλοκεραμικό Cerabone (A-W) το οποίο περιέχει τις κρυσταλλικές φάσεις του φθοροαπατίτη ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{O},\text{F}_2)$) και του β-γουολαστονίτη ($\beta\text{-CaSiO}_3$). Οι τιμές για το μέτρο ελαστικότητας, την σκληρότητα Vickers, την αντοχή στην κάμψη και την αντοχή στη θλίψη είναι 103 GPa, 7.2 GPa, 157 MPa, και 1060 MPa, αντίστοιχα [26, 38, 128]. Από τότε, ένας μεγάλος αριθμός ερευνητών [49-55] έχει ασχοληθεί με την ανάπτυξη βιοενεργών υαλοκεραμικών υλικών με σκοπό την περαιτέρω βελτίωση των ιδιοτήτων τους και την εφαρμογή τους στη βιοϊατρική και κυρίως στην οδοντιατρική.



Εικόνα 15. Αριθμός δημοσιεύσεων ανά χρόνο (papers, books, and conference papers) σύμφωνα με δεδομένα από την ιστοσελίδα Scopus χρησιμοποιώντας τις λέξεις κλειδιά: (α) “bio + glass-ceramic”, and (β) “bioactive + glass-ceramic” [49, 50].

Η ερευνητική ομάδα μας, από το 2006 [56] έχει ξεκινήσει την ανάπτυξη συστάσεων στο τριμερές σύστημα CaO-MgO-SiO₂ με προσθήκες B₂O₃, P₂O₅, Na₂O, CaF₂ και Al₂O₃ με σκοπό την εφαρμογή τους στην οδοντιατρική και ορθοπαιδική. Είναι γνωστό ότι οι φυσικό-μηχανικές ιδιότητες αλλά και η *in vitro* και *in vivo* απόδοση των βιοενεργών υάλων και υαλοκεραμικών υλικών μπορούν να τροποποιηθούν με προσθήκη οξειδίων. Ωστόσο, αυτό πρέπει να γίνει προσεκτικά, καθώς η προσθήκη ορισμένων οξειδίων μπορεί να οδηγήσει στη βελτίωση μιας ιδιότητας αλλά τελικά στην καταστροφή μιας άλλης επιθυμητής ιδιότητας [11, 38]. Για παράδειγμα, η προσθήκη Al₂O₃ (βιοσυμβατό, μη τοξικό, μη αλλεργιογόνο και μη καρκινογόνο οξείδιο), σε βιοενεργές συστάσεις, αν και βελτιώνει τις μηχανικές ιδιότητες και τη χημική αντοχή των υλικών, μπορεί να οδηγήσει στη μείωση της ικανότητας του τελικού υλικού να σχηματίζει HA στην επιφάνειά του [11, 37, 38]. Έχει παρατηρηθεί, στην περίπτωση βιοενεργών υάλων και υαλοκεραμικών υλικών, ότι η προσθήκη Al₂O₃ σε ποσότητες υψηλότερες από 1.5 – 1.7 mol% μειώνει την βιοενεργότητα [37, 38]. Έτσι, το παραπάνω οξείδιο θα μπορούσε να λειτουργήσει ως «οξείδιο ρυθμιστής» σε συνθέσεις βιοενεργών υλικών.

Λαμβάνοντας υπόψη τα προαναφερθέντα, ο Δημητριάδης και συνεργάτες [57-59], έχοντας σαν στόχο τον σχεδιασμό καινοτόμων συστάσεων στο τριμερές σύστημα CaO-MgO-SiO₂, πραγματοποίησαν ορισμένες τροποποιήσεις και υποκαταστάσεις, στις αρχικές συστάσεις **1d** και **1e** [56], προκειμένου να κατασκευαστούν βιοενεργά υαλοκεραμικά υλικά με τιμές μηχανικών ιδιοτήτων κοντά στις αντίστοιχες τιμές του οστού της γνάθου και της οδοντίνης, όπως απαιτείται στην περίπτωση των οδοντικών εμφυτευμάτων [57-59]. Πιο συγκεκριμένα, οι δύο αυτές συστάσεις (με περιεκτικότητες (σε mol%) 45.45% SiO₂, 30.30% CaO, 12.99% MgO, 2.60% P₂O₅, 4.33% Na₂O και 4.33% CaF₂ η **1d**, και 43.10% SiO₂, 32.33% CaO, 12.93% MgO, 3.02% P₂O₅, 4.31% Na₂O και 4.31 CaF₂ η **1e**) διαφέρουν μεταξύ τους κατά περίπου 2 mol% στο περιεχόμενο τόσο του SiO₂ όσο και του CaO, καθώς, επίσης, η **1e** έχει υψηλότερη περιεκτικότητα σε P₂O₅ από την **1d** (3.02 και 2.60 mol%, αντίστοιχα) [56]. Οι τροποποιήσεις που πραγματοποιήθηκαν στις παραπάνω δύο συστάσεις αφορούσαν στην πλήρη υποκατάσταση του Na₂O με K₂O (4.31- 4.33 mol%, στις νέες συστάσεις **1d-k** και **1e-k**), την μερική υποκατάσταση του CaO με MgO (4.33 mol%, στις νέες συστάσεις **1d-m** και **1e-m**). Μέσω των υποκαταστάσεων, καταφέρανε να προσεγγιστούν οι τιμές των μηχανικών ιδιοτήτων των φυσιολογικών ιστών (οστού της γνάθου και οδοντίνη). Ο *in vitro* έλεγχος των υαλοκεραμικών υλικών με εμφύσηση σε SBF στους 37 °C, έδειξε ικανότητα αυθόρμητου σχηματισμού βιοενεργής επιφάνειας από την πρώτη εβδομάδα της εμφύσησης [57-59].

Βασιζόμενοι στα παραπάνω αποτελέσματα, η επόμενη πρόκληση ήταν να προσδιοριστεί η βέλτιστη αναλογία του οξειδίου Al₂O₃ η οποία πρέπει να προστεθεί στις παραπάνω βιοενεργές συστάσεις με σκοπό είτε να οδηγήσει σε βιοενεργά υαλοκεραμικά υλικά για κατασκευή οδοντικών

εμφυτευμάτων (με τιμές μηχανικών ιδιοτήτων κοντά σε αυτές του οστού της γνάθου και της οδοντίνης) είτε σε βιοαδρανή υαλοκεραμικά υλικά για χρήση στις ολοκεραμικές ακίνητες προσθετικές αποκαταστάσεις (με μηχανικές ιδιότητες υπό το πρίσμα των απαιτήσεων του ISO 6872 «Οδοντιατρικά - Κεραμικά Υλικά»). Έτσι, η μικρή προσθήκη Al_2O_3 στις παραπάνω συστάσεις [57-59] σε ποσοστά 1 mol% (παράγοντας τις νέες συστάσεις 1d/A₁, 1d-k/A₁, 1d-m/A₁, 1e/A₁, 1e-k/A₁ και 1e-m/A₁) επέτρεψε να προσεγγιστούν με μεγαλύτερη ακρίβεια οι μηχανικές ιδιότητες του οστού της γνάθου και της οδοντίνης, χωρίς να διακυβεύεται η επιθυμητή βιοενεργότητα [60]. Ωστόσο, η υψηλότερη προσθήκη Al_2O_3 στις παραπάνω συστάσεις, σε ποσοστά 7-8 mol% (παράγοντας τις νέες συστάσεις 1d/A₂, 1d-k/A₂, 1d-m/A₂, 1e/A₂, 1e-k/A₂ και 1e-m/A₂) οδήγησε σε πυκνά, λευκά και βιοαδρανή υαλοκεραμικά υλικά με μηχανικές ιδιότητες υπό το πρίσμα των απαιτήσεων του ISO 6872 «Οδοντιατρικά-Κεραμικά Υλικά» [61]. Στον Πίνακα 2 παρουσιάζονται οι συστάσεις των αρχικών υάλων καθώς και οι συστάσεις των υάλων στις οποίες έχει γίνει προσθήκη 1% και 7-8% mol Al_2O_3 .

Ωστόσο, ο χαρακτηρισμός των μητρικών υάλων των προαναφερθέντων βιοενεργών (με προσθήκη Al_2O_3 σε ποσοστά 1 mol%) [60] και βιοαδρανών (με προσθήκη Al_2O_3 σε ποσοστά 7-8 mol%) υαλοκεραμικών υλικών [61] δεν έχει πραγματοποιηθεί. Έτσι, λαμβάνοντας υπόψη ότι:

- η σχέση μεταξύ της μητρικής υάλου και του παραγόμενου υαλοκεραμικού υλικού βασίζεται στη σύνθεση (και τη δομή) της μητρικής υάλου και γεφυρώνεται με τη διαδικασία θερμικής επεξεργασίας (η οποία προφανώς πρέπει να γίνει με ελεγχόμενο τρόπο, έτσι ώστε να υπάρχει έλεγχος των διαδικασιών πυροσυσσωμάτωσης και κρυστάλλωσης) [11, 62] και
- συχνά υπάρχουν διαφορές στις ιδιότητες μεταξύ της μητρικής υάλου και του παραγόμενου υαλοκεραμικού υλικού [11],

στόχος της παρούσης μεταπτυχιακής εργασίας είναι ο χαρακτηρισμός των υάλων στο σύστημα CaO–MgO–SiO₂ μετά από προσθήκη Al_2O_3 (Πίνακα 2). Πιο συγκεκριμένα, στην παρούσα εργασία διερευνήθηκε η επίδραση του οξειδίου Al_2O_3 στη δομή, τη κρυστάλλωση, και τη βιοενεργότητα των υάλων στο σύστημα CaO–MgO–SiO₂.

Πίνακας 2: Συστάσεις των ύαλων που κατασκευάστηκαν.

Composition	SiO ₂	CaO	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	CaF ₂	Al ₂ O ₃
<i>Συστάσεις αρχικών ύαλων (χωρίς Al₂O₃) [57-59]</i>								
1d	46.06	28.66	8.83	6.22	4.53	0	5.70	0
1d-k	45.01	28.00	8.63	6.07	0	6.72	5.57	0
1d-m	46.62	24.85	11.91	6.27	4.58	0	5.77	0
1e	43.48	30.44	8.75	7.19	4.49	0	5.65	0
1e-k	42.49	29.73	8.55	7.06	0	6.66	5.51	0
1e-m	43.98	26.68	11.81	7.27	4.54	0	5.72	0
<i>Τροποποιημένες ύαλοι με Al₂O₃ (1 mol%) [60]</i>								
1d/A ₁	45.28	28.17	8.68	6.12	4.45	0	5.60	1.70
1d-k/A ₁	44.25	27.53	8.48	5.97	0	6.60	5.47	1.70
1d-m/A ₁	45.83	24.43	11.70	6.17	4.50	0	5.67	1.70
1e/A ₁	42.74	29.92	8.60	7.06	4.40	0	5.55	1.73
1e-k/A ₁	41.78	29.25	8.40	6.91	0	6.54	5.42	1.70
1e-m/A ₁	43.23	26.22	11.60	7.14	4.45	0	5.61	1.75
<i>Τροποποιημένες ύαλοι με Al₂O₃ (7-8 mol%) [61]</i>								
1d/A ₇₋₈	40.30	25.07	7.73	5.45	3.96	0	4.99	12.50
1d-k/A ₇₋₈	39.38	24.51	7.55	5.32	0	5.87	4.87	12.50
1d-m/A ₇₋₈	40.78	21.76	10.42	5.50	4.00	0	5.04	12.50
1e/A ₇₋₈	38.04	26.63	7.65	6.29	3.92	0	4.94	12.50
1e-k/A ₇₋₈	37.18	26.02	7.48	6.14	0	5.82	4.83	12.50
1e-m/A ₇₋₈	38.48	23.34	10.32	6.36	3.97	0	5.00	12.50

Γ. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

1. Υλικά

2. Παραγωγή Υάλων

3. Τεχνικές χαρακτηρισμού

1. ΥΛΙΚΑ

Προκειμένου να γίνει η σύνθεση των υάλων χρησιμοποιήθηκαν σε μορφή σκόνης τα αντιδραστήρια (Πίνακας 3) SiO_2 , CaCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , CaF_2 και Al_2O_3 .

Πίνακας 3: Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν σε μορφή σκόνης για την παρασκευή υάλων.

Χημικός Τύπος	Καθαρότητα	Εταιρία
SiO_2	99,8 (%)	Sigma-Aldrich
CaCO_3	≥ 99.0	Merck
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	≥ 99.0	Merck
Na_2CO_3	99.6	Lachner
K_2CO_3	99.0	Merck
CaF_2	99.0	Alfa Aesar
Al_2O_3	99.5	Merck

2. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΑΛΩΝ

Αρχικά έγινε υπολογισμός των απαιτούμενων ποσοτήτων των κόνεων των πρώτων υλών ώστε να παρασκευαστούν 25g υάλου. Οι ζυγίσεις έγιναν σε αναλυτικό ζυγό με ακρίβεια τριών δεκαδικών ψηφίων.

Με σκοπό να πραγματοποιηθεί η διαδικασία της «απανθράκωσης» (decarbonization), δηλαδή να απομακρυνθούν τα αέρια από την διάσπαση των πρώτων υλών και πιο συγκεκριμένα να απομακρυνθεί το διοξείδιο του άνθρακα CO_2 από τα ανθρακικά άλατα και η αμμωνία NH_3 από τα αμμωνιακά, οι σκόνες (α) αναμίχθηκαν, (β) τοποθετήθηκαν σε χωνευτήρια αλούμινας και (γ) εισάχθηκαν σε ειδικό φούρνο (Controller S5, Nabertherm, Lilienthal, Germany) (Εικόνα 16). Κατά τη συγκεκριμένη διαδικασία καθένα από τα δείγματα προθερμάνθηκαν, μέσω ειδικών ηλεκτρικών αντιστάσεων που περιέχονται στο φούρνο, σε θερμοκρασία 900 °C για μία ώρα υπό συνθήκες αέρα, ενώ ο ρυθμός θέρμανσης είναι 1.5 K/min. Τέλος, ακολούθησε η ψύξη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.



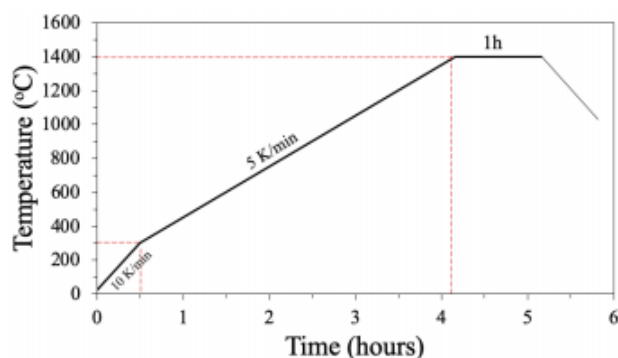
Εικόνα 16: (α) Τοποθέτηση δειγμάτων στο φούρνο και (β) σκόνη πριν (πάνω) και μετά (κάτω) τη διαδικασία απανθράκωσης, όπου φαίνεται ξεκάθαρα η διαφορά στον όγκο της σκόνης πριν και μετά το στάδιο της απανθράκωσης.

Στην συνέχεια, ακολούθησε η διαδικασία άλεσης (**ball-milling**) των απανθρακωμένων κόνεων στον πλανητικό μύλο (Pulverisette, Fritsch, Idar-Oberstein, Germany) με στόχο τα δείγματα να γίνουν ομοιογενή. Η άλεση έγινε για δέκα λεπτά στις 400 rpm (revolution per minute). Το δοχείο στο οποίο τοποθετήθηκαν τα δείγματα για την άλεση είναι κατασκευασμένο από αχάτη.

Η παραγωγή των υάλων έγινε τόσο σε μορφή υαλοθραύσματος (**glass frit**), όσο και σε συμπαγή μορφή (**bulk**). Για την παραγωγή υάλου σε μορφή υαλοθραύσματος (**glass frit**), το δείγμα τοποθετήθηκε σε χωνευτήριο Pt για μια ώρα στους 1400 °C (Εικόνα 17 α, β) και ακολούθησε η χύτευση του τήγματος σε δοχείο κρύου νερού (Εικόνα 17 γ, δ). Στην συνέχεια το υαλόθραυσμα τοποθετήθηκε στο πυραντήριο σε θερμοκρασία 60 °C υπό συνθήκες αέρα (in air) για μία ώρα προκειμένου να απομακρυνθεί η υγρασία από αυτό. Τέλος έγινε άλεση του υαλοθραύσματος για 45 λεπτά στις 400 rpm στον πλανητικό μύλο, με το υαλόθραυσμα να καταλήγει σε μορφή σκόνης (Εικόνα 17 ε, στ).



(α)



(β)



(γ)



(δ)



(ε)

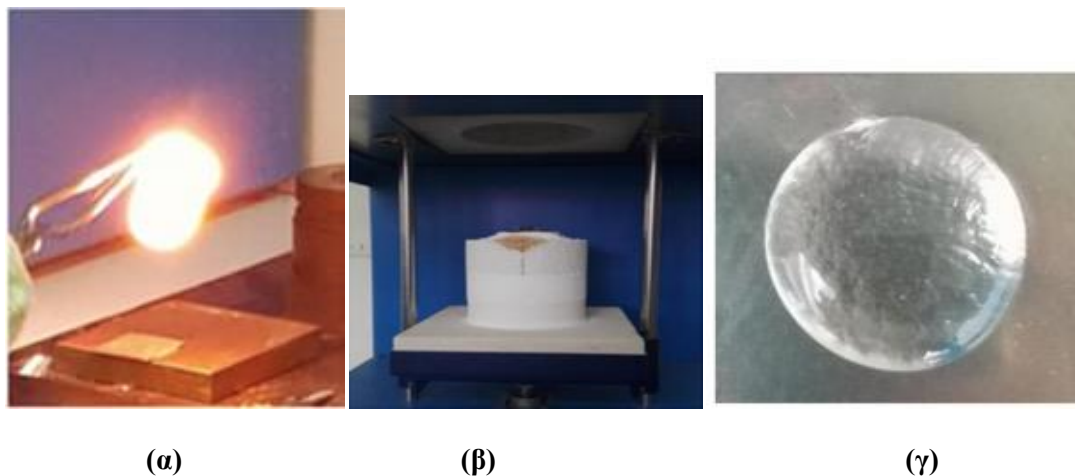


(στ)

Εικόνα 17. (α) Τοποθέτηση δείγματος σε χωνευτήριο Pt, (β) διάγραμμα της διαδικασίας χύτευσης, (γ) έγχυση τήγματος σε κρύο νερό, (δ) υαλόθραυσμα μετά την απομάκρυνση της υγρασίας, (ε) πλανητικός μύλος, (στ) δοχείο άλεσης όπου φαίνεται η σκόνη ύαλου πριν και μετά την διαδικασία άλεσης.

Τέλος, για την παραγωγή των ύαλων σε συμπαγή μορφή πραγματοποιήθηκε η χύτευση μιάς ποσότητας του τήγματος σε μια προθερμασμένη μπρούτζινη πλάκα η οποία στη συνέχεια μεταφέρθηκε για τη διαδικασία ανόπτησης στους 650 °C (κοντά στη θερμοκρασία υλώδους

μετάπτωσης) για μια ώρα. Η διαδικασία της παραγωγής αυτών των δειγμάτων φαίνεται στην παρακάτω εικόνα. (Εικόνα 18)



Εικόνα 18. (α) Διαδικασία χύτευσης ύαλων σε συμπαγή μορφή, (β) τοποθέτηση της μπρούτζινης πλάκας στο φούρνο για τη διαδικασία ανόπτησης στους 650 °C για μια ώρα, και (γ) ύαλος μετά την ανόπτηση.

3. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

3.1. Περίθλαση ακτίνων X

Στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 19) φαίνεται η πειραματική διάταξη του περιθλασίμετρου το οποίο χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις ακτίνων X. Στο συγκεκριμένο όργανο (D8 Advance, Bruker), οι ακτίνες οι οποίες παράγονται είναι ακτίνες χαλκού (Cu) K α , (40 kV, 40 mA, $\lambda=1.54178 \text{ \AA}$). Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε ειδικά διαμορφωμένο δειγματοφορέα και στη συνέχεια γίνονται μετρήσεις της γωνίας 2θ στο εύρος από 2° μέχρι 60° .



Εικόνα 19: Πειραματική διάταξη περίθλασης ακτίνων X.

3.2 Φασματοσκοπία υπερόθρου IR

Για την λήψη φασμάτων IR χρησιμοποιήθηκαν δείγματα των υάλων που παρασκευάστηκαν σε μορφή σκόνης (glass frit). Κατά την προετοιμασία του δείγματος, αναμείχθηκε μικρή ποσότητα από τη σκόνη της υάλου με σκόνη KBr. Η ανάμειξη των δύο αυτών κόνεων έγινε με την χρήση γουδιού, κατασκευασμένο από αγάτη. Στη συνέχεια, το μείγμα τοποθετήθηκε σε κυλινδρικό καλούπι (πρέσα δύναμης 5 τόνων), με σκοπό να ληφθούν κυκλικά δοκίμια (πελέτες) κατάλληλα για την μέτρηση. Τα φάσματα τα οποία λήφθηκαν είναι φάσματα απορρόφησης FT – IR. Η καταγραφή και η επεξεργασία αυτών των φασμάτων έγινε με την χρήση φασματομέτρου υπερόθρου Jasco FT/IR 6200 (Εικόνα 20). Το εύρος στο οποίο έγιναν οι μετρήσεις είναι $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ με βήμα 2 cm^{-1} και για 32 σαρώσεις. Δηλαδή τα φάσματα που παρουσιάζονται είναι ο μέσος όρος 32 σαρώσεων.



Εικόνα 20: Πειραματική διάταξη φασματοσκοπίας υπερόθρου (Jasco FT/IR 6200).

3.3. Φασματοσκοπία Raman

Για τις μετρήσεις της φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιήθηκε ένα σύστημα micro-Raman (RM 1000 Renishaw, Wotton-under-Edge, England), μία πηγή λέιζερ SLM στα 532nm (Elfordlighth G4, 100 mW), και ένα οπτικό μικροσκόπιο Leica εξοπλισμένο με οπτικούς φακούς από 5x μέχρι 100x. Το φάσμα Raman με ανάλυση της τάξης του 1 cm^{-1} πάρθηκε από υάλους σε μορφή μικρών επίπεδων δειγμάτων χρησιμοποιώντας κυκλικό σημείο ανίχνευσης διαμέτρου $\sim 1 \mu\text{m}$. Η βαθμονόμηση του φασματομέτρου πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας σαν στάνταρ την κορυφή Raman του πυριτίου στα 520 cm^{-1} .



Εικόνα 21: Πειραματική διάταξη φασματοσκοπίας Raman ((RM 1000 Renishaw, Wotton-under-Edge, England)

3.4. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM/EDS)

Η εξέταση της μικροδομής των υάλων έγινε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM 6510 LV, JEOL, Freising, Germany), με τάση επιτάχυνσης της τάξης των 20 kV και διακριτική ικανότητα 3.5 μm . Όλα τα δείγματα λειάνθηκαν και στιλβώθηκαν (RotoPol-25; Struers, Cleveland, USA) σε δίσκους λείανσης καρβιδίου του πυριτίου # 300, #600 και #1200. Στη συνέχεια τα δείγματα εισήχθησαν σε λουτρό υπερήχων για 5 λεπτά με σκοπό την απομάκρυνση των ακαθαρσιών που μπορεί να προέκυψαν από τις παραπάνω διαδικασίες. Ακολούθησε η χημική προσβολή (chemical etching) σε διάλυμα υδροφθορίου (HF) 2% για 15 δευτερόλεπτα. Τέλος, έγινε η επιμετάλλωση (sputter deposition) για 60 δευτερόλεπτα.



Εικόνα 22. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) τύπου Jeol JSM 6510 LV.

3.5 Θερμική Ανάλυση

Όσον αφορά τις μετρήσεις της θερμικής θερμιδομετρίας σάρωσης, πραγματοποιήθηκαν (DSC, STA 449 C, Netzsch, Selb Germany) στο θερμοκρασιακό εύρος 25–1100 °C. Κατά τις μετρήσεις αυτές, τοποθετήθηκε σκόνη 15 mg σε χωνευτήριο αλούμινας και στην συνέχεια, μέσω των μετρήσεων έγινε δυνατός ο προσδιορισμός της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης (glass transition temperature, T_g) και της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης (crystallization temperature, T_p). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με πέντε διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης μεταξύ 5 και 25 K/min (5 K/min, 10 K/min, 15 K/min, 20 K/min, 25 K/min).



Εικόνα 23. Πειραματική διάταξη θερμικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC, STA 449 C, Netzsch, Selb Germany)

3.6 *In-vitro* έλεγχος βιοενεργότητας

Με σκοπό τον έλεγχο της βιοενεργότητας χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος εμφύσησης σε SBF (Simulated Body Fluid), το οποίο είναι ένα υδατικό διάλυμα με συγκεντρώσεις ιόντων παρόμοιες με αυτές του πλάσματος του ανθρώπινου αίματος και με pH περίπου ίσο με 7,25 στους 37° C (Πίνακας 4).

Πίνακας 4. Σύγκριση της συγκέντρωσης των ιόντων του SBF και του πλάσματος του ανθρώπινου αίματος.

Υγρό	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ¹⁻	HCO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻
SBF	142.0	5.0	2.5	1.5	147.8	4.2	1.0	0.5
Πλάσμα	142.0	5.0	2.5	1.5	103.0	27.0	1.0	0.5

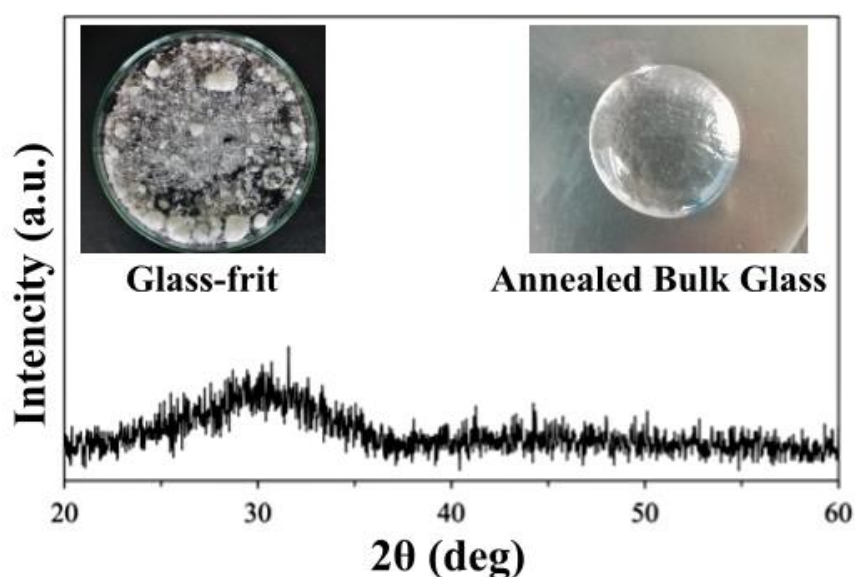
Τα δείγματα εμφύσησαν στο διάλυμα SBF στους 37° C για χρονικά διαστήματα 7, 14 και 21 ημερών. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε η έκπλυση τους με απιονισμένο νερό. Οι αλλαγές που συνέβησαν στην επιφάνεια των συμπαγών δειγμάτων, ώστε να πιστοποιηθεί ο σχηματισμός ή μη του υδρόξυαπατίτη HA και κατά συνέπεια η ασβεστοποιητική τους ικανότητα, μελετήθηκαν με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης SEM.

Δ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

- 1. Περίθλαση ακτίνων-Χ*
- 2.. Φασματοσκοπία Raman και IR*
- 3 Μικροσκοπία SEM/EDS*
- 4. Θερμική ανάλυση*
- 5. In-vitro έλεγχος βιοενεργότητας*

1. Περίθλασης ακτίνων X

Οι ύαλοι, οι οποίες παρασκευάστηκαν με τη διαδικασία της χύτευσης, υποβλήθηκαν σε μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X προκειμένου να ελεγχθεί η άμορφη φύση/δομή τους. Στην **Εικόνα 24**, παρουσιάζεται τόσο το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X, όσο και ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα υάλου (1d-k/A₁) σε μορφή υαλοθραύσματος (glass-frit) και συμπαγή δομή μετά από διαδικασία ανόπτησης (annealed bulk glass). Όλες οι ύαλοι παρουσιάζουν άμορφη δομή. Έτσι στην **Εικόνα 24**, λόγω της εξαιρετικής ομοιότητας μεταξύ των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων X, παρουσιάζεται ένα αντιπροσωπευτικό διάγραμμα της ομάδας των υάλων 1d/A₁, το οποίο έχει την χαρακτηριστική μορφή περιθλασιγράμματος ενός άμορφου υλικού [57].



Εικόνα 24: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X της ύαλου 1d/A₁ και ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα (1d-k/A₁) υάλου σε μορφή υαλοθραύσματος (glass-frit) και συμπαγή δομή μετά από διαδικασία ανόπτησης (annealed bulk glass).

2. Φασματοσκοπία Raman και IR

Φασματοσκοπία Raman

Τα διαγράμματα Raman παρουσιάζονται στις **Εικόνες 25-28**. Για λόγους σύγκρισης στις **Εικόνες 25-28** παρουσιάζονται και οι συστάσεις υάλων οι οποίες δεν περιέχουν Al₂O₃. Τα διαγράμματα Raman για τις υάλους 1d-m και 1e-k με και χωρίς την προσθήκη Al₂O₃ δεν παρουσιάζονται διότι είναι παρόμοια με τα αντίστοιχα διαγράμματα των υάλων 1e-m και 1d-k τα οποία φαίνονται στις **Εικόνες 25-28**. Στα παρακάτω διαγράμματα λοιπόν, εκείνο που παρατηρείται αμέσως είναι ότι οι μητρικές ύαλοι (ύαλοι χωρίς Al₂O₃) παρουσιάζουν παρόμοια φασματικά χαρακτηριστικά. Ωστόσο αυτή η

ομοιότητα αναμένεται διότι ο ολικός λόγος υαλοσχηματιστή / υαλοτροποποιητή (πχ SiO_2 , $\text{P}_2\text{O}_5/\text{CaO}$, MgO , $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$, CaF_2) παραμένει σχεδόν σταθερός σε όλες τις συστάσεις. Πιο συγκεκριμένα, μια ισχυρή μπάντα καταγράφηκε στα $\sim 958\text{cm}^{-1}$ συνοδευόμενη από δύο μικρές μπάντες, μία αρκετά μεγάλης έντασης στα $\sim 1045\text{cm}^{-1}$ και μία λιγότερο έντονη στα 880cm^{-1} . Στο φάσμα επίσης καταγράφηκαν κάποιες ευρείες μπάντες στα 340cm^{-1} και στα 440cm^{-1} οι οποίες επικαλύπτονται η μία με την άλλη και μία ασύμμετρη μπάντα στα $\sim 630\text{cm}^{-1}$ η οποία πιθανόν οφείλεται στην αλληλοεπικάλυψη άλλων μπαντών (πχ στα $\sim 580\text{cm}^{-1}$ και στα $\sim 690\text{cm}^{-1}$).

Τα φάσματα Raman των μητρικών υάλων έχουν μελετηθεί και σε προηγούμενες εργασίες [57, 64-66]. Σύμφωνα λοιπόν και με τις προηγούμενες αυτές έρευνες οι μπάντες στα φάσματα Raman για τις πυριτικές υάλους που περιέχουν αλκάλια ή/και αλκαλικές γαίες [67-73] αποδίδονται **i)** στις συμμετρικές δονήσεις των τετραέδρων SiO_3^- με ένα απλό δεσμό Si-O^- , Q^3 μονάδες (1100cm^{-1}), **ii)** στις συμμετρικές δονήσεις των τετραέδρων $\text{SiO}_2\text{O}_2^{2-}$, Q^2 μονάδες με δύο μη-οξυγόνα γεφύρωσης, 2 NBOs ($\sim 950\text{cm}^{-1}$), **iii)** στις συμμετρικές δονήσεις των τετραέδρων SiO_3^{3-} , Q^1 μονάδες με τρία μη-οξυγόνα γεφύρωσης, 3 NBOs ($\sim 900\text{cm}^{-1}$) και **iv)** συμμετρικές δονήσεις των τετραέδρων SiO_4^{4-} , Q^0 μονάδες με τέσσερα μη-οξυγόνα γεφύρωσης, 4 NBOs ($\sim 850\text{cm}^{-1}$). Επίσης οι μπάντες στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων π.χ. $550 - 770\text{cm}^{-1}$ αποδίδονται σε δονήσεις παραμόρφωσης των συνδέσεων Si-O-Si , διαφόρων τετραεδρικών Q^n μονάδων. Τέλος οι μπάντες στο εύρος $1020-1050\text{cm}^{-1}$ αποδίδονται είτε σε Si-O δονήσεις των SiO_4 τετραέδρων (Q^3 , Q^2 και Q^1), είτε σε δονήσεις μονάδων του δικτύου της υάλου που σχετίζονται με κατιόντα μετάλλων [57, 88].

Βάσει των παραπάνω οι μπάντες στα 958cm^{-1} και 880cm^{-1} αποδίδονται σε δονήσεις των δεσμών Si-O^- των τετραέδρων SiO_4 με δύο Q^2 μονάδες και τρία μη-οξυγόνα γεφύρωσης, 3 NBOs (Q^1) αντίστοιχα, ενώ η μικρή μπάντα στα 1045cm^{-1} υποδεικνύει την συνύπαρξη Q^2 , Q^1 και Q^3 μονάδων με χαμηλή ίσως, συγκέντρωση των Q^3 μονάδων καθώς οι δονήσεις τάσης των Q^3 μονάδων στα 1100cm^{-1} έχουν χαμηλή ένταση. Οι Q^2 μονάδες, SiO_4 με δύο μη-οξυγόνα γεφύρωσης, 2 NBOs δίνουν ισχυρής έντασης μπάντες (630cm^{-1}), γεγονός που σημαίνει ότι υπάρχει ισχυρή συγκέντρωση τέτοιων μονάδων. Οι δονήσεις κάμψης των Si-O-Si στις Q^2 μονάδες οδηγούν στην μπάντα στα 630cm^{-1} [57, 74, 75]. Επίσης η ασυμμετρία αυτής της μπάντας στις υψηλότερες συχνότητες αποδίδεται σε δονήσεις κάμψης των δεσμών Si-O^- διαφόρων Q^n μονάδων που περιέχουν μη-οξυγόνα γεφύρωσης NBOs [76]. Οι ασθενής μπάντες στα 440cm^{-1} και γύρω στα 580cm^{-1} αποδίδονται στην κάμψη των δεσμών O-P-O (425 και 590cm^{-1}), η οποία περιέχεται στη μονάδα του ορθοφωσφίτη (PO_4^{3-}) [75-78]. Επίσης οι δονήσεις τάσης των δεσμών P-O στα τετράεδρα των φωσφορικών θα συνεισφέρουν στην ένταση της μπάντας στα 958cm^{-1} η οποία σχετίζεται με δονήσεις των Q^2

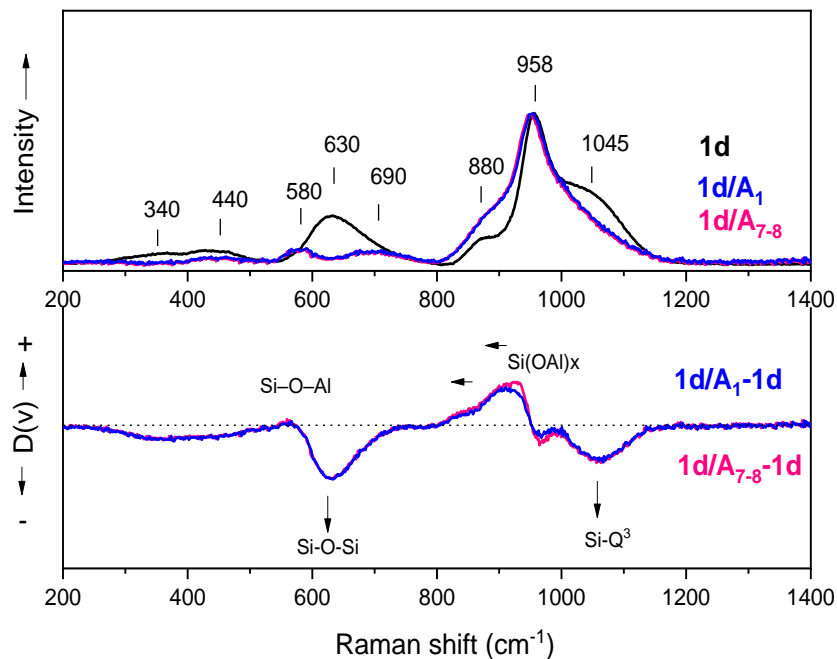
πυριτικών μονάδων. Κάθε διάγραμμα στις **Εικόνες 25-28** προκύπτει αφαιρώντας τα διαγράμματα των υάλων που δεν περιέχουν Al_2O_3 από τις υάλους 1d/A₁, 1d-k/A₁, 1e/A₁, 1e-m/A₁, and 1d/A₂, 1d-k/A₂, 1e/A₂, 1e-m/A₂. Οι διαφορές στα διαγράμματα Raman των υάλων υπολογίστηκαν από την εξίσωση:

$$D(\nu) = AL1(\nu) - [C_1 \cdot WA(\nu) + C_2]$$

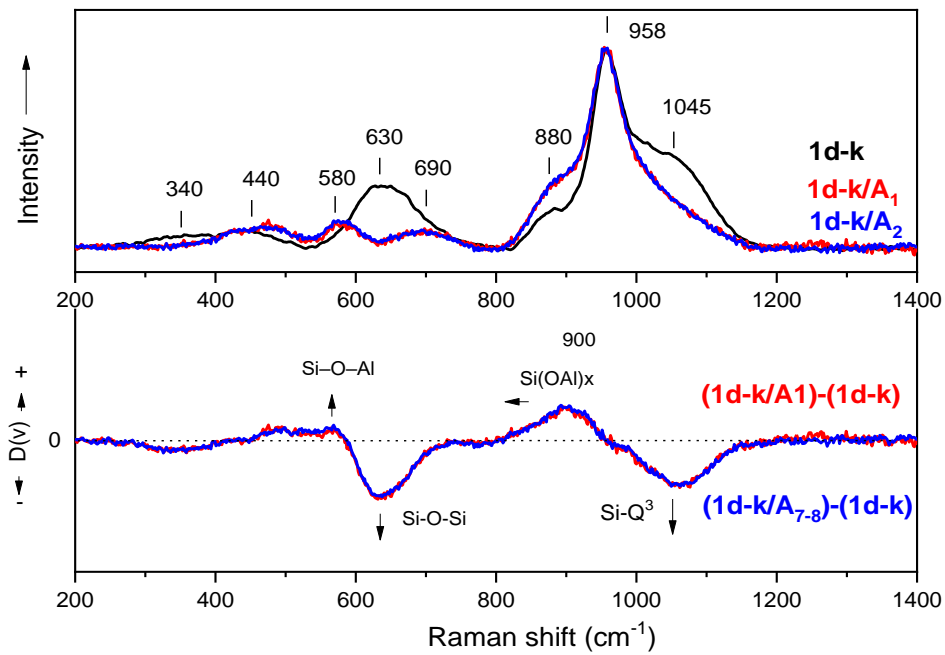
για τις υάλους που περιέχουν 1% mol Al_2O_3 και από την εξίσωση:

$$D(\nu) = AL7-8(\nu) - [C_1 \cdot WA(\nu) + C_2]$$

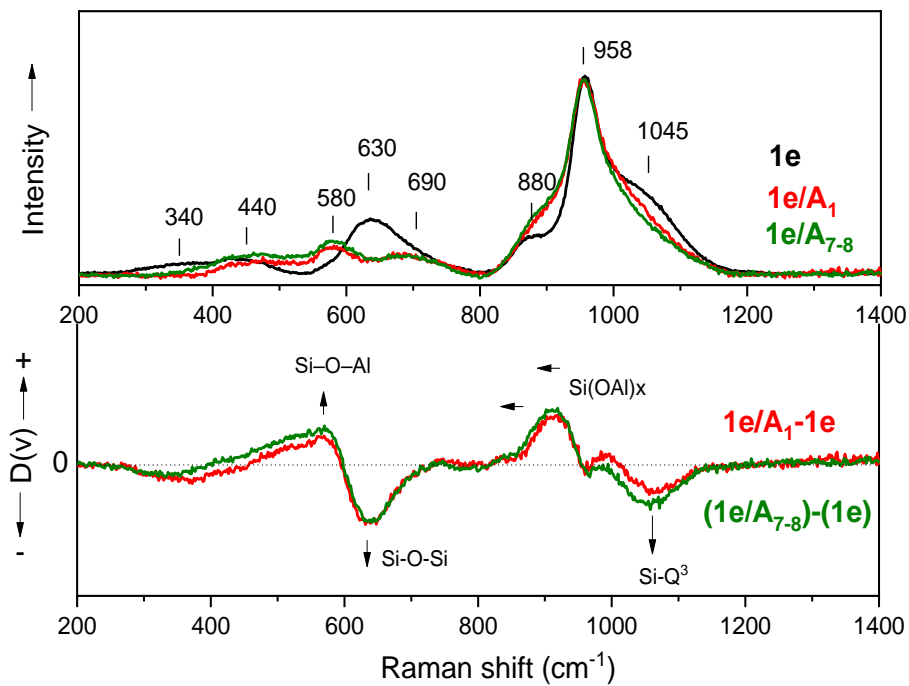
για τις υάλους που περιέχουν 7-8% mol Al_2O_3 , ελαχιστοποιώντας το άθροισμα $D(\nu)^2$ σύμφωνα με τις σταθερές C_1 και C_2 .



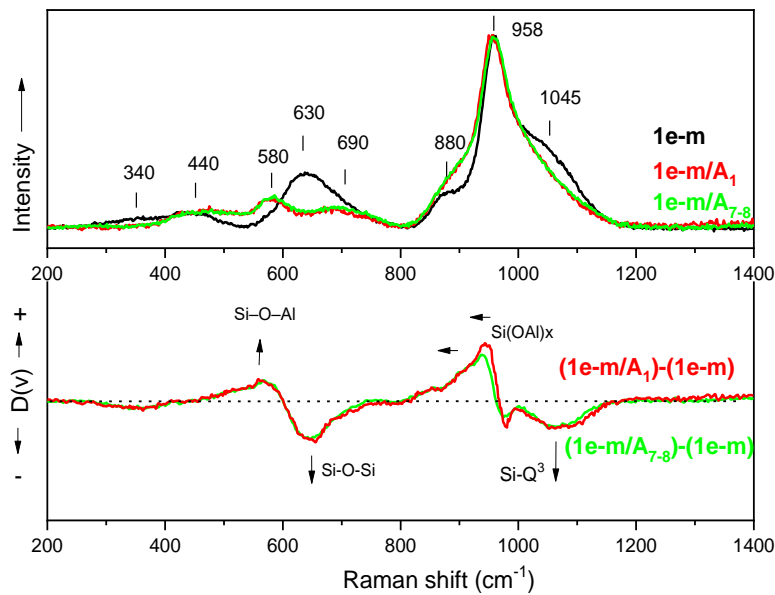
Εικόνα 25 : Φάσμα Raman για τις υάλους 1d, 1d/A₁, 1d/A₂.



Εικόνα 26: Φάσματα Raman για τις υάλους 1d-k, 1d-k/A₁, 1d-k/A₂.



Εικόνα 27: Φάσμα Raman για τις υάλους 1e, 1e/A₁, 1e/A₂



Εικόνα 28: Φάσμα Raman για τις υάλους 1e-m, 1e-m/A₁, 1e-m/A₂

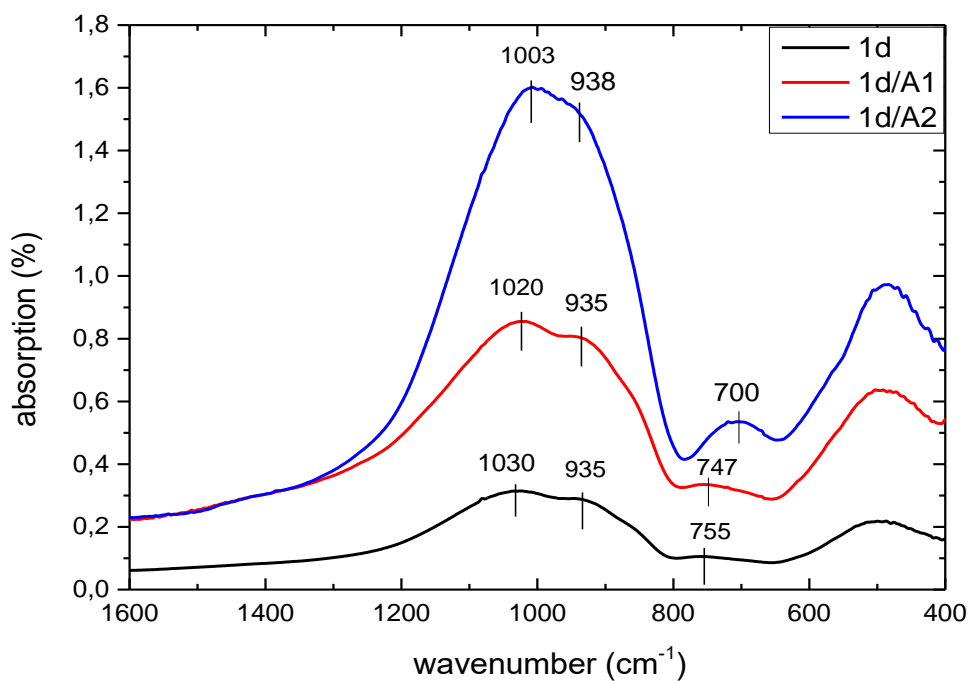
Οι διαφορές των διαγραμμάτων Raman που φαίνονται στις παραπάνω [Εικόνες 25-28](#) μας βοηθάνε να κατανοήσουμε την επίδραση της αλούμινας στις πυριτικές και φωσφορικές Qⁿ μονάδες των υπό εξέταση υάλων. Γενικά το αλουμίνιο υπάρχει τόσο σε τετραεδρική διάταξη (fourfold coordination), όσο και σε οκταεδρική διάταξη (sixfold coordination) στις υάλους, δρώντας τόσο σαν υαλοσχηματιστής (τετραεδρική διάταξη) ή σαν υαλοτροποποιητής (οκταεδρική διάταξη), έχοντας έναν αντισταθμιστικό ρόλο όσον αφορά το φορτίο. Ωστόσο είναι γνωστό ότι το Al³⁺ είναι σταθερό, στο τετραεδρικό συντονισμό όταν σχετίζεται με κατιόντα ισορρόπησης φορτίου αλκαλίων ή αλκαλικών γαιών και η συγκέντρωση της Al₂O₃ δεν υπερβαίνει εκείνη των υαλοτροποποιημένων οξειδίων [78, 79]. Με την προσθήκη αλούμινας (1 mol% of Al₂O₃) η μπάντα στα 630cm⁻¹, η οποία προέρχεται από Si-O-Si συνδέσεις μειώνεται σε ένταση και εμφανίζονται δύο μπάντες κοντά στα 580 cm⁻¹ και στα 690 cm⁻¹. Σύμφωνα και με προηγούμενες έρευνες οι μπάντες στα 580cm⁻¹ και στα 690cm⁻¹ οφείλονται σε κινήσεις των οξυγόνων γεφύρωσης των T-O-T δεσμών με T=Si, Al. [41,79-83]. Η ενσωμάτωση Al στο δικτύωμα της υάλου φαίνεται να επηρεάζει κυρίως τις Q² και τις Q³ πυριτικές μονάδες, καθώς η ένταση της μπάντας στα 1045cm⁻¹ των πυριτικών τετραέδρων με ένα απλό Si-O δεσμό, μειώνεται σημαντικά μετά την προσθήκη Al₂O₃ και η μπάντα στα 630cm⁻¹ η οποία είναι χαρακτηριστική των Q² μονάδων και η οποία σχετίζεται με τις γωνίες των Si-O-Si δεσμών [82], σχεδόν εξαφανίζεται. Η μικρή μετατόπιση της μπάντας στα 950cm⁻¹ σε χαμηλότερες συχνότητες, καθώς αυξάνεται η ποσότητα Al₂O₃ (η οποία είναι περισσότερη στις 1d και 1e-m σε

σχέση με τις 1e και 1d-k υάλους) αποδίδεται στην ενσωμάτωση κατιόντων Al^{3+} στο δίκτυο της υάλου. Αυτές οι μετατοπίσεις οφείλονται στην μείωση της μέσης δύναμης μεταξύ των δεσμών στις $Si(OAl)_x$ μονάδες (όπου x ο αριθμός των τετραέδρων AlO_4 που συνδέονται με τα τετράεδρα SiO_4) που περιέχονται σε αυτές τις υάλους, σύμφωνα και με άλλες έρευνες [75,82, 84]. Επίσης σύμφωνα με τον White και συν. 1984, όταν η αλούμινα εισέρχεται στο δίκτυο της υάλου σαν υαλοσχηματιστής, μπάντες σε υψηλούς κυματαριθμούς μετατοπίζονται σε μικρότερους [124]. Σε έρευνα του Brawer και συν. 1997 [67] η μετατόπιση των μπαντών προς μικρότερες συχνότητες καθώς αυξάνεται η αλούμινα μπορεί να αποδοθεί τόσο στο ότι η αλούμινα βρίσκεται σε τετραεδρικό συντονισμό (δρώντας ως υαλοσχηματιστής) όσο και σε οκταεδρικό (δρώντας ως υαλοτροποποιητής). Η παραπάνω προσθήκη Al_2O_3 (7-8% mol) δεν οδηγεί σε περαιτέρω σημαντικές αλλαγές στα φάσματα Raman των υάλων. Συνεπώς σύμφωνα με την παραπάνω ανάλυση τα ιόντα Al εισάγονται αυθόρμητα στο δίκτυο της υάλου σχηματίζοντας αλυσίδες Si-O-Al. Οι αλυσίδες αυτές σχηματίζονται μέσω της ένωσης των τετραέδρων AlO_4 με τα τετράεδρα SiO_4 . Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να μειώνονται οι Q^3 και οι Q^2 πυριτικές μονάδες χωρίς όμως να αυξάνονται οι Q^1 πυριτικές μονάδες. Ωστόσο δεν υπάρχει κάτι που να αποδεικνύει την ύπαρξη κατωφλιού συγκέντρωσης Al_2O_3 , το οποίο ενδεχομένως να καθόριζε διαφορετικές δομικές περιοχές στο δίκτυο της υάλου, καθώς το Al ενσωματώνεται στο δίκτυο από πολύ μικρές συγκεντρώσεις.

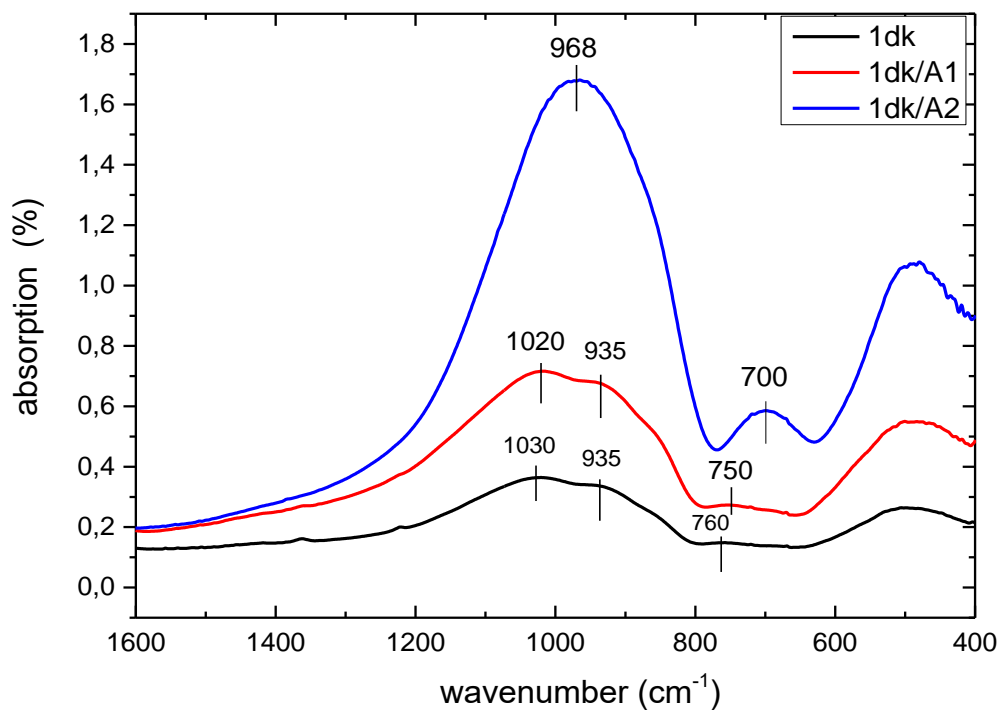
Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα IR (Εικόνα 29-34) για τις υπό μελέτη υάλους. Τα φάσματα παρουσιάζονται στο εύρος $400-1600\text{cm}^{-1}$, στο οποίο εμπεριέχεται και η περιοχή του αποτυπώματος ($600-1500\text{cm}^{-1}$) [85]. Όπως και στα διαγράμματα Raman έτσι και εδώ παρατηρείται ότι οι υάλοι τόσο με 1% mol Al_2O_3 όσο και υάλοι με 7-8% mol Al_2O_3 παρουσιάζουν παρόμοια φασματικά χαρακτηριστικά. Η ομοιότητα αυτή όπως και στα φάσματα Raman οφείλεται στο ότι ο ολικός λόγος υαλοσχηματιστή/υαλοτροποποιητή (πχ SiO_2 , $\text{P}_2\text{O}_5/\text{CaO}$, MgO , $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$, CaF_2) παραμένει σχεδόν σταθερός σε όλες τις συστάσεις. Ειδικότερα, όσον αφορά τις υάλους με 1% mol προσθήκη Al_2O_3 , παρατηρείται μία μάντα στα $\sim 1020\text{cm}^{-1}$ (μικρή μετατόπιση σε σχέση με αυτή των υάλων χωρίς αλούμινα) και μία μικρότερης έντασης μάντα στα $\sim 935\text{cm}^{-1}$. Επίσης παρατηρείται μία μάντα με πολλή χαμηλή ένταση στα $\sim 745\text{cm}^{-1}$ και τέλος μία μάντα στα $\sim 488\text{cm}^{-1}$. Στις υάλους με 7-8% mol Al_2O_3 παρατηρείται μετατόπιση της μάντας από τα περίπου $\sim 1030\text{cm}^{-1}$ σε μικρότερους κυματαριθμούς. Πιο συγκεκριμένα στα $\sim 1000-1005\text{cm}^{-1}$. Επίσης παρατηρείται μετατόπιση της μάντας από τα $\sim 745\text{cm}^{-1}$ στα $\sim 700\text{cm}^{-1}$. Οι μάντες στα $\sim 938\text{cm}^{-1}$ και στα $\sim 488\text{cm}^{-1}$ παρέμειναν ως είχαν. Εκείνο το οποίο παρατηρείται είναι ότι η διαφορά στην ένταση μεταξύ των κορυφών στα 1003cm^{-1} και στα 938cm^{-1} είναι πολλή μικρή σε αντίθεση με εκείνη μεταξύ των κορυφών στα 1020cm^{-1} και στα 938cm^{-1} για τις υάλους με 1% mol Al_2O_3 . Ακόμα πρέπει να σημειωθεί ότι για την υάλο 1d-k/ A_2 οι δύο μάντες στα $\sim 1003\text{cm}^{-1}$ και στα $\sim 938\text{cm}^{-1}$ έχουν ενοποιηθεί σε μία μάντα η οποία εμφανίζεται στα 968cm^{-1} . Το ίδιο φαίνεται να πάει να γίνει και με τις δύο αυτές κορυφές στην υάλο 1ek/ A_2 , ενώ για την ίδια υάλο η μάντα στα 488cm^{-1} έχει μετατοπιστεί στα 455cm^{-1} . Τέλος για την υάλο 1e-m/ A_1 καταγράφεται μετατόπιση της μάντας των 760cm^{-1} στα 715cm^{-1} . Η μετατόπιση αυτή είναι μεγάλη σε σχέση με τις προηγούμενες μετατοπίσεις των υάλων με 1% mol Al_2O_3 . Σύμφωνα με τον Silva και τους συν. 2011 οι μάντες στα 480, 750, 940 1050cm^{-1} είναι χαρακτηριστικές των πυριτικών υάλων, με την μάντα στα 1045cm^{-1} να οφείλεται στις ασύμμετρες δονήσεις των οξυγόνων γεφύρωσης στους δεσμούς Si-O-Si. Η συγκεκριμένη μάντα φαίνεται να μην εξαρτάται στην ανταλλαγή ιόντων [88]. Επίσης, σύμφωνα με τον Mahdy και συν. 2012 [101] οι μάντες στο εύρος $463-498\text{cm}^{-1}$ οφείλονται στις δονήσεις κάμψης των Si-O-Si δεσμών, ενώ σύμφωνα με τον Alaily και συν. 2003 [86] αλλά και για τον Wang και συν. 2011 [102], μάντες στο εύρος $400-500\text{cm}^{-1}$ οφείλονται επίσης στις δονήσεις κάμψης των Si-O-Si δεσμών. Ακόμα σύμφωνα με τον Fernandes και συν. 2014, μάντες στο εύρος $400-600\text{cm}^{-1}$ οφείλονται στις δονήσεις των δεσμών Si-O-Si [89], ενώ σύμφωνα με τον Silva συν. 2011, μάντα στα 485cm^{-1} οφείλεται σε δονήσεις κάμψης των δεσμών O-Si-O [88]. Ο Morsi και συν.

2014, προτείνουν ότι μπάντες μεταξύ $477-508\text{cm}^{-1}$ οφείλονται σε δονήσεις κάμψης των Si-O-Si [87] και ο Abdelghany και συν. 2010 προτείνουν ότι μπάντα $400-505\text{cm}^{-1}$ οφείλονται στις δονήσεις κάμψης των Si-O-Si και O-Si-O δεσμών [91]. Για την μπάντα στα 750cm^{-1} σύμφωνα με τον Alaily οφείλονται σε δονήσεις κάμψης των οξυγόνων γεφύρωσης [86], ενώ μπάντες στα 770cm^{-1} αποδίδονται στις συμμετρικές δονήσεις τάσης των Si-O-Si [87, 91, 92, 101, 102]. Σύμφωνα με τον Morsi και συν. 2014, μπάντες στο εύρος $931-949\text{cm}^{-1}$ οφείλονται σε ασύμμετρες δονήσεις των τερματικών Si-O [87]. Γενικά ο Feller και συν. 2010 αναφέρουν ότι μπάντες μεταξύ $800-1200\text{cm}^{-1}$ οφείλονται σε ασύμμετρες δονήσεις τάσης των τετραέδρων της σίλικας με διαφορετικό αριθμό NBOs [90]. Επίσης ο Fernandes και συν. 2014 αναφέρουν ότι μπάντες στο εύρος $800-1300\text{cm}^{-1}$ οφείλονται σε δονήσεις τάσης των SiO_4 τετραέδρων με διαφορετικό αριθμό ατόμων οξυγόνων γεφύρωσης. Πιο συγκεκριμένα οι μπάντες των Q^n μονάδων με $n=4,3,2,1,0$ βρίσκονται $\sim 1200, 1100, 950, 900, 850\text{cm}^{-1}$ αντίστοιχα [89]. Επίσης ο Mahdy αναφέρει ότι μπάντα στα 940cm^{-1} οφείλονται σε δονήσεις μεταξύ Si-O με δύο NBOs ανά τετράεδρο (Q^2 μονάδες) [101]. Ο Mahdy και οι συν. 2012 επίσης αναφέρουν ότι μπάντα στα 1030cm^{-1} οφείλονται σε ασύμμετρες δονήσεις τάσης των δεσμών Si-O-Si, ενώ ο Hwa και συν. 1998 αποδίδει στις ίδιες δονήσεις τις μπάντες στα 1010cm^{-1} [103]. Σύμφωνα με τον Alaily και συν. 2003 μπάντες στο εύρος $1000-1050\text{cm}^{-1}$ οφείλονται σε δονήσεις των δεσμών Si-O-Si [86], ενώ σύμφωνα με τον Silva και συν. 2011, μπάντα στα 1045cm^{-1} αποδίδεται σε ασύμμετρες δονήσεις τάσης των οξυγόνων γεφύρωσης [88]. Τέλος οι μπάντες στα 700cm^{-1} οι οποίες εμφανίζονται μετά την προσθήκη αλούμινας αποδίδονται σε δονήσεις τάσης των δεσμών Al-O εντός των τετραέδρων AlO_4 [92, 93, 103, 104].

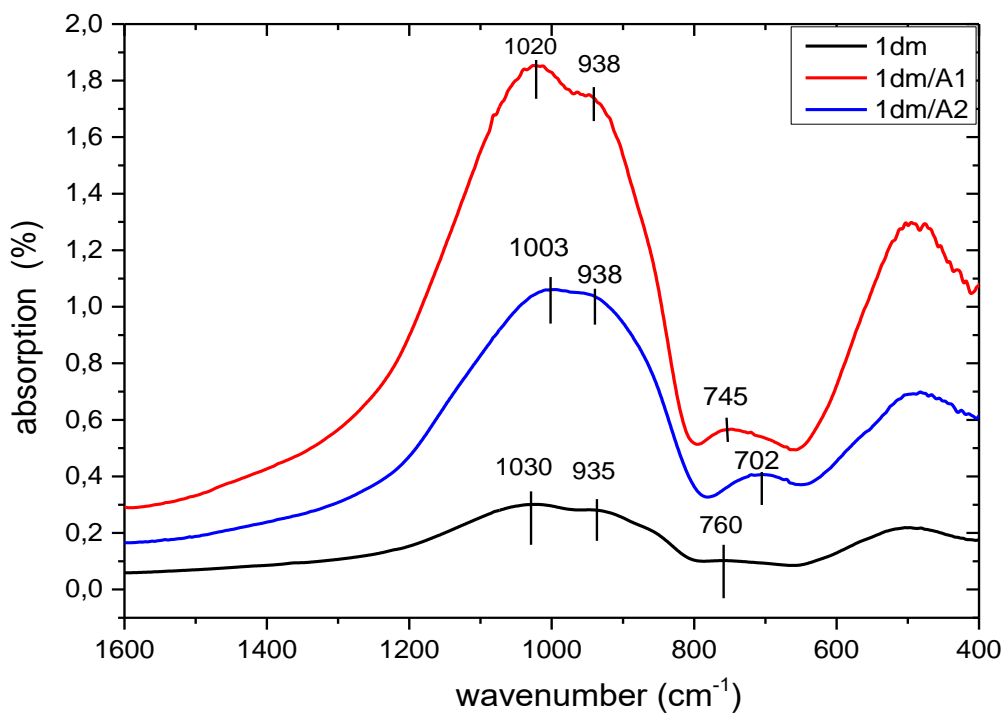
Βάσει των παραπάνω βιβλιογραφικών αναφορών μπορούμε να αποδώσουμε τις μπάντες ως εξής: **i)** Οι μπάντες στα 1030cm^{-1} , 1020cm^{-1} και στα $1000-1005\text{cm}^{-1}$ οφείλονται σε ασύμμετρες δονήσεις τάσεις των οξυγόνων γεφύρωσης στους δεσμούς Si-O-Si, **ii)** οι δονήσεις στα $935-938\text{cm}^{-1}$ οφείλονται σε δονήσεις τάσης των τετραέδρων SiO_4 Πιο συγκεκριμένα οφείλονται σε δονήσεις τάσης μεταξύ Si-O με δύο οξυγόνα γεφύρωσης ανά τετράεδρο (Q^2 μονάδες), **iii)** Οι μπάντες στα 750cm^{-1} οφείλονται σε δονήσεις κάμψης των οξυγόνων γεφύρωσης ενώ οι μπάντες στα 700cm^{-1} οφείλονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών Al-O εντός των τετραέδρων AlO_4 . **iv)** Τέλος οι δονήσεις στα 485cm^{-1} και στα 455cm^{-1} , αποδίδονται στις δονήσεις κάμψης των δεσμών Si-O-Si και O-Si-O. Στα παρακάτω διαγράμματα οι ύαλοι με 7-8% αλούμινα αναγράφονται με $/\text{Al}_2$.



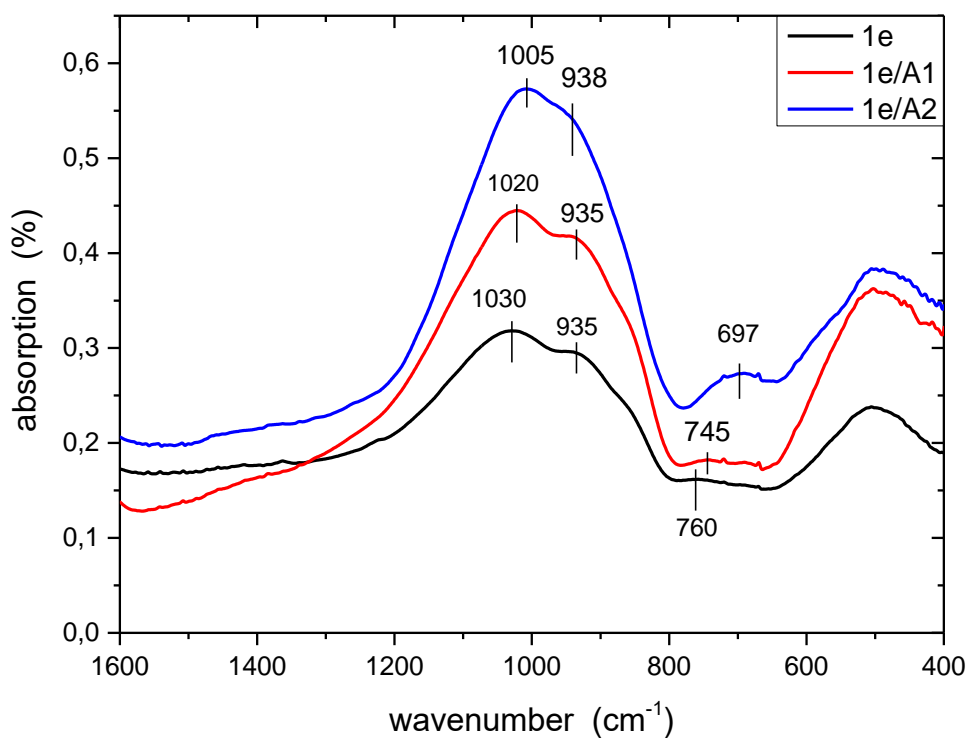
Εικόνα 29: Φάσμα IR για τις υάλους 1d, 1d/A₁, 1d/A₂.



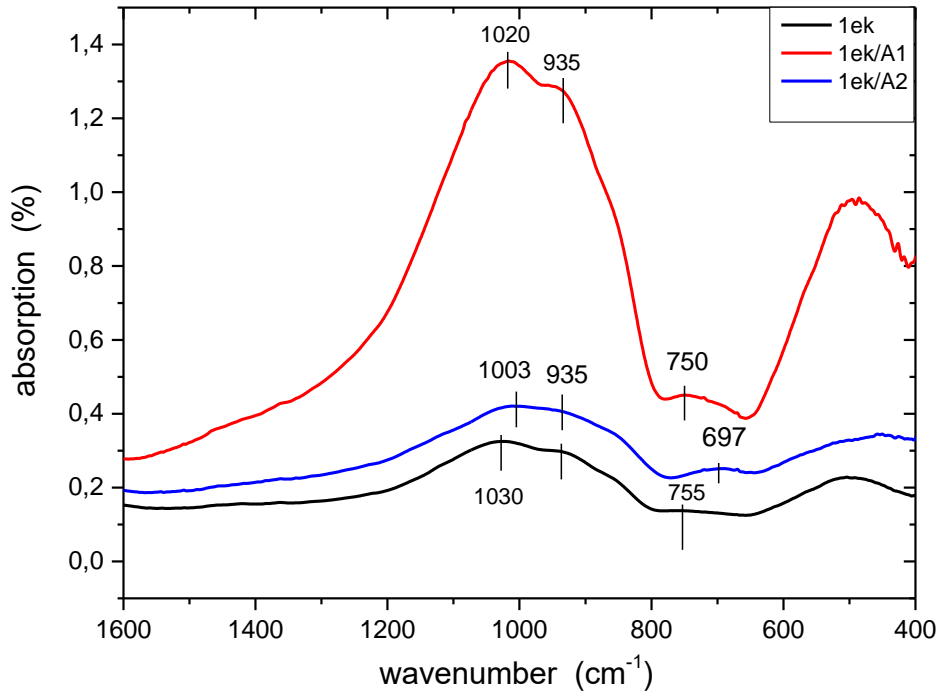
Εικόνα 30: Φάσμα IR για τις υάλους 1dk, 1dk/A₁, 1dk/A₂.



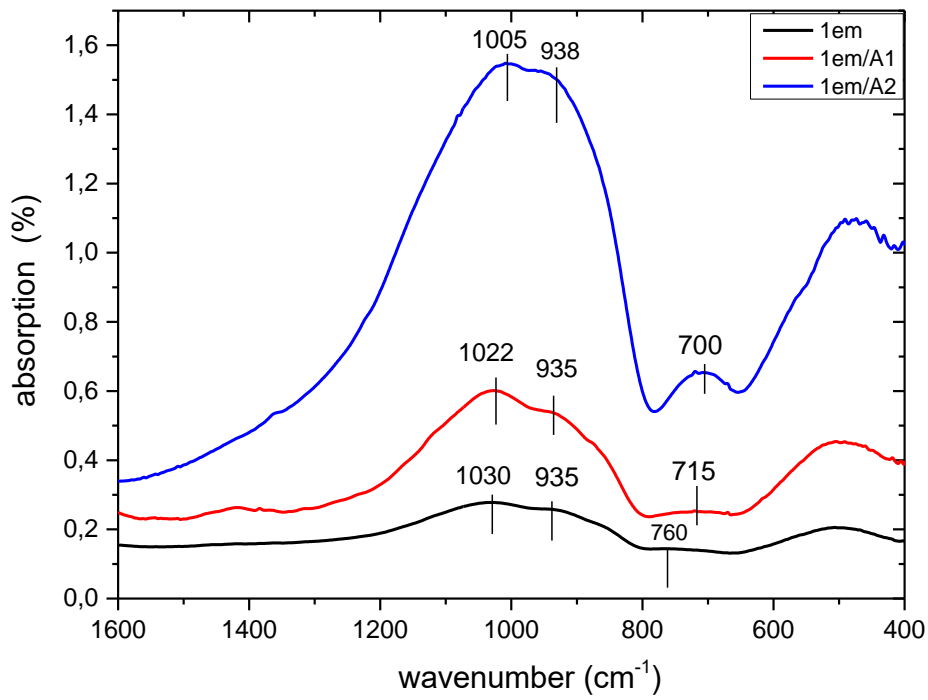
Εικόνα 31: Φάσμα IR για τις υάλους 1dm, 1dm/A₁, 1dm/A₂.



Εικόνα 32: Φάσματα IR για τις υάλους 1e, 1e/A₁, 1e/A₂.



Εικόνα 33: Φάσμα IR για τις υάλους 1ek, 1ek/A₁, 1ek/A₂.



Εικόνα 34: Φάσμα IR για τις υάλους 1em, 1em/A₁, 1em/A₂.

Οι διαφορές στα διαγράμματα IR βοηθάνε να κατανοήσουμε την επίδραση της αλούμινας στις πυριτικές Q^n μονάδες των υπό εξέταση υάλων. Όπως προαναφέρθηκε το αλουμίνιο μπορεί να υπάρχει τόσο σε τετραεδρική όσο και σε οκταεδρική διάταξη δρώντας έτσι είτε σαν υαλοσχηματιστής ή σαν υαλοτροποποιητής αντίστοιχα. Με την παραπάνω προσθήκη αλούμινας (7-8% mol Al_2O_3 ($/A_2$)) η μπάντα στα 1030cm^{-1} μετατοπίζεται στα 1003cm^{-1} . Αυτό ενδεχομένως να οφείλεται στην παραπάνω προσθήκη αλούμινας, καθώς από την βιβλιογραφία υπάρχουν περιπτώσεις όπου οι μπάντες συγκεκριμένων πυριτικών υάλων μετατοπίζονται σε μικρότερους κυματαριθμούς όταν στις υάλους προστίθεται αλούμινα [123, 125, 126]. Η μπάντα στα 750cm^{-1} μετατοπίζεται στα 700cm^{-1} και αυξάνεται σε ένταση γεγονός που όπως προαναφέρθηκε οφείλεται στις δονήσεις τάσης των δεσμών Al-O εντός των τετραέδρων AlO_4 [92, 93, 103, 104]. Για αυτό το λόγο η κορυφή στα $\sim 700\text{cm}^{-1}$ είναι έντονη μόνο για τις περιπτώσεις υάλων οι οποίες περιέχουν 7-8% mol Al_2O_3 . Ακόμα με την προσθήκη Al_2O_3 επέρχεται μείωση της μέσης δύναμης μεταξύ των δεσμών στις $Si(OAl)_x$. Επίσης αυτό που παρατηρείται είναι ότι με την παραπάνω προσθήκη Al_2O_3 (7-8% mol) η διαφορά στις εντάσεις μεταξύ των κορυφών στα 1003cm^{-1} και στα 935cm^{-1} είναι πολλή μικρή καθώς και το ότι σε αρκετές περιπτώσεις οι δύο κορυφές τείνουν να ενοποιηθούν. Μάλιστα για την ύαλο 1d-k/ A_2 οι δύο αυτές μπάντες έχουν ενωθεί σε μία η οποία εμφανίζεται στα 968cm^{-1} . Αυτές οι αλλαγές θα μπορούσαν μόνο να αποδοθούν στην αύξηση του Al στο δίκτυο της υάλου, καθώς για τις δύο διαφορετικές περιπτώσεις υάλων (όσον αφορά τη σύσταση), δεν υπάρχει κάποια άλλη διαφοροποίηση. Για τον ίδιο λόγο η μετατόπιση της μπάντας από τα 485cm^{-1} στα 455cm^{-1} για την ύαλο 1e-k/ A_2 μπορεί να αποδοθεί στην αύξηση αλούμινας. Εκείνο το οποίο πρέπει να σημειωθεί είναι ότι στις υάλους 1e-m/ A_1 , 1e-m/ A_2 , 1e-k/ A_2 , 1d-k/ A_1 υπάρχουν μπάντες στα 1360cm^{-1} οι οποίες δεν μπορούν να αποδοθούν κάπου, ενώ οι μπάντες στο εύρος 1420cm^{-1} – 1460cm^{-1} οι οποίες υπάρχουν στις υάλους 1e/ A_2 1ek/ A_2 και 1e-m/ A_1 αντίστοιχα αποδίδονται σε δονήσεις ανθρακικών τα οποία ενδεχομένως να δημιουργήθηκαν από την πρόσληψη διοξειδίου του άνθρακα από την ατμόσφαιρα κατά τη διάρκεια της παρασκευής των υάλων [105]. Τέλος όσον αφορά τις εντάσεις των κορυφών παρατηρείται ότι αυτές είναι ανεξάρτητες από την συγκέντρωση αλούμινας στο σύστημα και αυτό διότι υπάρχουν ύαλοι για τις οποίες οι εντάσεις απορρόφησης είναι μικρότερες για τις περιπτώσεις όπου περιέχεται μεγαλύτερη συγκέντρωση αλούμινας. Ωστόσο οι εντάσεις των μπαντών είναι πιθανόν να έχουν επηρεαστεί από την ποσότητα KBr που αναμείχθηκε με τις υάλους. Αυτό συμβαίνει διότι η ένταση των μπαντών, σύμφωνα και με την εξίσωση Beer-Lambert [127] εξαρτάται από την συγκέντρωση του υπό μέτρηση δείγματος. Επομένως είναι αναμενόμενο με την παραπάνω ή λιγότερη προσθήκη KBr να έχουμε διαφορετική ένταση στις μπάντες απορρόφησης. Γενικά, για τις υάλους με 7-8% mol Al_2O_3 παρατηρείται αύξηση στην ένταση της κορυφής στα 700cm^{-1} , η οποία όπως είναι φανερό από τα διαγράμματα παρακάτω δεν

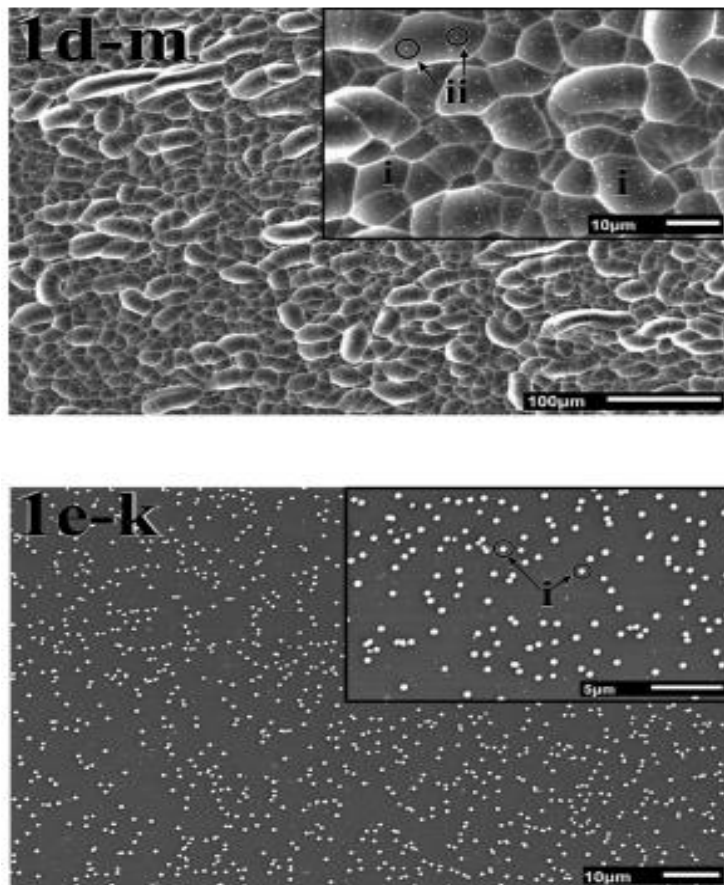
υπάρχει για τις υάλους χωρίς αλούμινα και για τις υάλους με 1% mol Al_2O_3 , ή υπάρχει αλλά με μικρή ένταση. Επίσης για τις υάλους με 7-8% mol Al_2O_3 η διαφορά στις εντάσεις μεταξύ των κορυφών στα 1003 cm^{-1} και στα 935 cm^{-1} είναι πολλή μικρή καθώς και το ότι σε αρκετές περιπτώσεις οι δύο κορυφές τείνουν να ενοποιηθούν σε αντίθεση με τις υάλους χωρίς αλούμινα και με αυτές με 1% mol αλούμινα. Οι παραπάνω φασματικές αλλαγές λοιπόν υποδηλώνουν δημιουργία δεσμών Si-O-Al καθώς και την δημιουργία τετραέδρων AlO_4 , όσο αυξάνεται το ποσοστό της αλούμινας στις συστάσεις των υάλων. Δημιουργία τετραέδρων AlO_4 σημαίνει ότι η αλούμινα εισέρχεται στο δίκτυο της υάλου με τετραεδρικό συντονισμό και άρα δρα σαν υαλοσχηματιστής με τα τετράεδρα AlO_4 να συνεισφέρουν στη δομή της υάλου παρόμοια με τα τετράεδρα SiO_4 . Από την άλλη σύμφωνα με τον Roy και συν. 1990, οι μετατοπίσεις στις μάντες των 1100 cm^{-1} οφείλονται στο ότι η αλούμινα δρα ως υαλοτροποποιητής. Ωστόσο πέραν αυτών των μικρών αλλαγών, παρατηρείται ότι η μορφολογία των φασμάτων είναι αρκετά παρόμοια με πολύ μικρές αλλαγές.

3. Αποτελέσματα μικροσκοπίας SEM/EDS

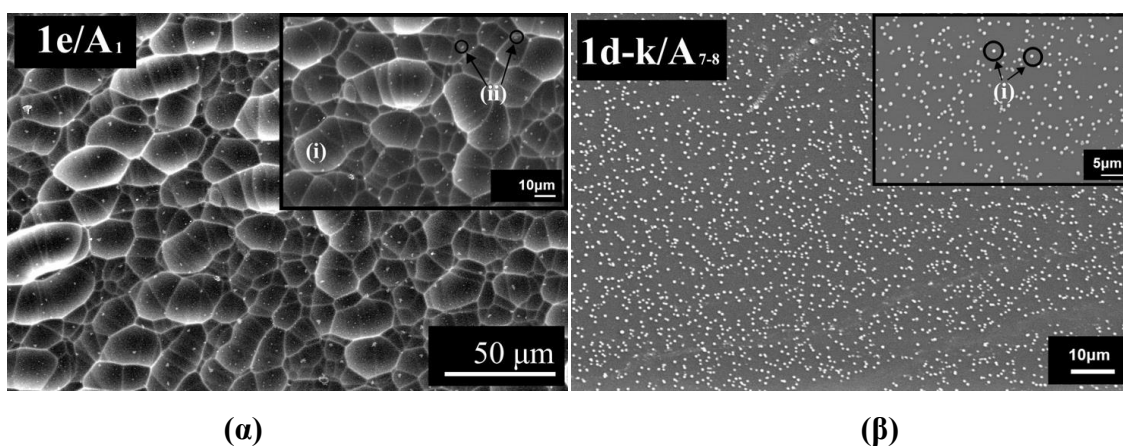
Στην **Εικόνα 36** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης των υάλων που έχουν υποστεί ανόπτηση (στους $650\text{ }^\circ\text{C}$). Αυτό που παρατηρείται για τις υάλους οι οποίες δεν περιέχουν κάλιο (**Εικόνα 36α**) είναι ότι δημιουργούνται δύο ειδών σταγονίδια υγρής φάσης. Πιο συγκεκριμένα όπως απεικονίζεται στην **Εικόνα 36α**, παρατηρούνται σωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους, τα οποία συμβολίζονται με το γράμμα (i) και σωματίδια μικρότερου μεγέθους τα οποία συμβολίζονται με μικροσκοπικές κουκίδες και προσδιορίζονται με το (ii). Για την περίπτωση των υάλων οι οποίες περιέχουν κάλιο, όπως φαίνεται και στην **Εικόνα 36β** υπάρχει μόνο ένα είδος σωματιδίων και τα σωματίδια αυτά κατανέμονται ομοιόμορφα στη μήτρα της υάλου. Τα αποτελέσματα της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για τις υπόλοιπες ομάδες της παρούσης εργασίας (τόσο για τις υάλους που περιέχουν όσο και για τις υάλους που δεν περιέχουν κάλιο) είναι παρόμοια και για αυτό το λόγο παραλείπονται.

Αυτό το οποίο αξίζει να σημειωθεί είναι ότι το ποσοστό της αλούμινας δεν επηρεάζει την μορφή της μικροδομής των υάλων. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα μικροδομής της συγκεκριμένης μεταπτυχιακή εργασίας, με τα αποτελέσματα των Dimitriadis et al. **Εικόνα 35** [57] οι οποίοι μελέτησαν τη μικροδομή των αρχικών υάλων (χωρίς Al_2O_3) συμπεραίνουμε ότι η μικροδομή των υάλων με αλούμινα (1% mol και 7-8 mol%) είναι παρόμοια με εκείνη των υάλων οι οποίες δεν περιέχουν αλούμινα. Ωστόσο και στις δύο περιπτώσεις υάλων (με και χωρίς Al_2O_3), εκείνο το οποίο φαίνεται να επηρεάζει την μικροδομή τους είναι η παρουσία ή όχι καλίου, καθώς τόσο στις υάλους

που περιέχουν αλούμινα όσο και στις υάλους που δεν περιέχουν, παρατηρούμε ότι απουσία καλίου σχηματίζονται δύο ειδών σωματιδίων σε αντίθεση με τις υάλους που δεν περιέχουν κάλιο. Αυτό είναι κάτι το οποίο παρατηρείται και στις υάλους χωρίς προσθήκη αλούμινας.



Εικόνα 35 : Απεικόνιση της μικροδομής των υάλων χωρίς αλούμινα [57]



Εικόνα 36 Απεικόνιση της μικροδομής των υάλων με (α) και χωρίς (β) κάλιο (η παρατήρηση έγινε χρησιμοποιώντας την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης).

4. Θερμική ανάλυση DSC.

Οι μετρήσεις της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC, STA 449 C, Netzsch, Selb Germany) έγιναν στο θερμοκρασιακό εύρος 25-1100 °C. Κατά τις μετρήσεις αυτές, τοποθετήθηκε σκόνη 15 mg σε χωνευτήριο αλούμινας και στην συνέχεια, μέσω των μετρήσεων έγινε δυνατός ο προσδιορισμός της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης και της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης. Στους παρακάτω πίνακες (Πίνακας 6 και 7) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC).

Πίνακας 5: Θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης και κρυστάλλωσης για δείγματα χωρίς αλούμινα [57]

Glass	T _g (°C)	T _p (°C)
1d	649 ± 9	815±13
1d-k	670±8	872±14
1d-m	652±8	824±14
1e	653±8	847±16
1e-k	677±9	907±15
1e-m	660±7	838±16

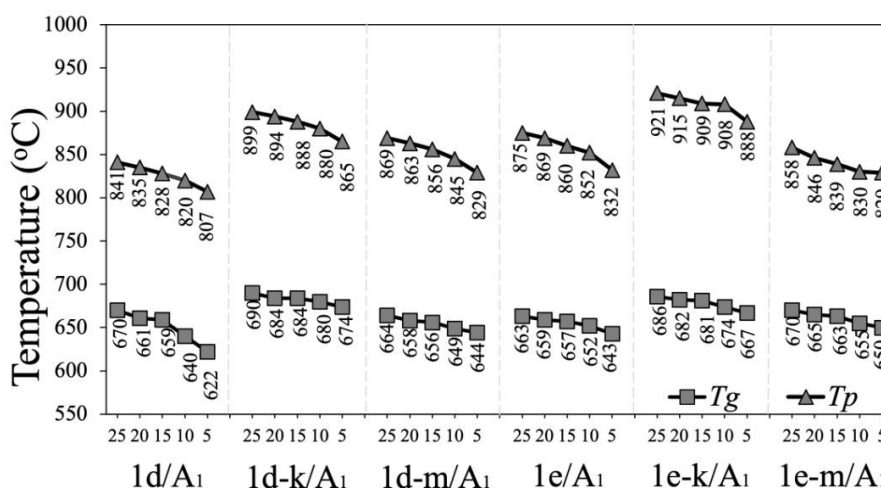
Πίνακας 6: Θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης και κρυστάλλωσης για δείγματα με 1% mol αλούμινα

Glass	T _g (°C)	T _p (°C)
1d/A ₁	650 ± 19	827 ± 14
1d-k/A ₁	682 ± 6	885 ± 13
1d-m/A ₁	654 ± 8	852 ± 16
1e/A ₁	655 ± 8	857 ± 17
1e-k/A ₁	678 ± 7	908 ± 13
1e-m/A ₁	661 ± 7	840 ± 14

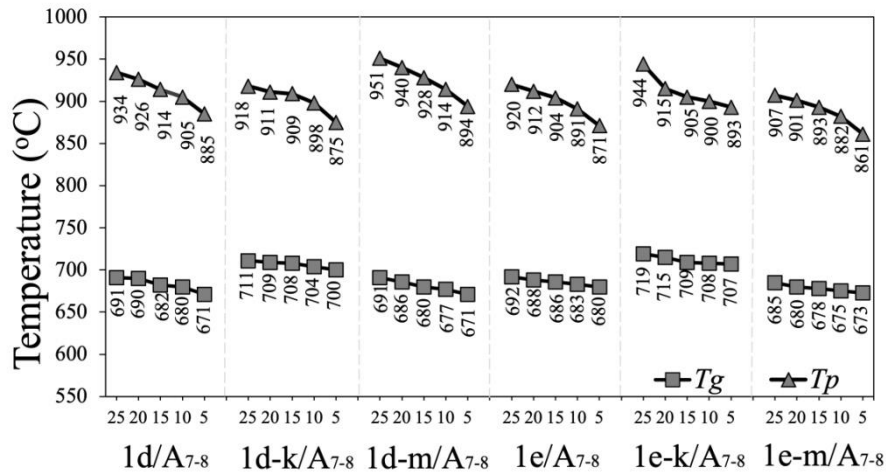
Πίνακας 7: Θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης και κρυστάλλωσης για δείγματα με 7 - 8% mol αλούμινα.

Glass	T_g (°C)	T_p (°C)
1d/A₇₋₈	683 ± 8	913 ± 19
1d-k/A₇₋₈	706 ± 4	902 ± 16
1d-m/A₇₋₈	681 ± 8	925 ± 22
1e/A₇₋₈	686 ± 4	899 ± 19
1e-k/A₇₋₈	711 ± 5	910 ± 22
1e-m/A₇₋₈	678 ± 5	889 ± 18

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι μετρήσεις της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης που παρουσιάζονται στους παραπάνω πίνακες είναι ο μέσος όρος των τιμών των θερμοκρασιών αυτών για διάφορους ρυθμούς θέρμανσης. Πιο συγκεκριμένα οι μετρήσεις έγιναν για ρυθμούς θέρμανσης 5 K/min, 10 K/min, 15K/min, 20K/min και 25K/min. Στις [Εικόνες 37](#) και [38](#) φαίνονται οι τιμές αυτών των χαρακτηριστικών θερμοκρασιών για τους διάφορους ρυθμούς θέρμανσης. Αυτό που παρατηρείται είναι ότι όσο αυξάνεται ο ρυθμός θέρμανσης, αυξάνονται και οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης και κρυστάλλωσης.



Εικόνα 37: Θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης και κρυστάλλωσης για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης σε δείγματα με 1% mol αλούμινα.



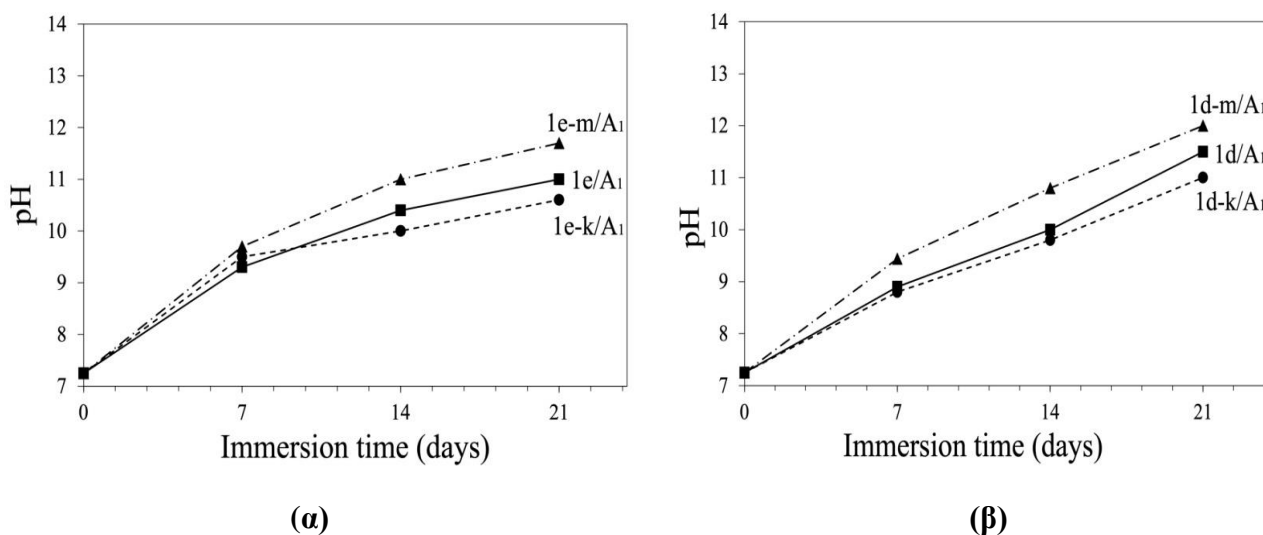
Εικόνα 38: Θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης και κρυστάλλωσης για διάφορους ρυθμούς θέρμανσης σε δείγματα με 7 - 8 % mol αλούμινα.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης της συγκεκριμένης εργασίας με τα αποτελέσματα των Dimitriadis et al. [57-59] οι οποίοι μελέτησαν τις συστάσεις χωρίς την προσθήκη αλούμινας, παρατηρούμε ότι δεν υπάρχει κάποια αξιοσημείωτη διαφορά στη θερμοκρασία της υαλώδους μετάπτωσης και στη θερμοκρασία κρυστάλλωσης για τις υάλους με 1% mol αλούμινα.

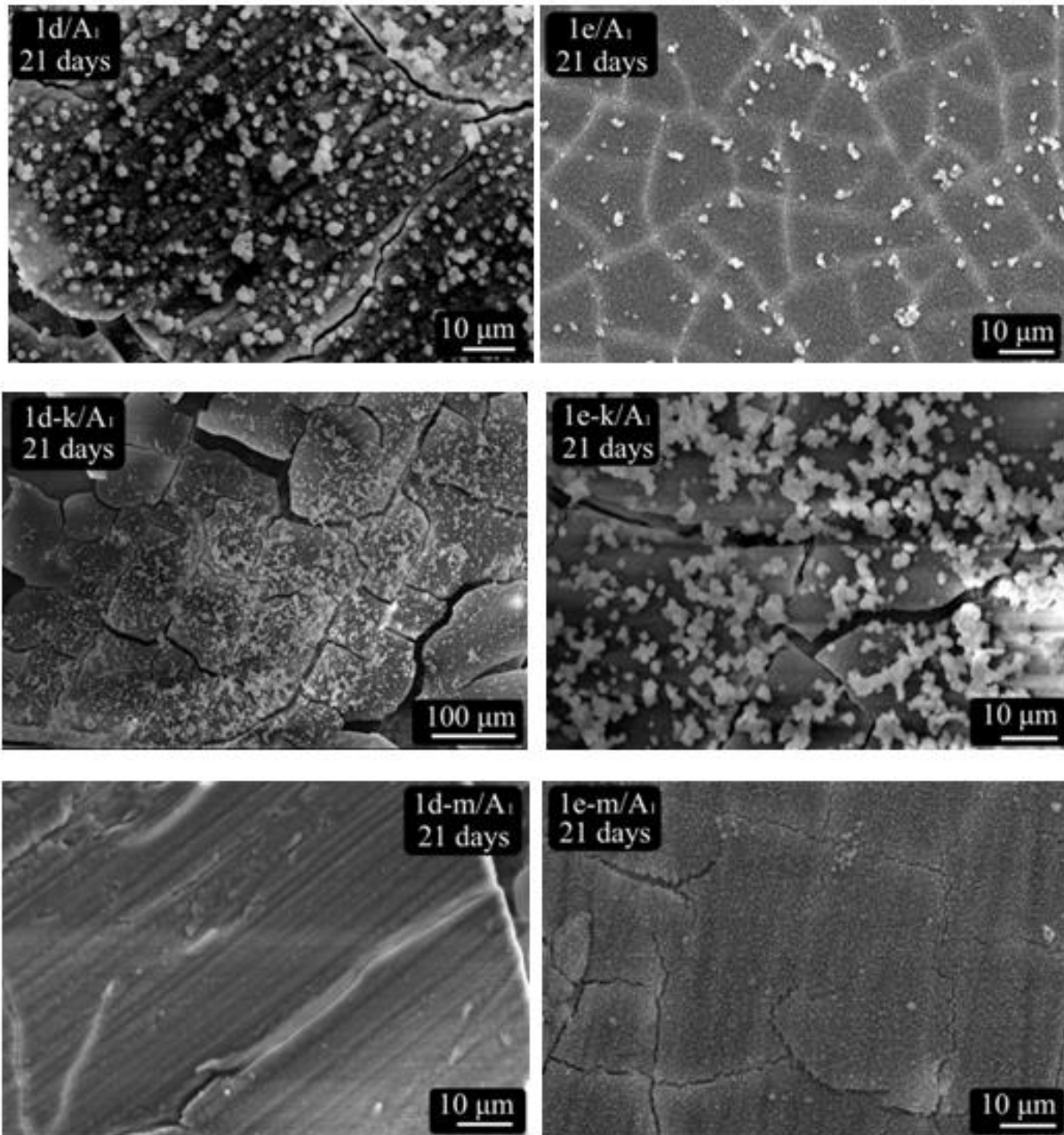
Αντιθέτως, στις υάλους με 7-8% mol αλούμινας παρατηρείται σημαντική διαφορά στις θερμοκρασίες αυτές σε συνέπεια με βιβλιογραφικές αναφορές [107, 108, 109]. Σύμφωνα με τον Goswami και συν. 2004, όταν η αλούμινα βρίσκεται σε τετραεδρική διάταξη με το οξυγόνο δρα ως υαλοσχηματιστής. Αυτό συνεπάγεται αύξηση της δυσκαμψίας της υάλου, όσο αυξάνεται η ποσότητα Al_2O_3 [109]. Ακόμα σύμφωνα με τον Kim Dan και συν. 2019 τα κατιόντα Al^{3+} συνδέονται με τα τετράεδρα SiO_4 σχηματίζοντας δεσμούς Si-O-Al. Η δημιουργία δεσμών Si-O-Al οδηγεί σε αύξηση του δομικού πολυμερισμού της υάλου [110, 111]. Όπως προαναφέρθηκε παραπάνω παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται ο ρυθμός θέρμανσης, αυξάνονται και οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης και κρυστάλλωσης. Αυτό τα φαινόμενο δεν είναι πρωτοφανές σύμφωνα με την βιβλιογραφία [112, 113]. Σύμφωνα με τον Mohamed και συν. 2016, η εξάρτηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης από τον ρυθμό θέρμανσης μπορεί να αναλυθεί με δύο τρόπους. Ο πρώτος τρόπος είναι μέσω της εμπειρικής σχέσης του Lasocka $T_g = A + B \ln a$ [114, 115], όπου A, B είναι σταθερές και εξαρτώνται από την σύσταση της υάλου και a είναι ο ρυθμός θέρμανσης. Ο δεύτερος τρόπος είναι μέσω της εξίσωσης Kissinger $\ln(a/T_g^2) + \text{const} = -E_g/RT_g$, όπου E_g είναι η ενέργεια ενεργοποίησης και R είναι η σταθερά των αερίων. Όσον αφορά τον υπολογισμό της εξάρτησης της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης από τον ρυθμό θέρμανσης χρησιμοποιείται η εξίσωση Kissinger $\ln(a/T_p) = -(E_c/RT_p) + \text{const}$. [113, 115-118].

5. In-vitro έλεγχος βιοενεργότητας

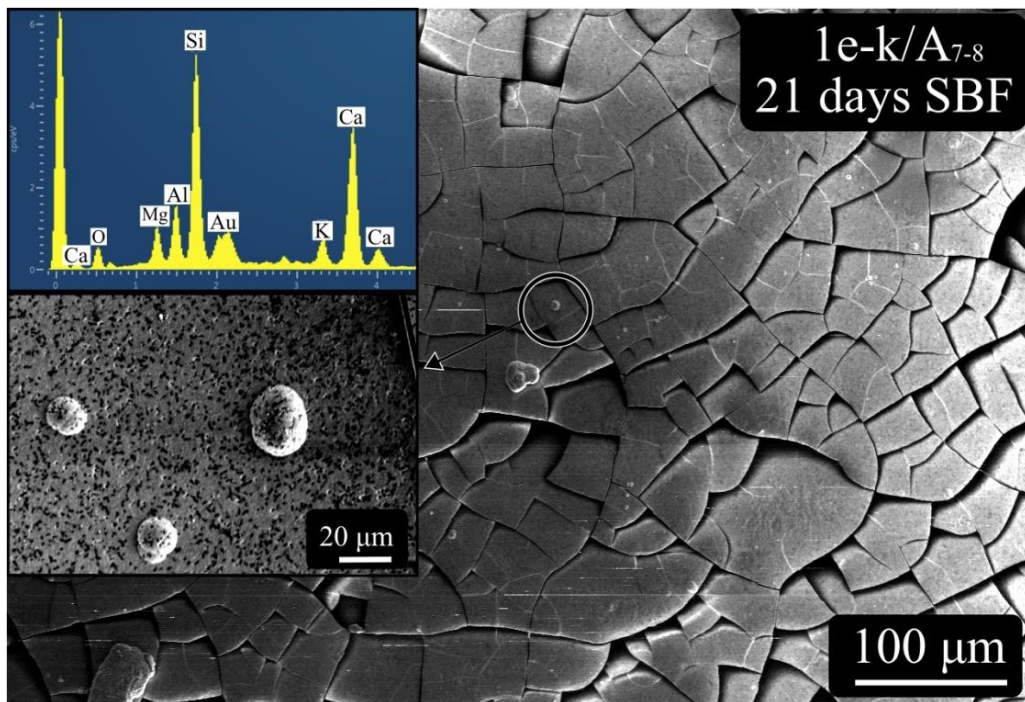
Η επίδραση της αλούμινας στη βιοενεργότητα των υπό μελέτη υάλων φαίνεται στις [Εικ. 39, 40](#) και [41](#). Ο έλεγχος με SBF έδωσε ξεκάθαρα στοιχεία βιοενεργότητας για όλες τις υάλους που περιέχουν 1% mol Al_2O_3 . Πιο συγκεκριμένα το pH του διαλύματος SBF αυξήθηκε γρήγορα από την πρώτη εβδομάδα από 7.25 σε 8.80-9.44 και σε 9.30-9.70, για τις ομάδες των 1d και 1e υάλων αντίστοιχα. Για τις επόμενες εβδομάδες υπήρξε μείωση του ρυθμού αύξησης σε συνάρτηση με το χρόνο βύθισης, ως αποτέλεσμα της ανταλλαγής ιόντων (ιόντα Ca^+ , Na^+ , K^+ που βρίσκονται στις υάλους ανταλλάσσονται με ιόντα H^+ που βρίσκονται στο SBF). Επιπλέον οι εικόνες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης (EDX), έδειξαν ότι μετά από τρεις εβδομάδες βύθισης σχηματίζεται ένα επιφανειακό στρώμα υδρόξυαπατίτη, αφού ο λόγος Ca/P ήταν 1.67-1.69 (ο λόγος Ca/P του στοιχειομετρικού HA είναι 1.67). Από την άλλη, η προσθήκη 7-8% αλούμινας κατέστειλε την βιοενεργότητα. Σύμφωνα με την ανάλυση SEM/EDX ([Εικ. 39](#)), δεν παρατηρήθηκε σχηματισμός HA στις γυαλισμένες επιφάνειες των δειγμάτων, μετά από 21 μέρες βύθισης σε διάλυμα SBF στους 37°C [\[121\]](#).



Εικόνα 39: Μεταβολή του pH του διαλύματος συναρτήσει του χρόνου βύθισης (7, 14 και 21 μέρες) για τις υάλους (σκόνη) με 1% mol Al_2O_3 βυθισμένο σε διάλυμα SBF στους 37°C **(α)** 1d ομάδες και **(β)** 1e ομάδες



Εικόνα 40: Σχηματισμός στρώματος HA στην επιφάνεια συμπαγών (bulk) δειγμάτων με 1 mol% Al₂O₃, μετά από βύθιση σε SBF για 21 μέρες στους 37°C



Εικόνα 41: Ενδεικτική εικόνα μιας βιοαδρανούς επιφάνειας των υάλων με 7-8% mol Al_2O_3 (εδώ 1e-k/A_{7.8}) μετά από 21 μέρες βύθιση σε SBF στους 37°C. Το φάσμα EDX στην ένθετη εικόνα δεν δείχνει τον σχηματισμό στρώματος HA.

Ε. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΟ ΜΕΛΛΟΝ

Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας έδειξαν ότι τα ιόντα Al^{3+} εισάγονται αυθόρμητα στο δίκτυο της υάλου σχηματίζοντας αλυσίδες Si-O-Al με αποτέλεσμα να επηρεάζονται οι Q^2 και Q^3 πυριτικές μονάδες. Πιο συγκεκριμένα μειώνονται οι Q^3 και οι Q^2 πυριτικές μονάδες χωρίς όμως να αυξάνονται οι Q^1 μονάδες, με τις εντάσεις των μπαντών που οφείλονται στις Q^2 μονάδες μειώνονται σημαντικά. Τα αποτελέσματα αυτά παρατηρήθηκαν με χρήση της φασματοσκοπίας Raman και οφείλονται στο γεγονός ότι τα ιόντα Al^{3+} εισάγονται αυθόρμητα στο δίκτυο της υάλου σχηματίζοντας αλυσίδες Si-O-Al. Εκείνο το οποίο πρέπει να σημειωθεί είναι ότι τα αποτελέσματα για την συγκεκριμένη φασματοσκοπία είναι σχεδόν τα ίδια για τις υάλους με 1% mol Al_2O_3 και 7-8% mol Al_2O_3 . Δηλαδή, η παραπάνω προσθήκη αλούμινας δεν οδηγεί σε σημαντικές φασματικές αλλαγές.

Όσον αφορά τη φασματοσκοπία IR, μας δείχνει ότι στις παραγόμενες υάλους καταγράφονται οι αναμενόμενες φασματικές δομές καθώς επίσης και το ότι όσο αυξάνεται η προσθήκη αλούμινας, (υάλου με 7-8% mol Al_2O_3) τα φάσματα αλλάζουν σε συγκεκριμένους κυματαριθμούς και αυτό οφείλεται στην παρουσία Al^{3+} και στους δεσμούς Si-O-Al που δημιουργούνται, αλλά και στην δημιουργία τετραέδρων AlO_4 . Αυτό αποτελεί ένδειξη ότι η αλούμινα έχει επιρροή στη δομή των υάλων, και μάλιστα ότι η αλούμινα εισέρχεται στο δίκτυο της υάλου με τετραεδρικό συντονισμό και άρα σαν υαλοσχηματιστής με τα τετράεδρα AlO_4 να συνεισφέρουν στη δομή της υάλου παρόμοια με τα τετράεδρα SiO_4 κάτι το οποίο επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης. Ωστόσο η επιρροή αυτή της αλούμινας στη δομή της υάλου δεν είναι τόσο μεγάλη όπως φαίνεται και από τα φάσματα IR.

Στα αποτελέσματα θερμική ανάλυσης (διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης) παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται το ποσοστό αλούμινας στις υάλους, οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης καθώς και της κρυστάλλωσης αυξάνονται γεγονός που οφείλεται στο ότι αλλάζει η δομή των υάλων εξαιτίας της αλούμινας. Σύμφωνα και με προηγούμενες έρευνες, όταν η αλούμινα βρίσκεται σε τετραεδρική διάταξη με το οξυγόνο δρα ως υαλοσχηματιστής. Αυτό συνεπάγεται αύξηση της δυσκαμψίας της υάλου, όσο αυξάνεται η ποσότητα Al_2O_3 . Συνεπώς λοιπόν η αλλαγή αυτή ίσως οφείλεται στο ότι η αλούμινα δρα ως υαλοσχηματιστής.

Επίσης σύμφωνα με τα αποτελέσματα της μικροσκοπίας SEM/EDS φαίνεται ότι η προσθήκη αλούμινας στις υάλους δεν επιφέρει κάποια αλλαγή στην μικροδομή των υάλων καθώς και το ότι η μικροδομή είναι ανεξάρτητη από το ποσοστό αλούμινας που περιέχεται, ενώ τα αποτελέσματα της περιθλασης ακτίνων X (XRD) δείχνουν ότι τα δείγματα δεν κρυσταλλώνουν.

Βάσει των αποτελεσμάτων της βιοενεργότητας, τα δείγματα με 1% mol Al_2O_3 ευνοούν το σχηματισμό HA στην επιφάνεια τους, μετά από 21 μέρες βύθισης σε SBF στους 37°C. Αυτή η καλή απόδοση βιοενεργότητας υποδηλώνει την δημιουργία ισχυρού διεπιφανειακού δεσμού μεταξύ των υάλων αυτών και των τριγύρω οστικών ιστών, μέσω του στρώματος HA. Από τα παραπάνω αποτελέσματα θα λέγαμε ότι δεν μπορεί να ειπωθεί με βεβαιότητα το αν η αλούμινα δρα σαν υαλοσχηματιστής ή σαν υαλοτροποποιητής.

Γενικά, πέραν των μικρών δομικών αλλαγών οι ύαλοι που περιέχουν αλούμινα δεν παρουσιάζουν μεγάλες διαφορές με τις αντίστοιχες υάλους χωρίς αλούμινα. Έτσι, βάσει των παραπάνω αποτελεσμάτων (IR, Raman, DSC), θα λέγαμε ότι η προσθήκη αλούμινας επιφέρει κάποιες αλλαγές στη δομή των υάλων, οι οποίες, ωστόσο, δεν είναι σημαντικές σε βαθμό που θα επηρεάσουν την δομή την βιοενεργότητα και την κρυστάλλωση των υαλοκεραμικών υλικών τα οποία θα κατασκευαστούν από αυτές.

Προτάσεις για μελλοντική εργασία

Σύμφωνα με τα παραπάνω η μελλοντική έρευνα θα μπορούσε να στοχεύσει στην περαιτέρω προσθήκη αλούμινας στις υάλους καθώς από τα αποτελέσματα Raman τουλάχιστον δεν φαίνεται να υπάρχει κάτι που να αποδεικνύει την ύπαρξη κατωφλιού συγκέντρωσης Al_2O_3 , το οποίο ενδεχομένως να καθόριζε διαφορετικές δομικές περιοχές στο δίκτυο της υάλου. Επίσης θα ήταν ενδιαφέρον η βελτίωση που θα παρουσιαζόταν στις μηχανικές ιδιότητες των υάλων με την παραπάνω προσθήκη αλούμινας. Δηλαδή θα μπορούσαν να κατασκευαστούν υάλοι οι οποίες θα είναι μεν βιοαδρανής αλλά θα παρουσιάζουν δε βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες με προσθήκη αλούμινας παραπάνω από 8% mol. Μία ακόμα πρόταση προς μελλοντική έρευνα θα ήταν και η παρασκευή υάλων στις οποίες θα γίνεται προσθήκη αλούμινας με ταυτόχρονη αύξηση όμως και στο ποσοστό του πεντοξειδίου του φωσφόρου. Αυτό διότι ο φώσφορος ενισχύει την παραγωγή HA, οπότε ενδεχομένως να έχει ένα αντισταθμιστικό ρόλο ως προς το την διατήρηση της βιοενεργότητας η οποία θα μειώνεται λόγω της αύξησης του ποσοστού της αλούμινας. Οπότε με αυτές τις αυξήσεις στα ποσοστά της αλούμινας και του πεντοξειδίου του φωσφόρου ίσως δημιουργηθεί μία υάλος η οποία θα παρουσιάζει βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες λόγω της αύξησης της αλούμινας αλλά ταυτόχρονα, λόγω της αύξησης του φωσφόρου να μην επέρχεται μεγάλη πτώση στη βιοενεργότητα των υάλων.

Καταληκτικά, θα λέγαμε λοιπόν ότι τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας δύνανται να οδηγήσουν στη δημιουργία ενός νέου βιολικού, είτε αυτό θα είναι η ανάπτυξη μίας βιούλου είτε η δημιουργία ενός υαλοκεραμικού, στο οποίο η περιεκτικότητα σε οξείδιο του αλουμινίου (Al_2O_3) θα κυμαίνεται και θα ρυθμίζεται με σκοπό την επίτευξη της επιθυμητής βιοενεργότητας αλλά και βιοαδράνειας ανάλογα με το πεδίο εφαρμογής του υλικού. Ένα βιοϋλικό με αυτές τις δυνατότητες θα ήταν χρήσιμο σε τομείς της οδοντιατρικής όσον αφορά την κατασκευή οδοντικών εμφυτευμάτων (με τιμές μηχανικών ιδιοτήτων κοντά σε αυτές του οστού της γνάθου και της οδοντίνης) είτε σε βιοαδρανή υαλοκεραμικά υλικά για χρήση στις ολοκεραμικές ακίνητες προσθετικές αποκαταστάσεις.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Bronzino JD, Park JB. Biomaterials: Principles and Applications. New York: CRC Press; 2002.
- [2] Αναστασοπούλου Ι, Δρίτσα Β, Θεοφανίδης Θ, Υφαντής Δ, Υφαντής Κ. Βιοϋλικά - Εφαρμογές. Αθήνα: Αποθετήριο Κάλλιπος; 2015.
- [3] Migonney V. Biomaterials. USA: John Wiley & Sons Inc; 2014.
- [4] Wanger W, Sakiyama-Elbert S, Zhang G, Yaszemski M. Biomaterials Science. An Introduction to Materials in Medicine. 4th. ed. USA: Academic Press Books – Elsevier; 2020.
- [5] Beddow C. Reference module in Materials Science and Materials Engineering. Cambridge: Elsevier; 2015.
- [6] Williams DF. The Williams Dictionary of Biomaterials. Cambridge: Liverpool University Press; 1999.
- [7] Marin E, Boschetto F, Pezzotti G. Biomaterials and biocompatibility: An historical overview. J Biomed Mater Res. 2020;108:1617–1633.
- [8] Hudecki A, Kiryczyński G, Los MJ. Stem Cells and Biomaterials for Regenerative Medicine. USA: Academic Press Books – Elsevier; 2019.
- [9] Zafar MS, Ullah R, Qamar Z, Fareed MA, Amin F, Khurshid Z, Sefat F. Advanced Dental Biomaterials. Cambridge: Woodhead Publishing– Elsevier; 2019.
- [10] Jones JR, Clare AG. Bio-glasses: an introduction. New York: John Wiley & Sons; 2012.
- [11] Fernandes HR, Gaddam A, Rebelo A, Brazete D, Stan GE, Ferreira JMF. Bioactive glasses and glass-ceramics for healthcare applications in bone regeneration and tissue engineering. Materials (Basel). 2018;11(12):E2530.
- [12] Heness G, Ben-Nissan B. Innovative Bioceramics. Mater Forum. 2004;27:104 – 114.
- [13] Hench LL. Bioceramics: From concept to clinic. J Am Ceram Soc. 1991;74:1487-1510.

- [14] Parida P, Behera A, Mishra SC. Classification of Biomaterials used in Medicine. Taiwan. Int J Adv Appl Sci. 2012;1:125-129.
- [15] Enderle JD, Bronzino JD. Introduction to biomedical engineering. USA: Academic Press Books – Elsevier; 2012.
- [16] Sakaguchi RL , Ferracane R: Graig’s restorative dental materials. Philadelphia: Elsevier; 2006.
- [17] Callister DW, Rethwisch DG. Materials Science and Engineering: An introduction. 9th.ed. New Jersey: Wiley; 2018.
- [18] van Noort R. The future of dental devices is digital. Dent Mater. 2012;28(1):3-12.
- [19] Höland W, Beall G. Glass-ceramic technology. Ohio: The American Ceramic Society; 2002.
- [20] Hench LL, Jones JR. Biomaterials, Artificial Organs and Tissue Engineering. Cambridge: Woodhead Publishing– Elsevier; 2005.
- [21] Καρακασίδης Μ. Σημειώσεις για το μάθημα «Τεχνολογία ύαλων και υαλοκεραμικών υλικών». Ιωάννινα; 2009.
- [22] Di Silvio L. Cellular response to biomaterials. 1st ed. Cambridge: CRC Press-Woodhead Publishing; 2009.
- [23] Rawlings RD. Bioactive Glasses and Glass-Ceramics. Clin Mater. 1993;14(2):155-179.
- [24] Kaur G, Pandey OP, Singh K, Homa D, Scott B, Pickrell G. A review of bioactive glasses: Their structure, properties, fabrication and apatite formation. J Biomed Mater Res A. 2014; 102: 254–274.
- [25] Hench LL, Wilson J. An Introduction to Bioceramics. 1st ed. Singapore: World Scientific; 1993.
- [26] Dimitriadis K. Development of glass-ceramics for dental applications. PhD Thesis. Ioannina; 2020.
- [27] Shelby JE. Introduction to glass science and technology. 2nd ed. Cambridge: The Royal Society of Chemistry; 2005.
- [28] Augis JA, Bennett JE. Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the Kissinger method. J Thermal Anal. 1978;13(2):283-292.

- [29] Mastai Y. *Advances in Crystallization Processes*. London; IntechOpen; 2012.
- [30] Erol M, Küçükbayrak S, Ersoy-Meriçboyu A. The application of differential thermal analysis to the study of isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of coal fly ash based glasses. *J Non-Cryst Solids*. 2009;355(9):569–576.
- [31] Kissinger H. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*. 1956;57(4):217-321.
- [32] Karamanov A, Avramov I, Arrizza L, Pascova R, Gutzow I. Variation of Avrami parameter during non-isothermal surface crystallization of glass powders with different sizes. *J Non Cryst-Solids*. 2012;358:1486–1490.
- [33] Subramani K, Ahmed W. *Nanobiomaterials in dentistry*. USA: Elsevier; 2013.
- [34] Hench LL. The story of Bioglass. *J Mater Sci: Mater Med*. 2006;17:967-978.
- [35] Brauer DS. Bioactive Glasses-Structure and Properties. *Angew Chem Int Ed Engl*. 2015;54(14):2–24.
- [36] Ginhoven RMV, Jónsson H, Corrales LR. Silica glass structure generation for *ab initio* calculations using small samples of amorphous silica. *Phys Rev B*. 2005;71:024208.
- [37] Rabiee SM, Nazparvar N, Azizian M, Vashaeab D, Tayebi L. Effect of ion substitution on properties of bioactive glasses: A review. *Ceram Int*. 2015;41:7241-7251.
- [38] Rabiee SM, Ravarian R, Mehmanchi M, Khoshakhlagh P, Azizian M. Effect of alumina on microstructure and compressive strength of a porous silicated hydroxyapatite. *J Appl Biomater Funct Mater*. 2013;12(2):102–106.
- [39] Cannio M, Bellucci D, Roether JA, Boccaccini DN, Cannillo V. Bioactive Glass Applications: A Literature Review of Human Clinical Trials. *Materials (Basel)*. 2021; 20;14(18):5440.
- [40] Fiume E, Barberi J, Verné E, Baino F. Bioactive Glasses: From Parent 45S5 Composition to Scaffold-Assisted Tissue-Healing Therapies. *J Funct Biomater*. 2018; 9(1):24.
- [41] Πολύμερου Α. Τροποποιημένες βιοενεργές ύαλοι με βάση τη σύσταση BIOGLASS 45S5. Ιωάννινα; 2018.

- [42] Stanley HR, Hall MB, Clark AE, King 3rd CJ, Hench LL, Berte JJ. Using 45S5 Bioglass cones as endosseous ridge maintenance implants to prevent alveolar ridge resorption: 5-year evaluation. *Int J Oral Maxillofac Implants*. 1997;12(1):95-105.
- [43] Skallevoid HE, Rokaya D, Khurshid Z, Zafar MS. Bioactive Glass Applications in Dentistry. *Int J Mol Sci*. 2019; 20:5960.
- [44] Killion JA, Kehoe S, Geever LM, Devine DM, Sheehan E, Boyd D, Higginbotham CL. Hydrogel/bioactive glass composites for bone regeneration applications: Synthesis and characterisation. *Mater Sci Eng C*. 2013;33:4203-4212.
- [45] Alvarez-Urena P, Kim J, Bhattacharyya S, Ducheyne P. Bioactive Ceramics and Bioactive Ceramic Composite Based Scaffolds. In: Ducheyne P, Healy KE, Hutmacher DW, Grainger DW, Kirkpatrick CJ, editors. *Comprehensive Biomaterials II*. 2nd. ed. Amsterdam; Elsevier; 2017.
- [46] Beherei HH, Mohamed KR, El-Bassyouni GT. Fabrication and characterization of bioactive glass (45S5)/titania biocomposites. *Ceram Internat*. 2009;35(5):1991-1997.
- [47] Fiume E, Barberi J, Verné E, Baino F. Bioactive Glasses: From Parent 45S5 Composition to Scaffold-Assisted Tissue-Healing Therapies. *J Funct Biomater*. 2018;24(9).
- [48] Karmakar B. *Functional Glasses and Glass-Ceramics Processing*. 1st ed. UK; Butterworth-Heinemann-Elsevier; 2017.
- [49] Montazerian M, Zanotto ED. History and trends of bioactive glass-ceramics. *J Biomed Mater Res Part A*. 2016;104:1231-1249.
- [50] Montazerian M, Zanotto ED. Bioactive and inert dental glass-ceramics. *Biomed Mater Res A*. 2017;105(2):619-639.
- [51] van-Noort R, El-Meliegy E. *Glasses and glass ceramics for medical applications*. New York: Springer; 2012.
- [52] Tsitrou EA, Northeast SE, van Noort R. Brittleness index of machinable dental materials and its relation to the marginal chipping factor. *J Dent*. 2007;35:897-902

- [53] Saadaldin S, Dixon J, Rizkallaa A. Bioactivity and biocompatibility of a novel wollastonite glass-ceramic biomaterial. *J Biomater Tissue Eng*. 2014;4:939-946.
- [54] Saadaldin SA, Dixonb SJ, Costad DO, Rizkallaa AS. Synthesis of bioactive and machinable miserite glass-ceramics for dental implant applications. *Dent Mater*. 2013;29:645–655.
- [55] Saadaldin SA, Rizkallaa AS. Synthesis and characterization of wollastonite glass–ceramics for dental implant applications. *Dent Mater*. 2014;30:364–371.
- [56] Agathopoulos S, Tulyaganov DU. Bioglasses and glass-ceramics in the $\text{Na}_2\text{O}\text{--}\text{CaO}\text{--}\text{MgO}\text{--}\text{SiO}_2\text{--}\text{P}_2\text{O}_5\text{--}\text{CaF}_2$ system, In: Antoniac I. *Bioceramics and Biocomposites: from research to clinical practice*. New York: Wiley; 2019. p. 123–148.
- [57] Dimitriadis K, Tulyaganov DU, Vasilopoulos KC, Karakassides MA, Agathopoulos S. Influence of K and Mg substitutions on the synthesis and the properties of $\text{CaO}\text{--}\text{MgO}\text{--}\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, \text{CaF}_2$ bioactive glasses. *J Non Cryst Solids*. 2021;573:121140.
- [58] Dimitriadis D, Moschovas D, Tulyaganov DU, Agathopoulos S. Development of novel bioactive glass-ceramics in the $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}\text{--}\text{CaO}\text{--}\text{MgO}\text{--}\text{SiO}_2\text{--}\text{P}_2\text{O}_5\text{--}\text{CaF}_2$ system. *J Non-Cryst Solids*. 2020;533:119936.
- [59] Dimitriadis K, Vasilopoulos KC, Vaimakis TC, Karakassides MA, Tulyaganov DU, Agathopoulos S. Synthesis of glass-ceramics in the $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}\text{--}\text{CaO}\text{--}\text{MgO}\text{--}\text{SiO}_2\text{--}\text{P}_2\text{O}_5\text{--}\text{CaF}_2$ system as candidate materials for dental applications. *Int Appl Ceram Technol*. 2020;17:2025-2035.
- [60] Dimitriadis K, Tulyaganov DU, Agathopoulos S. Development of novel alumina-containing bioactive glass-ceramics in the $\text{CaO}\text{--}\text{MgO}\text{--}\text{SiO}_2$ system as possible candidates for dental implant applications. *J Eur Ceram Soc*. 2021;41:929–940.
- [61] Dimitriadis K, Moschovas D, Tulyaganov DU, Agathopoulos S. Glass-ceramics in the $\text{CaO}\text{--}\text{MgO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2$ system as potential dental restorative materials. *Int J Appl Ceram Technol*. 2021;00:1-12.
- [62] Zheng Q, Zhang Y, Montazerian M, Gulbiten O, Mauro JC, Zanutto ED, Yue Y. Understanding glass through differential scanning calorimetry. *Chem Rev*. 2019;119: 7848–7939.

- [63] Baik DS, No KS, Chun JS, Yoon YJ, Cho HY. A comparative evaluation method of machinability for mica-based glass-ceramics, *J Mater Sci.* 1995;30:1801–1806.
- [64] Tulyaganov DU, Agathopoulos S, Ventura JM, Karakassides MA, Fabrichnaya O, Ferreira JMF. Synthesis of glass-ceramics in the CaO-MgO-SiO₂ system with B₂O₃, P₂O₅, Na₂O and CaF₂ additives, *J Eur Ceram Soc.* 2006;26:1463–1471.
- [65] Agathopoulos S, Tulyaganov DU, Ventura JMG, Kannan S, Saranti A, Karakassides MA, Ferreira JMF. Structural analysis and devitrification of glasses based on the CaO-MgO-SiO₂ system with B₂O₃, Na₂O, CaF₂ and P₂O₅ additives, *J Non-Cryst Solids.* 2006; 352:322–328.
- [66] Kansal I, Tulyaganov DU, Goel A, Pascual MJ, Ferreira JMF. Structural analysis and thermal behavior of diopside-fluorapatite-wollastonite-based glasses and glass-ceramics, *Acta Biomater.* 2010; 6:4380–4388.
- [67] Braver SA, White WB. Raman spectroscopic investigation of structure of silicate-glasses (II). Soda-alkaline earth alumina ternary and quaternary glasses. *J Non-Cryst Solids.* 1977; 23:261–278.
- [68] Furukawa T, Fox KE, White WB. Raman-spectroscopic investigation of the structure of silicate-glasses. 3. Raman intensities and structural units in sodium-silicate glasses, *J Chem Phys.* 1981;75:3226–3237.
- [69] Virgo D, Mysen BO, Kushiro I. Anionic constitution of 1-atmosphere silicate melts – implications for the structure of igneous melts. *Science.* 1980;208:1371–1373.
- [70] McMillan P, Piriou B. Raman spectroscopic studies of silicate and related glass structure: A review. *Bull Mineral.* 1983;106:57–75.
- [71] Furukawa T, White WB. Vibrational spectra and glass structure, *J Non-Cryst Solids.* 1980;38:87–92.
- [72] Lasaga AC. Optimization of CNDO for molecular orbital calculation on silicates, *Phys Chem Minerals.* 1982;8:36–46.

- [73] McMillan PF, Wolf GH, Poe BT. Vibrational spectroscopy of silicate liquids and glasses, *Chem Geol.* 1992;96:351–366.
- [74] Wang M, Cheng J, Li M, He F. Raman spectra of soda-lime-silicate glass doped with rare earth, *Physica B Condensed Matter.* 2011;406:3865–3869.
- [75] Yadav AK, Singh P. A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy, *RSC Adv.* 2015;5:67583–67609.
- [76] Ortaboy S, Li J, Geng G, Myers RJ, Monteiro PJM, Maboudian R, Carraro C. Effects of CO₂ and temperature on the structure and chemistry of C-(A-)S-H investigated by Raman spectroscopy. *RSC Adv.* 2017;7:48925–48933.
- [77] Karakassides MA, Saranti A, Koutselas I. Preparation and structural study of binary phosphate glasses with high calcium and/or magnesium content, *J Non-Cryst Solids.* 2004;347:69–79.
- [78] Karakassides MA. Preparation and structural study of calcium phosphate glasses and glass ceramics for biomedical applications, *Phys Chem Glasses.* 2005;46:139–143.
- [79] Hehlen B, Neuville DR. Raman response of network modifier cations in aluminosilicate glasses, *J Phys Chem B.* 2015;119(10):4093–4098.
- [80] Neuville DR, Cormier L, Massiot D. Al coordination and speciation in calcium aluminosilicate glasses: Effects of composition determined by ²⁷Al MQ-MAS NMR and Raman spectroscopy, *Chem Geol.* 2006;229:173–185.
- [81] Liu H, Hahn SH, Ren M, Thiruvillamalai M, Gross TM, Du J, van Duin ACT, Kim SH. Searching for correlations between vibrational spectral features and structural parameters of silicate glass network. *J Am Ceram Soc.* 2020;103:3575–3589.
- [82] Bechgaard TK, Scannell G, Huang L, Youngman RE, Mauro JC, Smedskjaer MM. Structure of MgO/CaO sodium aluminosilicate glasses: Raman spectroscopy study. *J Non-Cryst Solids.* 2017;470:145–151.
- [83] Petrescu S, Constantinescu M, Anghel EM, Atkinson I, Olteanu M, Zaharescu M. Structural and physico-chemical characterization of some soda lime zinc aluminosilicate glasses. *J Non-Cryst Solids.* 2012; 358:3280–3288.

- [84] Mysen B, Richet P. Properties of Aluminosilicate Systems, in: Silicate Glasses and Melts, 2nd ed. Philadelphia. Elsevier Science: 2019; pp.263–300.
- [85] Stuart B. Infrared spectroscopy: Fundamentals and Applications. England. John Wiley & Sons; 2004.
- [86] El-Alaily NA. Study of some properties of lithium silicate glass and glass ceramics containing blast furnace slag. *Glass Technol.* 2003;44(1):30-35.
- [87] Morsi RMM, Ibrahim S, Morsi M. Electrical properties of silicate glasses of low level gadolinium oxide doping including dielectric and infrared measures. *J Mater Sci Mater Electron.* 2014;26(3):1419–1426.
- [88] Silva AMB, Queiroz CM, Agathopoulos S, Correia RN, Fernandes MHV, Oliveira JM. Structure of $\text{SiO}_2\text{-MgO-Na}_2\text{O}$ glasses by FTIR, Raman and Si MAS NMR. *J Mol Struct.* 2011;986:6-21.
- [89] Fernandes HR, Gaddam A, Tulyaganov DU, Ferreira JMF. Structure, properties and crystallization of non-stoichiometric lithium disilicate glasses containing CaF_2 . *J Non-Cryst Solids.* 2014;406: 54-61.
- [90] Feller S, Lodden G, Riley A, Edwards T, Croskrey J, Schue A, Liss D, Stentz D, Blair S, Kelley M, Smith G, Singleton S, Affatigato M, Holland D, Smith ME, Kamitsos EI, Varsamis CPE, Ioannou E. A multispectroscopic structural study of lead silicate glasses over an extended range of compositions. *J Non-Cryst Solids.* 2010;356:304-313.
- [91] Abdelghany AM. The Elusory Role of Low Level Doping Transition Metals in Lead Silicate Glasses. *Silicon.* 2010;2(3):179-184.
- [92] Herrmann A, Kuhn S, Tiegel M, Koerner J, Hein J, Rüssel C, Klöpfel D, Kaluza M. C. Structure and fluorescence properties of ternary aluminosilicate glasses doped with samarium and europium. *J Mater Chem C.* 2014; 2(21) :4328-4337.

- [93] Tarte P. Infra-red spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of AlO_4 tetrahedra and AlO_6 octahedra. *Spectrochim. Acta*. 1967;23(7):2127-2143.
- [94] Bunker BC, Tallant D, Headley T, Turner G, Kirkpatrick R (1988) Structure of leached sodium borosilicate glass. *Phys Chem Glasses*. 1988;29(3):106–120.
- [95] Singh K, Kumar V, Bala I. Structural, optical and bioactive properties of calcium borosilicate glasses. *Ceram Int*. 2009;35:3401–3406.
- [96] Sun Y, Qiao L, Ye X, Liu D. The Sonodegradation of Caffeic Acid under Ultrasound Treatment: Relation to Stability. *Molecules*. 2013;18:561-573.
- [97] Schadle T, Pejcicb B, Mizaikof B. Monitoring dissolved carbon dioxide and methane in brine environments at high pressure using IR-ATR spectroscopy. *Anal Methods*. 2016;8(4):756-762.
- [98] Guo M, Wang X, Lu X, Wang H, Brodelius PE α -Mangostin Extraction from the Native Mangosteen (*Garcinia mangostana* L.) and the Binding Mechanisms of α -Mangostin to HSA or TRF. *PLoS ONE*. 2016; 11(9):1-22.
- [99] Dunken H, Doremus RH. Short time reactions of a $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ glass with water and salt solutions. *J Non-Cryst Solids*. 1987;92:61-72.
- [100] Hamdy YM, Aziz MS, Zidan HM, Abdelghany AM. UV-Visible and IR Spectroscopic Studies of Gamma Irradiated Transition Metal Doped Lead Silicate Glasses UV-Visible and IR Spectroscopic Studies of Gamma Irradiated Transition Metal Doped Lead Silicate Glasses. *Silicon*. 2010;2:49-60.
- [101] Mahdy EA, Ibrahim S. Influence of Y_2O_3 on the structure and properties of calcium magnesium aluminosilicate glasses. *J Mol Struct*. 2012;1027:81–86.
- [102] Wang Mi-tang, Cheng Jin-shu, Li M, He F. Structure and properties of soda lime silicate glass doped with rare earth. *Physica B*. 2011;406:187–191.

- [103] Hwa LG, Hwang SL, Liu LC. Infrared and Raman spectra of calcium aluminosilicate glasses. *J Non-Cryst Solids*. 1998; 238:193-197.
- [104] Gervais F, Blin A, Massiot D, Coutures JB. INFRARED REFLECTIVITY SPECTROSCOPY OF SILICATE GLASSES. *J Non-Cryst Solids*. 1987;89:384-401.
- [105] 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*. 2010;22(11):3519–3526.
- [106] Scholze H. *Glass Nature, Structure, and Properties*. New York. Springer-Verlag;1991.
- [107] Lezzi PJ, Tomozawa M. Effect of alumina on enthalpy of mixing of mixed alkali silicate glasses. *J Non-Cryst Solids*. 2011;357:2086–2092.
- [108] Liu H, Yang R, Wang Y, Liu a S. Influence of alumina additions on the physical and chemical properties of lithium-iron-phosphate glasses. *Phys Procedia*. 2013;48:17 – 22.
- [109] Goswami M, Sarkar A, Sharma BI, Shrikhande VK, Kothiyal GP. EFFECT OF ALUMINA CONCENTRATION ON THERMAL AND STRUCTURAL PROPERTIES OF MAS GLASS AND GLASS-CERAMICS. *J Therm Anal Cal*. 2004;78: 699–705.
- [110] Dan KH, Ty NM , Tap TD, Vinh HZ, Vinh LT, Jiao Q, Zhou D, Qiu J. Effects of Al³⁺/La³⁺ ratio on the DSC/DTA and luminescence properties of Bi-doped lanthanum aluminosilicate glasses. *Infrared Phys Technol*. 2019;(103): 103072.
- [111] Brow RK. Nature of Alumina in Phosphate Glass: I, Properties of Sodium Aluminophosphate Glass. *J Am Ceram Soc*.1993;76(4): 913-918.
- [112] Yong AXH, Sims GD, Gnanih SJP, Ogin SL, Smith PA. Heating rate effects on thermal analysis measurement of T_g in composite materials. *Advanced Manufacturing: Polymer & Composites Science*. 2017;3(2):1-24.

- [113] Mohamed M, Abdel-Rahim MA. Thermal analysis studies of Ge additive of Se–Te glasses. *Appl Phys A*. 2016 ;122(284):1-7.
- [114] Vaish R, Varma KBR. The glass transition and crystallization kinetic studies on BaNaB₉O₁₅ glasses. Materials Research Centre, Indian Institute of Science, Bangalore, India.
- [115] Aly KA , Hassaan MY, Saddeek YB. Thermal features and physical properties of sulfur modified barium vanadate glasses, *Phase Transit*. 2013;86(5):477-489.
- [116] Tian N, Ohnuma M, Hono K. Heating rate dependence of glass transition and primary crystallization of Al₈₈Gd₆Er₂Ni₄ metallic glass. *Scr Mater*. 2005;53:681–685.
- [117] Chrissafis K, Maragakis MI, Efthimiadis KG, Polychroniadis EK. Detailed study of the crystallization behaviour of the metallic glass Fe₇₅Si₉B₁₆.. *J Alloys Compd*. 2005;386:165–173.
- [118] Zhuang YX, Xing PF, Shi HY, Chen J, Wang PW, He JC. On the heating rate dependence of crystallization temperatures of metallic glasses. *J Appl Phys*. 2010;108:033515.
- [119] Pinckney LR. Glass Ceramics. In: Buschow KHJ, Flemings MC, Cahn R, editors. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier; 2001;p.3535-3540
- [120] Padilla S, Roman J, Carenas, A, Vallet-Regi M. The influence of the phosphorus content on the bioactivity of sol–gel glass ceramics. *Biomaterials*. 2005;26: 475–483.
- [121] Dimitriadis K, Tulyaganov DU, Gioti C, Karakassides MA, Agathopoulos S. Effect of Al₂O₃ on Microstructure, Thermal, and Physicomechanical Properties, and Biomineralization of Na₂O/K₂O-CaO-MgO-SiO₂-P₂O₅-CaF₂ Glasses for Dental Applications. *J. of Materi Eng and Perform* 2022.
- [122] Stanić V. Variation in Properties of Bioactive Glasses After Surface Modification. In: Kaur G. *Clinical Applications of Biomaterials: State-of-the-Art Progress, Trends, and Novel Approaches*. Germany: Springer; 2017.

- [123] Chen L, Ye G, Li K, Wang Q, Xu D, Guo M. Al-O-Si Bond Formation in Boehmite-Fumed Silica Mixtures during Mechanochemical Activation. *Interceram. - Int Ceram Rev.* 2014;63:372–375.
- [124] White WB, Minser DG. RAMAN SPECTRA AND STRUCTURE OF NATURAL GLASSES. *J Non-Cryst Solids* 1984;67: 45-59.
- [125] Roy BN. Infrared Spectroscopy of lead and Alkaline-Earth Aluminosilicate Glasses. *J Am Ceram Soc.* 1990; 73: 846-55.
- [126] Merzbacher CI, White WB. The structure of alkaline earth aluminosilicate glasses as determined by vibrational spectroscopy. *J Non-Cryst Solids.* 1991;130: 18-34.
- [127] Bhanvase B, Barai D. *Nanofluids for Heat and Mass Transfer.* Cambridge: Academic Press; 2021.
- [128] Kokubo T. Bioactive glass-ceramics: properties and applications. *Biomaterials.* 1991;12:155-163.