

Termisesti hydrokarbidoidun huokoisen piin
pintakäsittelyn ja huokosrakenteen vaikutus tämän
bioaktiivisiin ja biohajoaviin ominaisuuksiin

Pro Gradu
Turun yliopisto
Fysiikka
2026
LuK Jesse Antinoja
Tarkastajat:
Prof. Jarno Salonen
FT Ermei Mäkilä

Turun yliopiston laatujärjestelmän mukaisesti tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck-järjestelmällä

Antinoja, Jesse Termisesti hydrokarbidoidun huokoisen piin pintakäsittelyn ja huokosrakenteen vaikutus tämän bioaktiivisiin ja biohajoaviin ominaisuuksiin

Pro Gradu, 65 s.

Fysiikka

Heinäkuu - 2026

Suukudossairaudet ovat yksi yleisimmistä sairauksista maailmassa. Esimerkiksi parodontiitista eli hampaan kiinnityskudossairaudesta kärsii jopa 19% maailman aikuisväestöstä. Pitkälle edennyt parodontiitti taas voi johtaa hampaiden irtoamiseen ja lisää riskiä muihin yleissairauksiin. Suukudossairaudet ja hampaiden kiinnityskudoksen vauriot luovat tarpeen lääkinnällisille laitteille, jotka eivät vain korvaisi vaurioitunutta kudosta, vaan edistäisivät sen uusiutumista. Viime vuosina bioaktiivisten materiaalien hyödyntäminen hammaslääketieteellisissä 3D-tulostettavissa suuproteeseissa onkin herättänyt kasvavaa kiinnostusta. Huokoinen pii on lupaava biomateriaali tällaisiin sovelluksiin sen bioaktiivisuuden, biohajoavuuden ja huokosrakenteen muokattavuuden ansiosta.

Tämän työn tavoitteena oli tutkia huokoisen piin mikropartikkeleiden soveltuvuutta bioaktiivisena täyteaineena hammaslääketieteellisiin 3D-tulostettaviin suuhygienialaitteisiin sekä selvittää huokosrakenteen ja pintakäsittelyn vaikutusta materiaalin ominaisuuksiin. Työssä valmistettiin tavallisia huokoisen piin mikropartikkeleita, sekä hierarkisen huokosrakenteen uudelleensyövytettyjä mikropartikkeleita. Piipartikkeleita käsiteltiin työtä varten kehitellyllä muokatulla termisellä hydrokarbidointimenetelmällä eri huippulämpötiloissa niiden biohajoavien ominaisuuksien optimoimiseksi. Näytteitä karakterisoitiin FTIR-, DSC-, SEM-EDS-, ja typpiadsorptiometauksilla, sekä liuotus- ja bioaktiivisuuskokeilla.

Tulokset osoittivat piin huokoisuuden vaikuttavan pintakäsittelyn tuloksiin ja huokosrakenteen kestävyYTEEN käsittelyssä. Pintakäsittelyn vaikutukset olivat voimakkaampia korkeamman huokoisuuden partikkeleille. Termisen hydrokarbidointikäsittelyn lämpögradientilla havaittiin suurempi merkitys lopputuotteen ominaisuuksiin, kuin käsittelyn huippulämpötilalla. Huippulämpötilan kasvattaminen vähensi pinnalle jääviä Si-H_x-sidoksia tasaisesti lämpötilan kasvaessa, mutta ristisilloittuneen Si-C-kerroksen muodostumista havaittiin vasta korkeammissa lämpötiloissa. Huippulämpötilan kasvattamisella havaittiin vain marginaalinen vaikutus liukoisuuteen. Käytetyllä koeasetelmalla ei havaittu kasvanutta bioaktiivisuutta THCPSi-kyllästettyillä muovikiekoilla. Huokosrakenteen ominaisuudet ja pintakäsittelyn voimakkuus vaikuttavat yhdessä merkittävästi huokoisen piin ominaisuuksiin ja sen vuorovaikutukseen ympäristönsä kanssa.

Asiasanat: huokoinen pii, RaPSi, terminen hydrokarbinointi, bioaktiivisuus, biohajoavuus, 3D-tulostus

Sisällys

Johdanto	1
1 Materiaalien bioaktiivisuus ja liukoisuus	3
2 Huokoinen pii	5
2.1 Huokoisuus	6
2.2 Valmistus	7
2.3 Kemiallinen uudelleensyövytys	13
2.4 Pintakäsittelymenetelmät	15
2.4.1 Hapetus	16
2.4.2 Hydrosilylointi	17
2.4.3 Terminen karbidointi	17
2.5 Sovellukset biomateriaalina	19
2.5.1 Pii luukudostekniikassa	21
3 Materiaalit ja menetelmät	23
3.1 Fotopolymeerimuovi	23
3.2 Kaasuadsorptio	25
3.3 FTIR	28
3.4 Kalorimetria	30
3.5 Kontaktikulmamittaus	32
3.6 SEM	34
4 Tutkimukset ja tulokset	35
4.1 Huokoisen piin valmistus käytännössä	36
4.2 Jauhatus	37
4.3 Muokattu terminen hydrokarbidointi	38
4.3.1 Käsittelyn vaikutus pintakemiaan	40

4.3.2	Käsittelyn vaikutus huokosrakenteeseen	44
4.3.3	Käsittelyn vaikutus hapettumisalttiuteen	47
4.3.4	Kontaktikulmamittaukset	52
4.3.5	Liuotuskokeet	53
4.3.6	Bioaktiivisuustestit	55

5	Johtopäätökset ja yhteenveto	60
----------	-------------------------------------	-----------

Johdanto

Lääketieteessä ja erityisesti luukudostekniikassa on kasvava tarve sellaisille materiaaleille, jotka eivät vain korvaisi vaurioitunutta kudosta, vaan aktiivisesti edistäisivät kudoksen uusiutumista. Tällaisia materiaaleja kutsutaan biomateriaaleiksi. Perinteiset proteesimateriaalit ovat niin kutsutusti bioinerttejä, jolloin niiden ensisijainen tehtävä on tarjota mekaanista tukea ilman merkittävää biologista vaikutusta ympäröivän kudoksen kanssa. Sen sijaan biomateriaalit voivat toimia itsessään esimerkiksi proteesimateriaalina, tai niitä voidaan käyttää bioinerttien proteesimateriaalien pinnoittamiseen. Bioaktiivisten pinnoitteiden tavoitteena on muodostaa rajapinta implantin ja kudoksen välille, mikä parantaa proteesin integroitumista kudokseen ja vähentää näin haitallisia tulehdusreaktioita [1].

Pii on yksi nyky-yhteiskuntamme tärkeimmistä yksittäisistä materiaaleista sen sähköisten ominaisuuksiensa vuoksi. Piillä on kuitenkin myös toinen kiintoisa ominaisuus: bioaktiivisuus ja biohajoavuus. Erityisesti huokoisen piin (engl. Porous Silicon, PSi) on todettu olevan oiva kandidaatti tulevaisuuden biomateriaalien kehityksessä. Piin hajotessa kehon ympäristöön muodostuu piiyhdisteitä, joiden on havaittu vaikuttavan positiivisesti kehon tukikudoksen ja luun kaltaisen mineraalin, hydroksiapatiitin (HA) muodostukseen [2–6]. Hydroksiapatiitti on luukudoksen tärkein epäorgaaninen rakenneosaa, ja sen mineralisoituminen proteesimateriaalin pinnalle voi nopeuttaa materiaalin integroitumista kehoon [4]. Mielenkiintoisen tutkimuskohteen huokoisesta piistä tekee sen bio-ominaisuuksien vahvuuksien muokattavuus. Piin biohajoavuuden nopeutta ja bioaktiivisuuden voimakkuutta voidaan hallita huokosrakenteen ja pintakäsittelyn avulla, sillä huokoskoko, kokonaishuokoisuus ja pintakemia vaikuttavat piin liukenemisnopeuteen ja biologiseen vasteeseen [2]. Piin huokosrakenne pystytään säätämään tarkasti kuhunkin sovellukseen sopivaksi, ja valmistettuja huokoisen piin partikkeleita pystytään pintakäsittelemään stabiilimmiksi merkittävästi vaikuttamatta huokosrakenteeseen [7].

Lisäävän valmistuksen eli tuttavallisemmin 3D-tulostamisen materiaalien ja tekniikan kehitys on viime vuosien aikana mahdollistanut sen sovellukset lääketieteessä. Hammaslääketieteessä 3D-tulostamista hyödynnetään esimerkiksi väliaikaisten purentakiskojen, oikomiskojeiden, hammaskruunujen ja siltaproteesien valmistuksessa, jossa näihin sovelluksiin käytettävien materiaalien kysyntä on lisääntynyt [8, 9]. Monet näistä tuotteista voivat olla pitkiäkin aikoja kosketuksissa hampaan ja suun pehmytkudoksen kanssa, mikä tarjoaa mahdollisuuksia lisätä proteesimateriaaleihin bioaktiivisia ominaisuuksia. Tämä voisi tarkoittaa esimerkiksi bioaktiivisten ionien vapautumista suun ympäristöön, mikä nostaisi suun pH-arvoa paikallisesti ja hidastaisi esimerkiksi kariksen ja haitallisen biofilmin muodostumista. Huokoisen piin huokosrakenne ja edellä mainitut ominaisuudet tarjoavat kiinnostavia tutkimusmahdollisuuksia tällaisten bioaktiivisten suuhygieniatuotteiden valmistukseen. Piin soveltamisen proteesimateriaalien pinnoittamiseen toisi toisenkin lisäedun; piin on osoitettu toimivan hyvin lääkelatauksen sovelluksissa, jolloin piin luontaisten bioaktiivisten ominaisuuksien lisäksi se voisi hajotessaan kehoon vapauttaa esimerkiksi antibakteerisia lääkkeitä [10, 11].

Huokoisen piin hyödyntämiseen biomateriaalina liittyy myös haasteita. Hammaslääketieteessä yleisesti käytetty 3D-tulostamisen tekniikka perustuu valokovettamiseen, jossa vähän valoa siroavat monomeerit polymerisoituvat kiinteäksi rakenteeksi altistuessaan tietyn aallonpituuden valolle. Huokoisen piin lisääminen tällaisiin materiaaleihin lisää valon siroamista materiaalin sisällä, ja näin huonontaa muovimateriaalin konversioastetta. Myös piin pintakäsittelyn voimakkuuden ja oikean huokosrakenteen säilymisen optimointi voi osoittautua haasteelliseksi.

Tässä työssä tutustuttiin huokoisen piin valmistukseen sekä pintakäsittelytapoihin, jotka voisivat parantaa sen bioaktiivisia ja biohajoavia ominaisuuksia esimerkiksi hammaslääketieteellisissä sovelluksissa. Piin mikropartikkeleita pintakäsiteltiin muokatulla termisellä hydrokarbidointikäsittelyllä eri huippulämpötiloissa näi-

den ominaisuuksien optimoimiseksi. Tutkimukset toteutettiin sekä tavallisella huokoisella piillä, että lisäkäsittellyllä uudelleensyövytetyllä piillä, joista tavallisen huokaisen piin valmistamiseen tutustutaan työssä myös tarkemmin. Työn tavoitteena oli selvittää pintakäsittelyn voimakkuuden vaikutus piin bioaktiivisiin ominaisuuksiin ja arvioida sen soveltuvuutta osaksi PMMA (polymetyylimetakrylaatti)-pohjaisia proteesimateriaaleja. PMMA-muovit, tuttavallisemmin akryylit tai plexilakit ovat yleisesti hammaslääketieteessä käytetty proteesimateriaali [12, s. 223].

1 Materiaalien bioaktiivisuus ja liukoisuus

Bioaktiivisten luuproteesien historia ulottuu 1960-luvulle. Pitkään kliinisessä käytössä olleiden metallisten ja epäorgaanisten proteesien haittapuolista alettiin ymmärtää yhä enemmän, ja kiinnostus bioinerttien materiaalien korvaamiseksi alkoi kasvaa. Varhaiset implanttimateriaalit kehitettiin mahdollisimman bioinerteiksi, jotta keho ei reagoisi niihin epätoivotuilla vasteilla. Myöhemmin tutkimus on siirtynyt biomateriaaleihin, jotka vuorovaikuttavat aktiivisesti kehon kanssa ja stimuloivat sekä luun muodostusta, että pehmytkudoksen uusiutumista [13]. Tämä askel tapahtui, kun L. Hench havaitsi vuonna 1971 kehittämänsä biolasin kykenevän muodostamaan hydroksiapatiittikerroksen lasin ympärille biologisessa ympäristössä, mikä mahdollisti vahvan sidoksen syntymisen implanttimateriaalin ja kehon välille [13]. Nykyään tutkimusta kohdistetaan yhä enemmän biohajoaviin ja bioaktiivisiin materiaaleihin, joita kehitetään jatkuvasti eri lääketieteen osa-alueisiin [8, 14]. Erityisesti biohajoavien proteesien tutkimus on lisääntynyt, ja myös piihin perustuvia materiaaleja tutkitaan ahkerasti [15].

Biomateriaaleilla tarkoitetaan materiaaleja, jotka on tarkoitettu yhteensopiviksi ihmiskehon kanssa, ja joita voidaan käyttää lääketieteen sovelluksissa esimerkiksi implanttien tai lääkeannostelun tarkoituksiin. biomateriaali voi olla joko luonnostaan elävän organismin tuottama materiaali, tai keinotekoisesti valmistettu bio-

yhteensopiva materiaali [16]. Tällaiset materiaalit ovat ominaisuuksiltaan vähintään bioyhteensopivia, jolloin niiden läsnäolo ei aiheuta haitallisia reaktioita kehossa. Biomateriaalit voidaan edelleen jakaa kolmeen kategoriaan: bioaktiivisiin, bioinerteihin ja biohajoaviin materiaaleihin [17]. Lyhyesti ilmaistuna bioaktiiviset materiaalit osallistuvat aktiivisesti ympäristönsä muokkaamiseen kehossa jollain tavalla. Bioinertit materiaalit sen sijaan eivät hajoa tai vaikuta kehoon positiivisesti tai negatiivisesti. Biohajoavat materiaalit taas hajoavat keholle käsiteltäviksi osiksi, ja poistuvat kehosta samalla elävän kudoksen täyttäessä tilaa sen hajotessa [12, s. 7].

Bioaktiivisuus on lääketieteessä löyhästi käytetty termi, joka voi tarkoittaa mitä tahansa hyödyllistä tai haitallista vaikutusta, joka aineella on elävään kudokseen. Bioaktiivistilla materiaaleilla on kyky muodostaa kemiallinen sidos ympäröivään kudokseen, mitä bioinerteilla materiaaleilla ei ole. Tarkemmin määritettynä luukudostekniikan kontekstissa bioaktiivisuudella tarkoitetaan kuitenkin kehoon istutetun materiaalin kykyä aloittaa luun mineralisaatio eli osteogeneesi. Tähän kykyyn vaikuttavat monet fysikaaliset, kemialliset ja biologiset tekijät, sekä esimerkiksi materiaalin ja kudosten pintojen hierarkkinen rakenne [18, s. 283].

Vastaavasti biohajoavuudella on useita englanninkielisiä termejä, joita käytetään kirjallisuudessa ristiin. Samaa tarkoittavia termejä voivat olla engl. biodegradation, bioerosion, bioabsorption, bioresorption [3]. Näistä yleisimmät ovat biodegraaatio ja bioresorptio, joista ensimmäinen voidaan määritellä biologisten tekijöiden välittämiksi kemiallisiksi prosesseiksi, joiden seurauksena materiaali hajoaa kahdeksi tai useammaksi jälkituotteeksi. Termillä bioresorptio voidaan taas tarkoittaa kehon kykyä poistaa materiaali tai sen hajoamistuotteet kehosta luontaisten prosessien kautta [19]. Tässä työssä puhutaan näistä yhteisesti termillä biohajoavuus.

Materiaalien bioaktiivisuutta ja -hajoamista on pystyttävä tutkimaan laboratorioympäristössä (*in vitro*), joten ne pitää voida todentaa jonkin kokeellisen määrittämenetelmän avulla. Yleisesti käytetty menetelmä materiaalin biohajoavuuden

arviointiin on sen kyky liueta simuloituun kudostesteeseen (engl. Simulated Body Fluid, SBF), joka on Kobuko ym. vuonna 1990 esittämä liuos ja menetelmä apatiitin muodostumisen tutkimiseen [20]. SBF on keinotekoinen neste, joka jäljittelee koostumukseltaan veren plasmasta löytyvien epäorgaanisten ionien konsentraatiota. Erilaisia SBF-koostumuksia ja valmistustapoja on ehdotettu useita eri tarkoituksiin, mutta sen tärkein ominaisuus on kudostestettä vastaava pH-arvo [21].

Bioaktiivisuutta voidaan mitata materiaalin kyvyllä katalysoida luun kaltaisen mineraalin, hydroksiapatiitin kiteytymistä materiaalin pinnoille sen hajotessa SBF:ään. Hydroksiapatiitti on luonnossa esiintyvä mineraali, joka koostuu kalsiumfosfaatista ja hydroksyyli-ryhmästä, kemialliselta kaavaltaan $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$. Noin 65-70 % luun kuivamassasta muodostuu hydroksiapatiitin biologisesti syntyvästä muunnelmasta, luumineraalista [22]. Bioaktiivisuuden mahdollistajana hydroksiapatiitti voi toimia esimerkiksi välittäjäkerroksena epäorgaanisen luuproteesin ja elävän kudoksen välillä. Materiaalin pintakemialla on keskeinen rooli hydroksiapatiitin kiteytymisessä. Kiteytymiprosessi alkaa nukleaatiokeskuksista, joista apatiitin muodostumisen ketjureaktio käynnistyy. Nukleaatiokeskuksia muodostuu materiaalin pinnalla olevista hydroksyyli-ryhmistä, jotka sitovat kalsium- ja fosfaatti-ioneja. Lisäksi materiaalin rakenteelliset ominaisuudet, kuten suuri pinta-ala lisäävät mahdollisuuksia nukleaatiokeskusten syntymiselle [23].

2 Huokoinen pii

Huokoisen piin historia ulottuu vuoteen 1956, jolloin Arthur ja Ingeborg Uhlir tekivät kokeita Bellin laboratoriossa germaniumin ja piin kiillottamiseksi syövyttämällä niitä fluorivetyhapossa (HF). He kuitenkin havaitsivat piinäytteen pinnan tummentuneen ja muodostaneen reikiä kiillottumisen sijaan, eivätkä pitäneet tätä tulosta merkittävänä. He keskittyivät tarkemmin germaniumin kiillottamiseen ja kirjasivat epätoivotun piin reaktion työkirjaansa. [24, 25]. Huokoisesta piistä alettiin kiinnostu-

maan kuitenkin vasta myöhemmin 70- ja 80-luvuilla. Y. Watanabe esitti tavan huokoisen piin valmistukseen sähkökemiallisella syövytyksellä vuonna 1975 [26]. Vuonna 1984 Pickering ym. havaitsivat kryolämpötilojen fotoluminesenssia [27]. 90-luvun alussa L. T. Canham sekä V. Lehmann ja U. Gösele julkaisivat kaksi käänteentekevää artikkelia huokoisen piin kyvystä fotoluminesenssiin myös huoneenlämpötilassa [28, 29]. Tämä sytytti uuden kiinnostuksen materiaalia kohtaan ja johti useiden eri sovelluskohteiden tutkimukseen, kuten fotoluminesenssiin, elektroluminesenssiin, sensoritekniikkaan, akkutekniikkaan ja lääkelataustekniikkaan [7]. Vuosien varrella osa alkuperäisistä tutkimusaiheista on osoittautunut tuloksettomiksi, mutta tilalle on syntynyt uusia tutkimussuuntauksia. Tällä hetkellä eniten tutkitut PSi:n sovellukset liittyvät litiumakkutekniikkaan sekä biomateriaalitekniikkaan [11, 30]. Tarkemmin biomateriaalitekniikassa tutkimuskohteena ovat olleet lääkelatauksen, biosensoreiden ja erilaisten implanttien ja luukudostekniikan sovellukset [11].

2.1 Huokoisuus

Huokoisuus on keskeinen kiinteiden aineiden ominaispiirre, jota esiintyy jossain muodossa useimmissa materiaaleissa. Huokoisuus vaikuttaakin materiaalin keskeisiin ominaisuuksiin kuten tiheyteen, lämmönjohtavuuteen, lujuuteen, kemialliseen reaktiivisuuteen ja materiaalin vuorovaikutukseen nesteiden kanssa [31, s. 1741]. Näin huokoisuutta tulee pystyä määrittelemään ja tutkimaan johdonmukaisesti. Huokosten rakennetta määritetään IUPAC:in (International Union of Pure and Applied Chemistry) suosituksesta kolmella suurella; huokoisuus, ominaispinta-ala sekä huokoskoko. Yleisimmät huokoisuuden mittaustavat liittyvät jollain tavalla kaasujen adsorboitumiseen, jolloin huokosten määrittäminen riippuukin yhtä paljon mittaustavasta kuin itse näytteestä.

Huokoisuus on määritetty materiaalin huokosten kokonaistilavuuden V_p ja koko

näytteen näennäisen tilavuuden V_T suhteeksi yhtälön 1 mukaan [31, s. 1744]:

$$P = \frac{V_p}{V_T} \quad (1)$$

Huokoisten kokonaistilavuudella tarkoitetaan kaikkien avoimien ja suljettujen huokoisten yhteistilavuutta. Näennäisellä tilavuudella tarkoitetaan sitä mitattua koko näytteen tilavuutta, joka voidaan havaita esimerkiksi syrjäytetyn nesteen tilavuutena, tai muin havaintokeinoin. Näin ei kuitenkaan voida mitata suljettujen huokosten tilavuuden osuutta, koska neste ei pääse täyttämään niitä. Huokoisen piin tapauksessa huokoisuus on kuitenkin saatu yleisimmin aikaan sähkökemiallisella syövytyksellä, joten voidaan olettaa että kaikki huokokset ovat avoimia, sillä elektrolyytin on pitänyt päästä kontaktiin pinnan kanssa. Vastaavasti ominaispinta-ala on näytteen havaittava pinta-ala suhteessa massayksikköön. Huokosten tilavuutta ja ominaispinta-alaa mitataan yleisesti kaasuaabsorption avulla, ja siihen tutustutaan paremmin osiossa 3.2. Kolmas luokittelutapa on keskimääräisen huokoisten halkaisijan, eli huokoskoon perusteella kolmeen eri kokoluokkaan; mikrohuokosiin, mesohuokosiin ja makrohuokosiin. Mikrohuokosten huokoskoon tulee olla pienempi kuin 2 nm, mesohuokosten 2–50 nm välillä ja makrohuokosten suurempi kuin 50 nm [31, s. 1745]. Yksi huokoisen piin eduista on juuri mahdollisuus tuottaa hyvin erilaisia huokosrakenteita samalla valmistusmenetelmällä, käyttäen eri prosessin ja piristämisen parametreja. Esimerkiksi sähkökemiallisella syövytyksellä kyetään valmistamaan aina nanometrien luokasta muutamien kymmenien mikrometrien kokoluokkaa olevia huokosia [32, 33]. Huokosten kokoa voidaan havainnoida esimerkiksi eri mikroskopiamenetelmillä, kuten atomivoimamikroskoopilla (AFM) tai pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (SEM), tai laskennallisilla menetelmin kaasuaabsorptioisotermistä.

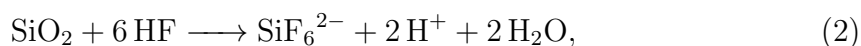
2.2 Valmistus

Huokoisen piin valmistukseen on kehitetty 50 vuoden aikana noin 40 valmistustapaa, kukin painottaen tiettyjä lopputuotteen ominaisuuksia [34]. Tekniikat voi-

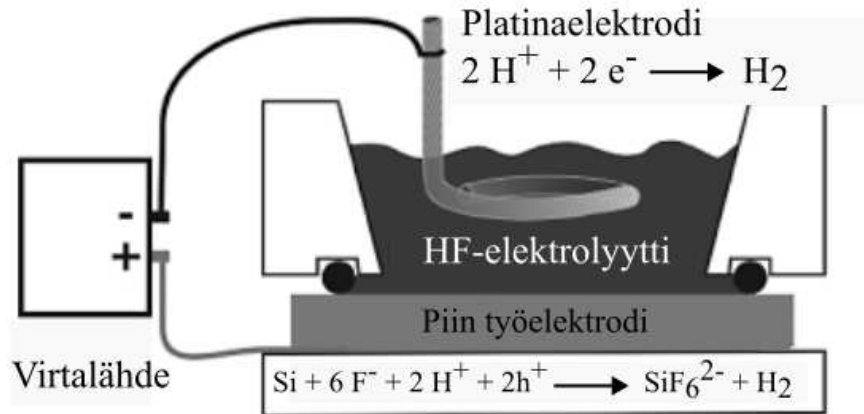
daan jakaa karkeasti kahteen lajiin – ylhäältä alaspäin tapahtuva syövytys (engl. top-down) ja yksittäisistä piiatomeista tai piitä sisältävistä molekyyyleistä kasvatusta (engl. bottom-up). Syövytystapoja on lukuisia, joista yleisimmät ovat sähkökemiallinen anodisointi, kemiallinen syövytys, metalliavusteinen kemiallinen syövytys sekä höyrösyövytys [34]. Näistä ensimmäisenä Watanaben kehittämä sähkökemiallinen anodisointi on sekä tutkituin, että käytetyin. Tässä työssä hyödynnettiin myös anodisointisyövytystä, jonka tekniikkaan tutustutaan nyt tarkemmin.

Sähkökemiallisessa syövytyksessä sähkövirtaa käytetään muodostamaan elektroniaukkoja piin pinnan atomeihin, jolloin niiden elektronegatiivisuusero ympäröivän elektrolyytinesteen molekyyliin kasvaa niin suureksi, että saadaan aikaan hallittu piin syöpymisen ketjureaktio. Ilman virtaa piin pinnalla tapahtuisi vain vetyterminointia, eli pinnan luontaisen oksidikerroksen vaihtumista vetysidoksiksi. Menetelmän kaaviokuva ja elektrolyytissä tapahtuvia reaktioita on havainnollistettu kuvassa 1. Piikiekko asetetaan vedestä, fluorivetyhaposta ja etanolista koostuvaan elektrolyyttiin, johon ohjataan vakiovirta. Menetelmässä piikiekon alle asetetaan anodi ja elektrolyyttiin upotettuna katodi, joka on valmistettu esimerkiksi platinasta jotta se kestäisi voimakkaasti syövyttävän fluorivetyhapon. Molemmilla elektrodeilla tapahtuu kemiallinen reaktio, joista puhutaan puolireaktioina. Anodilla tapahtuu hapettumisreaktio ja katodilla pelkistymisreaktio. Piikiekon alle asetettu elektrodi vie piistä elektroneja ja tuottaa piihin elektroniaukkoja. Vastaavasti platinaelektrodilla elektrolyyttiin siirtyy lisäelektroneja.

Fluorivetyhapossa piin pinnalle luontaisesti syntyvä piidioksidikerros ensin liukenee spontaanisti [36]



jossa piidioksidi reagoi fluorivetyhapon kanssa muodostaen lopputuotteena piiheksafluoridia, vetyä ja vettä. Tämän jälkeen vetyionit täyttävät syntyneet tilat piin pinoilla ja sanotaan, että pinta vetyterminoituu. Syövytyksessä piihin tuotu positiivi-



Kuva 1. Kaaviokuva huokoisen piin syövytysprosessista. Myös elektrodeilla tapahtuvan puolireaktion reaktiokaavoja havainnollistettu. Reaktiokaavoissa piin elektroniaukkoja merkitään h^+ . Muokattu lähteestä [35].

nen varaus toimii syövytyksen ketjureaktion mahdollistajana kuljettamalla atomien elektroniaukkoja kohti kiteen pintaa. Aukkoja tarvitaan, jotta pinnan ja fluori-ionien elektronegatiivisuusero on tarpeeksi suuri Si–F sidosten syntymiselle [36]. Ensimmäisen fluorin absorboitua muodostuu ketjureaktio, jossa piin pinta reagoi fluorin kanssa jatkuvasti, tuottaen piiheksafluoridia ja vetyä [36]



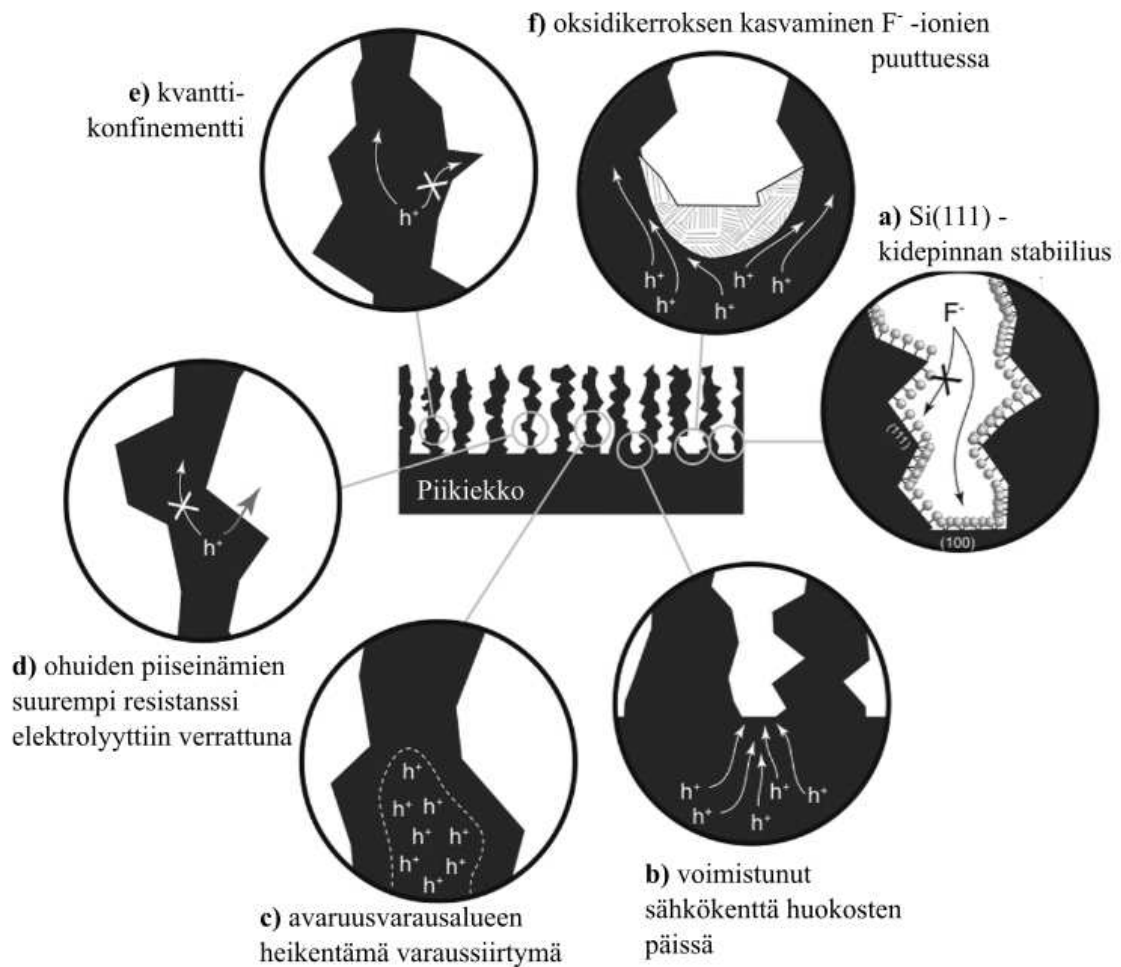
jossa h^+ tarkoittaa elektroniaukkoa ja H^+ protonia. syöpyminen alkaa satunnaisesti kidepinnalla paikoista, joihin aukko kulkeutuu ja fluori-ioni pääsee reagoimaan pinnan atomien kanssa. Tähän voidaan kuitenkin halutessaan vaikuttaa painamalla mikrokokoisia kuoppia kidepintaan. Kuoppien muodon vuoksi sähkökenttä voimistuu marginaalisesti kuopan pohjalla ja aloittaa syöpymisreaktion.

Reaktio jatkuu suoraan alaspäin kidepintaan nähden, koska sähkökenttä on suhteessa voimakkain muodostuvan huokosen pohjalla sinne muodostuvan pyöreän muodon takia, joka vetää elektroniaukkoja puoleensa. Päinvastoin huokosten seinämille syntyy tyhjennysalue, josta varaustenkuljettajat kaikkoon elektronivöiden vääntymisen takia pii-elektrolyyttipinnoilla [35]. Kun huokosten seinämät syöpyvät tar-

peeksi ohuiksi, niiden resistanssi kasvaa suuremmaksi kuin elektrolyytillä, jolloin aukkojen on energettisesti suotuisampaa siirtyä elektrolyyttiin ja reaktiot huokosen seinämällä päättyvät [35]. Seinämällä tapahtuu myös piin piristystyypistä riippuen eri kvantti-ilmiöitä, kuten kvanttivankeutta ja tunneloitumista. Näitä syövytysprosessiin vaikuttavia ilmiöitä on havainnollistettu kuvassa 2. Piihin syövytetyn huokosrakenteen täsmällinen kuvaaminen on hyvin haastavaa sen monimutkaisuuden vuoksi, mutta laadullisesti neljä päämuuttujaa syntyvän huokosrakenteen kuvaamisessa ovat huokosten orientaatio, makrohuokosten täyttöaste, haarautuminen ja huokoskerroksen syvyys. Yleisin kvantitatiivinen määre on kuitenkin huokosten halkaisija [37]. Kirjassaan *Porous Silicon in Practice* [35], M. Sailor avaa viisi yleistä havaintoa huokoisen piin muodostuksessa:

- (i) huokokset muodostuvat tasaisesti ja ilman erityistä järjestystä, jos kiekkoa ei ole erikseen esikuvioitu
- (ii) sähkövirran vuo on suurin huokospintojen pohjalla
- (iii) huokosten seinämäpinnat passivoituvat, johtaen piin liukenemiseen pääasiassa huokoisen ja kiteisen piin rajapinnassa
- (iv) muodostuttuaan huokokset eivät muutu tai hajoa
- (v) huokokset eivät ole tasalaatuisia, vaan muodostavat luonnollisen kokojakauman

Syövytysprosessi tapahtuu pääasiassa piin (100)-kidepinnalla, sillä sen vetysidokset ovat tarpeeksi epästabiileja reaktion mahdollistamiseksi. Si(100)-pinnoilla vedyt ovat pääasiassa sitoutuneet dimeerisesti, johtaen alhaiseen irtautumisenergiaan [38]. Päinvastoin Si(111) kidepinnalla vetyionit ovat adsorboituneet täsmälleen piiatomien yläpuolelle monomeerisesti, tehden sidoksesta vahvemman ja vähemmän alttiin fluori-ionien hyökkäyksille. Tästä syystä syövytyksessä käytettävät piikiekot ovat yleensä kiderakenteeltaan (100)-suuntaisia, jolloin huokokset muodostuvat kohtisuo-

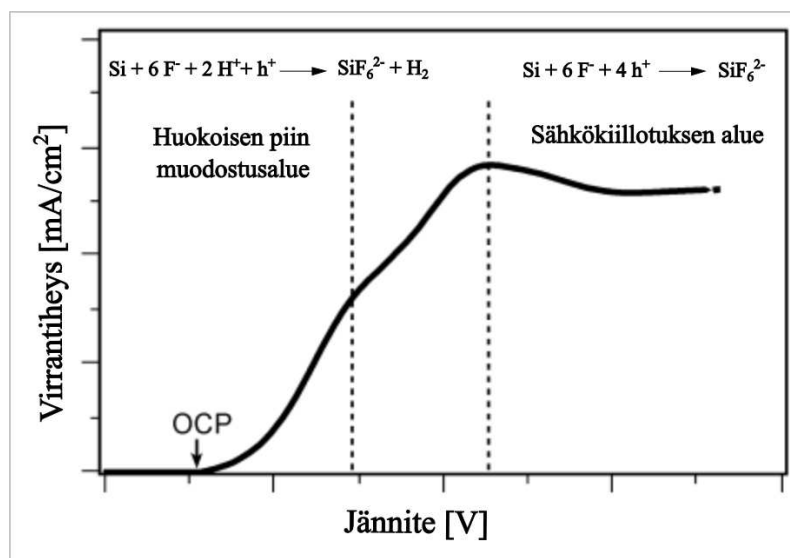


Kuva 2. Huokosten muodostumisen mekanismeja syövytysprosessissa. a) Si(100)-pinta on alttiimpi syövytykselle kuin (111)-pinta ja syöpymisreaktio tapahtuu pääosin (100)-pinnoilla. b) Huokosten päiden pyöreä muoto vahvistaa sähkökenttää ja ohjaa syöpymistä alaspäin. c) Avaruusvarausalueella varauksenkuljettajat kaikkooavat energiavyön taipumisen vuoksi piin ja elektrolyytin rajapinnalla. Päätekijä huokosten koon määriytymiseen n -piristetyllä piillä. d) Huokosten seinämien ohentuessa niiden resistanssi kasvaa suhteessa elektrolyyttiin ja seinämien syöpyminen lakkaa. e) kvanttivankeus-ilmio (engl. quantum confinement) muokkaa vyöaukkoa huokosten seinämien nanorakenteissa ja estää nanorakenteen hajoamisen. f) Jos elektrolyytissä on liian vähän F^- -ioneja tai suurempi sähkökenttä, aukkoja syntyy enemmän kuin fluori pystyy korvaamaan ja huoksen pohja alkaa levitä varaustenkuljettajien siirtyessä pohjalta seinämille ja reaktion nukleofiili vaihtuu vedeksi. Muokattu lähteestä [35].

raan kiekon pintaa vasten [29]. Näin on myös helppoa toteuttaa huokoisen kerroksen irrotus kiekosta suurella virralla syövytysprosessin päätteeksi sähkökiillotuksen avulla. Valmistetun huokoisen piin ominaisuuksiin vaikuttavat sekä piikieken ominaisuudet että lukuisat syövytysprosessin parametrit. Näistä keskeisimmät ovat piin piristys ja sen vahvuus, elektrolyytin koostumus, syövytyksen jännite sekä lämpötila [35, 37].

Suurin yksittäinen vaikuttava tekijä syövytysprosessissa on piristäminen (engl. doping) ja sen määrä. Piristäminen vaikuttaa huokoskokojakaumaan, joka esimerkiksi p -piristetyllä piillä voi olla 1–100 nm väliltä ja kasvaa piristämiskonsentraation kanssa [37]. Puolijohteen piristämällä tarkoitetaan muiden alkuaineiden lisäystä sen kiderakenteeseen aineen sähköisten ominaisuuksien muuttamiseksi. Materiaali voi olla joko p -piristetty tai n -piristetty, jolloin sen elektronirakenteessa on joko ylimääräisiä elektroniaukkoja tai elektroneita. Pii on ryhmän IV alkuaine, joten sen p -piristäminen voidaan tehdä ryhmän III alkuaineilla kuten boorilla. Vastaavasti n -piristäminen tehdään ryhmän V alkuaineilla kuten fosforilla. Esimerkiksi fosforilla on yksi elektroni enemmän kuin piillä, tuottaen lisäelektronin kiderakenteeseen. tämän vuoksi se tarvitseekin sähkövirran lisäksi pohjaan valaistuksen syövytysprosessissa vaadittavien elektroniaukkojen muodostamiseksi [35]. Eri syövytyksen parametrien kombinaatioilla on mahdollista tuottaa hyvin erilaisia huokosten rakenteita. Yleisesti n -tyypin piristämällä tuotetut huokokset ovat suurempia kuin p -piristetyllä, ja ovat makrohuokosten luokkaa. Vastaavasti p -piristämällä huokokset ovat meso- tai mikrohuokosia [35]. piristämisestä ja syövytyksen parametreista johtuen myös huokosten muodostukseen eniten vaikuttavat fysikaaliset ilmiöt vaihtelevat.

Käytetty virrantiheys on toinen keskeinen muuttuja huokosten muodostamisessa. Kuvassa 3 on havainnollistettu sähkösyövytyksen virrantiheyttä jännitteen funktiona. Huokoisen piin muodostusalue on käyrän alkupään eksponentiaalinen vaihe, jota seuraa lineaarinen siirtymävaihe. Käyrän huippukohdalla saavutetaan kriittinen



Kuva 3. Syövytysprosessin virrantiheys suhteessa käytettyyn jännitteeseen. Eri reaktioalueiden kemiallisia reaktioita havainnollistettu. Kuvassa OCP tarkoittaa piin lepojännitettä (engl. open circuit potential). Muokattu lähteestä [35].

virrantiheys J_s , jota suuremmilla virrantiheyksillä huokoisen piin muodostuminen pysähtyy täysin ja oksidikerroksen muodostus huokosten pohjalla johtaa huokoisen kerroksen irtoamiseen kiekosta. Myös huokosten muodostumisalueella potentiaalilla ja virrantiheydellä on vaikutus huokoskokojakaumaan, sen kasvaessa käytetyn virrantiheyden ja potentiaalin kanssa [37]. Sähkökiillotuksessa elektroniaukkoja kulkeutuu piin pintaan enemmän, kuin mitä fluori-ionit kerkeävät reagoida piin kanssa, ja reaktiota ajava molekyyli muuttuu fluorista vedeksi.

2.3 Kemiallinen uudelleensyövytys

Kemiallinen uudelleensyövytys on Teollisuusfysiikan laboratoriossa kehitetty menetelmä syövyttää jo valmiiksi huokoista piitä lisää, muodostaen piihin hierarkisen huokosrakenteen [39, 40]. Menetelmässä tämä toteutetaan kemiallisella regeneratiivisella syövytysmenetelmällä (engl. Regenerative electroless Etching, ReEtching). Menetelmän tavoitteena on kasvattaa partikkeleden huokoisuutta ja ominaispinta-alaa. Näin mahdollistuu käytetyn piimateriaalin tehokkaampi hyödyntäminen pe-

rinteisiin syövytysmenetelmiin verrattuna, ollen samalla kustannustehokkaampi ja helpommin hallittava. Tämä saavutetaan käyttämällä kahta eri hapetinta, joista ensimmäinen toimii reaktion katalyyttinä ja toinen ylläpitää hapetus-pelkistysreaktion kiertoa. Primäärihapettimena esitetty vanadiinipentoksidin (V_2O_5) ja fluorivetyhapon seokseen lisätään toissijaisena hapettimena vetyperoksidia (H_2O_2). Vetyperoksidi on huomattavasti edullisempaa kuin vanadiinipentoksidi ja sillä voidaan korvata jopa 95 % tarvitusta vanadiinipentoksidista. Tällä tavoin syövytykseen tarvittavien materiaalien kustannuksia voidaan vähentää huomattavasti ja parantaa syövytyksen hallittavuutta [40].

Syövytys perustuu vanadiiniyhdisteiden reaktioihin piin pinnalla. V_2O_5/HF seos tuottaa vanadiinidioksidia (VO_2^+), joka vastaanottaa elektroneja piikiteen pinnalta. Tämä tuottaa piin kidepinnalle elektroniaukkoja, joiden vaikutuksesta pinnan piiatomit alkavat reagoida fluorivedyn fluori-ionien kanssa, käynnistäen syövytysprosessin. Vetyperoksidi puolestaan uudistaa vanadiinidioksidi-ioneja ja palauttaa niiden laskeneen hapetusasteen piin kanssa reagoinnin jälkeen. Menetelmän etu on, että reaktion kokonaismäärää voidaan hallita vetyperoksidin määrällä ja nopeutta vanadiinioksidin syöttämisellä. Hallitulla vetyperoksidin lisäämisellä voidaan siten ylläpitää reaktion lämpökuorma tasaisena ja ohjata prosessia hyvinkin tarkasti. Näin voidaan saavuttaa niin kutsuttu hierarkinen huokoisrakenne, jossa alkuperäisiin noin 15 nm kokoihin mesohuokosiin tuotetaan edelleen 2–4 nm kokoisia huokosia. Hierarkinen rakenne kasvattaa piin huokoisuutta ja ominaispinta-alaa [39, 40]. Tällä tavoin muodostettuja huokoisen piin partikkeleita nimitetään lyhenteellä RaPSi (engl. ReEtched anodized Porous Silicon) [39]. Uudelleensyövytysprosessi on kemiallisesti tarkka ja haastava toteuttaa, jonka vuoksi tässä työssä käytettiin ennalta valmiiksi tuotettuja RaPSi-partikkeleita.

Hyödylliseksi lääketieteellisten sovellusten kannalta RaPSi-partikkeleista tekee niiden suuri ominaispinta-ala ja korkea huokoisuus. Tämä on tärkeä ominaisuus ta-

saisen biohajoavuuden saavuttamiseksi [20, 39]. Uudelleensyövytyksessä muodostuvat 2–4 nm huokokset lisäksi syövyttävät piin huokosten välisiä seinämiä tarpeeksi ohuiksi, jotta kiteessä voi muodostua kvanttikoon ilmiötä. Kvanttivankeus (engl. quantum confinement) kasvattaa piin energia-aukkoa ja mahdollistaa lääketieteen sovellusten kannalta tärkeän näkyvän valon fotoluminesenssi-ilmiön [39]. Fotoluminesenssilla tarkoitetaan ilmiötä, jossa materiaali absorboi valokvantin, ja emittoisen takaisin näkyvän valon aallonpituudella. Fotoluminesenssilla yhdistettynä biohajoavuuteen on lukuisia lääketieteellisiä ja teollisia sovelluksia esimerkiksi teranostiikassa, lääkelatauksessa ja biosensoreissa. [41]. Tässä työssä RaPSi-partikkeleita hyödynnettiin niiden suuren ominaispinta-alansa ja huokoisuuden vuoksi, jossa hierarkista huokosrakennetta pyrittiin hyödyntämään bioaktiivisuuden tehostamiseen proteesien pinnoitemateriaalina.

2.4 Pintakäsittelymenetelmät

Huokoisen piin sovelluskohteiden lisääntyessä kasvaa myös tarve sen pintakemian muokkaamiselle kuhunkin sovellukseen optimaaliseksi. Vakaan pintakemian saavuttaminen onkin ollut ehkä suurin yksittäinen hidastava tekijä huokoisen piin sovellusten kehityksessä. Esimerkiksi lääkelatauksen sovelluksissa on kriittistä, ettei pii reagoi lääkeaineen kanssa [7]. Käsittelemätön huokoinen pii reagoi herkästi ympäristönsä kanssa ja myös liukenee nopeammin kuin käsiteltynä. Syövytysprosessissa piin pinta luonnostaan vetyterminoituu, mutta sidokset eivät ole tarpeeksi vakaita hapettumisen estämiseksi. Pintakäsittelyllä pyritään muodostamaan vakaita sidoksia, jotka vähentävät piin reaktiivisuutta vaikuttamatta liikaa materiaalin haluttuihin ominaisuuksiin, kuten pinta-alaan tai fotoluminesenssiin. Tämä voidaan saavuttaa erilaisilla menetelmillä, joista keskeisimmät ovat hapetus, terminen hydrosilylointi sekä terminen karbidointi [7, 42]. Työssä keskityttiin pääasiassa tutkimaan termistä hydrokarbidointia ja sen vahvuuden muokkaamista. Lisäksi hydrokarbidoitujen

näytteiden pintakemioiden vakautta testattiin termisellä hapettamisella kalorimetriakokein.

2.4.1 Hapetus

Vanhimmat ja tutkituimmat tavat huokoisen piin passivointiin perustuvat hapettumiseen. Se on samalla myös intuitiivisin, sillä piin pinnoilla tapahtuu hapettumista myös luonnostaan. Hallitulla hapetusreaktiolla voidaan korvata hydrofobisia Si–H_x-sidoksia hydrofiilisillä Si–O–Si ja Si–OH -ryhmillä ja vähentää hydrideistä johtuvaa pinnan reaktiivisuutta ympäristönsä kanssa [43]. Toisaalta hapettunut pinta on edelleen altistuvainen hydrolyysille, eli veteen liukenemiselle. Tämä haittaa sen hyödyntämistä elektroniikan sovelluksissa, mutta on eduksi esimerkiksi biologian sovelluksissa. Tyypillisiä tapoja hapetukseen ovat elektrokemiallinen, kemiallinen ja terminen hapetus [44].

Tässä työssä hapettumista tutkittiin näytteiden termisen vakauden kannalta kalorimetriakokein. Huokoiselle piille voidaan havaita kolme eri termisen hapettumisreaktion astetta, jotka käynnistyvät eri lämpötiloissa ja muokkaavat rakennetta kohti täysin hapettunutta piidioksidia. Matalissa lämpötiloissa, alle 333 °C, vetyterminoidun piikiteen taustasidokset (engl. back bonds) ovat sidosennergialtaan alhaisempia ja alttiita happiatomin sitoutumiselle rikkomatta piin ja vedyn sidosta. Tällöin pintaan muodostuu –O_y–Si–H_x -rakenteita [45]. Yli 250 °C lämpötilassa myös pinnan vetysidokset alkavat desorboitua ja –O_y–Si–H_x -rakenteet alkavat korvautua siloksaaneilla (Si–O–Si) ja silanolirakenteilla (Si–OH) [44, 46]. Näissä lämpötiloissa myös oksidikerros saturoituu ja estää hapettumisreaktion etenemisen syvemmälle rakenteeseen [47]. Saavutettuaan 600 °C lämpötila on tarpeeksi suuri, jotta siloksaanit ja silanolit alkavat korvautua piidioksidilla (SiO₂) [48]. Lopulta 900-1000 °C lämpötiloissa muodostunut SiO₂ -kerros syvenee ja koko partikkeli muuttuu huokoiseksi piidioksidiksi [49].

Piin oksidipinnoitteella on kuitenkin rajoitteensa. Se on luonteeltaan liian epähomogeeninen sekä eristävä yhä pienenevän sähkötekniikan sovelluksiin, jossa atomitason tarkat sidokset ovat olennaisia vakaiden sähköisten ominaisuuksien optimoimiseksi. Myös biomateriaalina piin selkeät pintakemialliset ominaisuudet ovat tärkeitä, joiden takia muiden kuin oksidipohjaisten passivointistrategioiden tutkimukselle on tarvetta [44, 50]. Yksi keskeisistä vaihtoehdoista on piin kovalenttisten hiilisidosten muodostaminen, joka voidaan toteuttaa joko neste- tai kaasufaasin pintakäsittelyillä.

2.4.2 Hydrosilylointi

Hydrosilylointi on yleisesti käytetty ja laaja kategoria piin pintakäsittelymenetelmille. Siinä nestemäisten alkeenien tai alkyynien tyydyttämättömät sidokset reagoivat vetyterminoidun piipinnan kanssa muodostaen eri hiilivetyryhmiä piin pinnalle kovalenttisen Si–C -hiilisidoksen kautta [50]. Hydrosilylointia voidaan toteuttaa monella tavalla, kuten katalyyttisesti, valoaktivoinnilla tai lämpöaktivoinnilla. Sen on havaittu kasvattavan rakenteen stabiiliutta hapettumista ja hydrolyysiä vastaan huomattavasti vaikuttamatta huokosrakenteeseen merkittävästi [50].

Huokoisen piin pintojen epätasaisuudesta johtuen pitkien hiilivetyketjujen, kuten alkyynien kiinnittyminen pintaan on kuitenkin vaikeampaa kuin pienempien ryhmien tai yksittäisten ionien. Tämä vähentää hydrosilyloinnilla mahdollista pinnan peittoastetta etenkin korkean huokoisuuden ja pienten huokoskokojen tapauksissa [7].

2.4.3 Terminen karbidointi

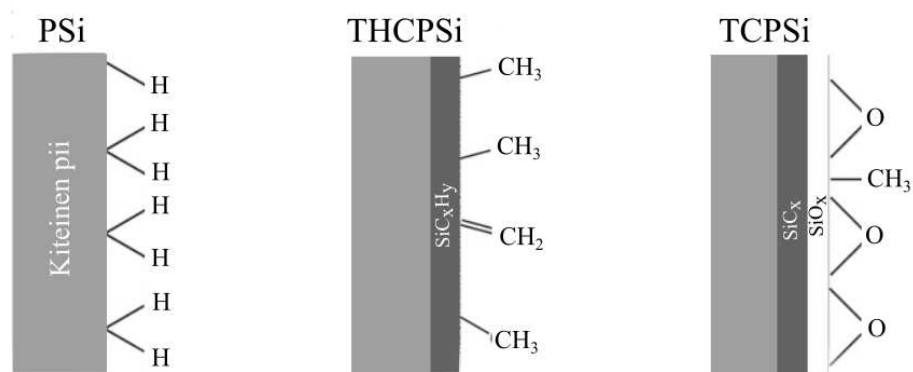
Terminen karbidointi (TC) on kaksitasoinen pintakäsittelymenetelmä, jossa käsittelyprosessi perustuu lyhytketjuisen hiilivetykaasun, kuten asetyleenin (C_2H_2) dissoiotumiseen ja adsorboitumiseen piin pinnoille lämpökäsittelyssä [7, 51]. Hydrosilylointi ja terminen karbidointi ovat käsittelyinä samankaltaisia, ja suurimmat erot

niiden välillä liittyvät hiililähteen ja sen faasin valintaan sekä käytettyyn lämpötilaan. Lisäksi termisessä hydrosilyloinnissa piin pinnalle muodostuvat orgaaniset yhdisteet ovat usein pidempiä funktionaalisia ryhmiä kuin termisessä karbidoinnissa [42].

Terminen karbidointi käsittää TC:n lisäksi alakategorian; termisen hydrokarbidoinnin (THC). Käsittelyiden ero perustuu käytettyyn lämpötilaan ja sen seurauksena erilaisen pintakerrroksen muodostumiseen. THC ja TC ovat molemmat hyvin vakaita pintakäsittelyitä ja TC on lähes täysin inertti liukoisuudelle esimerkiksi kehossa. THC on lisäksi pintakemian luonteeltaan hydrofobinen, kun taas TC hydrofilinen [52].

THC-käsittely suoritetaan 500 °C lämpötilassa ja TC puolestaan 700–900 °C. Alle 650 °C lämpötilassa piipinnan vetysidokset eivät kokonaan desorboidu ja pinnasta on havaittavissa sekä vetyterminoinnista peräisin olevia Si–H_x -sidoksia, että asetyleenin dissosioitumisesta ja vetysidosten rikkoutumisesta peräisin olevia Si–CH_x -sidoksia. Tällöin pinta säilyttää hydrofobiset ominaisuutensa Si–H_x -sidosten ansiosta. Yli 750 °C lämpötiloissa kaikki pinnan vetysidokset ovat hävinneet ja asetyleenin molekyyli- ja vetysidokset hajonneet. Piin pinnalle syntyy tasainen ristosilloittunut (engl. crosslinked) hiilikerros ja hiili alkaa tunkeutumaan piin kiderakenteeseen [7]. THC- ja TC-käsittelyissä tapahtuvia pintasidosten muutoksia on havainnollistettu kuvassa 4.

TC- ja THC-käsittelyiden etu esimerkiksi hydrosilylointiin nähden on lyhyemmällä hiilivetyketjuilla saavutettava korkeampi pinnan peittoaste ja hyvin vakaa pintakemia. Karbidointikäsittelyllä on lukuisia vaikutuksia piin fysikaalisiin ominaisuuksiin, kuten sähkönjohtokykyyn ja optisiin ominaisuuksiin [7]. Piin bioaktiivisuuden sovellusten kannalta myös THC-käsittely on kuitenkin liian stabiili ja liukenee kehossa hitaasti. Tästä syystä tutkimuksessa pyrittiin muokkaamaan hydrokarbidointiprosessia kevyemmäksi, jotta löydettäisiin mahdollinen optimi helposti liukenevien



Kuva 4. Havainnekuva piin pintasidosten muutoksesta THC- ja TCPSi-käsittelyissä. Muokattu lähteestä [52].

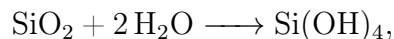
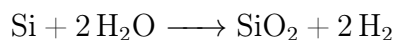
vetysidosten ja adsorboituneiden hiilivetyryhmien määrien välillä.

2.5 Sovellukset biomateriaalina

Piin on tunnettu olevan olennainen osa luun biologiaa jo 70-luvulta lähtien, kun E. Carlisle havaitsi sillä olevan tärkeä rooli luun muodostuksessa [53]. Samoihin aikoihin L. Hench julkaisi ensimmäisen artikkelinsa biolasista vuonna 1971, joka oli ensimmäinen askel täysin synteettisten luukudoksen kasvua stimuloivien materiaalien kehityksessä [13]. Biolasi on amorfinen seos piidioksidia (SiO_2) ja muita oksideita, joka on vuosikymmeniä kliinisessä käytössä ollut biomateriaali ja toimii vertailukohtana uusille biomateriaaleille. Vuonna 1995 L. T. Canham julkisti huokoisen piin tutkimuksen kannalta käännteentekevän artikkelin sen bioaktiivisuudesta [54]. Tämä aloitti tähän päivään asti jatkuneen kiinnostuksen piin hyödyntämisestä esimerkiksi lääkelatauksen ja kudosteknologian sovelluksiin.

Huokoisen piin kyky biohajota juontuu sen ominaisuudesta hapettua vesiliuoksissa, jota sen suuri pinta-ala sekä nanokokoinen rakenne tehostavat [6]. Tietyissä olosuhteissa puhtaan huokoisen piin on osoitettu olevan myös tehokkaampi bioaktiivisilta ominaisuuksiltaan kuin biolasi, mikä juontuu sen huokoisuudesta ja suuresta pinta-alasta [4]. Altistuessaan vedelle, pii läpikäy spontaanin kaksivaiheisen hydrolyysin, jossa se reagoi veden kanssa muodostaen ortopiihappoa ($\text{Si}(\text{OH})_4$) reaktio-

kaavan mukaan:



jossa reaktion ensimmäisessä vaiheessa kiteinen pii muodostaa piidioksidia ja vetyä. Toisessa vaiheessa muodostunut piidioksidi hajoaa edelleen ortopiihapoksi [3]. Ortopiihappo on puolestaan keholle luonnollinen piin lähde, jonka se poistaa munuaisten kautta [55, 56]. Luun mineralisaation kannalta ortopiihapolla on tärkeä osa bioaktiivisuudessa, sillä sen on osoitettu stimuloivan hydroksiapatiitin mineralisoitumista huokoisrakenteessa SBF-liuoksessa [57, 58]. Tiheän luukudoksen muodostumisen kannalta on myös tärkeää, että ortopiihappoa vapautuu tasaisella tahdilla pitkällä aikavälillä. Toisaalta liian nopea ortopiihapon muodostuminen voi aiheuttaa epätoivotun tulehdusreaktion kudoksessa. Liukenemisnopeuden hallinta on siten keskeinen tekijä bioaktiivisia piipohjaisia materiaaleja suunniteltaessa. Luumineraalin muodostumisen tehostamisen lisäksi piillä on olennainen osa orgaanisen tukikudoksen (engl. extracellular matrix, ECM) muodostumisessa. Ortopiihapon tunnetaan tukevan kollageenin syntyä ja kantasolujen muuntumista osteoblasteiksi, eli luuntuottajasoluiksi [59].

Luumineraalin kaltaisen apatiitin muodostuminen SBF:ssä on itsessään 17-portainen reaktioketju, mikä hankaloittaa piin roolin määrittämistä prosessissa tarkasti [60]. Huokoisen piin on epäilty katalysoivan hydroksiapatiitin mineralisaatiota suuren pinta-alansa vuoksi, mikä lisää mahdollisia kidealkioiden muodostumispaikkoja [4]. Chadwick ym. ovat ehdottaneet biolasille SBF:ssä reaktiopolkua, jossa hydrolyysille altistuva biolasi hajoaa ja tuottaa sekä silanoliryhmiä, että Ca^{2+} -ioneja. SBF:n vapautuneiden ionien johdosta ensimmäisen alkukiteen muodostumiselle tarvittava vapaaenergia saavutetaan ja apatiitti alkaa kiteytyä pinnalle silanooliryhmistä [4]. Toisaalta silikageelillä, eli huokoisella piidioksidirakenteella tehdyissä SBF-kokeissa on havaittu sekä huokoisuudella, että huokoskoolla olevan vaikutusta apatiitin muo-

dostumisnopeuteen. Pereira ym. havaitsivat silikageelin huokoisen rakenteen toimivan sähköisenä kaksoiskerroksena, joka luo vähintään 2 nm kokoisen huokosen sisällä paikallisen kationien saturaation. Tällainen kationien saturaatio puolestaan luo otollisen ympäristön hydroksiapatiitin kiteytymiselle [23, 61]. Myös piillä rikastetulla hydroksiapatiitilla, Si-HA:lla on osoitettu olevan positiivinen vaikutus luun kyvyille kiinnittyä keraamiin sekä laboratorio- ja kliinisesti. Gibson ym. havaitsivat piin puolittavan apatiitin pintakerroksen muodostumiseen vaadittavan ajan laboratorio-olosuhteissa 24 päivästä 11 päivään, kun piin konsentraatio HA:ssa oli 1,6 painoprosenttia (p-%) [62].

2.5.1 Pii luukudostekniikassa

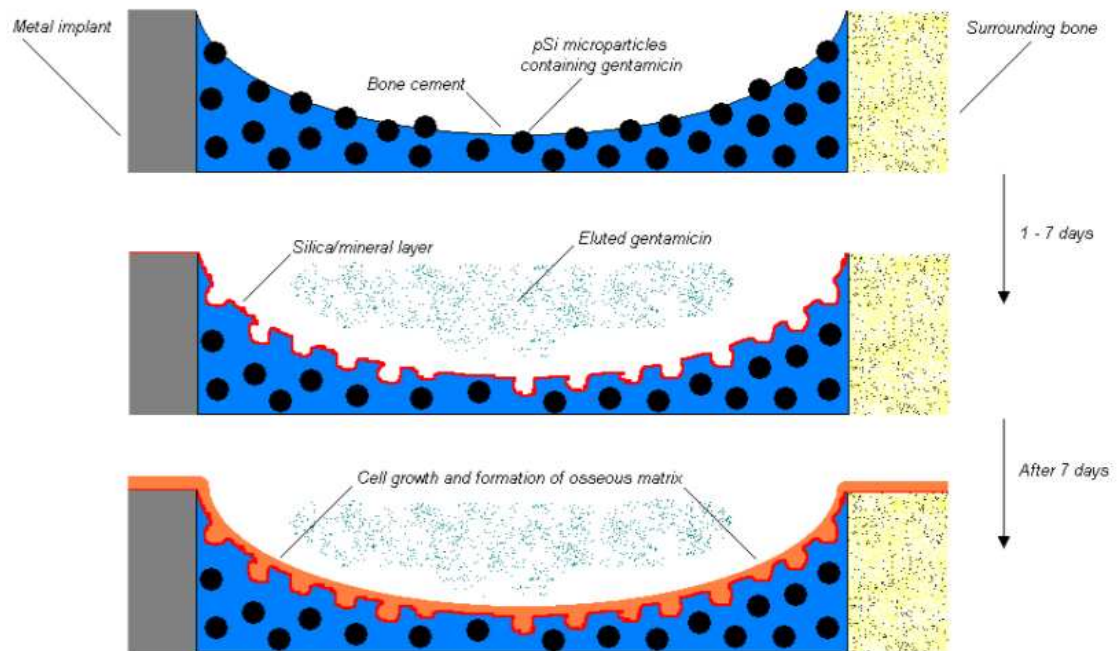
Työssä suoritettava PSi:n pintakäsittelymenetelmien muokkaaminen ja partikkelien yhdistäminen PMMA-muoviin tehostetun hydroksiapatiitin muodostumista varten pohjautuu aikaisempaan laboratoriossa ja yhteistyökumppanin toimesta tuotettuun tutkimukseen ja aikaisemman kirjallisuuden lupaaviin tuloksiin.

Koe-eläimillä suoritetuissa kokeissa (*in vivo*) piin on havaittu esimerkiksi nopeuttavan hydroksiapatiitin pinta-alan peittävyyttä luun/implantin yllä. Patel ym. havaitsivat 23 päivän parantumisen jälkeen piillä rikastetun HA:n saavuttaneen 59,8 % peittoasteen, kun rikastamattomalla saavutettu vastaava peittoaste oli 47,1 % [63]. Bimbo ym. tutkivat THCPSi:n mahdollisuuksia suun kautta nautittavien lääkkeiden hyödyntämisessä laboratorio- ja koe-eläinkokein. He havaitsivat, että THCPSi on biologisesti siedettävä materiaali, joka hajoaa hallitusti, eikä aiheuta merkittävää immuunivastetta kehossa [5]. Kaasalainen ym. tutkivat litiumkyllästettyjen PSi-nanolankojen vaikutusta leukaluukudoksen parantumiseen. He raportoivat, että litiumilla 1,2 p-% kyllästetyt piin nanolangat tuottivat huomattavaa luukudoskasvua verrattuna standardiin kaupalliseen luukudoksen regeneraatioon käytettyyn kalvoon (32 p-%). Toisaalta käsittelemättömillä PSi-nanolangoilla ei havaittu

merkittävää eroavaisuutta kontrolliryhmiin, mikä kertoo piin potentiaalista toimia osana laajempia biomateriaaliratkaisuja, mutta ei välttämättä takaa merkittävää biologista vastetta sellaisenaan [64].

Wada ym. tutkivat etyleenioksidiketjujen pituuden vaikutusta bis-EMA-pohjaisiin PMMA-muovista valmistettujen purentakiskojen mekaanisiin ominaisuuksiin. He havaitsivat etyleenioksidiketjun pituuden kasvattamisen parantavan materiaalin polymerisoitumisastetta (konversioastetta) ja valmiin polymeerin valonläpäisykykyä, mutta samalla heikentävän mekaanisia ominaisuuksia, kuten taivutuslujuutta. Pitempien ketjujen suoma läpinäkyvyys voi olla myös hyödyllinen valoa sirottavien partikkelien hyödyntämisessä täyteaineena. [65].

Huokoisen piin bioaktiivisuuden yhdistämistä epäorgaanisiin polymeeriproteeseihin on tutkittu aikaisemminkin [66]. J. Henstock tutki PSi-partikkeleiden bioaktiivisuuden ja lääkelatausominaisuuden yhdistämistä PMMA-muoviseen luusementtiin. Luusementti on tekonivelleikkauksissa käytettävä muovi, jota hyödynnetään ortopediassa tekonivelten kiinnittämiseen luuhun. Luusementtiä on myös kaupallisesti saatavilla valmiiksi antibiootilla ladattuna, jolloin antibioottia diffusoituu muovin pinnasta kehon ympäristöön, vähentäen tulehdusriskiä leikkauksen jälkeen. Kuvassa 5 Henstock havainnollistaa toivottua piin vaikutusta osana PMMA-muovirakennetta. Hän havaitsi, että kahdeksan painoprosenttia PSi:llä sekoitettu PMMA vapautti taasisesti piihappoa kahdeksan viikon ajan, kun sitä seurattiin tislatus veden hauteessa, mikä takaa vakaan pitkäkestoisen bioaktiivisen vasteen. PSi-PMMA:n pinnalle havaittiin muodostuvan kalsiumfostaattikerros, mikä on indikaattori bioaktiivisuudesta. Toisaalta piillä kyllästetyillä komposiiteilla ei havaittu suurempaa orgaanisten tukikudosmolekyylien konsentraatiota, kuin kontrollimuovilla. Lääkelatauksen suhteen havaittiin piillä olevan kertaluokkaa suurempi vaikutus vapautuneen lääkeaineen määrään verrattuna lääkemolekyylin lataamiseen suoraan komposiittiin, mikä tehostaisi lääkelatauksen hyötysuhdetta tarvittavaan lääkemäärään. Toisaalta



Kuva 5. Havainnekuva toivotusta reaktiosta luukudoksen muodostumisessa ja piin ladatun lääkeaineen vapautumisesta epäorgaanisen proteesin, PSI-PMMA-luusementin ja luun välillä. Kuvassa lääkeladatut piin partikkelit irtautuvat luusementin pinnasta, ja pintaan muodostuu piidioksidikerros. Piidioksidikerros auttaa kehoa muodostamaan luonnollista luun tukikudosta luusementin ympärille ja auttaa proteesia muokkautumaan osaksi kehoa. piistä vapautuva lääkeaine voi toimia esimerkiksi antibioottisin vaikutuksin ja estää haitallisen bakteeripinnan muodostumista. Muokattu lähteestä [4].

PMMA-muovit ovat kudostesteissä hajoamattomia ja rakenteeltaan tiheitä, mikä rajoittaa siihen sekoitettujen partikkeleiden vapautumisen vain päänimmäiseen pintakerrokseen.

3 Materiaalit ja menetelmät

3.1 Fotopolymeerimuovi

Hammaslääketieteessä epäorgaanisena proteesimateriaalina käytetty PMMA-muovi on niin kutsuttu fotopolymeeri. Fotopolymeeri on tässä tapauksessa dimetakrylaat-

tiryhmien seos, joka polymerisoituu kiinteäksi amorfiseksi polymeeriksimuoviksi altistuessaan ultravioletin tai sinisen valon säteilylle. Tämä saadaan aikaan käyttämällä valoinitiaattoreita, joilla yksittäinen molekyyლისidos voi dissosioitua altistuksessaan tietyn taajuuden säteilylle. Näin syntyy vapaita radikaaleja, joilla on vähintään yksi pariton elektroni ulkokuorellaan. Vapaat radikaalit käynnistävät ketjupolymerisaation, jossa monomeerien kaksoissidokset rikkoutuvat ja muodostavat ristosiloittuneen amorfisen rakenteen. Fotopolymeerin valoinitiaattoreina käytettiin kamforikinonia (CQ, $C_{10}H_{14}O_2$) ja Etyyli-4-(dimetyyliamino) bentsoaattia (EDMAB, $C_{11}H_{15}NO_2$). Altistuessaan säteilylle nämä valoinitiaattorit tekevät varauksenvaihdon ja tuottavat kaksi vastakkain varautunutta radikaalia, mikä käynnistää hartsin polymerisaation.

Työssä valmistettuja huokoisen piin mikropartikkeleita testattiin sekä bioaktiivisuuden, että fotopolymeerin kanssa yhteensopivuuden kannalta. Polymeerin valokovettumisilmiö vaatii, että valo pystyy tunkeutumaan materiaaliin ja aloittamaan polymerisaatioreaktion. Mikäli piin partikkeleiden konsentraatio on liian suuri suhteessa käytetyn polymeerihartsin ominaisuuksiin, kappale ei kovetu kunnollisesti, koska huokoisen piin partikkelit absorboivat ja sirottavat valoa liikaa. Ongelman ratkaisemiseksi suoritettiin polymeeritestejä eri piin konsentraatioilla ja eri hartsin koostumuksilla.

Käytetty hartsi koostui pääasiassa etoksyloidusta bisfenoli A -dimetakrylaatista (bis-EMA(3/10), $C_{29}H_{36}O_7$) ja uretaanidimetakrylaatista (UDMA, $C_{23}H_{38}N_2O_8$). Bis-EMA ja UDMA ovat molemmat pitkiä ketjumaisia orgaanisia monomeereja, joiden molempien reaktiivisena osana toimii kaksi metakrylaattiryhmää $(CH_2=C(CH_3)COO)^-$. Monomeerit täydentävät toisiensa ominaisuuksia, yksinkertaistaen UDMA toimii seoksessa mekaanisesti vahvistavana monomeerinä ja bis-EMA lisää polymeerin konversioastetta sekä lisää joustavuutta. Toisaalta myös bis-EMA:lla on vaikutus rakenteen lujuuteen sen etyleenioksidiketjujen pituuden kautta.

Bis-EMA koostuu pääasiassa kahdesta aromaattisesta ryhmästä ja kahdesta etyleenioksidiketjusta, joiden ansiosta se vahvistaa polymeerirakenteen mekaanisia ominaisuuksia. Bis-EMA:sta käytettiin työssä kahta eri versiota vaihdellen molekyylissä olevan etyleenioksidiketjun pituutta, joka ilmoitetaan numerolla bis-EMA:n kaupanimen päädyssä. Monomeerin pituus vaikuttaa sen mekaanisiin ja kemiallisiin ominaisuuksiin. Pidemmät etyleenioksidiketjut kasvattavat polymeeriverkon sisäistä vapaata tilavuutta sekä joustavuutta, mikä parantaa rakenteen valonläpäisykykyä, mutta tekee siitä mekaanisesti heikomman [67]. Pidempien hiiliketjujen polymeerien testauksessa pyrittiin selvittämään mahdollisia hyötyjä valokovettamisen ja huokoisen piin partikkelien diffuusion tehostamiseksi. Toisaalta pidemmät etyleenioksidiketjut lisäävät polymerisoitumattomien monomeerien epätoivottua liukenemista kehoon [65].

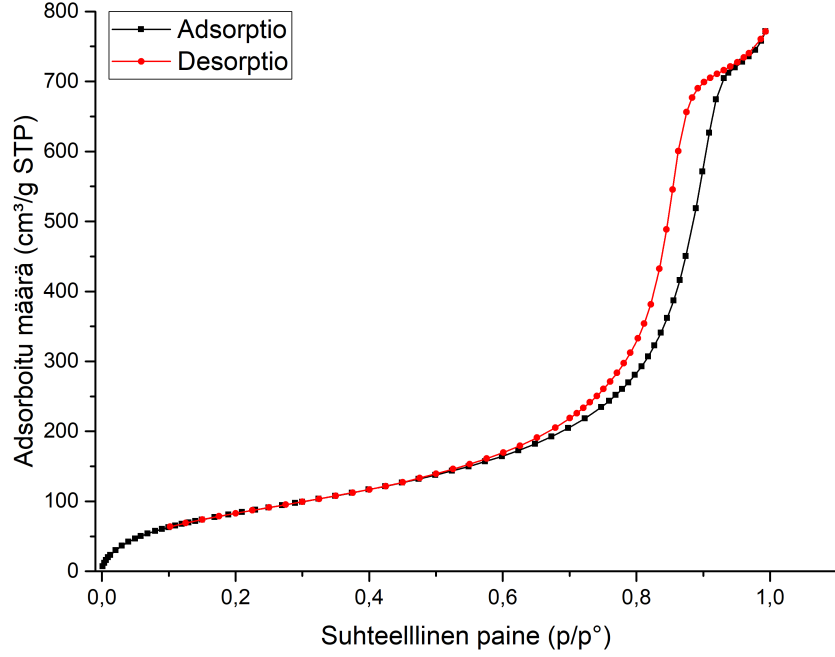
3.2 Kaasuadsorptio

Huokoisen näytteen rakenteesta kertovia suureita kuten pinta-ala ja huokoisuus voidaan määrittää kaasuadsorptio-analyysin avulla, mikä perustuu isotermiseen kaasun adsorboitumiseen huokoisen materiaalin pinnoille. Yleinen käytetty kaasu tähän on typpi. Menetelmässä näytteet upotetaan näyteputkissa 77 K nestemäiseen tyypeen sekä tasaisen mittaustilanteen säilyttämiseksi, että nestemäisen tyyden faasirajapinnan saavuttamiseksi. Tässä lämpötilassa tyyden neste- ja kaasufaasit ovat tasapainossa, ja tyyden olotilaa voidaan mallintaa hyvällä tarkkuudella. Tämä on tärkeää laskennallisten menetelmien kannalta, sillä näytteiden huokostilavuuksien ja huokoskokojakauman laskelmissa täytyy voida määrittää tyyden tiheys, jota kyetään arvioimaan tasapainotilassa. Näyteputkiin johdetaan kerrallaan pieni määrä kaasua, kunnes tässä paineessa kaasun adsorptio ja desorptio näytteen pinnalla ovat termisessä tasapainossa. Näin syntyy kaasun adsorption isotermi, josta voidaan päätellä lukuisia näytteen ominaisuuksia. Adsorption saturaaation saavuttamisen jälkeen

kaasun painetta lasketaan asteittain, jolloin voidaan havaita vastaavasti desorption isotermi. Adsorption ja desorption isotermejä käsittelemättömille PSi-partikkeleille on havainnollistettu kuvassa 6. Isotermin lineaarisesta osasta voidaan päätellä näytteen ominaispinta-ala ja sen loppuosan tasosta huokosten kokonaistilavuus. Lisäksi isotermistä voidaan arvioida eri menetelmiä käyttäen huokosten kokojakaumaa. Yhdessä näitä suureita arvioimalla voidaan havaita mahdollisia pintakäsittelyn aiheuttamia muutoksia partikkelien huokosrakenteeseen. Työssä typpiadsorption mittaukseen käytetty laite oli Micromeritics 3Flex.

Isotermin muodosta voidaan päätellä, että se kuuluu IUPAC:in määritelmän mukaisesti isothermien ryhmään IV, ja PSi on huokoskokoluokaltaan mesohuokosia [68]. Aivan isotermin alussa on pieni lähes suoraan ylöspäin nouseva alue, mikä kertoo pienestä määrästä mikrohuokosia, jotka täyttyvät ensimmäisinä ilman suurta painetta. Tämän jälkeen kaasumolekyylit alkavat täyttää koko partikkelin ulkopinnat, mikä mahdollistaa partikkelien kokonaispinta-alan määrittämisen. Lineaarisen osan jälkeen huokosten pintojen adsorptioerrokset kasvavat ja partikkelien välille alkaa muodostua kapillaarikondensaatiota, josta syystä adsorboitunut määrä kasvaa nopeasti suhteessa paineeseen, kunnes huokonen alkaa täyttyä. Tällöin saavutetaan adsorption saturaatio ja isotermin loppuosaan muodostuu vaakasuora alue. PSi-partikkelien tapauksessa havaitaan, että saturaatioalue ei ole täysin vaakasuora, mikä johtuu mikropartikkelien ulkoseinien keskinäisistä vuorovaikutuksista. Partikkelien seinämien karhea rakenne mahdollistaa adsorbanttimolekyylien kapillaarikondensaatiota partikkelien välille, mikä näyttäytyy saturaatioalueen vääristymänä.

Isotermeistä voidaan havaita myös, että adsorption ja desorption isotermit muodostavat hystereesikuvion. Tämä kertoo siitä, että huokosten tyhjeneminen tapahtuu eri mekanismeilla noudattaen kuin täyttyminen. Adsorptiossa huokosten seinämät täyttyvät kerros kerrokselta, kun taas desorptiossa adsorbanttiaine käyttäytyy kondensoituneen nesteen tavoin ja huokonen tyhjenee pinnasta pohjaan päin. Huokosten



Kuva 6. Mesohuokoisten PSi-partikkelien typpisorption isotermi 77 K lämpötilassa.

kokonaistilavuutta voidaan siis arvioida adsorboituneen kaasun määrästä olettamalla tiheydeksi sen nestefaasin tiheys [69].

Huokoisten pinta-ala määritetään Brunauer–Emmett–Teller (BET) -metodilla, jossa isotermin alkupään lineaariselle alueelle sovitetaan suora. Yleensä tämä alue kattaa osapaineen 0,05 – 0,3 väliltä. BET-metodi on jatkumoa alkuperäiselle Langmuirin yksikerrosadsorptiolle, ja yleistää sen monikerrosadsorptioksi tietyin oletuksin [70]. Yksinkertaistaen metodin ideana on tietää adsorbanttikaasun molekyylin halkaisija ja arvioida näytteen pinnalle adsorboituvan kaasun ensimmäisen molekyylikerroksen, eli yksikerroksen kaasun tilavuutta n_m . BET-suoran yhtälö on muotoa

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{n(1 - \frac{p}{p_0})} = \frac{1}{n_m C} + \frac{(C - 1)}{n_m C} \left(\frac{p}{p_0} \right), \quad (4)$$

missä n on suhteellisessa paineessa (p/p_0) näytteeseen adsorboitunut kaasun määrä, n_m kaasun yksikerroksen adsorptiokapasiteetti ja C isotermin sovituksen BET-vakio. Yksikerroksen kapasiteetin avulla määritetään ominaispinta-ala eli BET-ala:

$$S_{BET} = \frac{n_m N_A \sigma_m}{m V_0}, \quad (5)$$

jossa N_A on Avogadron vakio, σ_m adsorptiokaasun molekyylin poikkipinta-ala, V_0 kaasun moolinen tilavuus ja m näytteen massa. Isotermin sovituksen BET-vakio C on indikaattori BET-menetelmässä tehtävien oletuksien paikkaansapitävyydestä ja täten lasketun pinta-alan luotettavuudesta. Alkaiset lukemat $C < 20$ ovat merkki adsorbaatin ja adsorbentin heikosta interaktiosta ja liittyy yksikerroksisen ja monikerroksisen adsorption päällekkäisyyteen [31, s. 1750].

Huokosten kokojakamaa voidaan arvioida monin keinoin. Näistä käytetyimmät lienevät klassiset geometriset mallit kuten Barrett-Joyner-Halenda (BJH) -menetelmä ja statistiseen fysiikkaan perustuvat mittausdataan sovitettavat mallit, kuten tiheysfunktionaaliteoria (engl. Density Functional Theory, DFT). Työssä päädyttiin hyödyntämään DFT-mallinnusta monikerrosadsorption korjaustermiä hyödyntäen, koska sen katsottiin tuottavan vertailukelpoisempia tuloksia kaikkien mitattavien partikkelityyppien välillä. Mallissa hyödynnetään adsorptiokaasulle tunnettuja parametreja, ja lasketaan teoreettinen adsorptioisotermi yksittäiselle sylinterin muotoiselle huokoselle käyttäen Harkinsin ja Juran paksuusyhtälöllä (engl. thickness equation). Huokosten laskenta sylintereiden muotoisena on yksi keskeinen metodin oletus. Isotermin laskenta toistetaan arvioidun huokoskokojakaman yli ja lasketut teoreettiset isotermit sovitetaan mittausdataan. Työssä teoreettisten isotermien sovituksessa hyödynnettiin sekä adsorption että desorption isotermejä.

3.3 FTIR

FTIR eli Fourier-muunnosinfrapunaspektroskopia (engl. Fourier-Transform Infrared Spectroscopy) on säteilyn infrapuna-aluetta (IR) eli 700 nm - 1 mm hyödyntävä spektroskopiamenetelmä, jolla pystytään havainnoimaan näytteen IR-spektri. Kun näytteessä olevien molekyylien sidosenergia vastaa siihen kohdistuvaa IR-säteilyn energiaa, näyte absorboi säteilyä. Jokaisen tyyppisellä molekyylisidoksella on kussakin kemiallisessa ympäristössä oma värähtelyenergiansa, jolloin kaikki näytteessä

esiintyvät sidokset voidaan teoriassa tunnistaa. Tätä vaikeuttaa mainittu kemiallisen ympäristön vaikutus sidoksen värähtelytaajuuteen. Toisaalta ympäristön vaikutukset voidaan myös tunnistaa spektristä, mikä mahdollistaa kokonaisvaltaisemman ymmärryksen näytteen rakenteesta. Esimerkiksi vetysidos C–H voi näyttäytyä erilaisena kullekin alkyyli ryhmälle ja niiden symmetrisille ja asymmetrisille muodoille.

Menetelmällä on mahdollista havainnoida spektriä sekä kaasusta, nesteestä, että kiinteästä aineesta [71, s. 77]. Lisäksi näytteessä esiintyvien molekyylien konsentraatioita voidaan arvioida FTIR-spektrin piikkien intensiteetin avulla. Näin FTIR toimii hyvin näytteiden koostumuksen tutkimiseen ja mahdollisten epäpuhtauksien havaitsemiseen. FTIR on ainetta rikkomaton, tarkka, nopea ja mekaanisesti yksinkertainen, mikä on tehnyt siitä materiaalitutkimuksen vakiotyökalun jo 70 vuoden ajan [71, s. 75]

FTIR-laitteen olennaisimmat osat ovat IR-säteilyn lähde, säteenjakaja, kaksi peiliä sekä detektori. IR-säteily jaetaan kahteen osaan, joista toinen kulkeutuu paikallaan pysyvälle peilille ja toinen liikutettavalle peilille. Peileiltä takaisin reflektoituvat säteet ovat kulkeneet nyt eri matkan ja ne voivat olla eri vaiheissa. Toisen peilin etäisyyttä muuttamalla voidaan siis muokata detektorille saapuvan säteilyn vaiheeroa. Näin muodostettava kuvaaja kuvaa siis säteilyä aika-ulottuvuudessa. Tämän jälkeen tietokone suorittaa Fourier-muunnoksen ja muodostaa kuvaajan näytteestä transmittoidun tai heijastuneen valon intensiteetistä aaltoluvun funktiona [71, s. 81]. FTIR-spektrin mittaukseen on useita eri menetelmiä, kuten näytteen läpäisevä transmissiomittaus, näytteestä kokonaisheijastuvan säteilyn mittaus (ATR), spekulaarinen ja diffusiivinen heijastusmittaus ja fotoakustinen mittausmenetelmä [72].

Työssä käytetty laite oli Bruker Invenio R. Lisäksi sekä kalvojen, että jauhemaisien näytteiden spektrien mittaamiseksi käytettiin fotoakustista FTIR:n mittausmenetelmää, joka toteutettiin Gasera PA301-mikrofonilla. Fotoakustisessa spektroskopiassa ei mitata näytteestä transmittoitunutta säteilyä, vaan sen emittoimaa lämpö-

värähtelyä erityisellä mikrofonilla. Absorboidessaan säteilyä, näytteen kunkin molekyylin sidokset lämpövärähtelevät ja tuottavat paineaallon, jota mitataan mikrofonilla. Fotoakustisen spektrin mittauksen hyötyjä ovat sen nopeus sekä tarkkuus. Lisäksi sillä on mahdollista mitata monenlaisia kiinteitä näytteitä, kuten kalvoja tai jauheita. Mittausmenetelmä ei myöskään vaadi näytteiden esikäsittelyä [73].

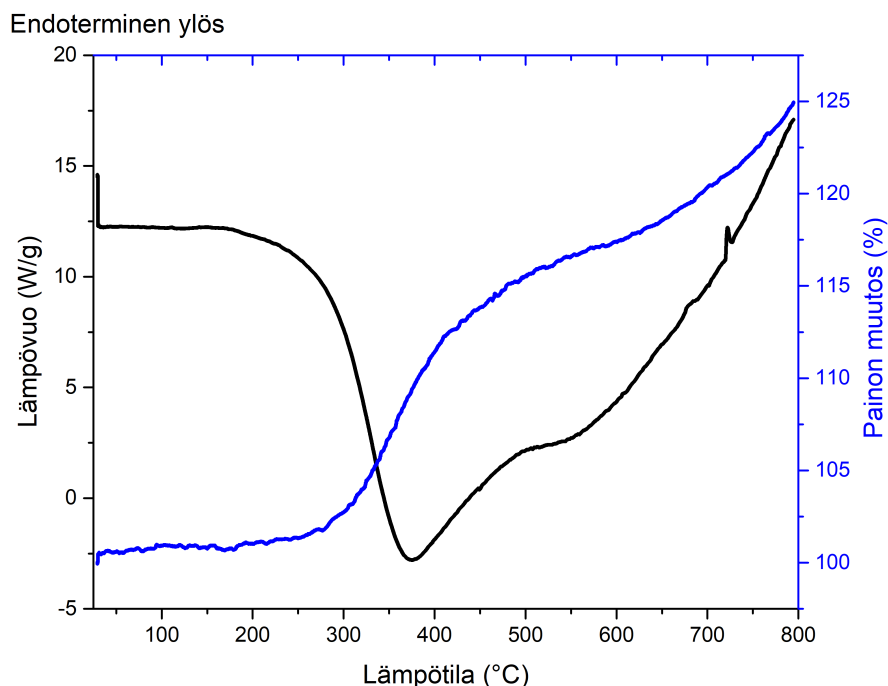
3.4 Kalorimetria

Käsiteltyjen näytteiden alttiutta termiselle hapettumiselle mitattiin termoanalyytisin menetelmin pyyhkäisykalorimetrialaitteilla. Lämmittämällä näytettä tasaisesti samalla mitaten siihen sitoutuvan tai siitä vapautuvan lämpövuon muutoksia sekä massan muutosta voidaan havaita näytteessä tapahtuvia endotermisiä ja eksotermisiä reaktioita. Mittaukset suoritettiin kahdella laitteella, PerkinElmer STA 6000 ja PerkinElmer Pyris Diamond DSC. Samanaikainen lämpöanalyysi (engl. Simultaneous Thermal Analysis, STA) kykenee mittaamaan sekä massan muutosta että lämpövuota laajemmalla lämpötila-alueella, mutta huonommalla resoluutiolla. Tuloksia tarkennettiin kiinnostavimmalla lämpötila-alueella tehokompensoivaa pyyhkäisykalorimetriaa hyödyntävällä DSC-laitteella (engl. Differential Scanning Calorimetry, DSC), jonka lämpötila-skaala oli pienempi, mutta vastaavasti resoluutio parempi.

STA tarkoittaa kahden tyyppisen termisen mittauksen yhdistämistä yhteen näytteeseen samanaikaisesti. Käytetyssä STA-laitteessa yhdistettiin termogravimetria (TG) ja DSC. Termogravimetriassa mitataan näytteen painon muutosta lämpötilan funktiona. Tällä tavoin pystytään havaitsemaan esimerkiksi hapettumisreaktion vaikutus näytteeseen. Useisiin reaktioihin ei kuitenkaan välttämättä liity painon muutosta, jonka takia samanaikaisesti on hyödyllistä mitata myös näytteeseen ja siitä pois virrannutta lämpövuota DSC-mittauksella. Yhdistämällä painon ja lämpövuon mittaukset kuvaajaan lämpötilan funktiona, saadaan tarkempi yleiskuva näytteessä tapahtuvista reaktioista.

STA-laitteen hyödyntämä mittausmenetelmä oli yksikammiollinen lämpövuodisc, kun taas tarkempi DSC-laite oli kahdella uunilla varustettu, tehokompensoiva DSC. Tehokompensaatiolla tarkoitetaan, että näyte ja referenssi ovat erillisissä kammioidissa, joissa kummallakin on oma kalotrimetrinsä ja lämmitysyksikkönsä. Tällöin näytteen sitoma tai vapauttava energia on suoraan verrannollinen lämmitysyksikön kuluttamaan virtaan, ja laitteella mitattu energian muutos on aito energian differentiaali. Sen sijaan yksikammiollisessa STA-laitteessa lämpövuodisc lasketaan energiadifferentiaaliksi sijaan lämpötilan differentiaaliksi [74].

STA-laitteen tuottamaa lämpövuodisc-massanmuutoskuvaajaa on havainnollistettu tavalliselle THCPSi-näytteelle kuvassa 7. Kaikki työssä esiteltävät lämpövuodisckuvaajat on esitetty endoterminen suunta ylöspäin. Tällöin kaikki eksotermiset, eli lämpöä vapauttavat reaktiot kuten hapettuminen näyttäytyvät alaspäin suuntautuvina piikkeinä. Kuvasta voidaan esimerkiksi havaita eksotermisen reaktion käynnistyminen noin 250 °C lämpötilassa, jossa ensimmäinen terminen hapettumisreaktio käynnistyy. Samalla kuvan 7 termogravimetrikuvaajasta havaitaan, että näytteen massa alkaa nousemaan, ja kasvaa noin 16 % reaktion aikana.

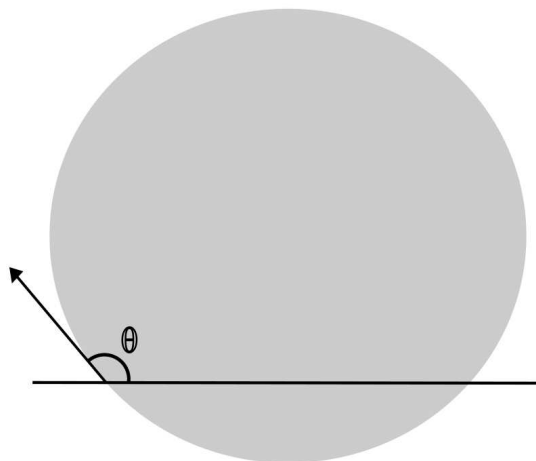


Kuva 7. THCPSi:n lämpövuoto ja massan prosentuaalinen muutos lämpötilan funktiona.

3.5 Kontaktikulmamittaus

Näytteille haluttiin myös selvittää mahdollinen pintakäsittelyn vaikutus niiden hydrofobisuuteen. Huokoinen pii on luonnostaan hyvin hydrofobista, sillä sekä piin vety- sidokset Si-H_x että mahdolliset hiilivetyryhmät ovat luonteeltaan poolittomia, mikä heikentää niiden vuorovaikutusta vesimolekyylien kanssa. Toisaalta hapettunut piidioksikerros ja yli 750 °C käsitelty TCPSi ovat hydrofilisia. Pintakäsittelyn vaikutus hydrofobisuuteen on siis indikaattori pintakemian muutoksista käsittelyssä. Työn kannalta oltiin kiinnostuneita siitä kuinka paljon pintakäsittelyn voimakkuudella on vaikutusta hydrofobisuuteen, koska pinnan hydrofobisuus vaikuttaa myös osaltaan sen liukoisuusnopeuteen SBF:ssä.

Kontaktikulmamittaus on tapa määrittää kiinteän aineen ja nesteen välisten rajapintojen kulma. Erityisesti veden kanssa suoritettaessa kokeessa voidaan määrittää kiinteän aineen kastuvuus (engl. wettability) eli sen hydrofilisyyden tai hydrofo-



Kuva 8. Havainnekuva kontaktikulman määrittämisestä.

bisuuden määrä. Klassisia menetelmiä kontaktikulman määrittämiseen ovat Youngin (1805), Wenzelin (1936) ja Cassie-Baxter (1944) -menetelmät [75]. Tässä työssä käytettiin näistä yksinkertaisinta Youngin yhtälöä, jossa määritetään kulma kiinteän, nesteen ja kaasufaasien rajapinnalle termodynaamisessa tasapainossa:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{ls}}{\gamma_{lv}} \quad (6)$$

Tässä γ_{sv} on pinnan ja kaasun rajapintojen pintajännitys, γ_{ls} nesteen ja pinnan välinen pintajännitys ja γ_{lv} nesteen ja kaasun pintajännitys. Näin määritellyn kontaktikulman perusteella näyte luokitellaan hydrofobiseksi, mikäli kulma on $90-180^\circ$, ja hydrofiliseksi mikäli $0-90^\circ$. Esimerkiksi tavallisen SiO_2 -pinta on hyvin vettyvä, kontaktikulmaltaan noin $20,7^\circ$ [76]. Käytännössä kulmat määritettiin asettamalla kamera näytteen pinnan suuntaisesti niin, että kohdistus saataisiin mahdollisimman tarkasti näytteen etureunaan. Näytteelle pipetoitiin $5 \mu\text{l}$ deionisoitua vettä ja välittömästi pisaran asettamisen jälkeen otettiin kuva. Kuvassa tuli näkyä sekä näytteen reuna, että koko pisara. Pisaran muotoon sovitettiin jälkikäsitteilyssä vapaasti ellipsi ja nesteen ja pinnan rajapintaan jana. Sovitetun ellipsin ja janan välinen kulma määritettiin nestefaasin puolelta. Sovitettuja muotoja ja kulmaa on havainnoitu kuvassa 8, josta alkuperäinen kuva on poistettu selkeyden vuoksi.

3.6 SEM

Pyyhkäisyelektronimikroskopia (engl. Scanning Electron Microscopy, SEM) on mikroskopiamenetelmä, joka hyödyntää näytteiden suurentamiseen näkyvän valon sijasta elektroneja niiden valoa pienemmän aallonpituuden vuoksi. Moderneilla pyyhkäisyelektronimikroskoopeilla kyetäänkin saavuttamaan jo alle 1 nm resoluutio [77, s. 1]. Yksinkertaistaen, kuvantamistekniikassa näytettä suihkutetaan elektroneilla, jotta ohjataan magneettikentällä rasteroimaan pitkin näytteen pintaa. Elektronit tunkeutuvat materiaalin rakenteesta riippuen nanometreistä muutaman mikrometrin syvyydelle näytteeseen, missä vuorovaikutustilavuus on näytteen ja kiihdytysjännitteen funktio. Näytteessä elektronit vuorovaikuttavat sen kanssa, jolloin näytteestä emittoituu useita erityyppisiä signaaleja, joista kutakin voidaan havaita sille suunnitellulla detektorilla [77, s. 4].

Keskeisimpiä SEM-kuvauksen signaaleista ovat takaisinsironneet elektronit (engl. Backscattered Electrons, BSE) sekä sekundäärielektronit (engl. Secondary Electrons, SE). Lisäksi näytteen alkuainekoostumusta voidaan havainnoida mittaamalla atomien virittymisen purkautuessa vapautuvaa röntgensäteilyä. Tätä kutsutaan energiadiispersiiviseksi röntgenspektroskopiaksi (engl. Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS). Työssä SEMiä hyödynnetään SBF-mineralisaatiokokeiden onnistumisen tarkkailuun. Mikäli hydroksiapatiittia mineralisoituu polymeerinäytteen pinnalle, se voidaan havaita elektronimikroskopiakuvasta tai EDS:n tuottamasta röntgenspektristä, josta kukin alkuaine näyttäytyy karakteristisena piikkinään.

Polymeerien kuvaus elektronimikroskoopilla omaa tiettyjä haasteita. Yleisesti muovit ovat eristeitä, joten niiden kuvaamiseen elektronimikroskopiamenetelmin vaatii jonkin pinnoitteen. Muutoin eristemateriaali varautuu ja varautuessaan voi vapauttaa suuren määrän sekundäärielektroneja detektoreille, saturoiden kuvan. Vastaavasti jo valmiiksi varautunut materiaali hylkii elektronimikroskoopin lähettämiä elektroneja, vääristäen myös kuvaa [77, s. 332]. Työssä polymeerikiekot päällystettiin

hiilipinnoitteella, koska hiili on optimaalinen näytteen alkuainekoostumusta määrittäessä, kun tarkan topografian määrittäminen ei ole olennaista. Hiili on hyvä pinnoite EDS-mittauksiin, koska sillä on vain yksi havaittava matalan energian röntgenpiikki 284,2 eV, joka helpottaa sen erottamista muiden alkuaineiden spektreistä [77, s. 318]. Useat näyttemateriaalit ovat myös hiilipohjaisia, jolloin lisähiili mitattavassa näytteessä ei vaikuta analyysin tuloksiin merkittävästi. Lisäksi usein EDS-analyysissä käytettävät kiihdytysjännitteet ovat niin korkeita, että kiihtyneet elektronit läpäisevät hiilikerroksen ja kulkeutuvat noin 10-20 nm syvyyteen näytteessä.

4 Tutkimukset ja tulokset

Eri työssä suoritettavia tutkimuksia varten tuli ensin valmistaa huokoista piitä. Huokoisia piikalvoja valmistettiin noin 6 grammaa, jonka jälkeen ne jauhettiin alle 25 μm kokoisiksi mikropartikkeleiksi. Osalle jauhetuista partikkeleista tehtiin vielä jatkokäsittely uudelleensyövyttämällä, jolloin niiden kokonaishuokoisuus kasvoi, ja huokoisuuden muodostui hierarkkinen rakenne. Lopuksi partikkeleita pintakäsiteltiin eri lämpötiloissa muokatulla termisellä hydrokarbidoinnilla. Pintakäsittelyiden jälkeen partikkeleille tehtiin useita karakterisointitestejä sekä niiden rakenteen, että pintakemian muutosten määrittämiseksi. Valmistetuille THCPSi ja THCRaPSi-partikkeleille tehtyjen testien perusteella valittiin lopulta muutama kandidaatti lopullisiin polymeeri-bioaktiivisuustesteihin, jotka suoritettiin yhteistyötahon puolesta Turun Kliinisessä Biomateriaalikeskuksessa — TCBC:ssä.

Syövytettyjä PSi-kalvoja pintakäsiteltiin aluksi muokatulla THC-käsittelyllä käyttäen laajempaa huippulämpötilaskaalaa tämän vaikutuksen selvittämiseksi. Analyysiä tehtiin infrapunaspektrejä, kontaktikulmamittauksia ja liukoisuuskokeita hyödyntäen. Alustavien tutkimuksien perusteella lupaavimmalla lämpötilaskaalalla suoritettiin jatkotutkimuksia sekä PSi, että RaPSi -jauheille. Käsiteltäviä jauheita tutkittiin infrapunaspektrien, kaasuadsorption ja kalorimetriamittausten avulla.

Ensimmäisessä hydrokarbidoinnissa kalvoja käsiteltiin 375, 400, 425 ja 450 celsiusasteessa. Lisäksi kontrollina käytettiin tavallista THC-käsittelyä. Kalvojen alustavien kokeiden perusteella päädyttiin tutkimuksia jatkaa käsiteltynä maksimilämpötiloissa 425, 450 ja 500 °C. Lopullisiin bioaktiivisuustesteihin valittiin 425 ja 450 °C käsitelty PSi-näytteet, sekä 425 °C käsitelty RaPSi-näyte, jotta lopullisten bioaktiivisuustestien parametrimatriisi ei kasvaisi liian suureksi.

4.1 Huokoisen piin valmistus käytännössä

Huokoista piitä valmistettiin sähkösyövytyksellä, jauhettiin mikropartikkeleiksi ja lopuksi vetyterminoitiin 'HF-dippauksella'. Valmistettuja PSi-kalvoja ja vetyterminoituja PSi-mikropartikkeleita on esitetty kuvassa 9. PSi:n valmistuksessa käytettiin kidepinnaltaan (100)-suunnattua p^+ -piristettyä piitä, jonka ilmoitettu resistiivisyys oli 0,01 – 0,02 Ωcm . Käytetty elektrolyytti oli 1:1 seos fluorivetyhappoa (40%) sekä etanolia (99,5%). Seoksessa etanolin rooli oli madaltaa nesteen pintajännitystä, jotta prosessissa muodostuvat vetykuplat eivät estäisi syövytystä huokosten sisällä [35, s. 50]. Syövytysprosessissa käytetty elektrolyyttikenno oli valmistettu teflonista sen kemiallisesti inertin ominaisuutensa vuoksi. Vastaavasti katodiektrodi oli valmistettu platinasta, sillä jalometallisen luonteensa vuoksi se ei reagoi vahvaankaan happoon. Piikiekko tiivistettiin haponkestävällä O-renkaalla messinkisen elektrodipinnan ja elektrolyyttitankin väliin. Ennen syövytysprosessin aloittamista varmistettiin myös, että kaikki pinnat olivat puhtaita ja ehjiä. Lisäksi kiekon tankkiin kiinnityksen jälkeen varmistettiin etanolilla O-renkaan tiiveys. Lopuksi tankkiin lisättiin noin 250 ml elektrolyyttiä.

Kaikki fluorivetyhapon käsittelyyn liittyvät työn vaiheet suoritettiin vetokaapissa. Happoa käsiteltäessä käytettiin suojalaseja sekä tuplakäsineitä. Ennen hapon käsittelyä kerrattiin tarvittavat hätätoimet, mikäli happoa päätyisi iholle. Syövytystä ei myöskään tehty silloin, kun ei kyetty varmistamaan nopeaa avun saantia



Kuva 9. Huokoisen piin kalvoja ja HF-dipattuja vetyterminoituja huokoisen piin mikropartikkeleita seulomisen jälkeen.

hätätapauksen ilmetessä.

Laboratorion aiempien tutkimuksien perusteella päätettiin syövytyksen virrantiheydeksi käyttää yleisemmän 50 mA/cm^2 sijaan 65 mA/cm^2 suuremman huokoisuuden saavuttamiseksi. Syövytettävän alueen pinta-alaksi tunnettiin $58,1 \text{ cm}^2$, joten syötetyn virran tuli olla $3,7765 \text{ A}$. Virtaa ohjattiin etukäteen ohjelmoidulla LabView-ohjelmistolla, josta sinne määritettiin 35 minuutin syövytysaika. Lisäksi syövytyksen jälkeen ohjelma nosti virrantiheyttä sähkökiillotuksen alueelle huokoisen kalvon irrottamiseksi kiekosta. Käytetyillä syövytyksen parametreillä kalvojen paksuudeksi tuli $90\text{--}100 \text{ }\mu\text{m}$ ja jokaista kiekkoa voitiin syövyttää kolme kertaa. Käytetyn virrantiheyden vuoksi syövytettyjen kalvojen huokoisuus oli verrattain suuri, mikä laski yksittäisestä syövytyskerrasta saatua kalvojen massaa. Jokaisen syövytyserän jälkeen kalvot kuivattiin ilmastoidussa noin $75 \text{ }^\circ\text{C}$ uunissa vähintään kaksi tuntia kaiken HF:n haihduttamiseksi huokosista. Kalvoja säilöttiin folionyyteissä heksaaniastiasa jatkokäsittelyä varten pinnan hapettumisen vähentämiseksi.

4.2 Jauhatus

Syövytetyistä kalvoista haluttiin alle $25 \text{ }\mu\text{m}$ kokoisia mikropartikkeleita. Tämä toteutettiin jauhamalla niitä 5 minuuttia Fritch Pulverisette 7 -planetaarisella kuu-

lamyllyllä. Jauhettuja partikkeleita seulottiin sekä kuivaseulonnalla, että etanolin avulla. Seulonta aloitettiin ravistustornissa, jossa käytetyt seulat olivat 250, 75 ja 25 μm kokoisia. Seulonnassa huomattiin, että partikkelien epätasaisuuden ja staattisuuden vuoksi suurin osa niistä ei seuloutunut pienimmän 25 μm seulan läpi. Partikkeleita koetettiin varovasti jauhaa hieman lisää, mutta tällä ei havaittu olevan juurikaan vaikutusta. Tämän jälkeen siirryttiin etanoliavusteiseen seulontaan, jossa pieni määrä partikkeleita kerrallaan huuhdottiin 25 μm seulan läpi etanolin avulla. Tämän jälkeen mikropartikkeleita sisältävä etanolineste huuhdottiin suodatimen läpi alipaineen avulla ja kuivattiin ilmastoidussa uunissa.

4.3 Muokattu terminen hydrokarbidointi

Tavallisessa THC-käsittelyssä näytteet asetetaan vähintään puoleksi tunniksi kvartsisessa näyteputkessa 1 l/min typpihuuhteluun, jonka jälkeen lisätään yhtä suuri asetyleenivirtaus 15 minuutin ajaksi. Näin varmistetaan kaiken hapen poistuneen systeemistä, ja asetyleenin adsorboitumiselle ja desorboitumiselle aikaa päästä tasapainoon. Tämän jälkeen näyteputki asetetaan sille tarkoitettuun 500 °C putkiuuniin 15 minuutin ajaksi, jossa 15 sekuntia ennen ajan täyttymistä asetyleenin virtaus suljetaan. Lopuksi putki poistetaan uunista ja annetaan jäähtyä huoneenlämpöön typpihuuhtelussa ainakin 30 minuuttia.

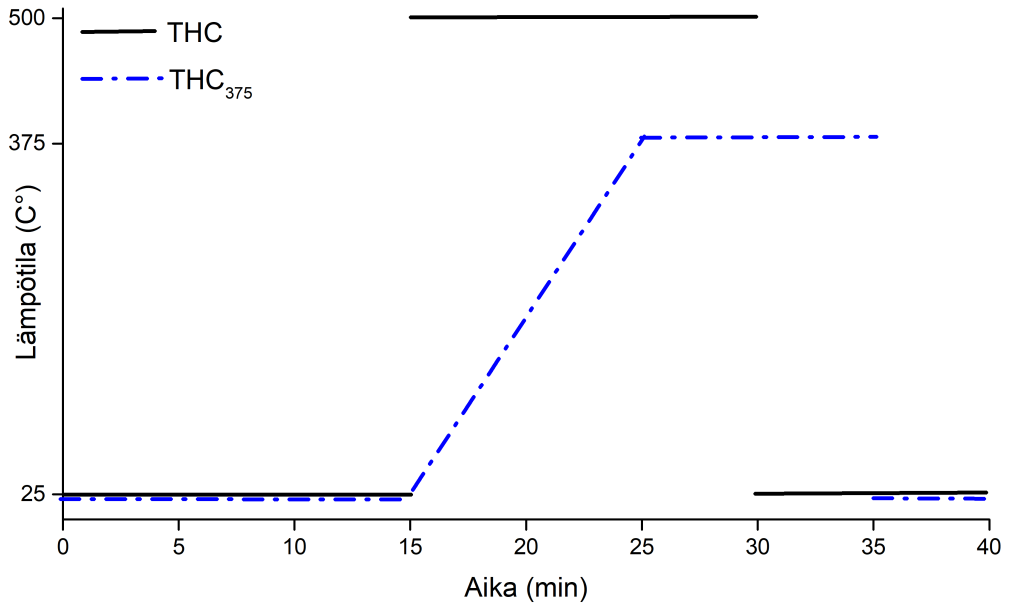
Työtä varten kehitetyssä muokatussa THC-käsittelyssä pyrittiin vähentämään kemiallisesti vakaita hiilivetyssidoksia laskemalla sekä käsittelyn kokonaislämpötilaa, että pinnan kokemaa äkillistä lämpötilamuutosta asettamalla se huoneenlämpöiseen uuniin. Näin pyrittiin vähentämään huokoisen rakenteen kokemaa lämpöshokkia ja käsittelystä johtuvaa huokosrakenteen romahtamista, vähentämättä hiilivetyjen adsorption peittoastetta pinnalla liikaa. Tässä työssä kuvaillulla tavalla tehtyjä muokattuja THC-käsittelyjä kussakin huippulämpötilassa merkitään huippulämpötilan alaindeksillä. Näin merkittynä THC_{500} tarkoitetaan muokatulla käsittelyllä suoritet-

tua, loivemman lämpögradientin käsittelyä suhteessa tavalliseen THC-käsittelyyn.

Muutos suoritettiin niin, että tavanomaisen $N_2-C_2H_2$ -huuhtelun jälkeen kvartsi-putki asetettiin huoneenlämpöiseen uuniin, jota lämmitettiin 375, 400, 425 ja 450 asteen lämpötiloihin. Näytteitä pidettiin uunissa yhteensä 20 minuuttia, joista viimeiset 15 s asetyleenivuo suljettuna. Näin pystyttiin standardisoimaan uunissa käytetty aika tulosten vertailemiseksi. Tavallista 15 min lämmitysaikaa päätettiin nostaa 5 minuutilla alhaisempien lämpötilojen kompensoimiseksi, jotta pinnan reaktioilla olisi aikaa asettua tasapainoon. Näytteiden uunissa vietettyä aikaa käsittelyiden aikana on havainnollistettu kaaviokuvassa 10. Uunin lämpötilan kasvu voidaan approksimoida lineaariseksi. Uunin lämpenemiseen kulunut aika oli keskimäärin noin 10 minuuttia, jolloin muokatun käsittelyn näytteet viettivät huippulämpötilassa puolet kuumennusajasta.

Ennen käsittelyä näytteitä kastettiin HF-liuoksessa ja kuivattiin uunissa pinnalle muodostuneiden oksidien ja muiden epäpuhtauksien poistamiseksi. Tämän jälkeen mitattiin FTIR-spektri tulosten vertailua varten ja kukin näyte-erä punnittiin ennen ja jälkeen karbidoinnin. Vastaavasti karbidoinnin jälkeen mitattiin näytteiden FTIR-spektrit suoraan käsittelyn jälkeen sekä yhden vuorokauden kuluttua käsittelystä. Lopuksi näytteet asetettiin folionyytissä silikaeksikaattoriin jatkotutkimuksia varten.

Käsittelyiden seurauksena havaittuja prosentuaalisia näytteiden massan kasvua on esitetty taulukoissa 1 ja 2, joista ensimmäisenä laajemman lämpötilaskaalan tutkimusten tulokset PSi-kalvoille, sekä toisena jatkotutkimusten tuloksia PSi- ja RaPSi-jauheille. Taulukon 1 tuloksista nähdään lineaarinen massan nousu huippulämpötilan funktiona. RaPSi-jauhdeiden korkeampi huokoisuusaste havaitaan myös lähes 10 prosenttiyksikköä korkeampana painon lisäyksenä.



Kuva 10. Kaaviokuva näyttöjen ympäristön lämpötilasta tavallisen ja muokatun THC-käsittelyn aikana. Aikaikkuna aloitettu asetyleenin lisäyshetkellä ja katkaistu uunista huoneenlämpötilaan asettamisen jälkeen.

Taulukko 1. Prosentuaaliset massan nousut THC-käsittelyissä PSi-kalvoille.

Käsittely	Δm [%]
THC ₃₇₅	14,41
THC ₄₀₀	16,92
THC ₄₂₅	16,59
THC ₄₅₀	18,33
THC	19,67

Taulukko 2. Prosentuaaliset massan nousut THC-käsittelyissä PSi ja RaPSi mikropartikkeleille.

Käsittely	Δm [%]
THC ₄₂₅	14,19
THC ₄₅₀	14,58
THC ₅₀₀	15,2
THC ₄₂₅ -RaPSi	23,0
THC ₄₅₀ -RaPSi	28,09

4.3.1 Käsittelyn vaikutus pintakemiaan

Kaikista työssä mitatuista FTIR-spektreistä poistettiin pohjaviivan nouseva trendi vähentämällä niihin sovitettu polynomi mittalaitteen analyysisovelluksella Bruker OPUS 8.1. Spektrit myös normalisoitiin välille [0,1]. Normalisointi toteutettiin käyttämättä tiettyjä värähtelypiikkejä referenssinä, jotta kustakin kuvasta nähtiin mah-

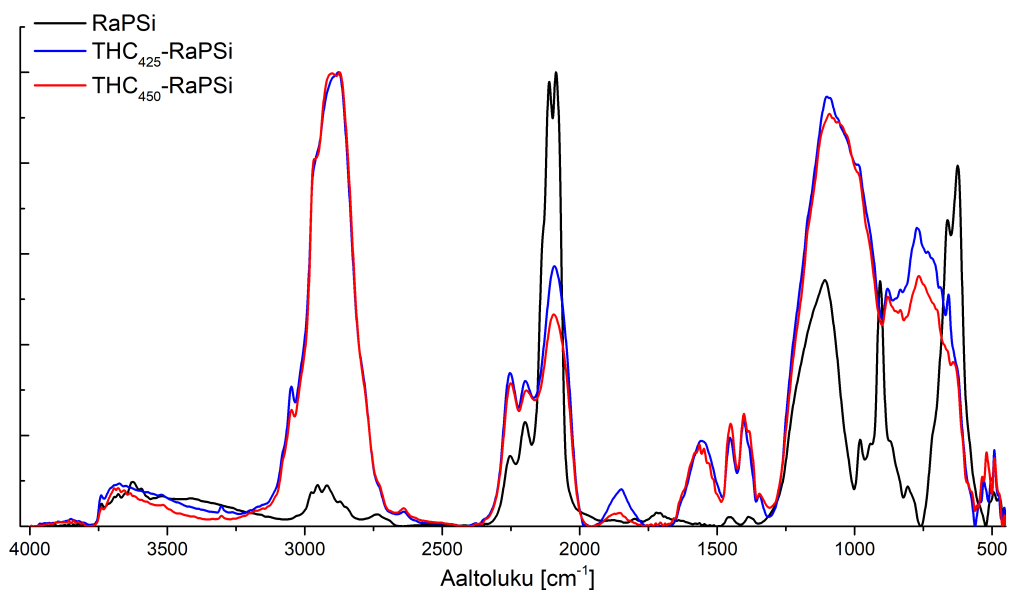
dolliset eri piikkien huippuarvot. Mitatut spektrit myös vaihtelivat näytteiden välillä, josta syystä yhtä ja samaa spektripiikkiä ei kyetty käyttämään referenssipisteenä. Kuvassa 11 on havainnollistettu puhtaan vetyterminoidun PSi-jauheen sekä muokattun ja tavallisen THCPSi-jauheiden fotoakustisia FTIR-spektrejä ja nimetty joitain spektreille ominaisia piikkejä. Käsittelemättömässä huokoisessa piissä esiintyy piin kidevärähtelyjen (Si–Si) lisäksi pinnan vetysidosten Si–H_x (x = 1, 2, 3) eri värähtelymoodeja alueella 2060–2140 cm^{–1}. Termisen hydrokarbidoinnin seurauksena vetysidokset korvautuvat osittain metyleeni- (–CH₂) ja metyyliiryhmillä (–CH₃) sekä tyydyttymättömillä vinyyliryhmillä (C=C–H), joiden sidosten värähtelytaajuuksia esiintyy 2800–3100 cm^{–1} alueella. Käsittelyn voimistuessa myös THC-käsittelylle ominaisen piikarbidikerroksen SiC_xH_y osuus kasvaa.

THC-käsittelyiden suurin eroavaisuus on piin pinnalla säilyvien vetysidosten määrä. Spektrien rakenne on samankaltainen, mutta yksittäisten molekyyლისidosten värähtelyiden intensiteetit vaihtelevat. Molemmissa käsittelyissä vetysidosten piikit sulautuvat yhteen, mikä juontuu erityyppisten vetysidosten sidosenergioiden eroista. Käsittelylämpötilan kasvaessa vetysidosten piikin intensiteetti myös laskee, kun suurempi osa niistä korvautuu hiilivetysidoksilla. Esimerkiksi THC₅₀₀ -näytteen symmetrisen metyyლისidoksen $\nu(\text{C–H}_3)_{\text{sym}}$ (2880 cm^{–1}) ja $\nu(\text{Si–H}_x)$ -sidosten yhteispiikin (2090 cm^{–1}) suhde on noin 33 % vaimeampi kuin THC:lla. Kuvassa 12 on tarkasteltu tarkemmin piin pintaan sitoutuneiden hiilivetyjen sidosvärähtelyitä alueella 2750–3100 cm^{–1} osalle näytteistä. Spektreistä voidaan havaita käsittelyn muokkauksen vaikutus asetyleenin hajoamistuotteiden sitoutumiseen. Esimerkiksi tavallisella THC-käsittelyllä vinyyliryhmän C=C–H absorbanssi on huomattavasti voimakkaampi. Myös muiden C–H_x sidosten piikkien intensiteetti 2970–2880 cm^{–1} alueella vaihtelee. Toisena suurena eroavaisuutena voidaan havaita erityisesti metyylin asymmetrisen C–H₃ -sidoksen intensiteetin laskeminen käsittelyn huippulämpötilan noustessa. Tämä juontuu metyylin dissosioitumisesta, kun vetyionit desorboituvat

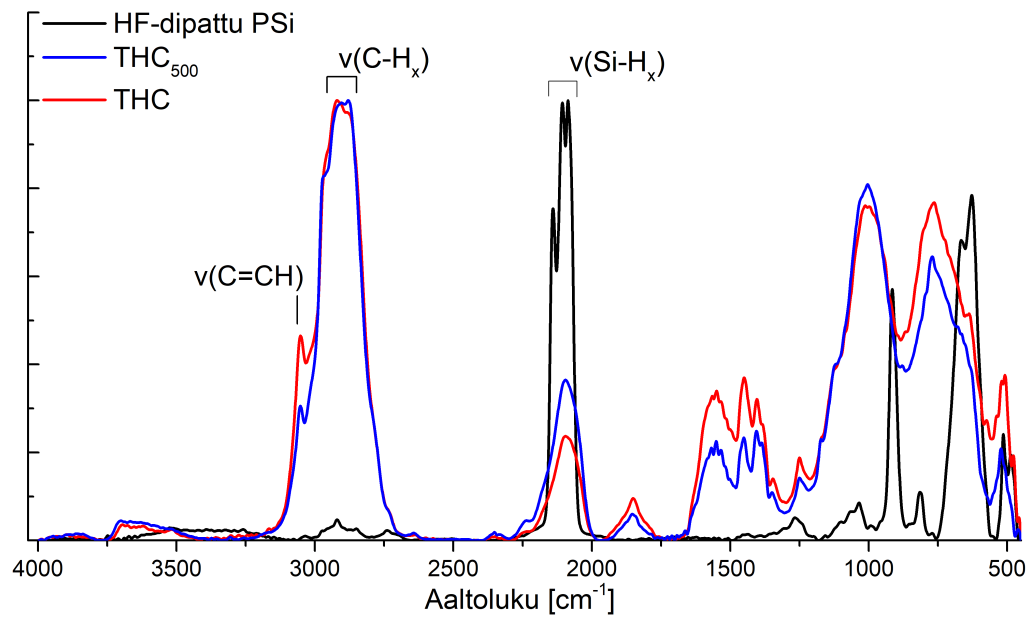
hiilestä, ja ristosilloittuneen hiilikerroksen osuus pinnassa kasvaa.

Toinen käsittelyiden merkittävä eroavaisuus on ristosilloittuneen Si–C -kerroksen muodostumisen aste. Tätä on havainnollistettu kuvassa 13, jossa laajan lämpötilaskaalan THC-käsitellyistä kalvoista on mitattu FTIR-spektrejä. Spektrin alueella 770 cm^{-1} esiintyy Si–C -sidosten värähtelytaajuus, jonka intensiteetin voidaan havaita selvästi THC_{450} -näytteestä alkaen. Samasta kuvasta havaitaan myös asteittainen Si–H_x -sidosten värähtelypiikkien suhteellinen lasku käsittelyn voimistuessa.

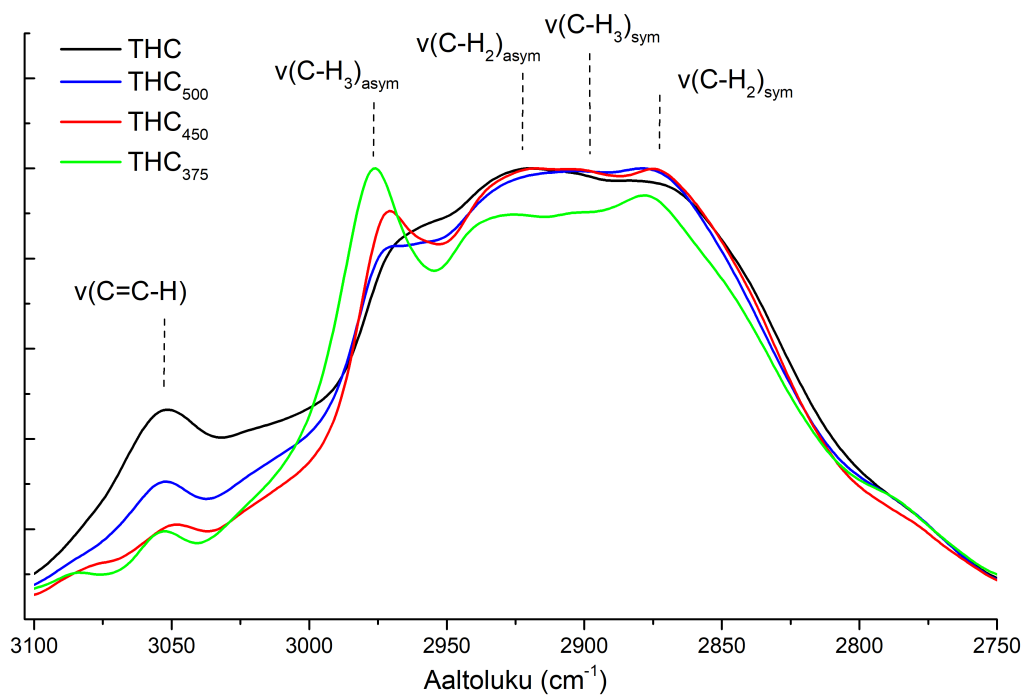
Työssä tutkittiin tavallisten PSi-partikkelien lisäksi myös suuremman huokoisuuden RaPSi-partikkeleita, joiden fotoakustisia FTIR-spektrejä on havainnollistettu kuvassa 14. Pintakemialtaan RaPSi-näytteet eivät vaikuta juurikaan eroavan PSi-näytteistä, paitsi uudelleensyövytyksen aikana pintaan sitoutuneiden happisidosten kautta. Näitä värähtelytaajuuksia havaitaan SiOH -sidokselle ($3500\text{--}3750\text{ cm}^{-1}$) sekä piin kiderakenteeseen absorboituneen hapen Si–O–Si -rakenteen värähtelytaajuutena (1100 cm^{-1}). Myös kaksi piikkiä havaitaan aallonpituuksilla 2200 ja 2250 cm^{-1} , jotka voivat liittyä O_ySi–H_x-ryhmän värähtelyyn ja hapettumisen vaikutuksesta johtuvasta Si–H_x-ryhmien siirtymästä [43, 46].



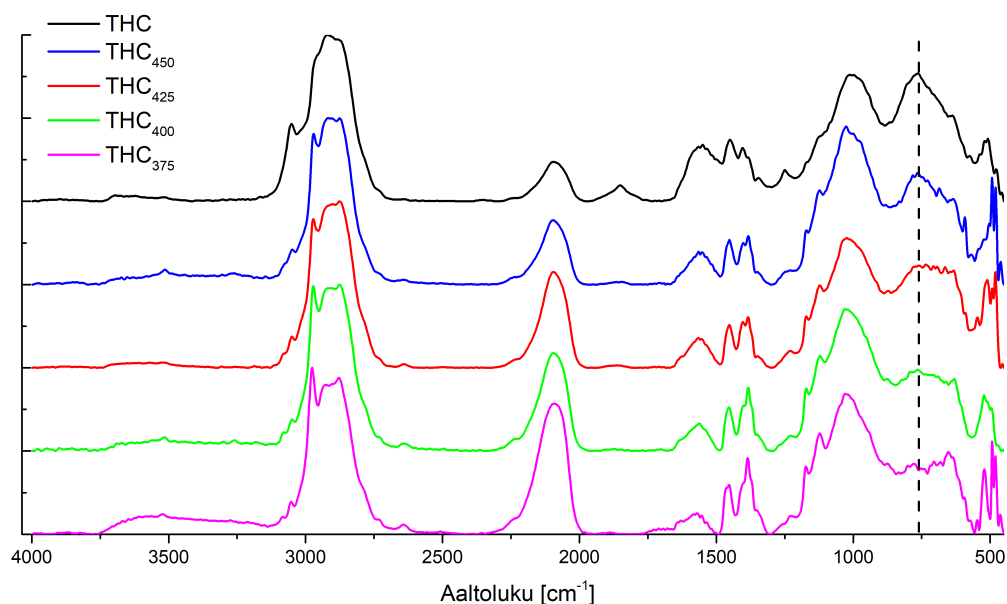
Kuva 14. Muokatun THC-käsittelyn RaPSi -partikkelien fotoakustisia FTIR-spektejä.



Kuva 11. Fotoakustiset FTIR-spektrit PSi:lle sekä tavallisen ja muokatun THC-käsittelyn PSi:lle.



Kuva 12. Suurennos THC-käsiteltyjen jauheiden hiilivetyryhmien värähtelypiikeistä.



Kuva 13. THC-käsiteltyjen kalvojen fotoakustisia FTIR-spektrejä. Spektrejä siirretty y-akselilla. Kuvassa katkoviivalla Si–C-sidosten värähtelypiikin asteittainen muodostuminen. Spektrejä siirretty y-akselilla.

4.3.2 Käsittelyn vaikutus huokosrakenteeseen

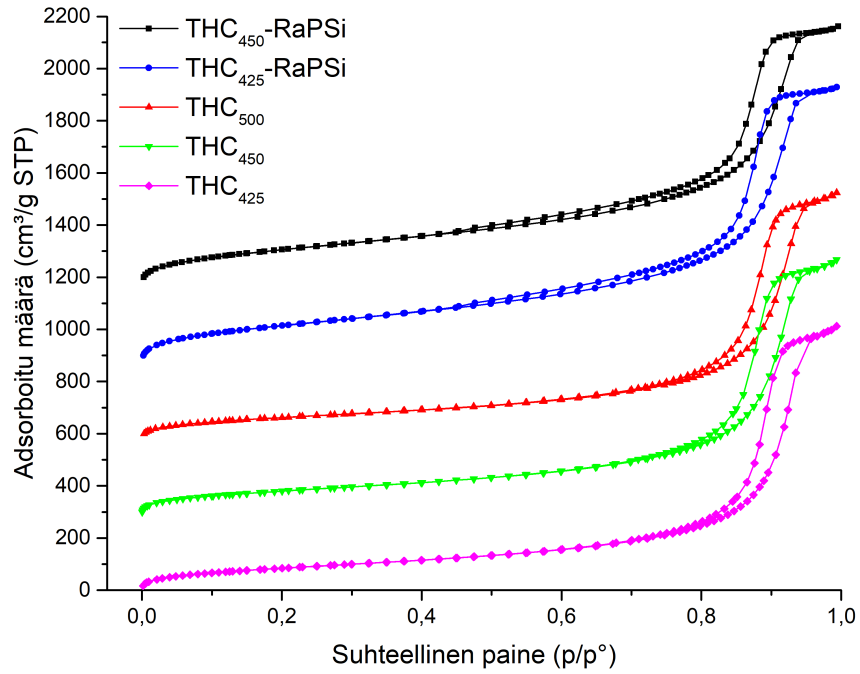
Huokoisen piin partikkelien huokosten kokojakaumaa, tilavuutta ja pinta-alaa arvoitiin typpiadsorptiokokein. Ennen adsorptiomittauslaitteeseen asentamista näyteputkia kuumennettiin tyhjiössä 70 °C lämpötilassa noin 15 minuuttia mahdollisten pinnan epäpuhtauksien poistamiseksi. Valituilla mittaussparametreillä kuhunkin mittaukseen kuluva aika oli noin 36 tuntia. Kunkin näytteen ja näyteputken massat mitattiin tarkasti sekä ennen mittausta, että mittauksen jälkeen. Näin pystyttiin kirjamaan näytteiden paino laitteen analyysisovellukseen mahdollisimman tarkasti, sillä massojen tuntemus oli olennainen osa isotermistä laskettavia näytteen ominaisuuksia määritettäessä. Kuvassa 15 on esitelty kullekin näytteelle mitatut adsorption ja desorption isotermit – tässä esitetty samalla värillä. Isotermeistä määritettyjä huokosrakenteen suureita on esitetty taulukossa 3. BET-suoraa sovitettaessa valittiin sovitukseen osapaineen alueeksi 0,05 – 0,2 kaikilla näytteillä. Huokosten tilavuutta määritettäessä taas käytettiin adsorptiokäyrää osapaineen arvolla 0,96. Valitu-

Taulukko 3. PSi ja RaPSi -partikkelien typpisorptioista määritettyjä ominaisuuksia.

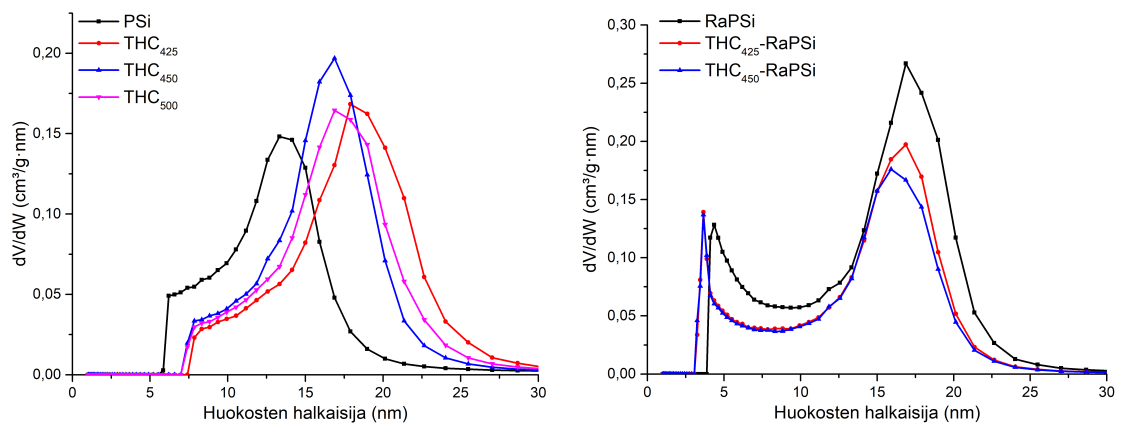
Käsittely	Huokoskoko [nm]	Huokosten tilavuus [cm ³ /g]	ominaispinta-ala [m ² /g]
PSi	13,3	1,141	333
THC ₄₂₅	17,9	1,472	314
THC ₄₅₀	16,9	1,460	339
THC ₅₀₀	16,9	1,417	324
RaPSi	4,36 ; 16,9	2,257	709
THC ₄₂₅ -RaPSi	3,7 ; 16,9	1,625	566
THC ₄₅₀ -RaPSi	3,7 ; 15,9	1,518	546

ta suureista voidaan arvoioda käsittelyn voimakkuuden vaikutusta huokosrakenteen rapautumiseen. Näytteistä voidaan havaita käsittelyn lämpötilan kasvaessa laskeva trendi tilavuuden ja pinta-alan arvoissa. Käsittelemättömällä PSi-jauheella kuitenkin huokoskokojakauma ja huokosten tilavuus ovat alhaisempia, kuin kevyiten käsitellyllä THC₄₂₅-näytteellä. Tämä voi johtua joko huokosten anniilauksesta johtuvasta suurenemisesta, tai virheellisestä mittauksesta suhteessa muihin näytteisiin.

Kokojakaumia on lisäksi havainnollistettu molemmille partikkelityypeille kuvassa 4.3.2. RaPSi-jauheilla kuvaajasta nähdään selkeästi uudelleensyövytyksellä saavutettu hierarkinen huokosrakenne, jossa noin 17 nm huokosiin on syöpinnyt edelleen pienempiä, noin 4 nm huokosia. Kuvaajasta voidaan huomata myös suurempien huokosten tilavuuden pieneneminen, kun taas pienempien huokosten tilavuus ei näytä laskevan käsittelyssä. RaPSi-näytteillä huokosten kokonaistilavuus putosi käsittelyssä 28 % THC₄₂₅-näytteelle ja 33 % THC₄₅₀-näytteelle. Tavallisilla PSi-jauheilla käsittelyn ei havaita vähentävän kokonaistilavuutta. Sen sijaan käsittely kasvattaa keskimääräistä huokoskokoa noin 4 nm verran.



Kuva 15. PSt ja RaPSt -partikkelien typpiadsorptioisotermejä. Isotermejä siirretty y-akselilla.



Kuva 16. Huokoskokojaumia PSt ja RaPSt-partikkeleille.

4.3.3 Käsittelyn vaikutus hapettumisalttiuteen

Tarkemman kuvan pintakäsittelyn aiheuttamista muutoksista piipartikkeleihin saatiin tutkimalla pintakemian ja rakenteen lisäksi partikkeliin termistä hapettumisalttiutta kalorimetriakokein. STA-mittaukset suoritettiin lämpötilan alueella 25 – 500 °C lämmitysnopeudella 20 °C/min. Vastaavasti DSC-mittaukset suoritettiin alueella 25–505 °C tarkemmalla 10 °C/min nopeudella. Molempien laitteiden mittaukset suoritettiin synteettisen ilman (N₂–O₂, 80/20 til-%) virtauksessa ja kullekin näytteelle kaksi kertaa toistettavien tulosten varmistamiseksi. Yksikammioisessa STA-mittauksessa näytteet asetettiin alumiinioksidista valmistettuun upokkaaseen, mikä tuli puhdistaa ja taarata joka mittauksen jälkeen. DSC-laitteessa näytteet puristettiin kertakäyttöisten alumiinipannujen väliin, ja mittauksessa näyteuunin lämpövuota verrattiin viereisen referenssiuunin tyhjän alumiinipannun lämpövuohon. Molemmilla mittalaitteilla tuli myös mitata kunakin mittauspäivänä vähintään yksi tyhjillä upokkailla suoritettava pohjaviiva-ajo, joka vähennettiin mittaustuloksista.

Taulukko 4. Näytteiden hapettumisreaktioiden käynnistymislämpötilat STA- ja DSC-mittauksissa.

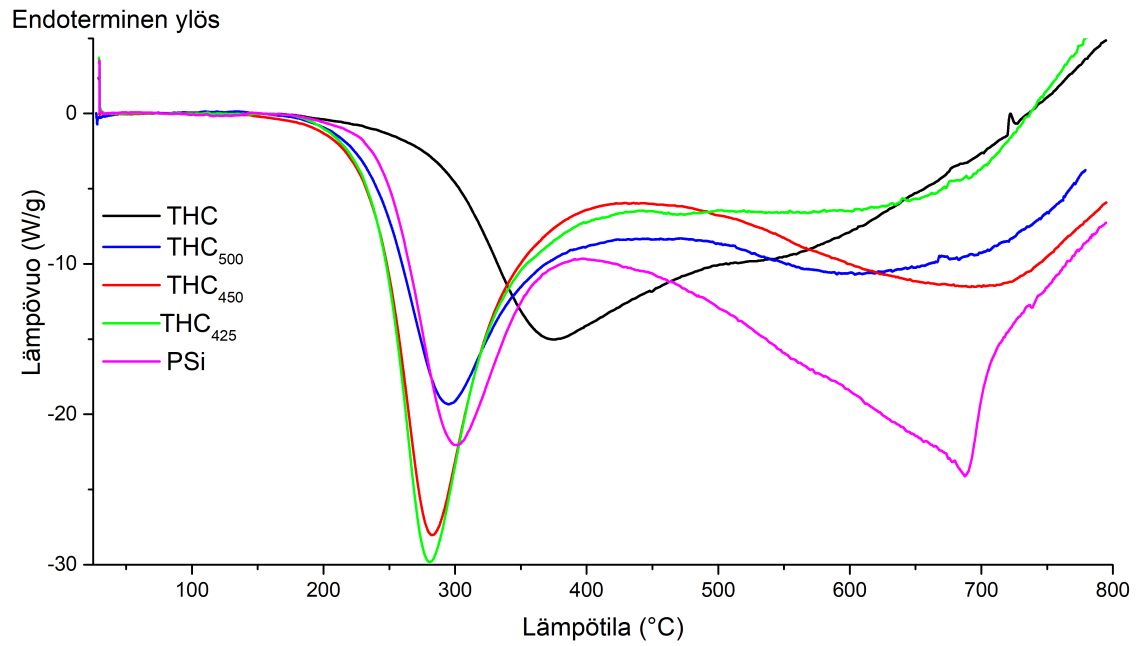
	PSi	THC ₄₂₅	THC ₄₅₀	THC ₄₂₅ -RaPSi	THC ₄₅₀ -RaPSi	THC ₅₀₀	THC
STA	244,0	237,9	238,1	227,9	241,0	232,4	286,9
DSC	-	192,9	186,4	183,0	191,0	195,5	255,3

Kuvaajassa 17 on esitetty THCPSi-näytteiden ja käsittelemättömän PSi-jauheen lämpövuot lämpötilan funktiona. Lisäksi taulukkoon 4 on yhdistetty kaikkien näytteiden ensimmäisen hapettumisreaktion käynnistymislämpötilat molemmilla mittalaitteilla. Kuvassa 17 havaitaan selvästi ensimmäisen asteen hapettumisreaktio eksotermisenä piikkinä alueella 225–290 °C. Myös muilla kuin tavallisen THC-käsittelyn näytteillä havaitaan toisen hapettumisreaktion käynnistyminen noin 500 °C lämpötilassa. Tavallisen THC:n vakaampi SiC_xH_y-rakenne näyttäytyy myös selvästi myöhemmällä hapettumisreaktion käynnistyslämpötilana, alkaen lähes 50 °C myöhem-

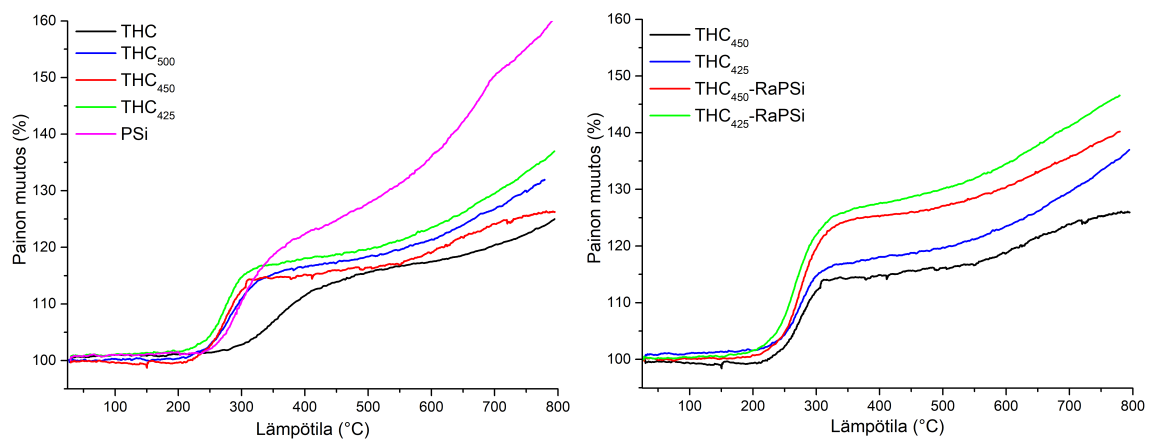
min kuin muokatun THC_{500} käsittelyn näytteen reaktio. Sekä taulukosta, että kuvaajasta voidaan havaita, että käynnistyslämpötilojen puitteissa THC_{425} ja THC_{450} -käsittelyiden välillä ei nähdä eroa hapettumisreaktion alkamisessa. Toisaalta eksotermisen piikin huippupiste on THC_{425} -käsittelyllä hieman aikaisemmin lämpötilassa $278,9\text{ }^{\circ}\text{C}$, kun THC_{450} -käsittelyllä arvo oli $281,3\text{ }^{\circ}\text{C}$. Sen sijaan käsittelyllä on vaikutusta reaktion aikana vapautuvaan kokonaislämpöön. THC_{425} ja THC_{450} -käsittelyiden välillä ero on pieni mutta havaittava, noin 6 %. THC_{425} :n ja THC :n välillä eroa on noin 50 %. Toinen mielenkiintoinen havainto on käsittelemättömän PSi :n reaktion alkaminen käsiteltyjen THC_{425} ja THC_{450} -näytteiden jälkeen, noin $245\text{ }^{\circ}\text{C}$ lämpötilassa. Tämä on lähellä kirjallisuudessa esitettyä arvoa vetyterminoidun PSi :n hapettumisreaktion alkamislämpötilalle, $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ [46]. Alemmissa käsittelylämpötiloissa ei muodostu yhtä vakaata ristosilloittunutta $\text{Si}-\text{C}$ -rakennetta kuin tavallisella THC -käsittelyllä, jolloin piin pinnalla esiintyy useita eri hiilivetyryhmiä ja vetysidoksia, ja pinta on alttiimpi hapettumiselle.

Taulukossa 5 ja kuvassa 18 on esitelty PSi - ja RaPSi -näytteiden prosentuaalista painon muutosta hapettumisreaktion aikana termogravimetriamittauksissa STA-laitteella. PSi -jauheille havaitaan painon muutoksen alkavan mittaustarkkuuden rajoissa samanaikaisesti muille, kuin tavalliselle THC -käsittelylle. Käsittelemättömän PSi -näytteen eksotermisen reaktion jatkuminen havaitaan myös nopeammin jatkuvana painon nousuna, kun käsiteltyillä näytteillä painon nousu selvästi hidastuu ensimmäisen hapettumisreaktion jälkeen noin 300°C :n lämpötilassa. RaPSi -näytteillä painonmuutos on 10 prosenttiyksikköä korkeampi, mikä voi olla seuraus näytteiden suuremmasta ominaispinta-alasta. Käsittelyn voimakkuudella ei havaita merkittävää vaikutusta painon muutokseen hapettumisreaktiossa.

STA-laitteella suoritettujen yhdistetyn DSC- ja TG-mittausten jälkeen haluttiin tarkemmat DSC-mittaustulokset keskittyen ensimmäisen hapettumisreaktion alueelle $200\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Taulukosta 4 havaitaan, että tarkemmalla mittalaitteella suoritet-



Kuva 17. THCPSi-jauheiden lämpövuot STA-mittauksissa lämpötilan funktiona. Lämpövuot siirretty y-akselilla.



Kuva 18. Prosentuaalinen painonnousu lämpötilan funktiona PSi ja RaPSi-partikkeleille termogravimetriamittauksissa.

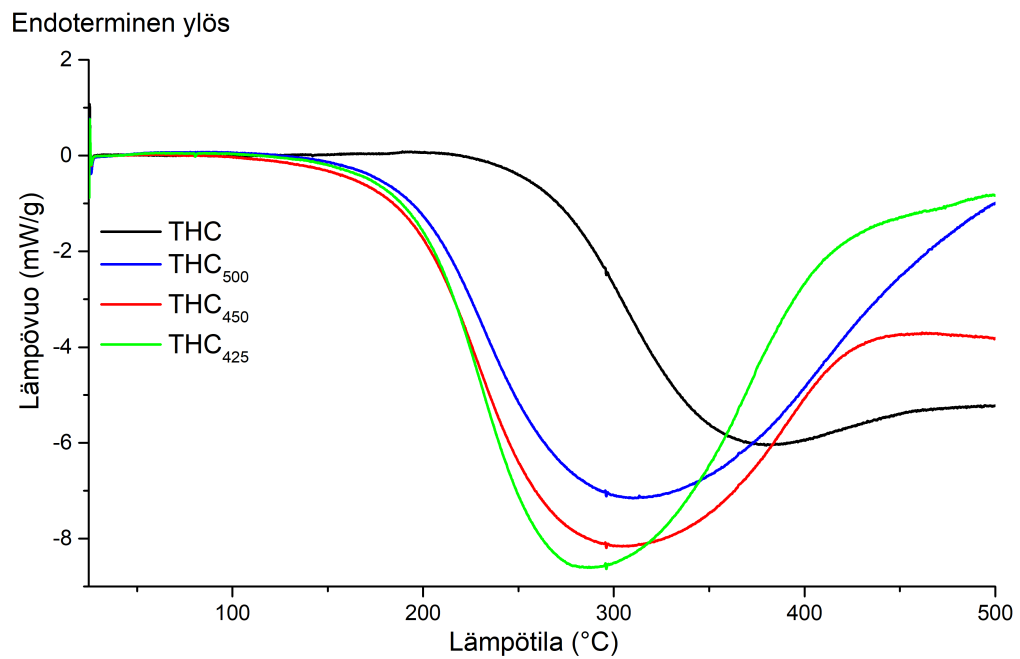
Taulukko 5. PSi ja RaPSi -partikkelien prosentuaalinen painonnousu ensimmäisen eksotermisen reaktion aikana

Käsittely	Painonnousu [%]
PSi	22
THC ₄₂₅	18
THC ₄₅₀	16
THC ₅₀₀	17
THC	16
THC ₄₂₅ -RaPSi	28
THC ₄₅₀ -RaPSi	27

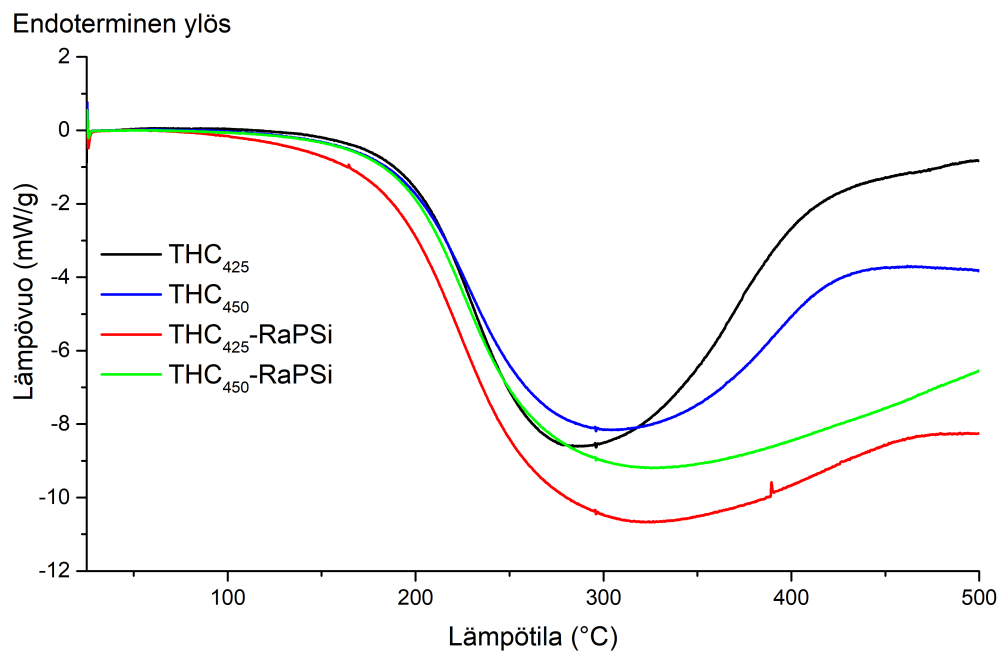
tujen mittausten reaktioiden käynnistyslämpötilat ovat noin 3–50 °C aikaisemmin, kuin ensimmäisellä mittauserällä. Tämä johtuu lämmön tehokkaammasta siirtymisestä alumiinisissa näytepannuissa, verrattuna avoimeen keraamiseen upokkaaseen STA-laitteessa. Kuvissa 19 ja 20 on esitetty THCPSi- ja THCRaPSi-jauheiden lämpövuokuvaaajia lämpötilan funktiona. Kuvasta 19 havaitaan jälleen tavallisen THC-käsittelyn reaktion alkaminen noin 60 °C muokatun käsittelyn THC₅₀₀ jälkeen. Myös tarkempien mittausten perusteella THC₄₂₅ ja THC₄₅₀ -käsittelyillä ei vaikuta olevan eroavaisuutta hapettumisalttiuden kannalta PSi-partikkeleilla, vaan dominoiva tekijä on tavallisen THC-käsittelyn äkillinen lämpötilan muutos. Myös näissä tuloksissa voidaan havaita käsittelyn huippulämpötilan vaikutus reaktiossa vapautuvaan lämpömäärään, joka on noin 30 % suurempi THC₄₂₅:lle kuin THC:lle.

Kuvassa 20 on havainnollistettu lämpövoin eroja THC₄₂₅ ja THC₄₅₀-käsittelyillä PSi ja RaPSi-jauheilla. Kuvaajasta ja taulukosta 4 havaitaan, että RaPSi-partikkeleilla THC-käsittelyiden huippulämpötilalla näyttää olevan hieman enemmän vaikutusta, kuin tavallisilla PSi-partikkeleilla. Uudelleensyövytetyillä hapettumisreaktion piikki myös sekä leveämpi, että syvempi. THC₄₂₅-RaPSi:n kokonaislämpömäärä on noin 19 % korkeampi THC₄₂₅PSi:n verrattuna. Vastaava lukema THC₄₅₀-käsittelyiden par-

tikkeliä välillä on noin 6 %.



Kuva 19. PSi-jauheiden lämpövuot DSC-mittauksissa lämpötilan funktiona. Lämpövuot siirretty y-akselilla.



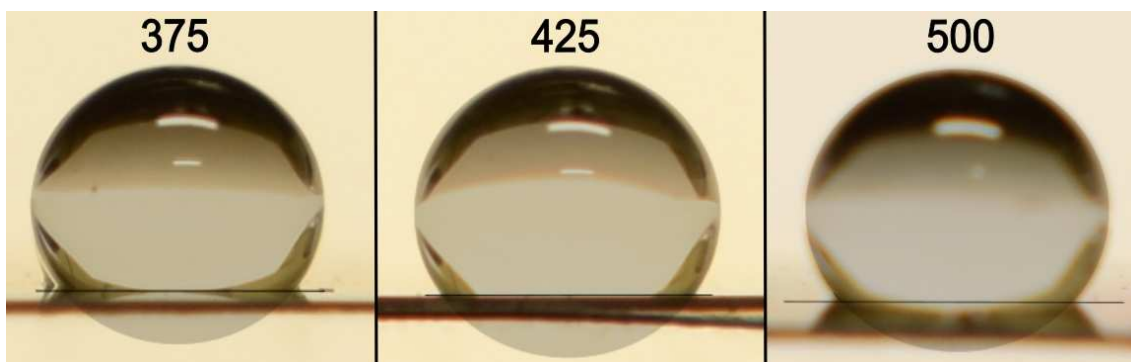
Kuva 20. PSi ja RaPSi -jauheiden lämpövuot DSC-mittauksissa lämpötilan funktiona. Lämpövuot siirretty y-akselilla.

4.3.4 Kontaktikulmamittaukset

Kontaktikulmamittaukset tehtiin laajemman huippulämpötilaskaalan THC-kokeille. Kaikki määritetyt kontaktikulmat ovat esitetty taulukossa 6. Lisäksi kuvassa 21 on esitetty muutaman näytteen havainnekuvat, sekä pisaraan ja pintaan sovitettut ellipsit ja janat. Sekä taulukosta että kuvasta voidaan havaita, että mittaustarkkuuden rajoissa pintakäsittelyn vahvuudella ei ollut vaikutusta kalvojen hydrofobisuuteen. Tulosten perusteella voidaan päätellä, että käsittelylämpötilan nostamisella valitulla koeasetelmalla ei ollut vaikutusta hydrofobisten hiilivetyryhmien sitoutumiseen pinnalle hydrofobisuuden kannalta. Toisaalta nähdään, että kaikki käsittelyt madalsivat kalvojen kontaktikulmaa noin 10 asteella, mikä kertoo onnistuneesta hydrokarbidointikäsittelystä.

Taulukko 6. Määritetyt kontaktikulmat vesipisaroille THC-käsiteltyjen huokoisen piin kalvojen pinnoilla.

Käsittely	θ [°]
PSi	141
THC ₃₇₅	129
THC ₄₀₀	128
THC ₄₂₅	126
THC ₄₅₀	128
THC	131

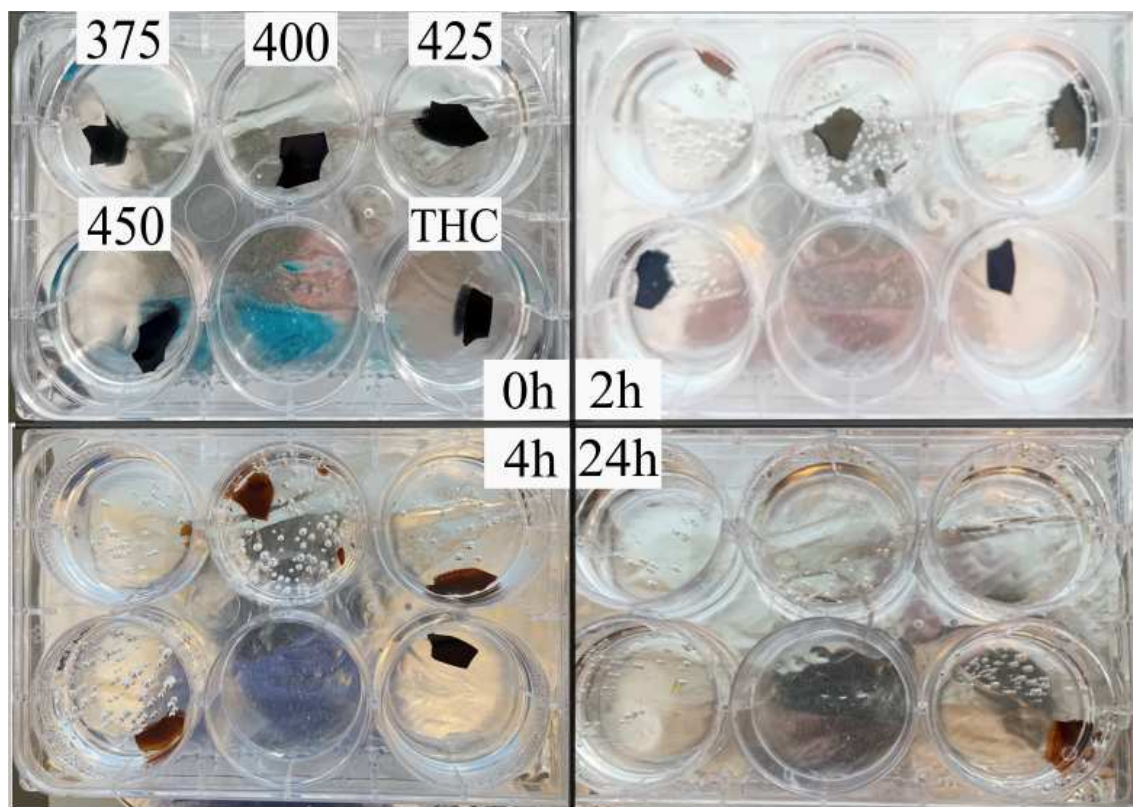


Kuva 21. Kontaktikulmamittauksissa pisaroihin sovitetut ellipsit ja tasot.

4.3.5 Liuotuskokeet

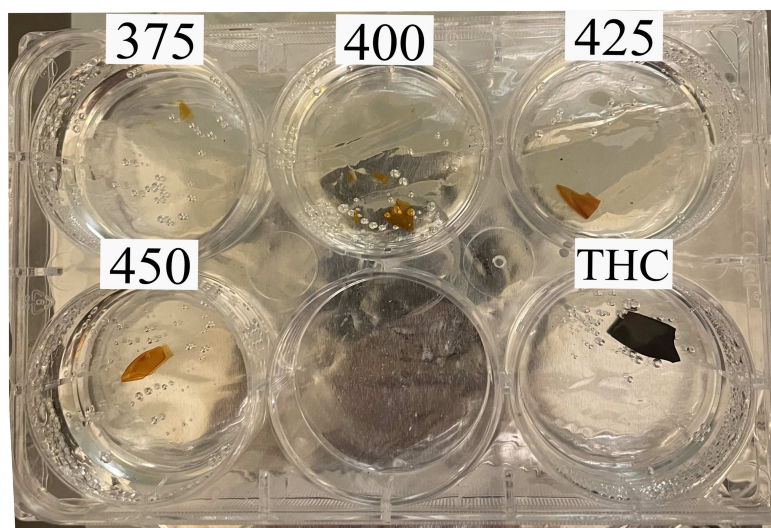
Laajemman lämpöskalan THC-käsiteltyjen PSi-kalvojen liukoisuutta emäksisessä ympäristössä testattiin NaOH-EtOH -liuoksessa, jossa 1M NaOH-liuokseen sekoitettiin etanolia niin, että sen konsentraatio oli 10 til-% loppuseoksen tilavuudesta. Näin valmistetun liuoksen pH oli 14. NaOH on vahva emäs, jolla voidaan saada suuntaa antavat tulokset karbidointivahvuuden vaikutuksesta liukoisuuteen kudosnesteessä. Kalvot ja NaOH-EtOH -liuos asetettiin kuoppalevyyn 40 °C lämpölevyn päälle. Koeasetelmassa sekä pH että lämpötila olivat todellista kudosnestettä voimakkaammat nopeampien tulosten saavuttamiseksi. Koeasetelmasta otettiin valokuvia tasaisin väliajoin, joista osa on esiteltynä kollaasina kuvassa 22 ja erilliskuvassa 23. Kokeessa kontrollina käytettiin tavallista THC-käsittelyä.

Muokatun käsittelyn kalvot liukenivat täysin 24 tunnin aikana, kun tavallinen THCPSi oli vasta alkanut reagoida. Samoin kuin hapettumisreaktioiden tutkimuksissa, havaittiin että tavallisen THC-käsittelyn paksumpi piikarbidikerros vaikuttaa huomattavasti pinnan reaktiivisuuteen. Myös muokatun THC-käsittelyn huippulämpötilalla on selkeä vaikutus liukoisuusnopeuteen. Kahden tunnin kuluttua kokeen aloittamisesta THC_{375} on likimain liukenemisprosessin puolivälissä. Myös THC_{400} on aloittanut reagoinnin vahvasti, kun taas THC_{425} ja THC_{450} ovat selvästi passiivi-



Kuva 22. Valokuvat THCPSi-kalvojen NaOH-EtOH -liuotuskokeesta eri ajanhetkilä.

sempia. Neljän tunnin kuluttua THC_{375} ja THC_{400} olivat selvästi jo liukenemisreaktion loppuvaiheessa, kun THC_{425} ja THC_{450} alkaneet reagoida kunnolla. Yhdeksän tunnin kuluttua kaikki näytteet kontrollia lukuun ottamatta ovat lienneet lähes täysin, kun THC on vasta alkanut reagoida. Tätä on havainnollistettu erilliskuvassa 23. Tämä vahvistaa käsitystä siitä, että tavallisen THC-käsittelyn äkillinen lämpötilanmuutos on tärkeä osa ristosilloittuneen SiC_xH_y -kerroksen muodostumisessa. Toisaalta myös käsittelyn huippulämpötilalla havaittiin enemmän vaikutusta liukoisuuteen, kuin muihin työssä testattuihin ominaisuuksiin. Liukoisuuskokeiden pohjalta päätettiin jatkotutkimukset kohdistaa THC_{425} ja THC_{450} -käsittelyihin, jotka odotetusti hidastivat piinäytteen liukenemistä suhteessa kevyempään käsittelyyn, ja toisaalta liukenisivat paljon nopeammin kuin tavallinen THC-käsittely.



Kuva 23. THCPSi-kalvojen NaOH-EtOH -liuotuskoe yhdeksän tunnin kuluttua.

4.3.6 Bioaktiivisuustestit

Bioaktiivisuustestit suoritettiin TCBC:ssä sinne toimitetuilla THC_{425} -PSi, THC_{450} -PSi ja THC_{425} -RaPSi -partikkeleilla. Partikkelit sekoitettiin polymeerihartsiseoksiin 1 p-% konsentraatiolla ja hartsisekoite valokovetettiin ohuiksi kiekkoiksi. Näin simuloitiin hammasproteesien valmistuksessa käytettävää DLP-tulostustekniikkaa, jossa ohut, noin $50\ \mu\text{m}$ kerros hartsia valokovetetaan kerrallaan. Bioaktiivisuustestien parametreinä pidettiin THC-käsittelyn voimakkuuden ja huokosrakenteen lisäksi kiekkojen SBF:ssä viettämää aikaa päivissä ja käytetyn bis-EMA:n etyleenioksidiketjujen pituutta.

Hartsimateriaalissa käytettiin joko kolmen tai kymmenen etyleenioksidimolekyylin pituutta bis-EMA:ssa. Valmistettuja polymeerikiekkoja liuotettiin SBF-seoksessa kolmen ja seitsemän päivän ajan. Taulukossa 7 on esitetty käytetyn hartsipohjan sekoitussuhteet. Hartsipohjan lisäksi seoksiin lisättiin täyteaineena biolasia ja kuitusekoitetta rakenteellisen lujuuden kasvattamiseksi. Lujuudella itsessään ei ollut tässä työssä merkitystä, mutta täyteaineita lisättiin todenmukaisen kemiallisen ympäristön luomiseksi. Tähän lopulliseen seokseen hartsipohjaa lisättiin 40,5 p-%, biola-

Taulukko 7. Käytetyn hartsipohjan sekoitussuhteet tilavuusprosentteina.

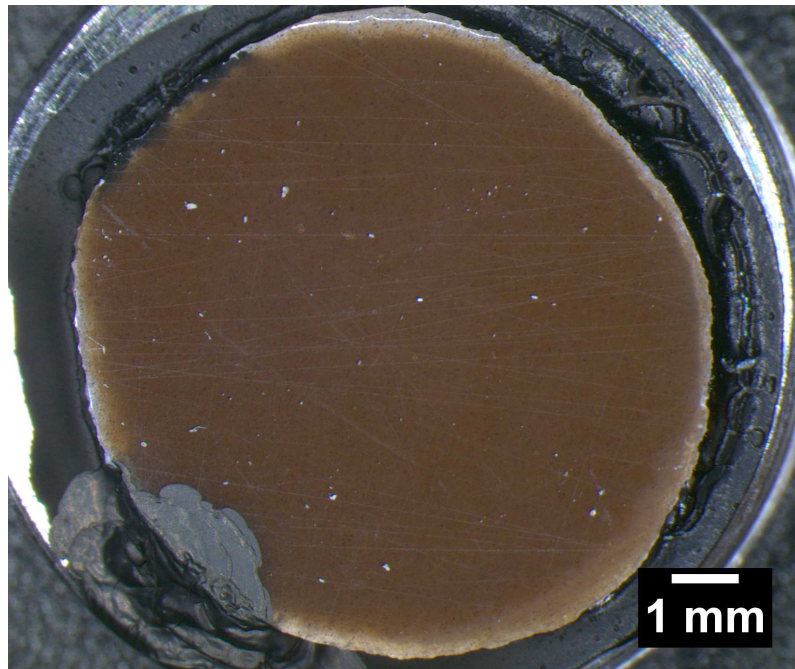
bis-EMA (3/10)	UDMA	CQ	EDMAB
69,3	39,3	0,7	0,7

Taulukko 8. SBF:n ionikonsentraatio verrattuna veriplasman ionikonsentraatioon (mol/L) [20].

	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻
Veriplasma	142,0	5,0	1,5	2,5	103,0	27,0	1,0	0,5
SBF	142,0	5,0	1,5	2,5	147,8	4,2	1,0	0,5

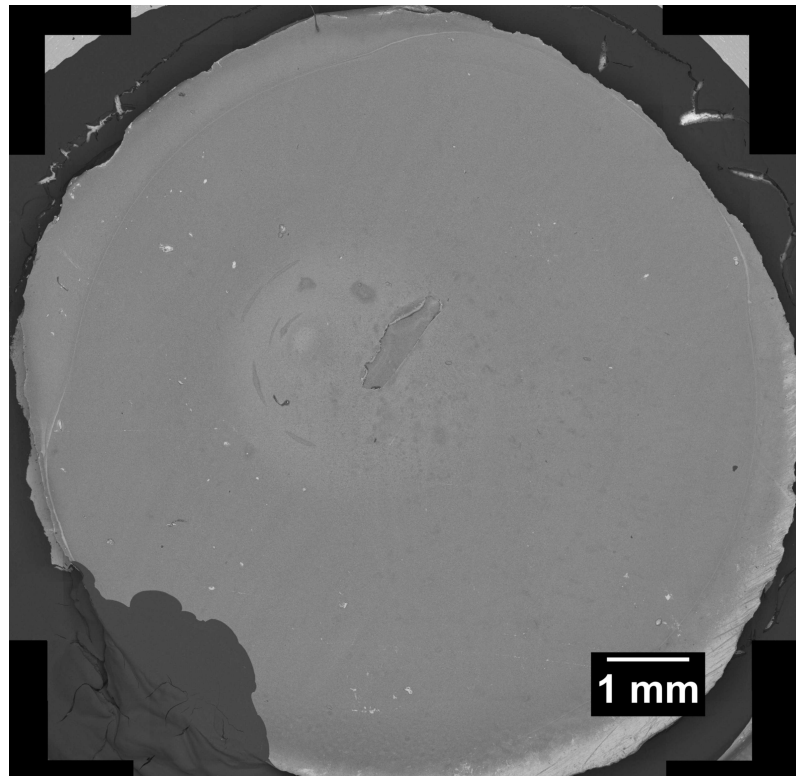
sia 40,5 p-% ja kuitusekoitetta 19 p-%. Tämän jälkeen lopulliseen seoksen painoon nähden lisättiin 1 % PSi-partikkeleita. Kokeissa käytetyn SBF:n ionikonsentraatioita on esitetty taulukossa 8 verrattuna veriplasmaan. Ilmoitetun ionikonsentraation lisäksi liuoksessa käytettiin puskuriliuoksena tris(hydroksimetyyli)aminometaania (C₄H₁₁NO₃), jolla liuoksen pH saatiin tasan arvoon 7,4. SBF-liuotuskokeet suoritettiin 36,5 °C lämpötilassa, vaihtaen SBF tuoreeseen joka päivä. Liuotuskokeessa SBF-nesteen vähimmäismäärä (ml) tulee olla näytteen näennäinen pinta-ala (mm²/10), jota täytyy kasvattaa näytteen huokoisuuden kasvaessa [20].

TCBC:ssä suoritettujen SBF-liuotuskokeiden jälkeen näytekiekot kuvattiin pyyhkäisyelektronimikroskoopilla. Muovipohjaisten näytteiden huonojen sähköisten ominaisuuksien vuoksi näytteet pinnoitettiin aluksi 15 nm kerroksella hiiltä. Näytekiekot tuli kuvata vastakkaiselta puolelta kuin mitä ne olivat viettäneet 'ylöspäin' SBF-kokeessa liuoksen pintaan kohden, jotta välttyttäisiin SBF-liuoksessa mahdollisesti tapahtuvan mineraalilaskeuman tuottamalta virheeltä. TCBC:n tuottamien liuotuskokeiden jälkeen valittiin SEM-kuvattavaksi 7 päivää liuoksessa viettäneet kiekot. Kuvassa 24 on esitetty 1 p-% THC₄₅₀ bis-EMA3 -polymeerikiekon pinta stereomikroskoopilla. Kuvassa 25 on esitetty samasta kiekosta kuva elektronimikroskoopilla. Kuva on muodostettu 120-130 takaisinsirontaelektronikuvan kollaasina, jossa käytetty elektronien kiihdytysjännite oli 10 kV. Edelleen kuvassa 26 on esitetty kol-

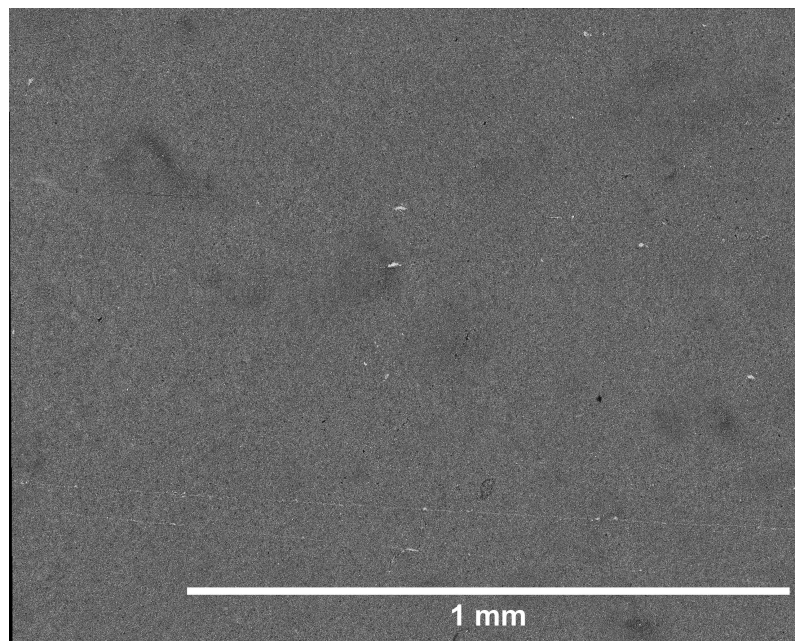


Kuva 24. Stereomikroskopikuvaa 1 p-% THC_{450} bis-EMA3 -PMMA-kiekosta (THC_{450} -3) 7 päivän SBF-käsittelyn jälkeen.

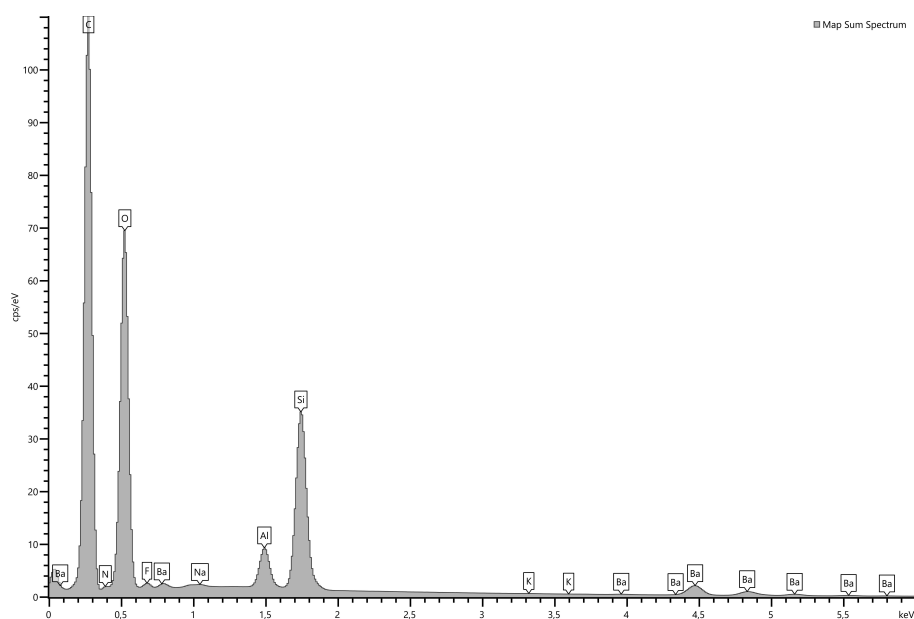
laasikuvasta 25 yksittäisen SEM-kuvan alue, jota käytettiin kyseisen näytteen EDS-spektrien muodostamiseen. Tämä EDS-spektri on havainnollistettu kuvaajassa 27. EDS-spektrit muodostettiin ottamalla kiekosta 42 kpl BSE-EDS -kuvia, kuhunkin kuvaan keräten röntgensäteilyä noin 230 s. Spektristä huomataan hallitseva hiilen K-kuoren piikki 284.2 eV, joka on peräisin sekä näytteessä esiintyvistä hiilestä, että hiilipinnoitteesta. Taulukossa 9 on esitetty kaikkien näytteiden kunkin kuvatun alueen EDS:llä mitattu arvioitu koostumus atomiprosenteissa, jossa käytettyä bis-EMA-ketjun pituutta on merkitty numerolla nimen päädyssä. Kunkin näytteen atomiosuudet on mitattu K-kuoren piikin intensiteetistä lukuun ottamatta bariumia, jolle mitattiin L-kuoren piikkiä.



Kuva 25. Koostettu 120-130 kpl SEM-kuvan kollaasi näytteestä THC_{450} -3.



Kuva 26. Yksittäinen SEM-kuva näytteen THC_{450} -3 EDS-spektrin mittaukseen käytetystä alueesta.



Kuva 27. EDS-spektri kuvassa 26 kuvatulta alueelta.

Taulukko 9. PSi-partikkeleilla terästettyjen PMMA-muovikiekkojen havaitut alkuaikaneostumukset EDS-spektreistä atomiprosenteissa. Taulukoiduissa arvoissa ei otettu huomioon hiilen K-kuoren piikkiä kuvantamisessa käytetyn hiilipäällysteen vuoksi.

näyte	O	Si	Al	Ba	F	N	Na	K	Ca
THC ₄₅₀ -RaPSi-3	67,21	21,03	4,34	4,37	2,58	0,38	0,06	0,04	0,0
THC ₄₅₀ -RaPSi-10	77,65	13,63	2,79	2,08	1,99	1,77	0,03	0,03	0,02
THC ₄₂₅ -3	66,83	21,29	4,37	4,47	2,55	0,38	0,07	0,04	0,0
THC ₄₅₀ -3	67,12	21,13	4,34	4,41	2,57	0,33	0,06	0,04	0,0
THC ₄₅₀ -10	71,40	20,41	4,21	3,87	0,0	0,0	0,0	0,07	0,04

SEM-kuvien ja EDS-spektrien perusteella ei voida todeta pintakäsittelyillä tai etyleenioksidiketjun pituudella olevan eroa hydroksiapatiitin muodostumiseen kiekkojen pinnalla. Vaikkakin bis-EMA10 -kiekkojen spektreistä voidaan havaita pieniä määriä kalsiumia, kalsiumfosfaatin toista osaa fosforia ei havaita kuvatulta näytealueelta lainkaan. Yksi selkeä rajoite kuvausasetelmassa oli näytteiden suuri kokonaispinta-ala 80 mm² suhteessa elektronimikroskoopilla kuvattuun 1,5 mm² alaan,

jonka perusteella ei toisaalta voida muodostaa täydellistä kokonaiskuvaa näytteen adsorboituneista aineista. Hydroksiapatiitin muodostuminen on monimutkainen ja monesti hidas prosessi, mitä ei tämän tutkimusasetelman puitteissa pystytty havainnoimaan.

Kuten kuvasta 24 havaitaan, piipartikkelien sekoittaminen muovihartsin vaikuttaa sen valon taittamiseen huomattavasti, mikä hidastaa ja vähentää valokovettumisprosessia ja konversioastetta. Ongelma havaittiin myös laboratorioissa tehdyissä valokovetuksen testeissä, jossa eri konsentraatio piin partikkeleita sekoitettiin monomeerihartsin. Testeissä huomattiin piin vaikuttavan huomattavasti hartsin konversioasteeseen, mikä vaatisi käytännön 3D-tulostuksen yhteydessä käytettävälle sekoitteelle hyvin suuren luontaisen konversioasteprosentin. Tätä puolestaan rajoittaa lääketieteellisesti hyväksyttävä määrä pitempien etyleenioksidiketjujen monomeereja, kuten Wada ym. toteavat [65].

5 Johtopäätökset ja yhteenveto

Työssä valmistettiin huokoisen piin mikropartikkeleita ja pintakäsiteltiin niitä muokatulla termisellä hydrokarbidointikäsittelyllä hiilivetypinnoituksen muodostamiseksi. Työssä tutkittiin huokoisuusasteen vaikutusta pintakäsittelyyn ja edelleen pintakäsittelyn voimakkuuden vaikutusta pintakemiallisiin ominaisuuksiin. Lopuksi selvitettiin työssä valmistettujen piipartikkelien mahdollisuuksia hyödyntää niitä yhteistyökumppanin valmistamien PMMA-muovisten suuhygienialaitteiden bioaktiivisten ominaisuuksien parantamisessa.

Pintakäsittelyn voimakkuuden ja huokoisuuden havaittiin vaikuttavan liukoisuuteen sekä pintakemiaan, mutta näyttöä kasvaneesta bioaktiivisuudesta muovikiekkojen päällä ei havaittu tällä koeasetelmalla. Piin hyödyntämistä lääketieteellisiin sovelluksiin on tutkittu paljon, ja sen hyödyistä luuproteesitekniikassa on sekä positiivisia että negatiivisia näyttöä. Vaikka saadut tulokset olivat bioaktiivisuuden kan-

nalta vaillinaisia, jatkotutkimuksia voisi hyvin suunnata piin lääkelatausominaisuuksien hyödyntämiseen suuhygienialaitteiden yhteydessä. Työssä käytetyssä koekeskelmassa kyllästettiin muovimateriaali piipartikkeilla jo valmistusvaiheessa, mikä myös madalsi muovimateriaalin konversioastetta. Yksi vaihtoehto olisi päällystää valmiita suuhygienialaitteita huokoista piitä sisältävällä pinnoitteella tai hyödyntää RaPSi-partikkelien suurta huokoisuutta lääkeaineiden kantajana. Tällöin voitaisiin saavuttaa terapeutista lisähyötyä piin ionivapautuksen ja lääkeainevapautumisen muodossa vaikuttamatta polymeerin rakenteeseen.

Työn keskeisimmät tulokset liittyvät pintakäsittelyn vahvuuden ja huokoisuuden määrän yhteisvaikutuksen havainnointiin sekä piin pintakemiaan, että sen biohajoavuuden kannalta. Pintakäsittelyn huippulämpötilalla havaittiin vain pieni vaikutus tavallisten PSi-partikkelien termiseen hapettumiskestävyyteen, mutta RaPSi-partikkeilla ero havaittiin hieman enemmän. Pintakemian mittauksissa havaittiin huippulämpötilan vähentävän pinnalle jääviä Si–Hx-sidoksia jokseenkin lineaarisesti, kun taas ristisilloittuneiden Si–C -sidosten määrän kasvu havaitaan vasta huippulämpötilan 425 °C jälkeen. RaPSi-THC-partikkeilla havaitaan uudelleensyövytyksessä tapahtuvan hapettumisen vaikutukset käsiteltyjen THC-partikkeiden spektreihin. Korkeampi huokoisuusaste myös rapautuu hieman enemmän THC-käsittelyn aikana, mikä voitiin havaita typpiadsorptiokokeista. Liuotuskokeiden perusteella voidaan käsittelyn huippulämpötilalla sanoa olevan marginaalinen vaikutus PSi-kalvojen liukenemisnopeuteen. Huippulämpötilan muutoksella havaittiin mittaustarkkuuden rajoissa melkein yhtä voimakkaat ominaisuuksien muutokset kaikilla lämpötiloilla, mistä voidaan päätellä, että lämpötilan muutosnopeus pintakäsittelyssä on voimakkaampi tekijä, kuin lopullinen huippulämpötila tai siinä vietetty aika. Näiden tulosten pohjalta jatkotutkimuksia voisi mahdollisesti osoittaa myös käsittelyn lämpögradienttiin lopputuotteen stabiiliuden ja huokosrakenteen kestävyysden kannalta.

Viitteet

- [1] J.-a. N. Oliver *et al.*, *Bioactive Materials* **4**, 261 (2019).
- [2] S. P. Low ja N. H. Voelcker, kirjassa *Handbook of Porous Silicon*, toimittanut L. Canham (Springer International PublishingCham, 2018), pp. 533–545.
- [3] Q. Shabir, kirjassa *Handbook of Porous Silicon*, toimittanut L. Canham (Springer International PublishingCham, 2018), pp. 547–554.
- [4] E. G. Chadwick *et al.*, *Hydroxyapatite: Synthesis, Properties and Applications* 361 (2013).
- [5] L. M. Bimbo *et al.*, *ACS Nano* **4**, 3023 (2010).
- [6] N. Fatima *et al.*, *Journal of Functional Biomaterials* **14**, 493 (2023).
- [7] J. Salonen ja E. Mäkilä, *Advanced Materials* **30**, 1703819 (2018).
- [8] C. Dong *et al.*, *Annals of 3D Printed Medicine* **14**, 100149 (2024).
- [9] M. Gul *et al.*, *Journal of Indian Society of Periodontology* **23**, 504 (2019).
- [10] V. Stojanovic *et al.*, *Journal of Materials Chemistry B* **4**, 7050 (2016).
- [11] R. H. Kang *et al.*, *ACS Applied Materials & Interfaces* **17**, 5609 (2025).
- [12] B. Basu *et al.*, *Advanced Biomaterials: Fundamentals, Processing, and Applications* (John Wiley & Sons, 2009), google-Books-ID: ziXMEQAAQBAJ.
- [13] L. L. Hench, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* **17**, 967 (2006).
- [14] S. B. Khan *et al.*, *ACS Applied Bio Materials* **8**, 6470 (2025).
- [15] R. Rodríguez-González *et al.*, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **252**, 114640 (2025).
- [16] P. Deb *et al.*, *Materials Today: Proceedings* **5**, 12909 (2018).
- [17] B. Gilmore ja L. Carson, *Biomaterials and Medical Device - Associated Infections* (Elsevier, 2015), pp. 163–183.
- [18] J. Z. Shen ja J. Fäldt, kirjassa *Advanced Ceramics for Dentistry*, toimittanut J. Z. Shen ja T. Kosmač (Butterworth-HeinemannOxford, 2014), pp. 279–300.
- [19] M. Treiser *et al.*, kirjassa *Biomaterials Science (Third Edition)*, toimittanut B. D. Ratner *et al.* (Academic Press, 2013), pp. 179–195.
- [20] T. Kokubo ja H. Takadama, *Biomaterials* **27**, 2907 (2006).
- [21] M. Bohner ja J. Lemaitre, *Biomaterials* **30**, 2175 (2009).

- [22] T. U. Habibah *et al.*, *StatPearls [Internet]* (StatPearls Publishing, 2022).
- [23] M. M. Pereira *et al.*, *Journal of the American Ceramic Society* **78**, 2463 (1995).
- [24] A. Uhler Jr., *Bell System Technical Journal* **35**, 333 (1956).
- [25] A. Uhler, Jr. ja I. (Williams) Uhler, *Physica Status Solidi C Current Topics* **2**, 3185 (2005).
- [26] Y. Watanabe *et al.*, *Journal of The Electrochemical Society* **122**, 1351 (1975).
- [27] C. Pickering *et al.*, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **17**, 6535 (1984).
- [28] L. T. Canham, *Applied Physics Letters* **57**, 1046 (1990).
- [29] V. Lehmann ja H. Föll, *Journal of The Electrochemical Society* **137**, 653 (1990).
- [30] W. Wang *et al.*, *Chemical Engineering Journal* **523**, 168393 (2025).
- [31] J. Rouquerol *et al.*, *Pure and Applied Chemistry* **66**, 1739 (1994).
- [32] A. E. Porter *et al.*, *Journal of Biomedical Materials Research Part A* **78A**, 25 (2006).
- [33] P. Kleimann *et al.*, *Materials Science and Engineering: B* **69-70**, 29 (2000).
- [34] L. Canham, kirjassa *Handbook of Porous Silicon*, toimittanut L. Canham (Springer International Publishing Cham, 2018), pp. 3–11.
- [35] M. J. Sailor, *Porous Silicon in Practice: Preparation, Characterization and Applications* (John Wiley & Sons, 2012), google-Books-ID: QIjMWp41GMS C.
- [36] K. W. Kolasinski, *Surface Science* **603**, 1904 (2009).
- [37] X. G. Zhang, *Journal of The Electrochemical Society* **151**, C69 (2003).
- [38] S. W. King *et al.*, *Surface Science* **603**, 3104 (2009).
- [39] E. Mäkilä *et al.*, *ACS Nano* **13**, 13056 (2019).
- [40] K. W. Kolasinski *et al.*, *Angewandte Chemie International Edition* **56**, 624 (2017).
- [41] J.-H. Park *et al.*, *Nature Materials* **8**, 331 (2009).
- [42] J. M. Buriak, *Chemical Reviews* **102**, 1271 (2002).
- [43] J. Riikonen *et al.*, *Langmuir* **28**, 10573 (2012).
- [44] E. Mäkilä, väitöskirja, fi=Turun yliopisto|en=University of Turku|, 2024, accepted: 2024-05-17T10:51:03Z.
- [45] Y. Kato *et al.*, *Applied Surface Science* **41-42**, 614 (1990).

- [46] D. B. Mawhinney *et al.*, The Journal of Physical Chemistry B **101**, 1202 (1997).
- [47] A. E. Pap *et al.*, The Journal of Physical Chemistry B **108**, 12744 (2004).
- [48] G. Bomchil *et al.*, Applied Surface Science **41-42**, 604 (1990).
- [49] J. J. Yon *et al.*, Journal of Applied Physics **62**, 1042 (1987).
- [50] J. M. Buriak, Chemistry of Materials **26**, 763 (2014).
- [51] J. Salonen *et al.*, physica status solidi (a) **182**, 123 (2000).
- [52] H. A. Santos *et al.*, kirjassa *Fundamentals of Pharmaceutical Nanoscience*, toimittanut I. F. Uchegbu *et al.* (Springer Science + Business Media New York, 2013), pp. 235–275.
- [53] E. M. Carlisle, Science **167**, 279 (1970).
- [54] L. T. Canham, Advanced Materials **7**, 1033 (1995).
- [55] R. Jugdaohsingh *et al.*, The American Journal of Clinical Nutrition **75**, 887 (2002).
- [56] D. M. Reffitt *et al.*, Journal of Inorganic Biochemistry **76**, 141 (1999).
- [57] S. H. C. Anderson *et al.*, physica status solidi (a) **197**, 331 (2003).
- [58] J. L. Coffey *et al.*, physica status solidi (a) **202**, 1451 (2005).
- [59] D. M. Reffitt *et al.*, Bone **32**, 127 (2003).
- [60] X. Lu ja Y. Leng, Biomaterials **26**, 1097 (2005).
- [61] M. M. Pereira ja L. L. Hench, Journal of Sol-Gel Science and Technology **7**, 59 (1996).
- [62] I. R. Gibson *et al.*, Journal of Biomedical Materials Research **44**, 422 (1999).
- [63] N. Patel *et al.*, Journal of Materials Science. Materials in Medicine **13**, 1199 (2002).
- [64] M. Kaasalainen *et al.*, Nature Communications **15**, 487 (2024).
- [65] J. Wada *et al.*, Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials **142**, 105799 (2023).
- [66] J. R. Henstock, väitöskirja, University of Nottingham, 2009.
- [67] J. Wada *et al.*, Journal of Prosthodontic Research **68**, 558 (2024).
- [68] M. Thommes *et al.*, Pure and Applied Chemistry **87**, 1051 (2015).

- [69] P. A. Webb ja C. Orr, *Analytical methods in fine particle technology*, 1. ed., 2. print ed. (Micromeritics Instrument CorpNorcross, Ga, 1997).
- [70] S. Brunauer *et al.*, Journal of the American Chemical Society **60**, 309 (1938).
- [71] A. Dutta, kirjassa *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization, Micro and Nano Technologies*, toimittanut S. Thomas *et al.* (Elsevier, 2017), pp. 73–93.
- [72] B. H. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications* (John Wiley & Sons, 2004), google-Books-ID: xQVog8RrJKcC.
- [73] J. Monchalín *et al.*, Journal of Applied Physics **56**, 190 (1984).
- [74] G. W. H. Höhne *et al.*, kirjassa *Differential Scanning Calorimetry*, toimittanut G. W. H. Höhne *et al.* (SpringerBerlin, Heidelberg, 2003), pp. 9–30.
- [75] M. Razavifar *et al.*, Scientific Reports **15**, 16611 (2025).
- [76] P. Bryk *et al.*, Materials **13**, 1554 (2020).
- [77] A. Ul-Hamid, *A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy* (Springer International PublishingCham, 2018).