

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO – TECHNOLOGICKÁ
KATEDRA OBECNÉ A ANORGANICKÉ CHEMIE

BIOAKTIVNÍ FOSFOREČNANOVÁ SKLA

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

AUTOR PRÁCE: Klára Svobodová

VEDOUCÍ PRÁCE: doc. RNDr. Jana Holubová, Ph.D.

2017

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
DEPARTMENT OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY

BIOACTIVE PHOSPHATE GLASSES

BACHELOR THESIS

AUTHOR: Klára Svobodová

SUPERVISOR: doc. RNDr. Jana Holubová, Ph.D.

2017

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2016/2017

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Klára Svobodová**
Osobní číslo: **C13155**
Studijní program: **B2830 Farmakochemie a medicínální materiály**
Studijní obor: **Farmakochemie a medicínální materiály**
Název tématu: **Bioaktivní fosforečnanová skla**
Zadávající katedra: **Ústav organické chemie a technologie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Vypracujte literární rešerši týkající se sklovitých materiálů s potenciálem použití pro medicínské účely. Zvláštní pozornost věnujte fosforečnanovým sklům obsahujícím vápník, zinek a alkalické kovy.
2. Připravte vybraná potenciálně bioaktivní skla na bázi fosforečnanů.
3. Proměřte základní materiálové charakteristiky připravených skel.
4. Charakterizujte strukturu připravených skel Ramanovou spektroskopií a pomocí MAS NMR.
5. Získané experimentální výsledky přehledně zpracujte a diskutujte.
6. Sepište závěrečnou zprávu.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Všechna dostupná chemická literatura.

Vedoucí bakalářské práce:

doc. RNDr. Jana Holubová, Ph.D.

Katedra obecné a anorganické chemie

Datum zadání bakalářské práce: **28. února 2017**

Termín odevzdání bakalářské práce: **3. července 2017**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Miloš Sedlák, DrSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2017

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci použila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury. Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne

.....

Klára Svobodová

Poděkování:

Na tomto místě bych ráda poděkovala vedoucí mé bakalářské práce doc. RNDr. Janě Holubové, Ph.D. za odborné vedení při vypracování bakalářské práce, za připomínky i čas, který mi věnovala. Rovněž bych chtěla poděkovat prof. Ing. Zdeňku Černoškovi, CSc. za cenné rady a odborné konzultace.

Mé poděkování též patří mé rodině za jejich trpělivost a podporu nejen během psaní této práce, ale po celou dobu mého bakalářského studia.

Seznam použitých symbolů a zkratek

E	- energie
H	- entalpie
α	- koeficient teplotní roztažnosti
ρ_s	- měrná hmotnost skla
M_s	- střední molární hmotnost skla
T_t	- teplota tání
T_g	- teplota skelné transformace
T_d	- teplota měknutí
V_m	- molární objem
Q^n	- strukturní jednotky fosfátů, n = počet můstkových atomů kyslíků
I	- jaderné spinové číslo

Souhrn

V této bakalářské práci byla připravena a následně studována skla systému $x\text{TiO}_2 - (25-x)\text{CaO} - 25\text{ZnO} - 50\text{P}_2\text{O}_5$, kde $x = 0, 1, 5$ a 10 . Celkem byly připraveny 4 vzorky skel. Všechna připravená skla byla homogenní a jejich zbarvení záviselo na použitém množství přechodného kovu, titanu. Tato skla byla pro studium zvolena z hlediska potenciálního použití jako biokompatibilní materiály. Připravené vzorky byly popsány pomocí měrné hmotnosti, molárního objemu, povrchové energie. Dále byla zjištěna teplota skelné transformace, teplota měknutí a koeficient teplotní roztažnosti. Struktura připravených skel byla studována pomocí Ramanovy spektroskopie a nukleární magnetické rezonance (^{31}P MAS NMR). Kvalita povrchu studovaných skel byla vyhodnocena pomocí měření kontaktních úhlů a výpočtu povrchové energie. Pozornost byla také věnována studiu degradace připravených skel ve vodném prostředí, protože se jedná o důležitou vlastnost při medicínském využití.

Závislost měrné hmotnosti, molárního objemu, koeficientu teplotní roztažnosti, teploty skelné transformace a teploty měknutí na obsahu oxidu titaničitého, ukázaly, že záměna oxidu vápenatého za oxid titaničitý vede ke zvýšení kompaktnosti a pevnosti struktury studovaných skel. Ramanova spektroskopie a nukleární magnetická rezonance ukázaly, že záměna dvoumocného vápníku čtyřmocným titanem způsobuje změnu ve struktuře skel, došlo k většímu zesíťování a tedy zpevnování struktury, což se projevilo výrazně na snížení rozpustnosti. Naměřené a vyhodnocené kontaktní úhly prokázaly, že povrch fosforečnanových skel je polární a tedy dobře smáčivý a hydrofilní, přičemž tyto vlastnosti nejsou významně ovlivňovány zvyšující se koncentrací titanu.

Na závěr byla otestována i možnost přípravy vrstvy z připraveného skla na titanový podklad. Výsledkem byla sklokeramická vrstva, která byla charakterizována pomocí rentgenové strukturní analýzy (XRD) a optické mikroskopie. Bylo zjištěno, že krystalickou fází tvoří difosforečnan titaničitý.

Klíčová slova

Sklo, vlastnosti fosforečnanových skel, Ramanova spektroskopie, ^{31}P MAS NMR, termická analýza, kontaktní úhel, povrchová energie, měrná hmotnost, měrný objem.

Summary

In this bachelor thesis, glasses of $x\text{TiO}_2 - (25-x)\text{CaO} - 25\text{ZnO} - 50\text{P}_2\text{O}_5$ system, where $x = 0, 1, 5, \text{ and } 10$, were prepared and studied. Four samples of glasses were prepared, all of which were homogenous. Color of the glasses depended on the amount of the transition metal, titanium. These glasses were selected for their potential usage as a protective material. Prepared samples were described using density, molar volume, and surface energy. Furthermore, glass transition temperature, softening temperature, and coefficient of thermal expansion were determined. Glass structure was examined using Raman spectroscopy and nuclear magnetic resonance (^{31}P MAS NMR). The quality of the surface of glasses was evaluated using measurement of contact angles. Being a significant property in medical use, attention was also devoted to the study of the glasses degradation in an aqueous medium.

Density, molar volume, glass transition temperature, softening temperature, and coefficient of thermal expansion dependence on the titanium dioxide content showed that calcium oxide replacement for titanium dioxide leads to higher compactness and strengthening of the glasses structures. Raman spectroscopy and nuclear magnetic resonance showed that divalent calcium replacement for titanium tetravalent causes change in the glass structure. Measured and evaluated contact angles proved that the surface of phosphate based glasses is polar and therefore well wettable and hydrophilic, while none of these properties are significantly influenced by increasing concentration of titanium.

Finally, the possibility of preparation of the glasses layer on the titanium substrate was investigated. Resulted glass ceramic layer was described using x-ray structural analysis (XRD) and optical microscopy. The crystalline phase has been found to be titanium diphosphate.

Keywords

Glass, properties of phosphate glasses, Raman spectroscopy, ^{31}P MAS NMR, thermal analysis, contact angle, surface energy, density, molar volume.

Obsah

1. Úvod.....	12
2. Teoretická část	14
2.1. Skla.....	14
2.2. Sklotvornost a stabilita skel.....	15
2.2.1. Strukturní kritéria.....	15
2.2.2. Termodynamická kritéria.....	15
2.2.3. Kinetická kritéria.....	16
2.3. Oxidová skla.....	16
2.4. Fosforečnanová skla	16
2.4.1. Charakteristika fosforečnanových skel	16
2.4.2. Struktura fosforečnanových skel.....	17
2.4.3. Použití fosfátových skel.....	18
2.5. Oxid zinečnatý ve sklech.....	20
2.6. Oxid vápenatý ve sklech.....	21
2.7. Oxid titaničitý ve sklech.....	21
2.8. Metody studia struktury skel	22
2.8.1. Ramanova spektroskopie	23
2.8.2. Nukleární magnetická rezonance.....	23
2.8.3. Termomechanická analýza.....	24
2.8.4. Kontaktní úhly a povrchové napětí	25
3. Experimentální část.....	27
3.1. Příprava vzorku	27
3.1.1. Použité chemikálie	27
3.1.2. Příprava skel.....	27
3.1.3. Příprava tenké vrstvy	28
3.2. Charakterizace skel.....	28

3.2.1.	Stanovení měrné hmotnosti a molárního objemu	28
3.2.2.	Ramanova spektroskopie	29
3.2.3.	Nukleární magnetická rezonance	30
3.2.4.	Termomechanická analýza.....	31
3.2.5.	Kontaktní úhly a povrchové napětí	31
3.2.6.	Rozpustnost skel	32
4.	Výsledky a diskuze	33
4.1.	Příprava skel	33
4.2.	Charakterizace skel.....	33
4.2.1.	Stanovení měrné hmotnosti a molárního objemu	33
4.2.2.	Ramanova spektroskopie	35
4.2.3.	Měření nukleární magnetické rezonance	37
4.2.4.	Termochemická analýza	38
4.2.5.	Kontaktní úhly a povrchové napětí	40
4.2.6.	Rozpustnost skel	42
4.3.	Sklovitá vrstva	43
5.	Závěr	46
6.	Použitá literatura	48

1. Úvod

Anorganická skla patří v současné době mezi velmi intenzivně studované materiály. Studium se týká jejich vlastností, ale i úpravy složení a samotné výroby. Je to způsobeno tím, že skelné materiály jsou využívány v mnoha odvětvích. Anorganická skla byla objevena před více než tisíci lety a již v minulosti docházelo k rozvoji a vzniku nových skelných materiálů. Výhodou těchto materiálu je široká modifikovatelnost jejich složení, což může vést k řízenému zlepšení konkrétních vlastností. Skelné struktury jsou studovány mnoha metodami, např. vibrační Ramanovou spektroskopií a infračervenou spektroskopií, nukleární magnetickou rezonancí, diferenční termickou analýzou a rentgenovou difrakční analýzou. Přičemž všechny tyto metody poskytují informace o vlastnostech skel, o jejich struktuře a následně o jejich využití.

Dříve se studovala tradiční skla, tedy skla křemičitá, v současné době se spíše zkoumají skla fosforečnanová, která svými vlastnostmi doplňují skla silikátová. Fosforečnanová skla mají vlastnosti, které jsou odvozeny od samotného oxidu fosforečného, jenž toto sklo tvoří. Oxid fosforečný je na vzduchu nestabilní, velmi snadno podléhá hydrolyze vzdušnou vlhkostí. Zvýšení jeho chemické stability lze docílit přidávkem jiného kovového oxidu. Tyto skla vykazují dobré optické a elektrické vlastnosti – jsou propustná v ultrafialové oblasti, mají vysoký koeficient teplotní roztažnosti, nízkou teplotu skelné transformace a teplotu tání. Pro tyto vlastnosti nacházejí fosforečnanová skla nové uplatnění i v každodenním životě. Příkladem jsou pájky pro spojování materiálů různého druhu, např. keramiky a kovu, kdy dochází k vytvoření sklovité vrstvy, dále potom jako laserová skla anebo skla pro ukládání radioaktivních odpadů. V oblasti medicíny jsou tato skla velmi studována, především jako ochranné povlaky na nosných materiálech, které se používají například jako implantáty kyčelních kloubů. Předpokladem je, že povlaky obsahující sklo tvořené oxidem fosforečným a jinými vhodně zvolenými složkami, blízké živému organismu, zvyšují kompatibilitu těchto náhrad k živým tkáním. Dobře rozpustná fosforečnanová skla mohou být také použita jako potenciální bioabsorbovatelné materiály, které v organismu více či méně degradují a jsou absorbovány. Z tohoto pohledu je studováno jejich použití jako nosičů při podávání léků, při fixaci zlomenin kostí a jako šicí materiály při operacích.

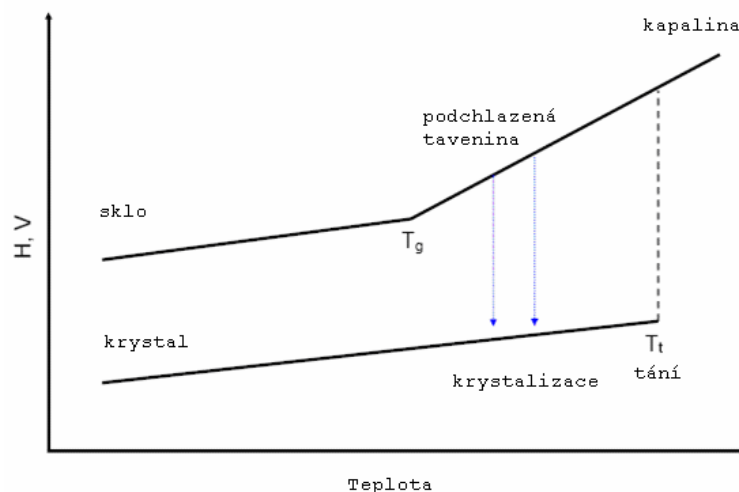
V této práci byla připravena skla se složením $x\text{TiO}_2 - (25-x)\text{CaO} - 25\text{ZnO} - 50\text{P}_2\text{O}_5$, kde $x = 0, 1, 5$ a 10 . Jako základ bylo použito vápenato-fosforečnanové sklo, které je již delší dobu studováno z hlediska potenciálních biomedicínských aplikací. Část oxidu vápenatého byla

nahrazena oxidem zinečnatým, s cílem snížit teplotu tavení připravených skel. Zinek je esenciální prvek, který může upravit vlastnosti potenciálních bioskel. Oxid vápenatý byl dále nahrazován oxidem titaničitým. Byly studovány změny ve struktuře těchto skel a změny vybraných fyzikálně-chemických vlastností v závislosti na obsahu titanu.

2. Teoretická část

2.1. Skla

Skla patří mezi nekystalické materiály, které lze považovat za metastabilní. Jedná se o látky, které nemají pravidelné uspořádání na dlouhou vzdálenost. Vznikají prudkým ochlazením taveniny, kdy rychlost chlazení musí být tak rychlá, aby nedocházelo k nukleaci a k následnému vzniku krystalů. Skla mají celou řadu vlastností, jež se s výhodou využívají, především v optice a elektronice. Při dostatečné rychlosti chlazení je možno vytvořit sklo téměř z jakéhokoliv materiálu. Již v minulosti byla připravena skla kovová, halogenidová, fosfátová, chalkogenidová a další. Látky, jež vytvářejí skla, mají sami o sobě různé typy vazeb. Jedná se o vazby kovové, iontové, kovalentní, van der Waalsovy, ale i vazby vodíkové. Právě široká škála výchozích látek, ze kterých může být sklo vyrobeno, zaručuje, že každé sklo může mít jiné vlastnosti, jinou stabilitu [1].



Obr. 1: Závislost entalpie (H) a objemu (V) na teplotě (T).

[Zdroj:[2]]

Obr. 1 znázorňuje závislost entalpie (H) anebo objemu (V) látky na teplotě (T). Při teplotě vyšší než je teplota tání (T_t), je látka v kapalném rovnovážném stavu. Je-li teplota nižší než teplota tání, může látka přejít do dvou strukturních forem, závisí to na způsobu chlazení. Je-li chlazení dostatečně rychlé, nedojde ke změně entalpie ani objemu a vznikne tzv. podchlazená tavenina, tedy metastabilní (pseudorovnovážný) stav. Při dalším chlazení dochází ke změně směrnice teplotní závislosti. Na horní křivce si můžeme všimnout zlomu, který označuje teplotu skelné transformace (T_g). Pod touto teplotou je látka označována jako

sklo (je-li zachována dostatečná rychlost chlazení). V druhém případě, tedy při pomalém ochlazení látky, dochází k tomu, že atomy stihnou zaujmout pravidelné pozice, entalpie i objem se mění nespojitě a vzniká látka krystalická, která je ve stavu termodynamické rovnováhy. Sklo je pevná látka, která má vyšší hodnotu entalpie i objemu než látka v podobě krystalu a je tedy v nerovnovážném stavu. Oba stavy mají podobnou tepelnou kapacitu (c_p) – derivace entalpie podle teploty, a tedy směrnice křivek je stejná [3].

2.2. Sklotvornost a stabilita skel

Vlastnosti skel a tedy jejich stabilitu můžeme velmi jednoduše ovlivnit jejich složením. Sklotvornost je schopnost materiálu vytvářet sklo. Byla stanovena kritéria, která říkají, jaké látky a směsi látek jsou schopny vytvářet sklo. Díky těmto kritériím jsme schopni odhadnout, zdali bude vznikat sklo již známého složení nebo sklo se složením novým. Také jsme schopni říci, jaká bude potřebná rychlost chlazení, aby sklo vůbec vzniklo. Jednotlivá kritéria můžeme rozdělit do několika skupin – strukturní, termodynamické, vycházející z energie vazeb a závisující na rychlosti krystalizace [1].

2.2.1. Strukturní kritéria

Oxidové sklo vzniká tehdy, obsahuje-li struktura vysoký počet kationů. Tyto kationty musí být obklopeny kyslíkovými tetraedry nebo trojúhelníky a navzájem propojeny pouze rohy, nikoliv stěnami a hranami. Přičemž toto tvrzení se týká pouze silikátových a borátových skel. Pro vytvoření jiných skel je nutné znát vznikající možnou strukturu. U nově vytvářených skel je nemožné znát strukturu a proto je toto kritérium omezené [1].

2.2.2. Termodynamická kritéria

Řada vědců se k popisu termodynamického kritéria snažila využít znalosti Gibbsových energií všech složek, energie jednotlivých vazeb, rozdíly elektronegativit reagujících prvků, podobnost a rozdílnost v teplotách tání, teplotě krystalizace a teplotách skelné transformace. Mnohdy se k popisu sklotvornosti využívá znalost intenzity elektrického pole, které se vytváří v okolí atomů [1].

Větší schopnost sklotvornosti mají kationty se silným elektrickým polem. Kationty s menší hodnotou elektrického pole než je 0,5 jsou považovány za látky, které sami o sobě sklo netvoří, ale přispívají k jeho vytvoření při reakci s jinými sklotvornými látkami [1].

Dalším významným faktorem je hodnota energie jednotlivých chemických vazeb. Pro vznik krystalických zárodků je nutné, aby došlo k porušení původních vazeb mezi atomy tvořící taveninu [1].

2.2.3. Kinetická kritéria

Základním kinetickým kritériem pro tvorbu skel je předpoklad, že sklo může být vytvořeno z jakéhokoli materiálu, jehož tavenina je dostatečně rychle ochlazována. Důležitá je znalost, jak velká rychlost je pro danou taveninu dostačující, aby sklo vzniklo, případně jsme-li schopni tuto rychlost vyvinout [1].

2.3. Oxidová skla

Oxidová skla patří mezi nejznámější a nejvýznamnější skla vůbec. Jedná se o skla, která jsou tvořena kombinací sklotvorných oxidů, obvykle oxidem křemičitým, oxidem fosforečným nebo oxidem boritým, s oxidy alkalických kovů a kovů alkalických zemin. Tyto přidané oxidy označujeme jako tzv. modifikátory. Jedná se o látky, které sami o sobě sklo nevytváří, ale napomáhají k vytvoření skla. Mezi nejpoužívanější modifikátory řadíme oxid železitý, oxid hlinitý, oxid titaničitý a oxid zirkoničitý [4].

Sklotvornost oxidů je dána vlastnostmi chemické vazby. Mezi kyslíkem a prvky umístěnými v levé části periodické tabulky prvků se vytvářejí iontové vazby, protože mezi těmito prvky je velký rozdíl elektronegativity.

Nejvíce využívaná jsou skla tvořená křemíkem. Tato skla mají velmi dobré fyzikálně-chemické vlastnosti, čehož se s oblibou využívá v průmyslu, výzkumu i lékařství. Jako příklad průmyslového využití můžeme uvést osvětlovací výbojky a různé aparatury, kde je křemičitanové sklo používáno ve formě trubic [4].

Dalším významným druhem skel jsou skla borokřemičitá, jež jsou využívána převážně pro laboratorní a průmyslové využití, konkrétně jako skla varná a přístrojová [4].

2.4. Fosforečnanová skla

2.4.1. Charakteristika fosforečnanových skel

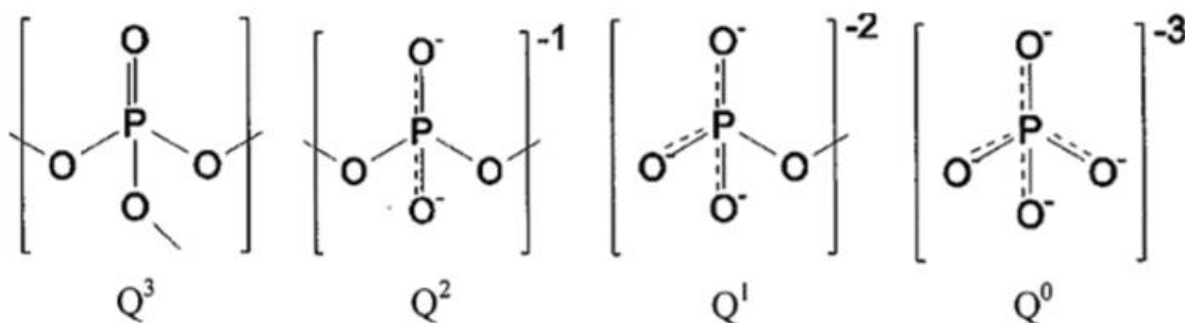
Fosforečnanová skla byla poprvé popsána roku 1951 v práci Van Wazera [5] a jejich vlastnosti a struktura jsou předmětem intenzivního studia v posledních několika desetiletích.

Fosforečnanová skla patří, stejně jako skla křemičitá, mezi poměrně hodně používaná skla a to především proto, že oba výchozí oxidy jsou dobře známé. Základním rozdílem mezi těmito skly je především to, že oxid fosforečný je na vlhkém vzduchu velmi nestálý a tak i přídavek malého množství kovového oxidu se projeví růstem stability vznikající látky. U skla křemičitého je to obráceně. Výchozí oxid křemičitý je sám o sobě popisován jako látka s vysokým bodem tání a přídavek některých oxidů vede k snížení jeho bodu tání a k následnému snadnějšímu zpracování [6].

2.4.2. Struktura fosforečnanových skel

Skla vyrobená z oxidu fosforečného a skla vycházející z oxidu křemičitého se od sebe značně liší svými fyzikálními vlastnostmi, což je důsledek rozdílné elektronové konfigurace fosforu a křemíku. Fosfor má o jeden valenční elektron více než křemík, tento elektron je delokalizovaný na vazbě P-O a způsobuje tak zkrácení těchto vazeb, což se projeví vytvořením dvojné vazby P=O. Křemík má menší počet valenčních elektronů a proto nebyl pozorován žádný vznik dvojné vazby a ani zkrácení vazeb [6].

Struktura fosforečnanových skel se popisuje čtyřmi základními typy strukturních jednotek: rozvětvené strukturní celky, střední celky, koncové celky a orthoskupiny, viz. obr. 2 [6].



Obr. 2: Fosfátové skupiny a jejich příslušné Q-symboly.

[Zdroj: [6]]

V každém z těchto čtyř struktur může být atom kyslíku v různých podobách, a to buď jako můstkový kyslík (P-O-P), nemůstkový kyslík (P-O) nebo kyslík s dvojnou vazbou (P=O). Podle počtu můstkových atomů kyslíku jsou základní strukturní celky označovány jako Qⁿ, kde n je počet můstkových atomů kyslíku. Strukturní celek označovaný jako Q³ obsahuje 3 můstkové atomy kyslíku a způsobuje maximální zesítnění struktury, střední celky Q² obsahují

2 můstkové atomy a jedná se o strukturní celek v nerozvětveném řetězci, koncové celky Q^1 obsahují pouze jeden můstkový atom a orthofosforečnanový anion Q^0 nemá ve své struktuře žádný můstkový atom kyslíku [6].

Čím více modifikujících oxidů přidáváme do fosforečnanových skel, tím více se mění obsazenost jednotlivých strukturních celků a to v pořadí $Q^3 \rightarrow Q^2 \rightarrow Q^1 \rightarrow Q^0$. Dle poměru $xM_2O/(1-x)P_2O_5$ můžeme dále fosforečnanová skla rozdělit do čtyř skupin:

- ultrafosfáty: $x = 0 - 0,5$; obsahují strukturní jednotky Q^3 a Q^2 ,
- metafosfáty: $x = 0,5$; obsahují pouze strukturní jednotky Q^2 ,
- polyfosfáty: $x > 0,5$; obsahují strukturní jednotky Q^2 a Q^1 ,
- orthofosfáty: $x = 0,75$; obsahují strukturní jednotky Q^0 .

2.4.3. Použití fosfátových skel

- **Biomedicínské aplikace**

Fosforečnanová skla jsou z hlediska biomedicínských aplikací označována jako tzv. skla třetí generace. V současné době je trendem vyvíjet skla, která by degradovala a přispívala k regeneraci tkáně. Značným důvodem použití právě fosfátových skel je to, že tato skla jsou při vhodném složení zcela rozpustná ve vodných médiích, přičemž rozpouštění skel může být snadno korigováno začleněním různých modifikujících oxidů do jejich struktury [7].

Jedno z možných biomedicínských použití fosforečnanových skel je, že by se pomocí nich mohly dodávat léky do organismu a že by tato skla pomáhala k regeneraci poškozené nebo zcela zničené kostní tkáně. Mezoporézní materiály jsou schopny přivést do poškozené tkáně vysoké dávky potřebných léků. Tyto materiály jsou schopny navázat se na živou kost. Vytvoří se bioaktivní vazba, která svým rozkladem podporuje hojení kostní tkáně [8].

Fosforečnanová skla se využívají k vytváření skelných vláken a různých skelných polymerních kompozitů. Tyto kompozity by mohly být používány k fixaci zlomenin a regeneraci tvrdé tkáně. Cílem je vytvořit takový materiál, který by se v těle postupně rozpouštěl a byl krok po kroku nahrazován nově vytvořenou kostí. Dále by se fosforečnanová skla mohla aplikovat do měkkých tkání, sloužící k regeneraci svalů a chrupavek, případně by fosforečnanová skla mohla být používána k regeneraci a opravě nervů [9]. Tyto formy využití jsou zatím pouze teoretické.

Rozpustná fosforečnanová skla obsahující měď, kobalt a selen se používají k perorálnímu podání přežvýkavcům, jako zdroj stopových prvků při jejich nedostatku [10].

Přídavek oxidu zinečnatého do fosforečnanových skel způsobuje zlepšení tvorby kosti, při použití tohoto skla jako protetickou náhradu. Obsahuje-li tento implantát i titan, pak se jedná o materiál odpuzující bakterie a zabraňující tvorbě bakteriálních kolonií [11].

Skla obsahující oxid vápenatý mají potenciální použití v tkáňovém inženýrství, protože vápník je přirozená součást lidského organismu a proto je tolerován. Bylo zjištěno, že skla s vysokým obsahem oxidu vápenatého mají schopnost vázat se na přírodní kost. Tyto výsledky vedou k vytvoření materiálů vhodných k implantaci, navíc by tyto implantáty mohly působit jako nosiče léků [12]. Oxid vápenatý zvyšují bujení buněk a exprese genu a vápenaté ionty aktivují buňky, podílející se na vzniku nové tkáně, a zároveň kontrolují jejich aktivitu, proces rozmnožování i samotný růst [13].

- **Laserová skla**

Fosforečnanová skla jsou využívána jako lasery. Mají velkou šířku v zakázaných pásech, vysokou propustnost v ultrafialové oblasti spekter a nízkou hodnotu indexu lomu. Pro zesílení laserového záření se používají fosforečnanová skla v kombinaci s oxidem hlinitým, případně jiným kovovým oxidem. Přídavek oxidu hlinitého zvyšuje chemickou odolnost, a to zlepšuje možnost leštění, čištění, skladování i manipulaci se samotným sklem. Dále má přídavek oxidu hlinitého význam proto, že snižuje rozpustnost platiny do skelné taveniny [6].

Fosforečnanová skla jsou aplikována do vysoce energeticky výkonných laserů a používají se jako součást zařízení potřebných pro studium termojaderných syntéz.

- **Ukládání radioaktivních odpadů**

Fosforečnanová skla jsou využívána pro ukládání radioaktivních odpadů. Jejich výhodou je nižší teplota tání a viskozita než mají skla borosilikátová [14].

Jako vhodná skla pro tento účel jsou skla železo-fosforečnanová s obsahem 40 % oxidu železitého a 60 % oxidu fosforečného. Tato skla jsou schopna pojmout velké množství štěpných produktů a jaderné odpady jsou přímo zakomponovány do jejich struktury. Zakomponování radioaktivních odpadů do struktury skla se neprojeví na jeho chemické odolnosti [15].

- **Skelné pájky**

Zátavová skla jsou skla, které tvoří izolační vrstvu a vrstvu, která zabraňuje oxidaci daného materiálu. Tato skla jsou nejčastěji zinečnatá boro-fosforečnanová, protože mají dostatečnou chemickou odolnost [16].

Pro podobné aplikace byla též navržena skla systému SnO-ZnO-P₂O₅ pro které je charakteristická nízká teplota měknutí a nízký koeficient teplotní roztažnosti, ale chemická odolnost je srovnatelná s pájkami na bázi olovnatých skel [6].

- **Skla pro lithiové baterie**

Fosforečnanová skla se v tomto případě využívají jako pevný elektrolyt. Prozatím bylo zjištěno, že nejvhodnějším sklem jsou skla na bázi nitrido-fosforečnanu. Také bylo zjištěno, že nitridace fosforečnanových skel plynným amoniakem vede k vytvoření materiálů, které mají vyšší iontovou vodivost než materiály lithium-fosforečnanové [17].

Do fosforečnanových skel je dále přidáván jodid stříbrný nebo jodid lithný. Výsledkem je zvýšení elektrické vodivosti. Stříbrná skla mají větší iontovou vodivost než skla lithiová, ale lithiové baterie mají daleko větší výkonost a způsobují větší napětí a proto jsou používanější [6].

2.5. Oxid zinečnatý ve sklech

Zinek je modravě-bílý kov, který byl objeven v roce 1746 německým chemikem Andreasem Marggrafem. Při pokojové teplotě je poměrně křehký a měkký, v rozmezí teplot 100 – 150 °C se stává tažným a tvárným. Zinek je čtvrtým nejvyužívanějším kovem, až po železu, hliníku a mědi. Jeho nejznámější použití je ve formě povlaku chránícího železo a ocel před korozí [18]. Hustota zinku je 6,92 g/cm³. Zinek se vyskytuje v mnoha sloučeninách, mezi nejznámější řadíme oxid zinečnatý, sulfid zinečnatý, chlorid zinečnatý, fluorid zinečnatý a další. Jako samostatný kov jej v přírodě nenalezneme.

Oxid zinečnatý (ZnO) je bílý prášek, je nerozpustný ve vodě a v alkoholu, ale je rozpustný ve zředěných kyselinách a silných bázích. ZnO se do skel přidává jako tzv. modifikátor a tedy napomáhá k schopnosti tvorby skla a vede ke zvýšení afinity. Zinečnaté ionty způsobují zesílení a spojují fosforečnanové skupiny dohromady. Přídavek ZnO do skel vede k tomu, že při rozpouštění dochází k menšímu uvolňování dalších iontů obsažených v těchto sklech, zároveň koncentrace uvolněných iontů Zn²⁺ stoupá se zvyšujícím se obsahem

zinku. Přídavek ZnO do skelného materiálu zvyšuje jeho chemickou odolnost a tvrdost, ale snižuje teplotu skelného přechodu a teplotu tání. Na to se můžeme, z hlediska přípravy skel dívat jako na jistou výhodu [19]. Z hlediska medicínského použití zvyšuje ZnO antibakteriální vlastnosti.

Fosforečnanovým sklům, do kterých je přidáván zinek, je věnována výrazná pozornost, a to především proto, že vykazují širokou oblast sklotvornosti. Do fosforečnanových skel můžeme přidat až 70 % podíl ZnO [19].

2.6. Oxid vápenatý ve sklech

Vápník je stříbřitě lesklý, neušlechtilý, poměrně měkký kov. Zabarvuje plamen cihlově červeně. Je to třetí nejrozšířenější kov a pátý nejrozšířenější prvek v přírodě. Vápník je významným biogenním prvek. Ve formě sloučenin se nachází v lidském organismu, kde ovlivňuje krevní oběh a srdeční činnost. V přírodě jej nalezneme pouze ve formě vázané. Nejrozšířenější sloučeninou je uhličitan vápenatý, který má dvě formy – vápenec (kalcit) a aragonit. Dalšími sloučeninami jsou hydroxid vápenatý, fluorid vápenatý, síran vápenatý, sulfid vápenatý a mnohé hydráty odvozené od uhličitanu vápenatého [20].

Oxid vápenatý (CaO) je také znám jako pálené vápno vyskytující se ve formě tvrdých bílých až šedých granulí, případně prášku. Získává se termickým rozkladem uhličitanu vápenatého nebo přímou syntézou prvků. Reaguje bouřlivě s vodou za současného vzniku hydroxidu vápenatého. CaO je rozpustný ve vodě a v glycerinu, ale nerozpustný v alkoholu [19]. CaO je opět do skel přidáván jako tzv. síťový modifikátor. Pomocí Ramanovy spektroskopie bylo zjištěno, že přídavek CaO do fosforečnanových skel způsobuje depolymerizaci nekonečných fosfátových řetězců, a to vede ke vzniku kratších řetězců, propojených vazbami Ca-O-P. Struktura fosfátových skel se, kvůli přídavku CaO, stává složitější, což naznačuje existence různých fází v těchto sklech [21].

2.7. Oxid titaničitý ve sklech

Titan je neušlechtilý kov podobný oceli. Je pevný a tvrdý, v čistém stavu pak tažný a kujný. Je poměrně málo reaktivní, odolává skoro všem kyselinám i zásadám s výjimkou kyseliny fluorovodíkové. Řadíme jej mezi d-prvky. Má čtyři valenční elektrony, nejčastěji se vyskytuje ve sloučeninách v oxidačním stavu IV (d^0), o něco méně v oxidačním stavu

III (d¹). Jako trojmocný je nestálý, barevný a snadno podléhá oxidaci. Titan se nachází v minerálech jako je rutil nebo anatas a v malém množství doprovází železo v jeho rudách [20].

Oxid titaničitý (TiO₂) je bílý prášek a používá se převážně jako bílá barva, tzv. titanová běloba. Je nerozpustný ve vodě a organických rozpouštědlech. Pomalu se rozpouští v kyselině chlorovodíkové a horké kyselině sírové [19].

Přídavek TiO₂ do struktury skla se projeví zpevněním struktury vzniklého materiálu a zvyšuje jeho chemickou odolnost, dále způsobuje nárůst teploty měknutí. TiO₂ ovlivňuje i mechanické vlastnosti skla, především jeho rozpustnost. Rozpustnost skla se se zvyšujícím obsahem TiO₂ snižuje, protože dochází k strukturnímu přeuspořádání. Celkově lze tedy říct, že přídavek TiO₂ zlepšuje trvanlivost skla a to je způsobeno vysokým koordinačním číslem titanu (koordinační číslo 6) a vznikem pevných vazeb Ti-O-P [22].

Zvýšení obsahu TiO₂ vede k zlepšení biologické aktivity – životaschopnosti, zlepšení antimikrobiálních vlastností, vytvoření nové kostní tkáně, ale pouze do určité míry (5-10 mol. %). Následný nárůst procentuálního zastoupení TiO₂ již nemá na biologickou aktivitu příliš velký vliv [22].

2.8. Metody studia struktury skel

Metody, které se používají pro zjištění struktury a vlastnosti skel, jsou založeny na různých principech, např. měření absorpce, propustnosti a rozptylu elektromagnetického záření, chování materiálu při různých teplotách a při teplotních změnách, reakce materiálu na chování jaderného případně elektronového spinu ve vnějším magnetickém poli. Podle toho, který princip využijeme, se metody rozdělují do několika skupin.

Spektroskopické metody jsou založeny na principu měření absorpce záření, emisí a rozptylu elektromagnetického záření. Absorpce je veličina, která udává kolik záření je daný materiál schopen pohltit. Při tomto ději dochází k výměně energie mezi částicemi a zářením. Absorpce energie elektromagnetického záření způsobuje přechod z energeticky nižšího stavu do energeticky vyšší hladiny. Emise způsobuje opačný přechod absorbované energie. Vyměněná energie mezi jednotlivými hladinami je kvantována, velikost kvant odpovídá rozdílům mezi možnými energetickými stavy. Mezi spektroskopické metody řadíme turbidimetrii, nefelometrii, Ramanovu spektroskopii a mnohé další.

Rezonanční metody se zabývají změnami v chování spinu v magnetickém poli. Jedná-li se o spin jádra, hovoříme o nukleární magnetické rezonanci. Zkoumáme-li spin elektronu, pak se jedná o elektronovou magnetickou rezonanci.

Experimentální metody zkoumající změny fyzikálních vlastností materiálu při zahřívání nebo ochlazování, tedy v závislosti na teplotě a souhrnně jsou označovány jako termická analýza. Metody termické analýzy rozlišujeme na ty, které jsou spojené se změnou obsahu složek vzorku, metody spojené se změnou teplotních vlastností vzorku a metody zabývající se změnami jiných fyzikálních vlastností.

2.8.1. Ramanova spektroskopie

Jedná se o metodu, která je řazena do vibrační spektroskopie a je založena na částečném rozptylu monochromatického záření, z oblasti viditelné nebo infračervené. Při reakci vzorku se zářením dochází k tomu, že velká část záření vzorkem pouze prochází, další část je vzorkem pohlcena a eliminována a poslední část záření je rozptýlena. Rozptýlení může být buď pružné, tzv. Rayleighův rozptyl, nebo nepružné, které je označováno jako Ramanův rozptyl. Dojde-li k absorpci a následnému vyzáření pohlcené energie, jedná se o pružné srážky fotonů s molekulami vzorku. Vyzářené paprsky mají zachovanou původní frekvenci. Nastane-li změna ve vibračním a rotačním stavu molekuly, pak se jedná o nepružné srážky. Při nepružném Ramanově rozptylu vznikají Stokesovy a anti-Stokesovy linie. Stokesovy linie vznikají tehdy, když foton předá část své energie molekule a dojde k zesílené Ramanovského signálu. Anti-Stokesovy linie vznikají obráceně, tedy když molekula předá část své energie fotonu a tím dojde k zeslabení Ramanovského signálu. Stokesovy i anti-Stokesovy linie jsou ve spektru symetricky umístěny nad a pod frekvencí excitujícího záření. Mnohem výraznější signál vydávají Stokesovy linie, a proto jsou při analýzách využívanější. Tato metoda je vhodná pro identifikaci látek, k určení jejich složení i struktury a je využitelná pro pevné látky, kapaliny i plyny.

2.8.2. Nukleární magnetická rezonance

Jedná se o spektroskopickou metodu, která spočívá v absorpci radiofrekvenčního záření. Záření absorbují jádra molekul nebo atomů, ne vnější elektrony, a přijímají jej z vnějšího magnetického pole, které způsobuje spinová rezonance jader. Aby mohla být metoda nukleární magnetické rezonance (NMR) použita, musí být splněna podmínka nenulového jaderného spinu. Tato podmínka je splněna u jader, která mají jaderné spinové číslo (I) vyšší než $1/2$.

Nejjednodušší měření lze provést u jader s $I = 1/2$, měření není možné provést u látek, které mají $I = 0$.

Absorbované záření způsobí přechod jader mezi energetickými hladinami, z důvodu vystavení těchto jader silnému magnetickému poli. Mimo magnetické pole nemají jaderné spiny žádnou orientaci. Zavedení vnějšího magnetického pole do systému vyvolá rozštěpení základního energetického stavu jádra na dvě energetické hladiny. Počet možných orientací magnetického pole látky (počet energetických hladin) je dán výrazem $2I + 1$ [23]. Podmínkou pohlcení záření je vztah:

$$\Delta E = h \cdot \nu_L \quad (1)$$

kde ΔE je rozdíl energetických hladin, h je Planckova konstanta, ν_L je Larmorova frekvence, která je specifická pro každé jádro.

Jádra atomů jsou kladně nabitá, a proto kolem rotujícího jaderného náboje vzniká magnetické pole.

V případě pevných látek se analýza NMR zjednodušuje nastavením velmi rychlých otáček a rozmělněním vzorku na jemný prášek. Tímto způsobem jsme aspoň částečně schopni nahradit rychlý pohyb molekul v roztocích.

Metoda NMR slouží k určení struktury a složení zkoumané látky.

2.8.3. Termomechanická analýza

Termomechanická analýza (TMA) je metoda, kterou řadíme, jak už sám název napovídá, mezi termickou analýzu. TMA je metoda, při které se měří změny délky (objemu), při teplotních změnách. Se vzrůstající teplotou zkoumaný vzorek měkne a měřicí sonda se do něj vtlačuje, projeví se to změnou sledovaného rozměru vzorku. Přístroj zaznamenává změnu rozměru v závislosti na vzrůstající teplotě, ale při konstantním tlaku pístu sondy.

TMA analýza je využitelná pro různé typy materiálů, např. pro materiály sklovité, sklokeramické, keramické, plastové, kovové atp. Tato metoda nám umožňuje zjistit např. délkovou teplotní roztažnost, teplotu skelného přechodu, teplotu měknutí, hustotu zatížení, teplotu krystalizace a spoustu dalších dat. Zkoumaný materiál může být namáhán v tahu, tlaku, krutu i ohybu,

TMA analýzu můžeme rozdělit na dvě skupiny: a) dilatometrická analýza, b) dynamická analýza. Dilatometrická analýza měří rozměrové změny vzorku při nulovém případně velmi malém zatížení. Dynamická analýza využívá působení mechanické síly.

2.8.4. Kontaktní úhly a povrchové napětí

Povrchové napětí vzniká jako důsledek interakce přitažlivých sil molekul nebo atomů, ze kterých je vytvořena povrchová vrstva. Vznik povrchového napětí na povrchové vrstvě vyvolává nahromadění energie, která se označuje jako povrchová energie. Kapalina se na povrchu zkoumaného materiálu snaží zaujmout takovou velikost a tvar, při kterém je její povrchová energie nejmenší. Systém se tedy snaží dostat do rovnováhy tím, že energii minimalizuje. K určení hodnoty povrchové energie stačí dvě kapaliny, polární a nepochopitelně.

Kontaktní úhel vzniká při styku kapaliny s pevnou látkou a souvisí s vlastnostmi materiálu a to konkrétně s jeho smáčivostí. Kontaktní úhel je přímo měřitelná veličina, která udává jak dobře je daný povrch smáčivý. Je-li hodnota kontaktního úhlu menší než 90° (ostrý úhel), tak se jedná o povrch smáčivý, je-li kontaktní úhel větší než 90° (tupý úhel), pak je povrch nesmáčivý. Vykazuje-li látka kontaktní úhel 150°, pak je označována jako látka superhydrofóbní [24]. Existuje celá řada faktorů, která je schopna ovlivnit schopnost smáčivosti povrchu. Mezi tyto faktory řadíme např. drsnost povrchu, absorpce látek nebo chemickou nehomogenitu povrchu.

Kontaktní úhel lze měřit tzv. metodou přisedlé kapky. Tato metoda spočívá v nanesení kapaliny na povrch zkoumaného vzorku. Výsledky vyhodnocuje počítač pomocí kamer, které zachycují pohyb, tedy rozpíjení, nanesené kapky. Počítač zaznamenává kontaktní úhel, který se vytvoří mezi povrchem vzorku a nanesenou kapalinou. Kontaktní úhel je měřen alespoň pro dvě standardní kapaliny, jednu polární a druhou nepochopitelně. Následně se pomocí teoretického vztahu vypočítá celková povrchová energie:

$$\gamma^{\text{tot}} = \gamma^{\text{d}} + \gamma^{\text{p}} \quad (2)$$

kde γ^{tot} je celková povrchová energie, γ^{d} představuje energii disperzní složky a γ^{p} je energie polární složky [24]. V této práci byla celková povrchová energie vypočítána pomocí metody Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK), která je součástí přístrojového softwaru.

Kontaktní úhly jsou využívány k charakterizaci vnějšího povrchu vrstev materiálu. Tato povrchová vrstva je rozhodujícím faktorem při vzniku nové tkáně a záleží na ní, zdali

se nová tkáň bude vytvářet snadno nebo ne. Dominantní účinek je polární charakteristika zkoumaných skel. Přídavek TiO₂ do skel způsobí, že materiál se stane méně hydrofilním. Zvýšená smáčivost povrchu a hydrofilnost je spojena se zvýšením absorpce proteinů. Následným projevem je zlepšením přichycování se nových buněk k povrchu biomateriálu [25].

U pevných látek povrchová energie charakterizuje schopnost přitahovat povrch jiných materiálů. Čím větší povrchovou energii materiál má pro kontakt s jinými tělesy, tím víc energie se po jejich styku uvolní a tedy získá. Vysoce energetické materiály snadno pohlcují sloučeniny s nízkou energií – vodní pára, organické nečistoty. Dojde ke snížení povrchové energie a tedy získáním nízkoenergetického povrchu [25].

Z energie disperzní složky (γ^d) a energie polární složky (γ^p), lze vypočítat tzv. frakční polaritu (FP) :

$$\mathbf{FP} = \gamma^p / (\gamma^p + \gamma^d) \quad \mathbf{(3)}$$

Hodnota frakční polaritu určuje, zdali na povrchu materiálu budou snadno vznikat, množit se a růst nové buňky. Nejlepší podmínky pro vznik a následní množení se nových buněk nastávají tehdy, je-li frakční polarita blízká hodnotě 0,3 [26].

3. Experimentální část

3.1. Příprava vzorku

3.1.1. Použité chemikálie

ZnO – čistota 99 %, Sigma-Aldrich

CaCO₃ – čistota 99 %, Sigma-Aldrich

TiO₂ – čistota 99 %, Sigma-Aldrich

H₃PO₄ – čistota 85 %, hustota $\rho = 1,685 \text{ g/cm}^3$, Sigma-Aldrich

3.1.2. Příprava skel

Byly připraveny vzorky skel systému $x\text{TiO}_2 - (25-x)\text{CaO} - 25\text{ZnO} - 50\text{P}_2\text{O}_5$, $x = 0, 1, 5$ a 10 , konvenční metodou rychlého chlazení taveniny. Skla byla syntetizována v korundovém kelímku v celkové navážce 15 g. Do naváženého potřebného množství kyseliny fosforečné byl postupně přidáván uhličitan vápenatý, který sloužil jako zdroj oxidu vápenatého. Po přidání veškerého množství uhličitanu vápenatého byl do reakčního kelímku postupně přidáván oxid zinečnatý, případně i oxid titaničitý.

Pečlivě homogenizována směs byla vložena do kalcinační pece, kde docházelo ke kalcinaci kyseliny fosforečné na oxid fosforečný. Teplota kalcinační pece byla nastavena na 200 ° a postupně zvyšována až na teplotu 700 °C. Celý proces kalcinace trval zhruba 4 hodiny.

Reakční směs byla poté vložena do syntézní pece, předehřáté na 1200-1500 °C podle obsahu TiO₂. Teplota byla volena tak, aby došlo k dokonalému roztavení směsi. Získaná tavenina byla vlita do grafitové formy předehřáté na teplotu 500 °C. Zde již bylo sklo ponecháno k samovolnému chladnutí na laboratorní teplotu. Následně bylo sklo uloženo do exikátoru, aby nedošlo k jeho nežádoucím reakcím se vzdušnou vlhkostí.



Obr. 3: Syntézní a kalcinační pece.

3.1.3. Příprava tenké vrstvy

Sklo o složení $5\text{TiO}_2 - 20\text{CaO} - 25\text{ZnO} - 50\text{P}_2\text{O}_5$ bylo vybráno k přípravě tenké vrstvy, tzv. spin coating metodou. Jako podklad pro vrstvu byla zvolena titanová destička (α -Ti fáze) o rozměru (1 x 1) cm. Z připraveného vzorku skla byla vyrobena jemná suspenze v acetonu. Pomocí intenzivní rotace byla tato suspenze nanášena v tenké vrstvičce na titanovou destičku. Následně byl aceton z vrstvy odpařen v sušárně a vzorek byl vypálen v peci při teplotě $900\text{ }^\circ\text{C}$.

3.2. Charakterizace skel

3.2.1. Stanovení měrné hmotnosti a molárního objemu

Měrná hmotnost vzorků skel byla stanovena pomocí hydrostatické metody, jako kapalina, pro ponoření vzorku, byl použit toluen. Vzorek vhodné velikosti byl zvážen na vzduchu (m_1) a poté byla zjištěna jeho hmotnost v toluenu (m_2). Pro získání hmotnosti skla v toluenu bylo sklo navázáno na tenký měděný drátek, zavěšený na stojánek a vzorek byl ponořen do kádinky s toluenem. Měrná hmotnost vzorku byla vypočítána ze vztahu:

$$\rho_s = \rho_1 \cdot m_1 / (m_1 - m_2) \quad (4)$$

kde ρ_s značí měrnou hmotnost vzorku skla [g/cm^3], ρ_1 je hustota toluenu [g/cm^3].

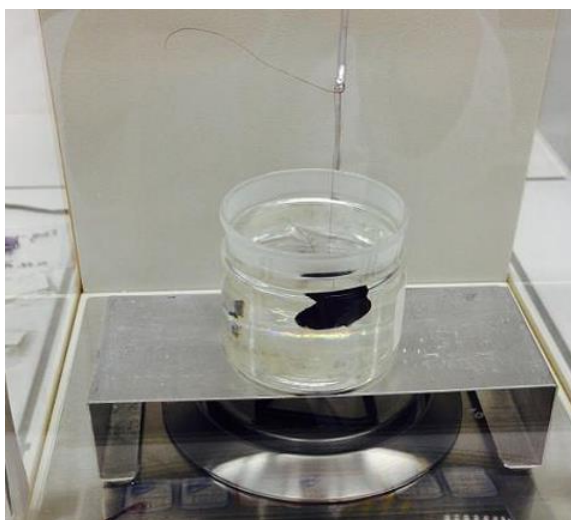
Ze zjištěné hodnoty měrné hmotnosti vzorku byl vypočítán molární objem:

$$V_m = M_s / \rho_s \quad (5)$$

kde V_m představuje molární objem [cm^3/mol], M_s je střední molární hmotnost vzorku [g/mol], ρ_s značí měrnou hmotnost vzorku [g/cm^3]. Střední molární hmotnost skla byla určena podle následujícího vztahu:

$$M_s = a \cdot M(\text{ZnO}) + b \cdot M(\text{CaO}) + c \cdot M(\text{TiO}_2) + d \cdot M(\text{P}_2\text{O}_5) \quad (6)$$

kde a, b, c, d jsou molární zlomky použitých oxidů a musí platit, že $a + b + c + d = 1$, M značí molární hmotnost těchto oxidů [g/mol].



Obr. 4: Stanovení měrné hmotnosti.

[Zdroj: [2]]

3.2.2. Ramanova spektroskopie

Ramanova spektra byla měřena u objemových vzorků připravených skel. Měření probíhalo při laboratorní teplotě. Měření byla provedena na Ramanově spektrometru Horiba-Jobin Yvon LaBRam HR při excitace Nd: YAG laserem s vlnovou délkou 532,09 nm, obr. 5. Spektra byla snímána 5 skeny s dobou expozice 1 sec. v rozsahu $100\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$, výkon na vzorku byl 5mW.



Obr. 5: Ramanův spektrometr Horiba-Jobin Yvon LaBRam HR.

3.2.3. Nukleární magnetická rezonance

K měření nukleární magnetické rezonance byl použit přístroj Ascend™ 500 od firmy Bruker, obr. 6. K měření byla použita metoda ^{31}P MAS NMR. Samotné měření probíhalo v zirkonových ampulích při laboratorní teplotě, za současné rychlosti rotace 15 000 kHz a pod magickým úhlem $54,7^\circ$.



Obr. 6: NMR Ascend TM 500 od firmy Bruker.

3.2.4. Termomechanická analýza

Termomechanická analýza byla prováděna na přístroji TMA Q400 od firmy Thermal Analysis (TA) Instruments, obr. 7. Měření objemových vzorků skel o hmotnosti 30-50 mg probíhalo v prostředí dusíkové atmosféry (50 ml/ min). Pro měření byla použita expanzní sonda o síle $F = 0,050$ N, což odpovídá tlaku 9,5 kPa. Vzorek byl ohříván rychlostí ohřevu 10 °C/ min, v teplotním rozsahu od laboratorní teploty do teploty nad teplotu měknutí daného skla. Vyhodnocení výsledků bylo provedeno programem Universal Analysis 2000. Ze získaných křivek byla zjištěna teplota skelného přechodu (T_g), teplota měknutí (T_d) a teplotní koeficient roztažnosti (α).



Obr. 7: TMA Q400 firmy ThermalAnalyst (TA) Instruments.

3.2.5. Kontaktní úhly a povrchové napětí

Povrchové napětí bylo získáno pomocí měření kontaktních úhlů metodou přisedlé kapky. K měření byl použit přístroj Theta (fy Biolin-Švédsko), obr. 8. Před samotným stanovením byly všechny vzorky očištěny dichlormethanem. Jako měřicí kapaliny byl použit nepolární diiodomethan a polární glycerol. Objem přisedlé kapky byl 1 μ l. Na základě kontaktních úhlů bylo vypočítáno povrchové napětí programem OneAttension (Biolin, Švédsko).



Obr. 8: Přístroj Theta, sloužící k měření kontaktních úhlů a povrchového napětí.

3.2.6. Rozpustnost skel

Tato metoda slouží k určení rychlosti rozpouštění vzorku ve fyziologickém roztoku. Rozměry skleněných vzorků, které měly tvar peciček, byly změřeny digitálním posuvným měřítkem. Ze získaných hodnot byl vypočítán povrch peciček a to jako součet povrchu kulového vrchlíku a plochy jeho podstavy:

$$S = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot h + \pi \cdot a^2 \quad (7)$$

kde r je poloměr kulové plochy vrchlíku [cm], h výška kulového vrchlíku [cm] a a označuje poloměr podstavy vrchlíku [cm].

Všechna skla byla po dobu 28 dní ponechána ve fyziologického roztoku v třepacím zařízení. Fyziologický roztok byl vytvořen smícháním 1000 ml destilované vody a 9 g chloridu sodného. Následně bylo odlito 100 ml tohoto roztoku do 250 ml Erlenmeyerovy baňky, do které byla vhozena pecička studovaného skla s přesně změřeným povrchem. Na dno baňky byla položena síťka, která měla zabránit usednutí pecičky na dno nádoby, a tedy zajišťovala omývání vzorku i ze spodní strany. Baňky byly uzavřeny, aby bylo zabráněno případnému odpařování roztoku. Vzorky byly třepány na třepače při laboratorní teplotě. V pravidelných intervalech bylo třepání zastaveno a skla byla převážena. Tomu předcházelo omytí skel ethanolem a jejich vysušení do úplného sucha v sušárně. Poté byl zaznamenán úbytek hmotnosti vztažený na jednotku povrchu.

$$\Delta m / S = (m_0 - m_{rv}) / S \quad (8)$$

kde Δm je úbytek hmotnosti [g], S označuje povrch pecičky [cm²], m_0 je původní hmotnost vzorku [g] a m_{rv} je hmotnost vzorku po rozpuštění [g].

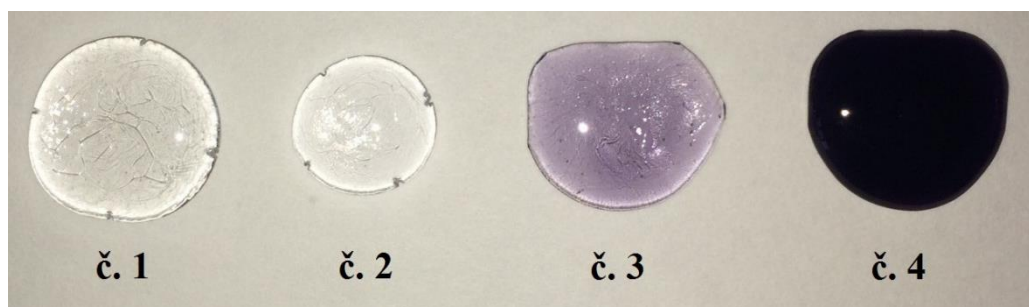
4. Výsledky a diskuze

4.1. Příprava skel

Cílem této bakalářské práce bylo připravit skla se složením odpovídajícím potenciálním biomedicínským aplikacím a následně byla studována jejich struktura a některé fyzikálně-chemické vlastnosti. Celkem byla připravena 4 skla systému $x\text{TiO}_2 - (25-x)\text{CaO} - 25\text{ZnO} - 50\text{P}_2\text{O}_5$, kde $x = 0, 1, 5$ a 10 , obr. 9. V tabulce 1 jsou uvedeny všechny připravené vzorky o skutečném složení a s vizuální charakterizací jejich vzhledu. Se zvyšujícím se molárním zastoupením oxidu titaničitého se mění vzhled připraveného skla.

Tab. 1: Složení a charakteristika skel.

vzorek	x % TiO_2	složení skla	vzhled
č. 1	0	$25\text{CaO} - 25\text{ZnO} - 50\text{P}_2\text{O}_5$	bezbarvé čiré sklo
č. 2	1	$1\text{TiO}_2 - 24\text{CaO} - 25\text{ZnO} - 50\text{P}_2\text{O}_5$	bezbarvé čiré sklo
č. 3	5	$5\text{TiO}_2 - 20\text{CaO} - 25\text{ZnO} - 50\text{P}_2\text{O}_5$	čiré fialové sklo
č. 4	10	$10\text{TiO}_2 - 15\text{CaO} - 25\text{ZnO} - 50\text{P}_2\text{O}_5$	temně fialové sklo



Obr. 9: Vzorky skel systému $x\text{TiO}_2 - (25 - x)\text{CaO} - 25\text{ZnO} - 50\text{P}_2\text{O}_5$.

4.2. Charakterizace skel

4.2.1. Stanovení měrné hmotnosti a molárního objemu

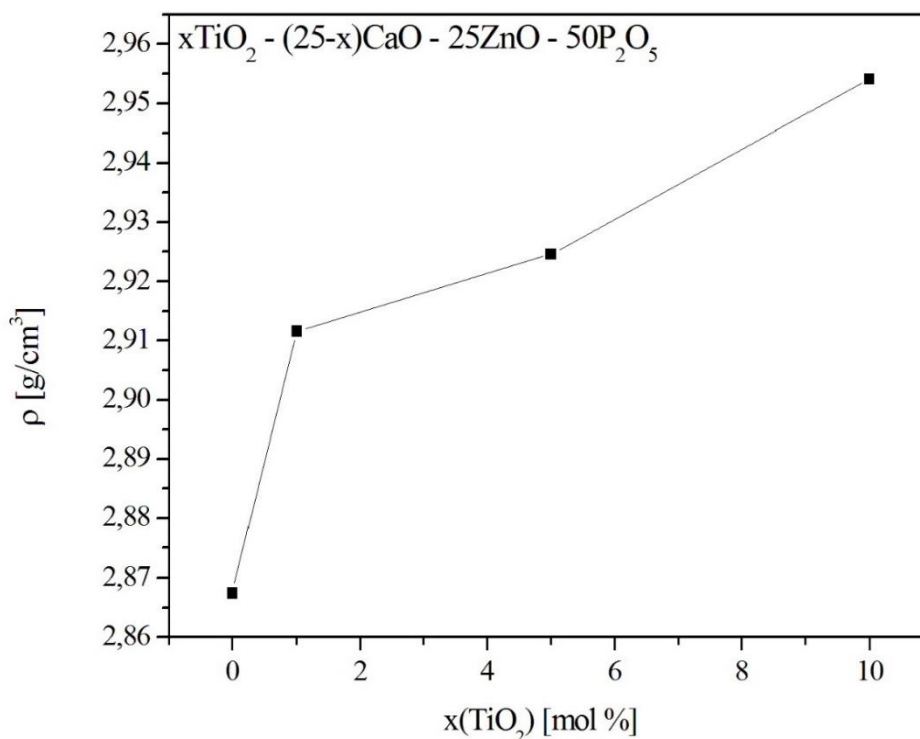
Postupem, uvedeným v kapitole 3.2.1., byla změřena měrná hmotnost u každého vzorku. Naměřené hodnoty měrné hmotnosti (ρ_s) jsou uvedeny v tabulce 2 stejně jako hodnoty střední molární hmotnosti (M_{sklo}) skel a vypočítaný molární objem (V_m). K výpočtu byly použity vztahy (4), (5) a (6), viz. kapitola 3.2.1.

Tab. 2: Výsledky měření hustoty a molárního objemu skel.

vzorek	x % TiO ₂	M _{sklo} [g/ mol]	ρ _s [g/ cm ³]	V _m [cm ³ / mol]
č. 1	0	105,339	2,8675	36,7354
č. 2	1	105,5769	2,9116	36,2606
č. 3	5	106,5301	2,9250	36,4209
č. 4	10	107,7178	2,9541	36,4642

Měrná hmotnost daného materiálu je závislá na molární hmotnosti, atomových poloměrech a koordinačním čísle atomů, který tento materiál tvoří. Je to významná veličina, která slouží k posuzování změn v geometrické konfiguraci, hustotě zesílení struktury a v její a kompaktnosti [27]. Změna hodnoty měrné hmotnosti upozorňuje na změny struktury systému při změně oxidu vápenatého oxidem titaničitým.

Obr. 10 znázorňuje závislost měrné hmotnosti studovaných skel na obsahu TiO₂. Již přírůstek 1 mol. % TiO₂ způsobil skokový nárůst měrné hmotnosti, poté její hodnota rostla prakticky lineárně.

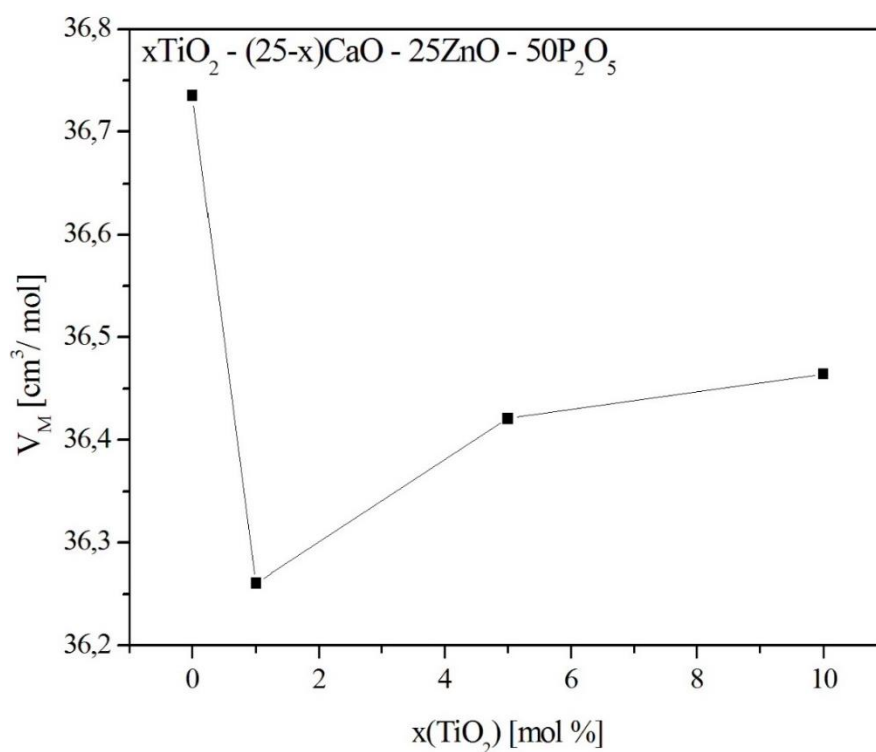


Obr. 10: Závislost měrné hmotnosti skel na koncentraci TiO₂.

Růst měrné hmotnosti je možno vysvětlit vyšší molekulovou hmotností TiO₂ oproti CaO. Růst měrné hmotnosti ukazuje na zvýšení zesílení struktury a tedy na zvýšení kompaktnosti, důvodem je pravděpodobně vytvoření můstků P-O-Ti. Titan má v těchto

strukturách koordinační číslo 6. Vyšší koordinační číslo způsobuje, že dochází k snížení velikosti volného prostoru ve struktuře skla a tedy k většímu zesílení [27].

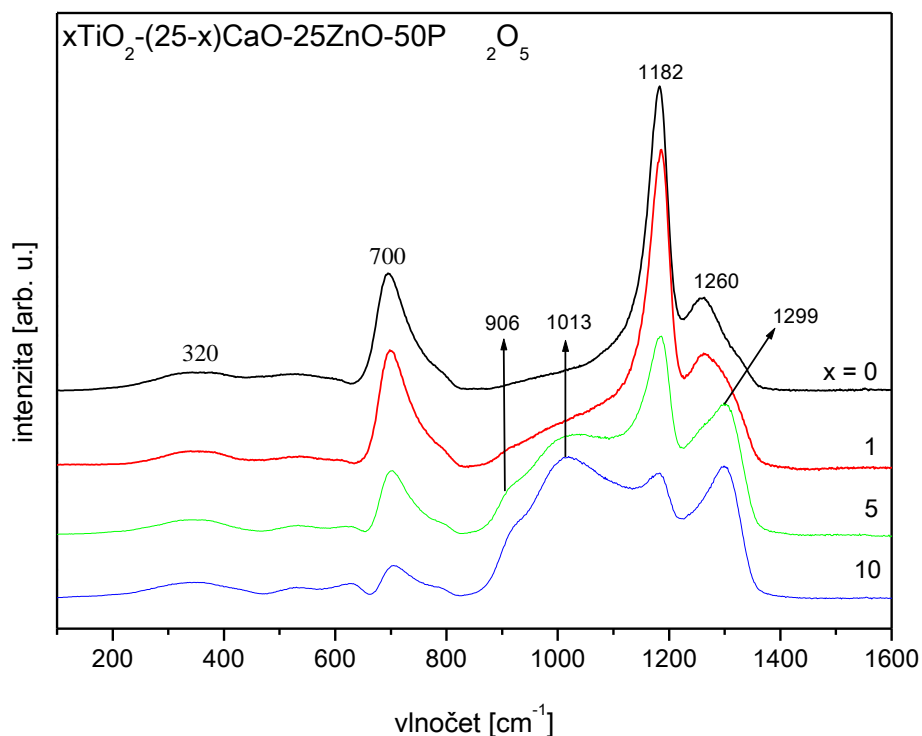
Významnou fyzikální vlastností je také molární objem, který, více než měrná hmotnost, vypovídá o změnách v kompaktnosti struktury. Obr. 11 znázorňuje závislost molárního objemu na obsahu TiO_2 [27]. Jak je patrné, hodnota molárního objemu s 1 % přídavkem TiO_2 klesá. Obsahuje-li sklo 5 % a 10 % TiO_2 , tak začíná molární objem růst, ale nepřekročí hodnotu, kterou mělo původní sklo bez TiO_2 . To opět potvrzuje zvýšení kompaktnosti struktury skel s obsahem titanu oproti základnímu sklu.



Obr. 11: Závislost molárního objemu skel na koncentraci TiO_2 .

4.2.2. Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie je metoda vhodná ke studiu struktury skel. Ramanova spektra skel studovaného systému, jsou uvedena na obr. 12.



Obr. 12: Ramanova spektra skel systému $x\text{TiO}_2 - (25-x)\text{CaO} - 25\text{ZnO} - 50\text{P}_2\text{O}_5$.

Sklo neobsahující TiO_2 má metafosforečnanovou strukturu, mělo by tedy obsahovat především strukturální jednotky Q^2 , provázané do metafosforečnanových řetězců nebo kruhů. V menším zastoupení by měly být přítomny i strukturální jednotky Q^1 , jenž tvoří zakončení řetězců. Pro Ramanova spektra metafosforečnanových skel jsou charakteristické dva pásy, které jsou dobře pozorovatelné i v Ramanově spektru skla s $x = 0$. Nejintenzivnějším, je pás s vlnočtem 1184 cm^{-1} , který odpovídá symetrické valenční vibraci nemůstkových atomů kyslíku ($\nu_s\text{PO}_2^-$). Méně intenzivní pás s vlnočtem zhruba 700 cm^{-1} odpovídá symetrické valenční vibraci můstkového kyslíku ($\nu_s\text{P-O-P}$) ve strukturálních celcích Q^2 . Kromě těchto hlavních pásů se zde vyskytují i méně výrazné pásy, pásy při vlnočtu 1260 cm^{-1} a 320 cm^{-1} . Vibrační pás při 1260 cm^{-1} souvisí s asymetrickou valenční vibrací nemůstkových kyslíků v strukturální jednotce Q^2 . Pás 320 cm^{-1} odpovídá deformační vibraci fosforečnanových strukturálních celků.

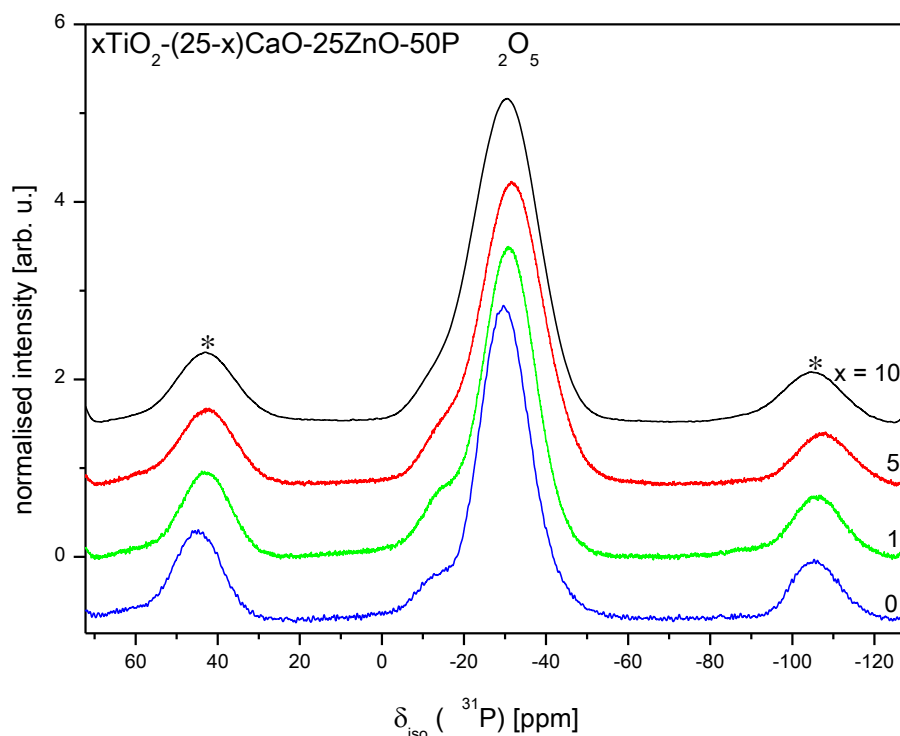
Intenzita pásu 1184 cm^{-1} a 700 cm^{-1} se se vzrůstajícím nárůstem obsahu TiO_2 klesá. Intenzita pásu při 700 cm^{-1} se jen velmi nepatrně posunuje k vyšším vlnočtům, ale poloha tohoto píku se téměř nemění, takže metafosforečnanová struktura zůstává částečně zachována. Zároveň narůstá intenzita pásu kolem vlnočtu 1300 cm^{-1} .

Se zvyšujícím se obsahem TiO_2 se na Ramanově spektru objevuje široký pás při 1013 cm^{-1} . Tento pás ukazuje na zabudování titanu do metafosforečnanové struktury a

odpovídá vibračním vazby Ti-O ve vznikajících strukturních jednotkách TiO_6 [28]. Ve stejné spektrální oblasti se mohou také objevovat valenční vibrace nemůstkových kyslíků v difosforečnanových strukturních jednotkách ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$), což odpovídá Q^1 - Q^1 celkům. Dochází také k zvýšení intenzity pásu při 770 cm^{-1} , který odpovídá vibračním můstkového kyslíku ve strukturní jednotce Q^1 . Se zvyšujícím se obsahem TiO_2 dochází k depolymerizaci původních metafosforečnanových řetězců a k propojení kratších fosforečnanových celků dohromady pomocí šestikoordinovaného titanu a vzniku vazeb Ti-O-P.

4.2.3. Měření nukleární magnetické rezonance

Nukleární magnetická rezonance byla další zvolená metoda pro zkoumání struktury skel. Ke stanovení byla použita metoda ^{31}P MAS NMR, podle postupu popsáno v kapitole 3.2.3.



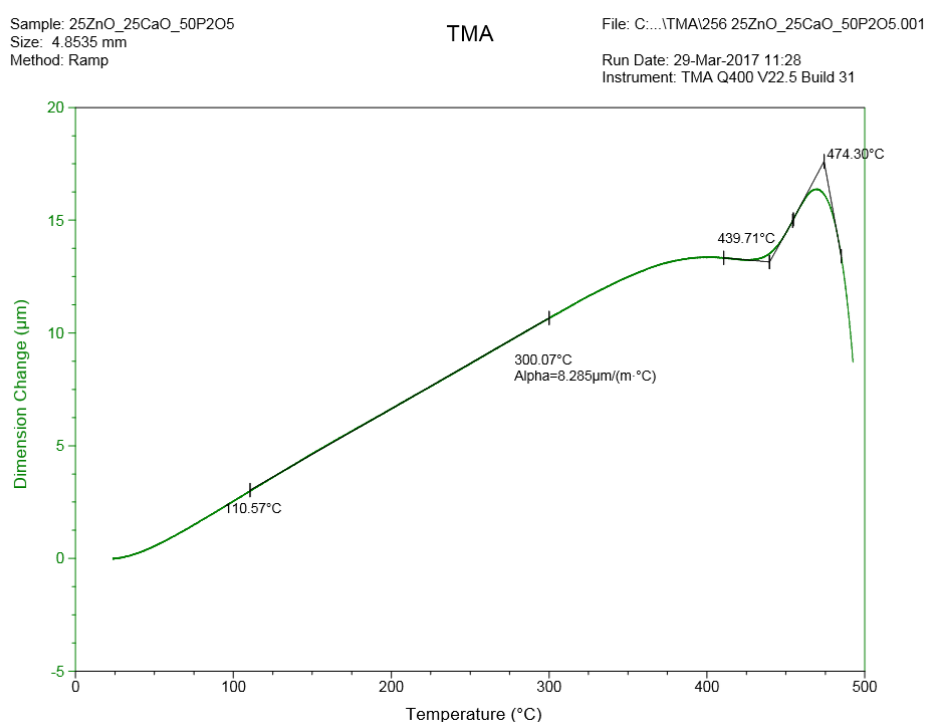
Obr. 13: NMR spektra skel systému $x\text{TiO}_2 - (25-x)\text{CaO} - 25\text{ZnO} - 50\text{P}_2\text{O}_5$. Hvězdičkou jsou označeny tzv. „sidebands“.

Obr. 13 znázorňuje NMR spektra pro všechny zkoumané vzorky. S přibývajícím obsahem TiO_2 se spektra nepatrně posouvají k vyšším záporným hodnotám chemického posunu a zároveň roste jejich pološířka. Spektra byla rozložena na pásy odpovídající jednotlivým strukturním jednotkám Q^n . Všechna spektra bylo možno rozložit na dva pásy, pás při cca -31 ppm odpovídá strukturním jednotkám Q^2 a pás při cca -14 ppm jednotkám Q^1 . Bylo zjištěno,

že obsah Q^2 jednotek mírně klesá, zatímco koncentrace Q^1 se zvyšuje. Výsledky získané z NMR potvrdily výsledky získané z Ramanovy spektroskopie. S rostoucím obsahem titanu dochází ke zkracování původních metafosforečnanových řetězců a zvyšuje se počet kratších řetězců, jenž jsou zakončeny strukturálními jednotkami Q^1 .

4.2.4. Termochemická analýza

Pomocí termomechanické analýzy TMA, viz. kapitola 3.2.4, byly zkoumány termické a termomechanické vlastnosti připravených skel. Ze získaných TMA křivek byly odečteny teplota skelné transformace (T_g), teplota měknutí (T_d) a teplotní koeficient roztažnosti (α).



Obr. 14: Křivka TMA s vyznačeným vyhodnocením.

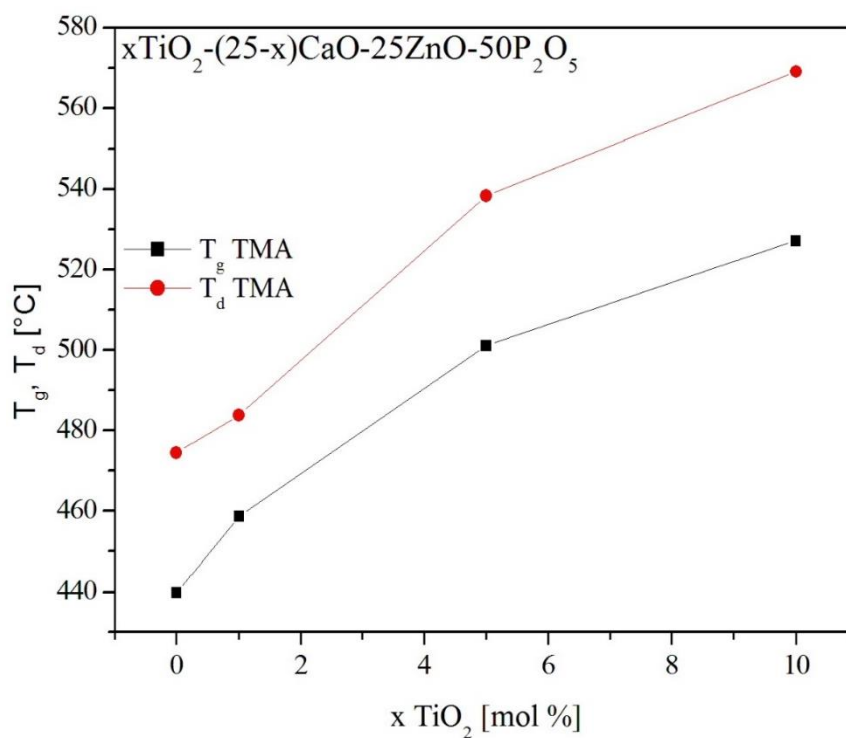
Obr. 14 ukazuje TMA křivku a její vyhodnocení. Teplota skelné transformace byla vyhodnocena jako extrapolovaná hodnota počátku dilatačního píku, teplota měknutí potom jako extrapolovaný vrchol tohoto píku. Koeficient teplotní roztažnosti byl získán pomocí extrapolace lineární části termomechanické křivky a to v rozsahu teplot od 110 °C do 340 °C.

Hodnoty, získané z TMA, jsou důležité pro technologické zpracování a tvarování skla. Získané hodnoty jsou uvedeny v následující tabulce 3.

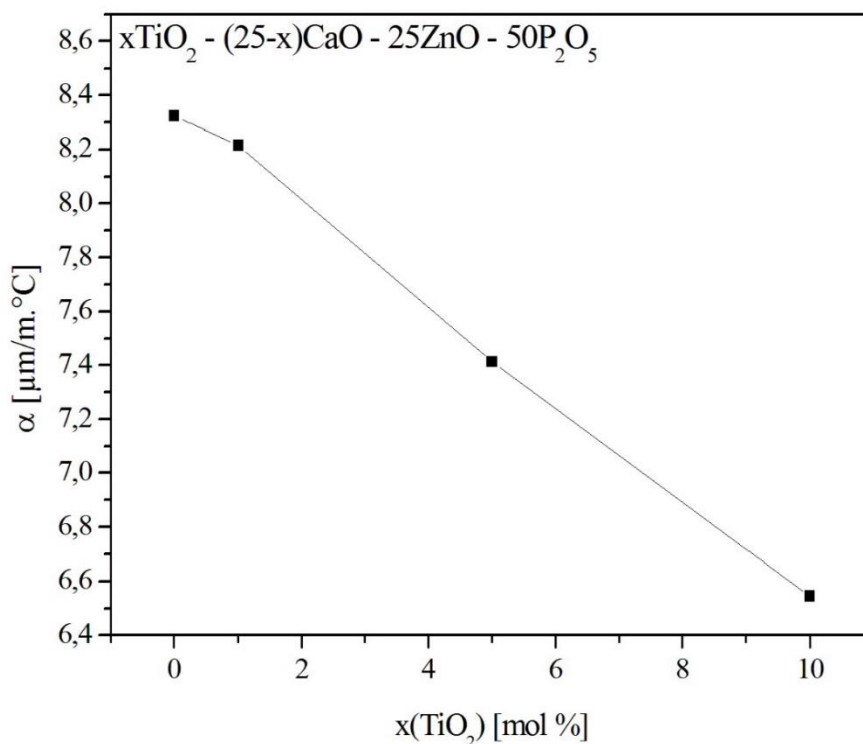
Tab. 3: Výsledky měření pomocí termochemické analýzy.

vzorek	x % TiO ₂	T _g [°C]	T _d [°C]	α [μm/m.°C]
č. 1	0	439,8	474,5	8,324
č. 2	1	458,6	483,8	8,216
č. 3	5	501,1	538,3	7,413
č. 4	10	527,1	569,1	6,545

Kompoziční závislosti teploty skelné transformace a teploty měknutí jsou uvedeny na následujícím obr. 15 a závislost koeficientu teplotní roztažnosti je uvedena na obr. 16.



Obr. 15: Závislost teploty skelné transformace a teploty měknutí na koncentraci TiO₂.



Obr. 16: Závislost koeficientu teplotní roztažnosti skel na koncentraci TiO₂.

Výsledky měření metodou TMA ukazují, že se zvyšujícím se obsahem TiO₂ se hodnoty teploty skelné transformace a teploty měknutí zvyšují poměrně výrazně, přibližně o 100 °C. Hodnota koeficientu teplotní roztažnosti se stejně výrazně snižuje.

Teplota skelné transformace charakterizuje pevnost struktury skel, která souvisí s koordinačním číslem modifikujícího kationtu, ale také s energiemi vazeb těchto atomů s kyslíkem fosforečnanových řetězců. V tomto případě je modifikujícím kationtem Ti⁴⁺ s koordinačním číslem 6. Vazby Ca-O mají vazebnou energii $D^{\circ}_{298} = 383,3 \pm 5,0$ kJ/mol. Tyto vazby jsou nahrazovány kovalentnějšími vazbami Ti-O, jež mají větší vazebnou energii $666,5 \pm 5,6$ kJ/mol [29], což způsobuje zpevnění struktury. Tomu dobře odpovídá i snížení koeficientu teplotní roztažnosti.

Růst hodnoty teploty skelné transformace a pokles koeficientu teplotní roztažnosti vypovídá o zpevnování struktury skel s rostoucím obsahem titanu, důsledkem je zvýšení odolnosti materiálu.

4.2.5. Kontaktní úhly a povrchové napětí

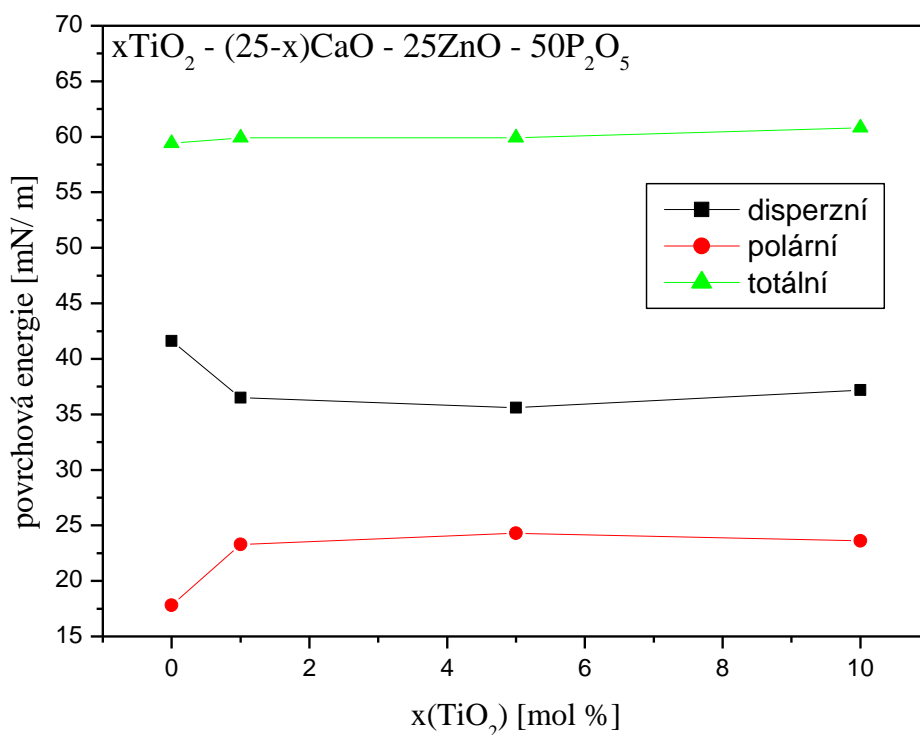
Měření probíhalo dle postupu uvedeného v kapitole 3.2.5. Experimentálně získané kontaktní úhly byly menší než 90 °, což znamená, že povrchy jsou dobře smáčivé. Hodnoty

povrchové energie vypočítané na základě změřených kontaktních úhlů jsou uvedeny v následující tabulce 4.

Tab. 4: Povrchová energie systému a její složky.

vzorek	x % TiO ₂	γ^d [mN/ m]	γ^p [mN/ m]	γ^{tot} [mN/ m]	FP [mN/ m]
č. 1	0	41,56	17,81	59,37	0,30
č. 2	1	36,54	23,32	59,86	0,39
č. 3	5	35,60	24,31	59,91	0,41
č. 4	10	37,17	23,64	60,81	0,39

Z obr. 17 je patrné, že přídavek TiO₂ hodnotu celkové povrchové energie výrazně neovlivňuje. Celková energie systému je dána součtem polární a disperzní složky, přičemž disperzní složka je vyšší než složka polární. Na základě tohoto můžeme říct, že povrchová energie je dána polarizací elektronové hustoty ve vazbách a vazby na povrchu jsou spíše polárně kovalentní než iontové.



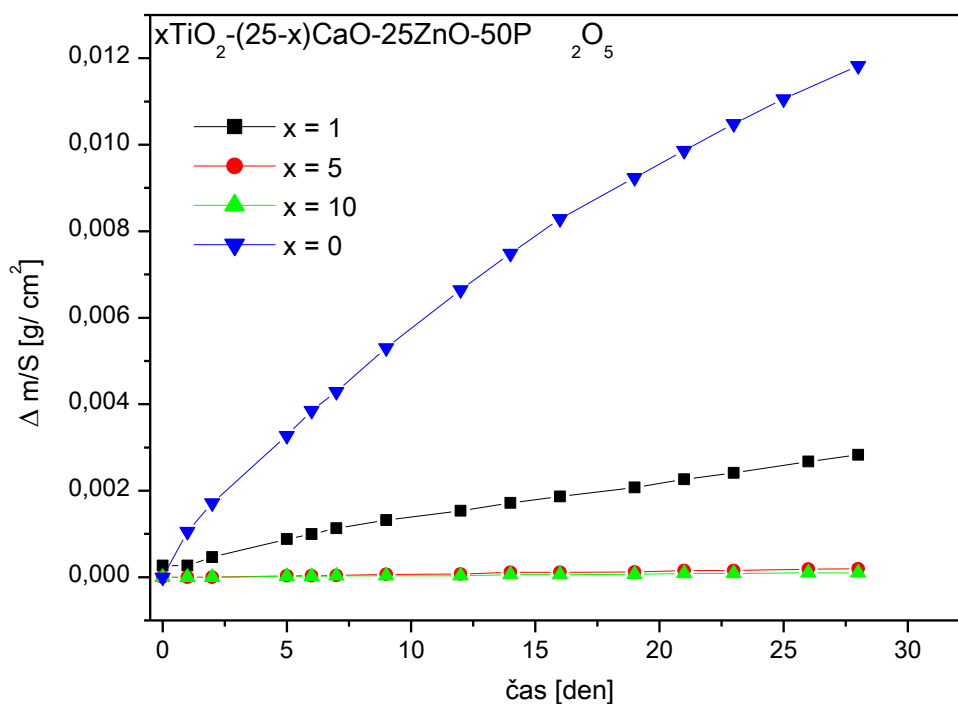
Obr. 17: Závislost povrchového napětí na obsahu TiO₂.

Hodnoty frakční polarity, jež souvisí s adhezí a růstem buněk na povrchu studovaného materiálu, viz. kapitola 3.2.5. jsou vyšší u skel s přídavkem TiO₂. Tyto materiály mají menší schopnost uchycovat a množit buňky.

4.2.6. Rozpustnost skel

Významnou vlastností z hlediska bioaktivity a biokompatibility fosfátových skel je jejich rozpustnost ve vodě a dalších různých médiích používaných při studiu interakce těchto materiálů s biologickým prostředím, jakou jsou např. fyziologický roztok, SBF – simulated body fluid apod.

U všech připravených skel byla studována rozpustnost ve fyziologickém roztoku postupem popsaným v kapitole 3.2.6. Časová závislost úbytku hmotnosti vztažené na jednotku povrchu je uvedena na obr. 18.



Obr. 18: Úbytek hmotnosti skel při rozpouštění ve fyziologickém roztoku.

Skla s $x = 0$ a 1 mol. % TiO_2 se ve fyziologickém roztoku rozpouštěla pouze částečně, je však patrné, že již obsah 1 mol. % TiO_2 způsobil výrazné snížení rozpustnosti. Bylo zjištěno, že kinetiku rozpouštění lze popsat rovnicí shodnou s rovnicí, pro kinetiku reakce prvního řádu:

$$y = a \cdot (1 - e^{-kt}) \quad (9)$$

Pro sklo s $x = 0$ byla nalezena rychlostní konstanta $k = 4,3 \cdot 10^{-6}$ s., limitní plošná hmotnostní koncentrace $a = 0,0179$ g/cm², pro $x = 1$ byly nalezeny hodnoty $k = 4,2 \cdot 10^{-6}$ s. a $a = 0,0041$ g/cm². Během rozpouštění dochází k ustavení rovnováhy, kdy je povrch skla v kontaktu s nasyceným roztokem.

Skla obsahující 5 % a 10 % TiO_2 jsou ve fyziologickém roztoku téměř nerozpustná, obr. 18.

Zvyšující obsah TiO_2 zpevňuje skelnou síť takovým způsobem, že je velmi výrazně snížena jejich rozpustnost ve fyziologickém roztoku.

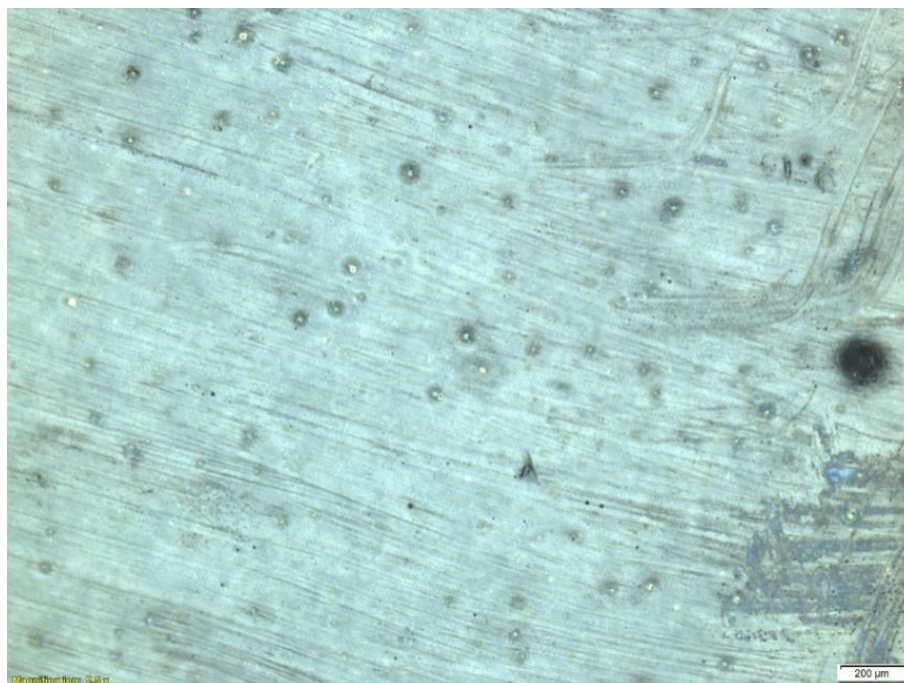
4.3. Sklovitá vrstva

Podle postupu popsaného v kapitole 3.1.3. byl připraven jeden vzorek sklovité vrstvy. Vrstva vycházela z původního vzorku skla se složením $5\text{TiO}_2 - 20\text{CaO} - 25\text{ZnO} - 50\text{P}_2\text{O}_5$.



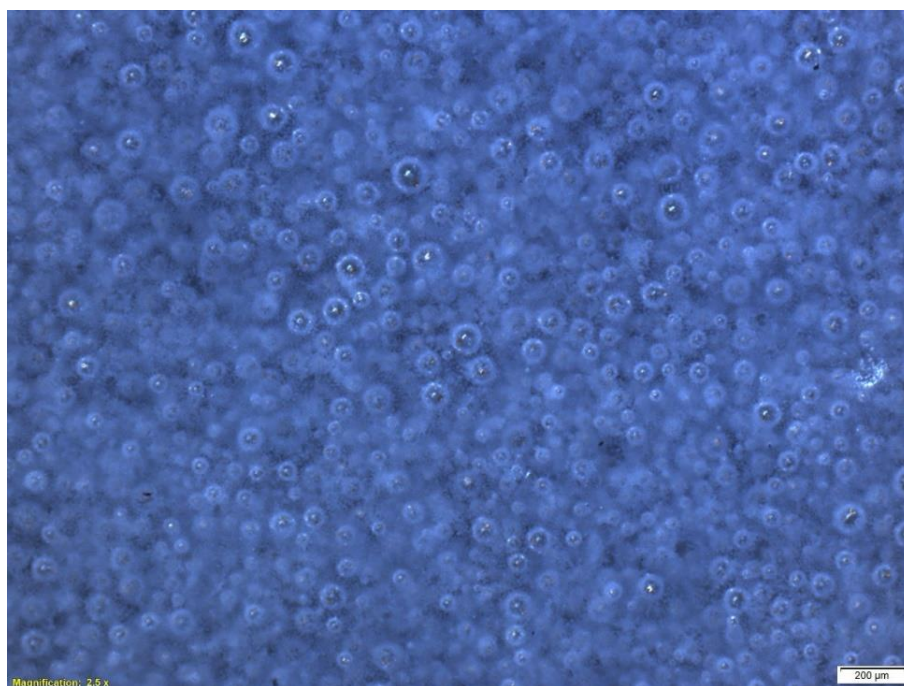
Obr. 19: Vzorek sklovité vrstvy na titanové destičce.

Povrch sklovité vrstvy byl studován optickým mikroskopem. Na následujících obrázcích je zobrazen povrch skelného povlaku. Obr. 20 zachycuje povrch vrstvy ze shora. Povrch je drsný a jsou na něm patrné krystalické zárodky, které vedou ke vzniku krystalické fáze. Nejedná se tedy o sklovitou vrstvu, ale o vrstvu sklokeramickou. Krystalizace je nerovnoměrná.

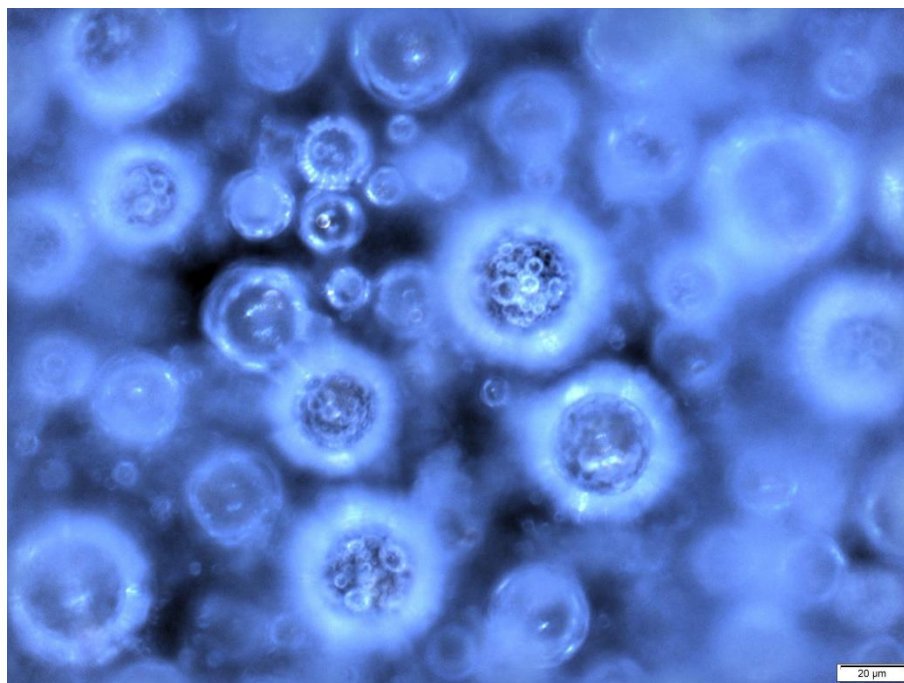


Obr. 20: Mikrofotografie vrstvy $5\text{TiO}_2 - 20\text{CaO} - 25\text{ZnO} - 50\text{P}_2\text{O}_5$.

Na obr. 21 a 22 jsou vidět rostoucí krystaly v objemu vrstvy. Jejich tvar je typický pro krystalizaci při rostoucí teplotě, kdy v počáteční fázi nejsou vidět dobře vyvinuté krystalové plochy.

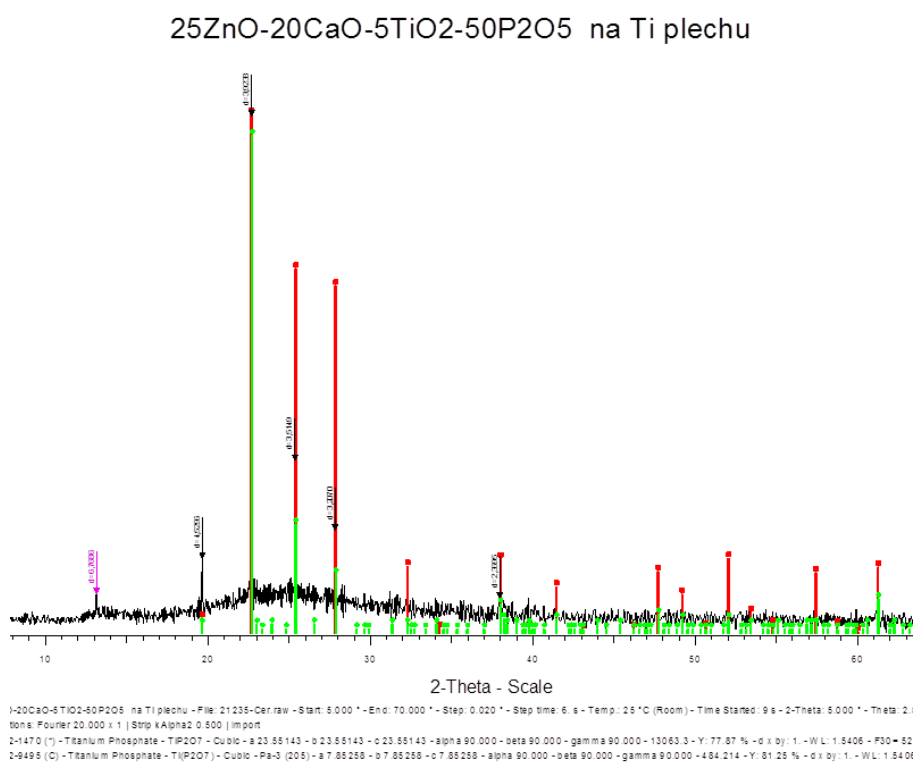


Obr. 21: Zárodky krystalické fáze v objemu vrstvy.



Obr. 22: Zárodky krystalické fáze v objemu vrstvy – detail.

Produkt krystalizace byl určen pomocí rentgenové strukturní analýzy, jejíž výsledek je uveden na obr. 23. Bylo zjištěno, že vzniklé krystaly tvoří difosforečnan titaničitý. Důvodem vzniku sklokeramické vrstvy je tedy krystalizace TiP_2O_7 .



Obr. 23: Rentgenová strukturní analýza sklokeramické vrstvy.

5. Závěr

Cílem této bakalářské práce bylo připravit a následně studovat strukturu a některé fyzikálně-chemické vlastnosti skel systému $\text{TiO}_2 - \text{CaO} - \text{ZnO} - \text{P}_2\text{O}_5$. Toto složení bylo zvoleno záměrně, na základě studia literatury týkající se bioaktivních fosfátových skel. Skla systému $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ jsou nejběžněji studována skla, označována jako tzv. bioskla, jejich vlastnosti lze upravit přidávkem dalších kovů, zejména přechodných. Skla obsahující přechodný kov vykazují dobrou chemickou odolnost a stabilitu a zároveň mají i dobré mechanické vlastnosti. Sklům s obsahem titanu je věnována velká pozornost z hlediska jejich použití v oblasti medicíny a lékařství. Tato skla jsou biokompatibilní a korozi odolná.

Celkem byla připravena 4 skla systému $x\text{TiO}_2 - (25-x)\text{CaO} - 25\text{ZnO} - 50\text{P}_2\text{O}_5$, kde $x = 0, 1, 5, \text{ a } 10$. Všechna připravená skla byla homogenní a prohlubující se fialová barva souvisela se vzrůstajícím množstvím titanu. Tato skla byla pro studium zvolena záměrně, a to proto, že by se dala potenciálně použít jako ochranné povlaky, ať už ve formě sklovitých nebo sklokeramických ochranných vrstev, a to buď pro keramické (např. korundové), nebo kovové povrchy.

Byla stanovená měrná hmotnost a měrný objem připravených skel. Ze srovnání hodnot pro všechna skla lze usoudit, že struktura skel se stává s narůstajícím obsahem oxidu titaničitého kompaktnější.

Na základě termomechanických měření byly stanoveny hodnoty koeficientu teplotní roztažnosti, teploty skelné transformace a teploty měknutí. Hodnoty koeficientu teplotní roztažnosti se snižovaly, kdežto teploty skelné transformace a teploty měknutí rostly se vzrůstajícím obsahem titanu. Záměna oxidu vápenatého oxidem titaničitým tedy vede ke zpevnování sklovité sítě.

Více informací o struktuře skel poskytla Ramanova spektroskopie a ^{31}P MAS NMR. Obě metody potvrdily předpoklad, že s rostoucí záměnou dvoumocného vápníku čtyřmocným titanem, dochází k postupné změně struktury. Bylo zjištěno, že titan se ve struktuře nachází jako šestikoordinovaný. Dochází ke zkracování původních metafosforečnanových řetězců a kratší fosforečnanové struktury jsou následně provázány vazbou titanu ke vzniklým nemůstkovým kyslíkům. Důsledkem je zpevnění celé skelné sítě. To vysvětluje i zjištěné, velmi výrazné, snížení rozpustnosti skel se stoupajícím obsahem titanu.

Dále byly studovány povrchové vlastnosti skel pomocí povrchové energie a kontaktních úhlů. Bylo zjištěno, že povrch skel je dobře smáčivý a hydrofilní. Přídavek TiO_2

hodnotu celkové povrchové energie výrazně neovlivnil, z vyšších hodnot disperzní složka je možno usoudit, že vazby na povrchu jsou spíše kovalentní než iontové. Z hodnot tzv. frakční polarizability je možné s určitou opatrností usoudit, že povrchy všech skel jsou vhodné pro růst buněčných kultur.

Též byla připravena vrstva skla $5\text{TiO}_2 - 20\text{CaO} - 25\text{ZnO} - 50\text{P}_2\text{O}_5$ na titanovou destičku. Vrstva se na pohled zdála sklovitá, ale detailnější prozkoumání pod optickým mikroskopem ukázalo, že se jedná o vrstvu sklokeramickou. Důvodem byla krystalizace TiP_2O_7 . Tato studie prokázala, že nanášení fosforečnanových skel s obsahem oxidu titaničitého na kovovou destičku je možné a této problematice bude věnována další pozornost.

6. Použitá literatura

- [1] Frumar M. *Chemie pevných látek I (úvod)*, Vysoká škola chemicko-technologická, Katedra obecné a anorganické chemie, Pardubice: 1992.
- [2] Čechová K. *Metafosforečnanová skla pro ochranné povlaky*. Pardubice, 2014. Diplomová práce. Univerzita Pardubice. Fakulta chemicko-technologická. Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek.
- [3] Pilný P. *Kinetická analýza termoanalytických dat*, Olomouc: 2012.
- [4] Ležal D., Macko P. *Nekryštalické polovodiče*, Alfa. Bratislava: 1988.
- [5] Van Wazer, J. *Phosphorus and its Compounds*. Vol. 1, 2. Interscience, New York: 1951.
- [6] Koudelka L., Mošner P., Rosslerová I. Fosfátová skla: Struktura – vlastnosti – aplikace. *Sklář a keramik* 7 – 8 (2013), s. 155 – 160.
- [7] Pickup D. M., Ahmed I., Guerry P., Knowles J. C., Smith M. E., Newport R. J. The structure of phosphate glass biomaterials from neutron diffraction and ^{31}P nuclear magnetic resonance data. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2007, 19.
- [8] Lopez-Noriega A., Arcos D., Izquierdo-Barba I., Sakamoto Y., Terasaki O., Vallet-Regi M. Ordered Mesoporous Bioactive Glasses for Bone Tissue Regeneration, *Chemistry of Materials*, 2006, 18 (13), s. 3137-3144.
- [9] Braner D. S. Phosphate Glasses. In: Jones J. R., Clare A. G. *Bio – Glasses, An Introduction*. Otto Schott Institute, Friedrich Schiller University Jena, Germany (2012).
- [10] Abou Neel E. A., Pickup D. M., Valappil S. P., Newport R. J., Knowles J. C. Bioactive functional materials: a perspective on phosphate-based glasses, *Journal of Materials Chemistry*. 2009, 19, s. 690-701.
- [11] Neel E. A. A., O'Dell L. A., Smith M. E., Knowles J. C. Processing, characterisation, and biokompatibility of zinc modified metaphosphate based glasses for biomedical applications. *J Mater Sci: Mater Med.*, 2008, 19, s. 1669-1679.
- [12] Karakassides M. A., Saranti A., Koutselas I.: Preparation and structural study of Binary phosphate glasses with high calcium and/ or magnesium content. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004, 347, s. 69-79.
- [13] Neel E. A. A., Chrzanowski W., Pickup D. M., O'Dell L. A., Mordan N. J., Newport R. J., Smith M. E., Knowles J. C.: Structure and properties of strontium-doped phosphate-based glasses. *Journal of the Royal Society Interface*, 2009, 6, s. 435-446.

- [14] Donald I W.: Waste Immobilization in Glass and Ceramic Based Hosts – Radioactive, Toxic and Hazardous Wastes, *Wiley*, Chichester: 2010.
- [15] Xiuying L., Huaming Y., Xiaolan S., Yue W. *J. Non – Cryst. Solids* 379 (2013) s. 208– 213.
- [16] Brow R. K., Tallant D. R. *J. Non-Cryst. Solids* 222 (1997), s. 396-406.
- [17] Mascaraque N., Sierro J. L. G., Durán A., Muñoz F.: *Solis State Ionics* 233 (2013), s. 73-79.
- [18] Cobb H. M. Zinc. In: ASM International. *Dictionary of Metals* [online]. Material Park, Ohio, 2012. s. 274 – 277. [cit. 2017-05-04]. ISBN 978-1-61503-978-4. Dostupné z: https://app.knovel.com/web/view/swf/show.v/rcid:kpDM00000A/cid:kt00B0KCN1/viewerType:pdf/root_slug:dictionary-of-metals?cid=kt00B0KCN1&page=1&q=zinc&b-q=zinc&sort_on=default&b-facet-selected=item_type_nospace:tsection&b-group-by=true&b-search-type=tech-reference&b-sort-on=default&scrollto=zinc.%20A%20chemical%20el
- [19] The United States Pharmacopeial Convention. *Food Chemical Codex* [online]. 10th edition. The United States Pharmacopeial Convention: 2016. Last Update: Oct. 2016. [cit. 2017-05-04]. ISBN 978-1-5231-0167-2. Dostupné z: [https://app.knovel.com/web/view/itable/show.v/rcid:kpFCCE0031/cid:kt00CP3F43/viewerType:itable/root_slug:food-chemicals-codex/url_slug:food-chemi-chemicals-codex?b-q=calcium%20oxide&b-within-title=true&b-group-by=false&b-search-type=tech-reference&b-sort-on=default&b-toc-cid=kpFCCE0031&b-toc-root-slug=food-chemicals-codex&b-toc-url-slug=food-chemi-chemicals-codex&b-toc-title=Food%20Chemicals%20Codex%20\(10th%20Edition\)&start=0&columns=1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,21,22,23,24](https://app.knovel.com/web/view/itable/show.v/rcid:kpFCCE0031/cid:kt00CP3F43/viewerType:itable/root_slug:food-chemicals-codex/url_slug:food-chemi-chemicals-codex?b-q=calcium%20oxide&b-within-title=true&b-group-by=false&b-search-type=tech-reference&b-sort-on=default&b-toc-cid=kpFCCE0031&b-toc-root-slug=food-chemicals-codex&b-toc-url-slug=food-chemi-chemicals-codex&b-toc-title=Food%20Chemicals%20Codex%20(10th%20Edition)&start=0&columns=1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,21,22,23,24).
- [20] Kulveitová H. *Chemie II (Chemie prvku)*. Vysoká škola báňská-Technická univerzita Ostrava, 2007, s. 94-95. ISBN 978-80-248-1322-6.
- [21] Pemberton J. E., Latifzadeg L., Fletcger J. P., Risbud S. H. Raman Spectroscopy of Calcium Phosphate Glasses with Varying CaO Modifier Concentrations. *Chem. Mater.*, 1991, 3 (1), 195-200.
- [22] Kiani A., Lakhkar N. J., Salih V., Smith M. E., Hanna J. V., Newport R. J., Pickup D. M., Knowles J. C. Titanium-containing bioactive phosphate glasses. *Philosophical Transactions Of The Royal Society A*, 2012, 370, 1352-1375.
- [23] Holčapek, M. *Nukleární magnetická rezonance* [Přednáška]. Pardubice: Univerzita Pardubice, FCHT, Katedra analytické chemie, 13. 3. 2017.

- [24] Krásný I., *Měření kontaktních úhlů smáčení a určování povrchové energie plastů*. Zlín, 2010. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická.
- [25] Abou Neel E. A., Chrzanowski W., Knowles J. C. Effect of increasing titanium dioxide content on bulk and surface properties of phosphate glasses. *Acta Biomaterialia*. 2008, 4, s. 523-534.
- [26] Ponssonet L., Reybier K., Jaffrezic N., Comte V., Lagneau C., Lissac M., Martelet C. Relationship between surface properties (roughness, wettability) of titanium and titanium alloys and cell behaviour. *Materials Science and Engineering C*. 2003, 23, s. 551-560.
- [27] Sinouh H., *Phys J. Chem. Solids* 73 (2012) s. 961-968.
- [28] Brow R. K., Tallant D. R., Warren W. L., McIntyre, D. E. A. Day, *Phys. Chem. Glasses* 1997, 38 s. 300-306.
- [29] LuO Y. R., *Comprehensive Handbook of chemical bond Energies*, CRC Press, Boca Raton. 2007.

Údaje pro knihovnickou databázi

Název práce	Bioaktivní fosforečnanová skla
Autor práce	Klára Svobodová
Obor	Farmakochemie a medicínální materiály
Rok obhajoby	2017
Vedoucí práce	doc. RNDr. Jana Holubová, Ph.D.
Anotace	<p>Byla připravena a následně studována skla systému $x\text{TiO}_2 - (25-x)\text{CaO} - 25\text{ZnO} - 50\text{P}_2\text{O}_5$, kde $x = 0, 1, 5$ a 10. Celkem byly připraveny 4 vzorky skel. Všechna připravená skla byla homogenní a jejich zbarvení záviselo na použitém množství titanu. Tato skla byla pro studium zvolena z hlediska potenciálního použití jako biokompatibilní materiály. Připravené vzorky byly popsány pomocí měrné hmotnosti, molárního objemu, povrchové energie. Dále byla zjištěna teplota skelné transformace, teplota měknutí a koeficient teplotní roztažnosti. Struktura připravených skel byla studována pomocí Ramanovy spektroskopie a ^{31}P MAS NMR. Kvalita povrchu studovaných skel byla vyhodnocena pomocí měření kontaktních úhlů a výpočtu povrchové energie. Pozornost byla také věnována studiu degradace připravených skel ve vodném prostředí.</p>
Klíčová slova	Sklo, vlastnosti fosforečnanových skel, Ramanova spektroskopie, ^{31}P MAS NMR, termická analýza, kontaktní úhel, povrchová energie, měrná hmotnost, měrný objem.