



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ**

---

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ**

**Διπλωματική Εργασία**

---

**Μελέτη δομής και θερμομηχανικών ιδιοτήτων  
νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης**

---

**Γκότσης Γεώργιος**

Επίβλεψη: Π.Α. Ταραντίλη  
Αναπλ. Καθηγήτρια ΕΜΠ

Αθήνα 2014



---

---

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

---

---

Η παρούσα διπλωματική εργασία έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών της Σχολής Χημικών Μηχανικών, Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, υπό την επίβλεψη της Αναπ. Καθηγήτριας Ε.Μ.Π. Πετρούλας Α. Ταραντίλη.

Στόχος της εργασίας ήταν η παρασκευή και ο χαρακτηρισμός νανοσυνθέτων ελαστομερών πολυσιλοξάνης και η μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης και των διαφορετικών τύπων μέσων ενίσχυσης στις θερμικές και μηχανικές ιδιότητες των τελικών υλικών. Τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με αντίστοιχες έρευνες που βρέθηκαν από βιβλιογραφική μελέτη, αλλά και με παλαιότερες εργασίες του εργαστηρίου Πολυμερών.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την Αναπ. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. Πετρούλα Α. Ταραντίλη για την συνεχή καθοδήγηση της, την υπέρμετρη υπομονή της και την παροχή των επιστημονικών της γνώσεων καθ' όλη την διαδικασία εκπόνησης της διπλωματικής αυτής εργασίας.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα της Σχολής Χημικών Μηχανικών, Σώζοντα Π. Βασιλάκο για την βοήθεια και στήριξη του σε όλη την διάρκεια της παραμονής μου στο εργαστήριο Πολυμερών.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω όλο το προσωπικό του εργαστηρίου για τις συμβουλές και την βοήθεια τούς.

Γκότσης Γεώργιος



# Περιεχόμενα

Σελίδα

Περίληψη.....	1
Abstract.....	5
Κεφάλαιο 1 <sup>ο</sup> : Ελαστομερή Πολυσιλοξάνης.....	7
1.1 Εισαγωγή.....	7
1.2 Σύνθεση Σιλικονών.....	8
1.3 Βουλκανισμός Πολυσιλοξάνης.....	10
Βιβλιογραφία 1 <sup>ου</sup> κεφαλαίου.....	22
Κεφάλαιο 2 <sup>ο</sup> : Νανοςύνθετα Πολυσιλοξάνης.....	25
2.1 Εισαγωγή.....	25
2.2 Μέσα Ενίσχυσης.....	26
2.3 Μέθοδοι Παρασκευής Νανοσυνθέτων.....	32
2.4 Βιοϊατρικές Εφαρμογές Σιλικονών.....	33
Βιβλιογραφία 2 <sup>ου</sup> Κεφαλαίου.....	36
Κεφάλαιο 3 <sup>ο</sup> : Πειραματική Διαδικασία.....	39
3.1 Εισαγωγή.....	39
3.2 Πρώτες Ύλες.....	40
3.3 Παρασκευή Δοκιμίων.....	48
3.4 Εξοπλισμός και Μέθοδοι.....	50
Βιβλιογραφία 3 <sup>ου</sup> Κεφαλαίου.....	64
Κεφάλαιο 4 <sup>ο</sup> : Χαρακτηρισμός Νανοσυνθέτων Υδροξυαπατίτη/PDMS Συμπύκνωσης.....	65
4.1 Εισαγωγή.....	65
4.2 Ανάλυση με Περίθλαση Ακτίνων X (XRD).....	65
4.3 Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA).....	66
4.4 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC).....	71
4.5 Δοκιμή σε εφελκυσμό.....	75
4.6 Μελέτη σκληρότητας.....	76

	Σελίδα
4.7 Δοκιμή σε Σχισμό.....	77
4.8 Μελέτη διόγκωσης σε τολουόλιο.....	79
Βιβλιογραφία 4 <sup>ου</sup> Κεφαλαίου.....	83
Κεφάλαιο 5 <sup>ο</sup> : Χαρακτηρισμός Νανοσυνθέτων Ορυκτής Αργίλου/PDMS Προσθήκης.....	85
5.1 Εισαγωγή.....	85
5.2 Ανάλυση με Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD).....	85
5.3 Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA).....	89
5.4 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC).....	95
5.5 Δοκιμή σε εφελκυσμό.....	101
5.6 Μελέτη διόγκωσης σε τολουόλιο.....	111
Βιβλιογραφία 5 <sup>ου</sup> Κεφαλαίου.....	116
Κεφάλαιο 6 <sup>ο</sup> : Σχολιασμός αποτελεσμάτων-συμπεράσματα.....	117
6.1 Νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης/Υδροξυαπατίτη.....	117
6.2 Νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης προσθήκης/OMMT.....	120
6.3 Γενικά συμπεράσματα.....	125
6.4 Προτεινόμενη Μελλοντική Εργασία.....	127
Βιβλιογραφία 6 <sup>ου</sup> Κεφαλαίου.....	128

## Περίληψη

Στα πλαίσια της παρούσης διπλωματικής εργασίας μελετήθηκαν υβριδικά συστήματα με ανόργανα μέσα ενίσχυσης πολυσιλοξανών συμπύκνωσης και προσθήκης, με σκοπό το χαρακτηρισμό των θερμικών και μηχανικών τους ιδιοτήτων καθώς και τον εντοπισμό του βέλτιστου κατά περίπτωση συστήματος.

Οι πολυσιλοξάνες χρησιμοποιούνται εκτενώς σε βιοϊατρικές εφαρμογές λόγω των ιδιοτήτων τους, αφού χαρακτηρίζονται από χαμηλή τοξικότητα, θερμική και οξειδωτική σταθερότητα, ικανοποιητική βιοσυμβατότητα, αλλά και ευκολία στη μορφοποίηση και το χειρισμό, μεγάλη εμπορική διαθεσιμότητα, και χαμηλό σχετικά κόστος παραγωγής. Σε πολλές όμως εφαρμογές η καθαρή πολυσιλοξάνη δεν καλύπτει τις απαραίτητες προδιαγραφές ως προς τις μηχανικές ιδιότητες αλλά και τη βιοσυμβατότητα, με αποτέλεσμα να κρίνεται απαραίτητη η μελέτη υβριδικών συστημάτων της. Στη διπλωματική αυτή εργασία μελετήθηκαν τα ακόλουθα συστήματα: (i) πολυδιμεθυσιλοξάνη χαμηλού μοριακού βάρους με ακραίες υδροξυλικές ομάδες, η οποία ακολουθεί βουλκανισμό συμπύκνωσης, ενισχυμένη με νανοσωματίδια υδροξυαπατίτη, (ii) πολυδιμεθυσιλοξάνη χαμηλού μοριακού βάρους με ακραίες βινυλικές ομάδες, η οποία ακολουθεί βουλκανισμό προσθήκης, και ενισχύθηκε με οργανικά τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη εμπορικής ονομασίας Cloisite 20A και (iii) πολυδιμεθυσιλοξάνη υψηλού μοριακού βάρους με ακραίες βινυλικές ομάδες, η οποία ακολουθεί βουλκανισμό προσθήκης, και ενισχύθηκε με οργανικά τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη εμπορικής ονομασίας Cloisite 30B.

Η επιλογή των μέσων ενίσχυσης σε κλίμακα νάνο δεν έγινε τυχαία, με δεδομένο ότι τα υβριδικά συστήματα που προκύπτουν εμφανίζουν πολύ καλές ιδιότητες ακόμα και σε μικρές αναλογίες του μέσου ενίσχυσης. Λόγω του μικρού τους μεγέθους δεν δημιουργούνται μεγάλες συγκεντρώσεις τάσεων και παρατηρείται αύξηση της διεπιφάνειας μεταξύ πολυμερούς και μέσου ενίσχυσης η οποία καθορίζει και το βαθμό αλληλεπίδρασής τους, με αποτέλεσμα να μην μειώνουν την ολκιμότητα του πολυμερούς και να οδηγούν σε σύνθετα με ενισχυμένες μηχανικές ιδιότητες. Επίσης η χρήση μέσων ενίσχυσης στη ναοκλίμακα σε συνδυασμό με τη σύστασή τους, ταυτόχρονα με την ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων, αναμένεται να βελτιώσει και τη βιολογική απόκριση της σιλικόνης.

Από τη μελέτη των νανοσυνθέτων που παρασκευάστηκαν, παρατηρήθηκε πως το είδος του μέσου ενίσχυσης, η αναλογία του και τα χαρακτηριστικά του αποτελούν βασικές σχεδιαστικές παραμέτρους που επηρεάζουν τη δομή τους και κατά συνέπεια τις τελικές θερμικές και μηχανικές τους ιδιότητες. Βασικός παράγοντας στη διαμόρφωση των ιδιοτήτων των νανοσυνθέτων είναι η επίτευξη καλής διασποράς του μέσου ενίσχυσης στη μάζα της πολυμερικής μήτρας, πριν ολοκληρωθεί η διαδικασία του βουλκανισμού. Στην παρούσα διπλωματική εργασία, αυτό επιτεύχθηκε μέσω ανάμιξης με χρήση υπερήχων, αν και για μεγάλες συγκεντρώσεις μέσου ενίσχυσης παρατηρήθηκε η δημιουργία συσσωματωμάτων.

Ακολούθησε, με διάφορες τεχνικές, χαρακτηρισμός των θερμικών και μηχανικών ιδιοτήτων των νανοσυνθέτων που παρασκευαστήκαν. Για τη μελέτη της δομής των νανοσυνθέτων έλαβε χώρα η εξέτασή τους με περίθλαση ακτινών X (XRD).

Παρατηρήθηκε πως ο χρόνος βουλκανισμού επηρεάζει το βαθμό διασποράς του μέσου ενίσχυσης στη μάζα του πολυμερούς και κατ' επέκταση τις τελικές του ιδιότητες. Στα νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης χαμηλού μοριακού βάρους ενισχυμένα με υδροξυαπατίτη, παρατηρήθηκαν έντονες κορυφές περίθλασης στις υψηλές περιεκτικότητες μέσου ενίσχυσης, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στην ύπαρξη συσσωματωμάτων. Τα νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης προσθήκης χαμηλού μοριακού βάρους που ενισχύθηκαν με Cloisite 20A, στην περιοχή των χαμηλών συγκεντρώσεων δεν εμφανίζουν κορυφές περίθλασης, σε αντίθεση με τα αντίστοιχα νανοσύνθετα του Cloisite 30B. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στο μεγαλύτερο ποσοστό οργανικής τροποποίησης που περιέχει το Cloisite 20A, που οδηγεί σε μεγαλύτερο διάκενο μεταξύ των πλακιδίων και διευκολύνει την αποφολίδωσή τους από τις αλυσίδες του ελαστομερούς και τη διασπορά τους στην πολυμερική μήτρα. Στην περίπτωση των νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης προσθήκης υψηλού μοριακού βάρους και οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη, η ταχύτερη αντίδραση βουλκανισμού οδήγησε στην ανάγκη προσθήκης επιβραδυντή ώστε να καταστεί δυνατή η μορφοποίηση των νανοσυνθέτων. Τα νανοσύνθετα που παρασκευάστηκαν παρουσίασαν καλή διασπορά των πλακιδίων του μοντμοριλλονίτη στην πολυμερική μήτρα στις χαμηλές συγκεντρώσεις μέσου ενίσχυσης, και γι' αυτό το λόγο δεν εμφανίστηκαν αντίστοιχες κορυφές περίθλασης στα φάσματα XRD.

Από το χαρακτηρισμό των νανοσυνθέτων με θερμοβαρυμετρική ανάλυση παρατηρήθηκε πως η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων HAp στην πολυσιλοξάνη συμπύκνωσης βελτιώνει τη θερμική σταθερότητα των δοκιμίων, σε σύγκριση με την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη, με αύξηση των θερμοκρασιών έναρξης και μέγιστου ρυθμού θερμικής αποδόμησης. Αντίθετα στα σύνθετα πολυσιλοξάνης προσθήκης χαμηλού μοριακού βάρους, παρατηρείται πως η ενίσχυση με Cloisite 20A επιφέρει μείωση των τιμών των θερμοκρασιών έναρξης και μέγιστου ρυθμού θερμικής αποδόμησης. Τέλος παρατηρήθηκε πως η προσθήκη του Cloisite 30B στη σιλικόνη προσθήκης υψηλού μοριακού βάρους βελτιώνει τη θερμική σταθερότητα του ελαστομερούς.

Μέσω της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης παρατηρήθηκε σταθερότητα στις τιμές των θερμοκρασιών τήξης και υαλώδους μετάπτωσης σε όλα τα εξεταζόμενα συστήματα των νανοσυνθέτων, συγκριτικά με την καθαρή σιλικόνη. Επίσης παρατηρήθηκε πως η ενσωμάτωση των μέσων ενίσχυσης επιφέρει μικρή τάση μείωσης των ενθαλπιών κρυστάλλωσης και τήξης, συγκριτικά με τα αντίστοιχα δείγματα της καθαρής σιλικόνης.

Για τη μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων των νανοσυνθέτων, έλαβαν χώρα δοκιμές εφελκυσμού. Στα πειράματα αυτά παρατηρήθηκε πως η ενσωμάτωση υδροξυαπατίτη στη σιλικόνη συμπύκνωσης, αυξάνει τις τιμές της αντοχής, του μέτρου ελαστικότητας και την επί τοις εκατό παραμόρφωση στη θραύση των συνθέτων, συγκριτικά με τα δοκίμια της καθαρής σιλικόνης. Στην περίπτωση νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης προσθήκης χαμηλού μοριακού βάρους με οργανικά τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη Cloisite 20A, παρατηρείται βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων του παραγόμενου συνθέτου, αυξάνοντας την αντοχή τους σε εφελκυσμό, το μέτρο ελαστικότητας όπως επίσης την επί τοις εκατό παραμόρφωση στη θραύση. Τέλος, στα νανοσύνθετα της σιλικόνης προσθήκης υψηλού μοριακού βάρους και Cloisite 30B παρατηρείται ότι η



προσθήκη του ενισχυτικού αυξάνει μεν την αντοχή σε εφελκυσμό και την επιμήκυνση στη θραύση, αλλά το μέτρο ελαστικότητας παρουσιάζει χαμηλότερες τιμές από αυτές των δοκιμίων της καθαρής σιλικόνης.

Τα νανοσύνθετα υδροξυαπατίτη εξεταστήκαν και ως προς την επιφανειακή τους σκληρότητα και την αντοχή τους στον σχισμό. Παρατηρήθηκε πως η προσθήκη υδροξυαπατίτη σε περιεκτικότητες 5-12% μείωσε την επιφανειακή σκληρότητα του συνθέτου, ενώ σε περιεκτικότητες 20% οι τιμές σκληρότητας παρέμειναν σχεδόν ίδιες με αυτές της καθαρής σιλικόνης. Επίσης παρατηρήθηκε πως η προσθήκη υδροξυαπατίτη στη σιλικόνη, μειώνει την αντοχή της σε σχισμό γεγονός το οποίο αποδίδεται στη δημιουργία συσσωματωμάτων υδροξυαπατίτη στη μάζα του συνθέτου.

Για τη μελέτη της επίδρασης των μέσων ενίσχυσης στην πυκνότητα του πλέγματος της σιλικόνης και κατά συνέπεια στις ιδιότητες των υβριδικών της συστημάτων που επηρεάζονται από αυτό, πραγματοποιήθηκαν πειράματα διόγκωσης σε τολουένιο σε θερμοκρασία δωματίου. Παρατηρήθηκε πως η προσθήκη υδροξυαπατίτη στη σιλικόνη συμπύκνωσης, μειώνει σημαντικά την προσροφητική ικανότητα του συνθέτου, συγκριτικά με τα δοκίμια της μη ενισχυμένης σιλικόνης. Ανάλογη συμπεριφορά παρατηρήθηκε και στα νανοσύνθετα σιλικόνης προσθήκης χαμηλού μοριακού βάρους και οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη. Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται στην αύξηση του δαιδαλώδους του μονοπατιού διάχυσης του πλέγματος του νανοσυνθέτου και στη δυσκολία του διαλύτη να εισχωρήσει στη μάζα του πολυμερούς, αλλά και στην αύξηση της πυκνότητας των διασταυρώσεων λόγω φυσικοχημικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ της μήτρας και του μέσου ενίσχυσης που οδηγεί σε ακόμα μεγαλύτερη παρεμπόδιση των μορίων τολουολίου να διαχυθούν μέσα στην μάζα του νανοσυνθέτου. Αντίθετα στα νανοσύνθετα σιλικόνης προσθήκης υψηλού μοριακού βάρους με Cloisite 30B, παρατηρείται αύξηση στο ποσοστό τολουολίου που απορροφήθηκε από το πλέγμα ελαστομερούς, συγκριτικά με τα δοκίμια της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης.

Ως γενικό συμπέρασμα της παρούσης εργασίας, μπορεί να θεωρηθεί το γεγονός πως ανάλογα με τις ανάγκες και τις προδιαγραφές που πρέπει να καλύπτει ένα νανοσύνθετο πολυσιλοξάνης σε συνάρτηση με την προοριζόμενη εφαρμογή, πρέπει να επιλεγεί το κατάλληλο ελαστομερές και το μέσο ενίσχυσης που θα χρησιμοποιηθούν. Όσον αφορά τον υδροξυαπατίτη, παρατηρείται πως προσδίδει ικανοποιητικές μηχανικές ιδιότητες στη πολυμερική μήτρα στην οποία προστίθεται, αλλά όχι στον ίδιο βαθμό με άλλα μέσα ενίσχυσης που έχουν μελετηθεί. Παρόλα αυτά, από βιβλιογραφική έρευνα που έχει γίνει, ο υδροξυαπατίτης ενδείκνυται ως μέσο ενίσχυσης των σιλικονών σε περιπτώσεις που είναι επιθυμητή η περεταίρω βελτίωση της βιοσυμβατότητας του ελαστομερούς. Όσον αφορά τους δύο οργανικά τροποποιημένους μοντμοριλλονίτες, Cloisite 20A και 30B, παρατηρήθηκε πως ο Cloisite 20A δίνει νανοσύνθετα με καλύτερες μηχανικές ιδιότητες και θερμική σταθερότητα σε σύγκριση με τα αντίστοιχα συστήματα του Cloisite 30B, γεγονός το οποίο αποδίδεται στο μεγαλύτερο ποσοστό και στο είδος της οργανικής τροποποίησης του και στις αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται με τις δραστικές ομάδες της πολυσιλοξάνης.



## Abstract

In this diploma thesis, hybrid systems of polysiloxane with different types of inorganic reinforcement were studied, in order to characterize their thermal and mechanical properties, as well as to identify the optimal system regarding the respective application.

Polysiloxane products are used extensively in biomedical applications because of their unique properties. They are characterized by low toxicity, thermal and oxidative stability, good biocompatibility, they are easy to formulate and handle, there is wide commercial availability and their cost is relatively low. However, in many applications the pure polysiloxane does not cover the necessary requirements as far as mechanical properties and biocompatibility are concerned, making the study of hybrid systems very important. In this diploma thesis, we studied the following systems: (i) low molecular weight, condensation curing polydimethylsiloxane with hydroxyl end-groups, reinforced with hydroxyapatite nanoparticles (powder), (ii) low molecular weight addition curing polydimethylsiloxane with vinyl end-groups reinforced with organic modified montmorillonite with the trade name Cloisite 20A and (iii) a high molecular weight addition curing polydimethylsiloxane with vinyl end-groups, reinforced with organic modified montmorillonite with the trade name Cloisite 30B. Reinforcing siloxane with nano scale materials, results in hybrid systems that exhibit very good properties even in small proportions of the reinforcing aid. The small size of the nanoparticles, increases the interface between the polymer matrix and filler which determines the degree of interaction between them and leads to composites with enhanced mechanical and biological properties.

From the study of the examined nanocomposites it was observed that the type, the proportion and characteristics of the filler are critical design parameters that affect the nanostructure, the thermal and mechanical properties of the final material. Achieving good dispersion of the reinforcing aid in the mass of the polymer matrix, before the completion of the vulcanization process, greatly affects the resulting properties of the composite. In this thesis, this was achieved by mechanical mixing and then sonicating with an ultrasound probe.

Various techniques were applied for the characterization of thermal and mechanical properties of the prepared nanocomposites. The structure of nanocomposites was studied with X-ray Diffraction (XRD) analysis. We observed that the vulcanization time affects the degree of dispersion of the inorganic reinforcement and thus the final properties of the examined nanocomposites. In condensation curing PDMS nanocomposites, reinforced with hydroxyapatite, we observed strong diffraction peaks at high concentrations of HAp, which can be attributed to aggregates. Addition curing LMW PDMS nanocomposites, reinforced with Cloisite 20A, do not exhibit diffraction peaks in the region of the low concentrations of filler, unlike the nanocomposites of Cloisite 30B. This is attributed to the greater proportion of organic modification in Cloisite 20A, which results in a larger gap between the clay nanoplatelets which leads to their exfoliation by the chains of the elastomer and the better dispersion of the filler in the polymeric matrix. The addition curing HMW PDMS nanocomposites, reinforced with Cloisite 30B showed good dispersion of nanoplatelets of montmorillonite in the polymer matrix at low concentrations of reinforcing agent.

Thermogravimetric Analysis (TGA) was used to characterize the thermal stability of the nanocomposites. The incorporation of nanoparticles of HAp in condensation curing polysiloxane improved the thermal stability of the examined nanocomposites, compared to unreinforced specimens. On the other hand, in addition

curing LMW PDMS/Cloisite 20A nanocomposites, the addition of the filler reduces the thermal stability of the material leading to lower temperatures of onset and maximum rate of thermal decomposition. Finally it was observed that in addition curing HMW PDMS, the incorporation of Cloisite 30B improves the thermal stability of the elastomer.

Differential scanning calorimetry (DSC) showed that in all test systems, the values of the melting temperatures, glass transition temperatures and crystallization temperatures of the nanocomposites are almost the same as those of pure silicone. Thus a small reduction in the melting and crystallization enthalpies was observed, compared with the samples of pure silicone. In order to study the mechanical properties of nanocomposites, tensile testing took place. In these experiments, it was observed that the incorporation of hydroxyapatite in silicone increases the ultimate tensile strength, the maximum elongation and the Young's modulus of composites, as compared with the specimens of pure silicone.

In the case of addition curing LMW PDMS/Cloisite 20A nanocomposites, an improvement of the mechanical properties was observed. there was an increa in their tensile strength, modulus of elasticity as well as the maximum elongation at break. Finally, as far as the nanocomposites of addition curing HMW PDMS/Cloisite 30B are concerned, there was an increase in the values of tensile strength and elongation at break, but the modulus presents lower values than specimens of pure silicone.

The hydroxyapatite nanocomposites were also examined for their surface hardness and resistance to tearing. It was observed that the addition of hydroxyapatite in concentrations of 5-12% reduced the surface hardness of the composite, while at 20%, the hardness values remained almost the same as those of pure silicone. It was also observed that the addition of hydroxyapatite in silicone, decreases the resistance to tearing which is attributed to the creation of aggregates of hydroxyapatite in the bulk material of the elastomer.

To study the effect of the reinforcing agent to the cross-linking density of the silicone matrix and consequently to the properties of the hybrid systems, swelling experiments were performed with toluene at room temperature. It was observed that the addition of hydroxyapatite in silicone greatly reduced the adsorption capacity of the composite, as compared with the specimens of pure silicone. The same behavior was observed in addition curing LMW PDMS/Cloisite 20A nanocomposites. On the other hand, in addition curing HMW PDMS/Cloisite 30B nanocomposites there was an increase in the proportion of toluene absorbed by the elastomeric matrix, compared with the specimens of unreinforced polysiloxane.

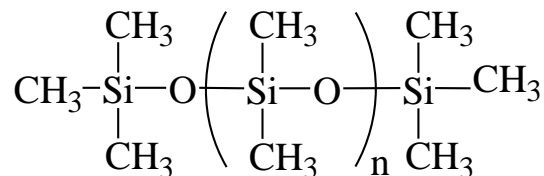
As a general conclusion of this work, it can be said that depending on the requirements and specifications that need to be covered on a specific application, the appropriate type of silicone elastomer and reinforcement must be selected. Regarding the hydroxyapatite, it is observed that it offers acceptable mechanical performance to the polymeric matrix, but not to the same extent as other reinforcing agents that have been studied. However, bibliographic research shows that the incorporation of hydroxyapatite in polysiloxanes is recommended in cases where further improvement of biocompatibility of the elastomer is required. Regarding the two organically modified montmorillonites, Cloisite 20A and 30B, it was observed that the Cloisite 20A nanocomposites gave better mechanical properties and thermal stability compared to the respective systems of Cloisite 30B, which is attributed to the higher percentage and type of organic modification in it and the interactions that occurs with the polysiloxane system.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup>

## ΕΛΑΣΤΟΜΕΡΗ ΠΟΛΥΣΙΛΟΞΑΝΗΣ

### 1.1 Εισαγωγή

Οι σιλικόνες αποτελούν τη γενική κατηγορία των συνθετικών πολυμερών, τα οποία αποτελούνται από επαναλαμβανόμενους δεσμούς πυριτίου-οξυγόνου. Τα άτομα του πυριτίου δημιουργούν δεσμούς με το οξυγόνο και με άλλα οργανικά μόρια, συνήθως μεθύλια, προκειμένου να σχηματιστεί η πολυμερική αλυσίδα. Αυτή είναι η βάση για το όνομα 'πολυσιλοξάνη' που προσδιορίστηκε από τον Kipping <sup>[1][2]</sup>, ο οποίος βασίστηκε στις ομοιότητες που υπάρχουν με τις κετόνες, διότι στις περισσότερες περιπτώσεις, κάθε άτομο πυριτίου συνδέεται με ένα άτομο οξυγόνου και δύο μεθυλομάδες. Λόγω της εξέλιξης των εφαρμογών στα υλικά αυτά, αναπτύχθηκε στην πορεία περισσότερο εξειδικευμένη ονοματολογία. Η βασική επαναλαμβανόμενη μονάδα έγινε γνωστή ως σιλοξάνη, ενώ ο πιο συνηθισμένος τύπος σιλικονών είναι τα πολυδιμεθυλσιλοξάνη (PDMS).



Σχήμα 1.1: Πολυδιμεθυλσιλοξάνη.

Τα μεθύλια σε μια αλυσίδα, μπορούν να αντικατασταθούν με φαινυλομάδες ή βινυλομάδες <sup>[3]</sup>.

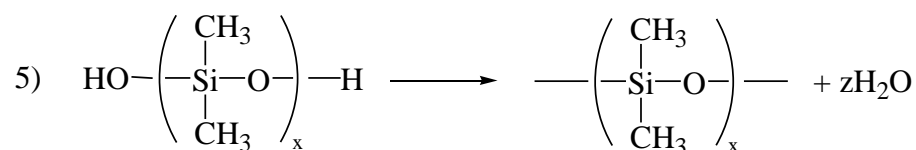
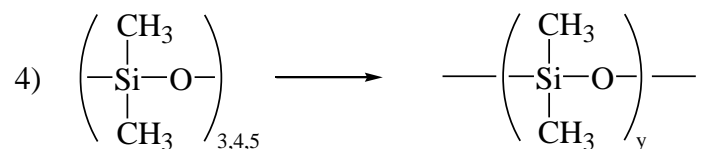
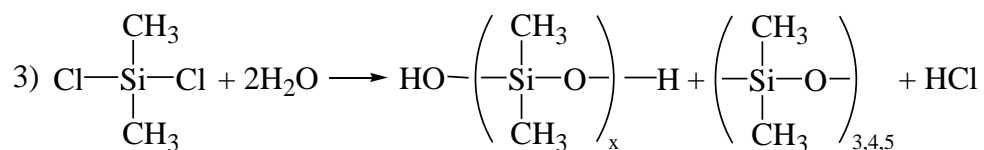
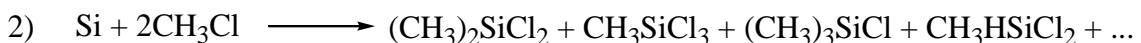
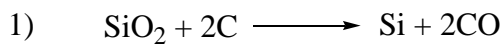
Το εμπορικό ενδιαφέρον για τα προϊόντα βασισμένα σε σιλικόνες, ξεκίνησε την δεκαετία του '40, συγκεκριμένα πρωτοεμφανίστηκαν το 1946 αλλά αρκετά χρόνια αργότερα άρχισαν να χρησιμοποιούνται στην προσθετική <sup>[2][4][5]</sup>. Η χημεία τους και η δομή τους μελετήθηκαν για χρόνια. Πριν το 1930, ο J.F. Hyde άρχισε να ερευνά ενώσεις σιλικόνης. Το 1943 οι εταιρίες Corning Glass Works & Dow Chemical Company συγχωνεύτηκαν με την επωνυμία Dow Corning Corporation, η οποία παρασκεύασε και ανέπτυξε τις οργανοσιλικονούχες ενώσεις. Το 1946 η General Electric άρχισε την παραγωγή πολυμερών σιλικόνης, ενώ η Union Carbide το 1956. Στη Μ. Βρετανία η πρώτη μαζική παραγωγή σιλικόνης έγινε το 1954 και στηριζόταν σε δίπλωμα ευρεσιτεχνίας της Dow Corning. Στα τέλη του 1960 υπολογίζεται ότι η παγκόσμια ετήσια παραγωγή σιλικόνης ήταν 25000 έως 30000 τόνοι <sup>[1]</sup>. Η σημερινή παγκόσμια παραγωγή (τέλη του 2011) έφτασε τα 13.7 δις. \$ αυξημένη κατά 4% από την προηγούμενη ετήσια σεζόν με προοπτικές αύξησης 5% ετησίως <sup>[6]</sup>.

Λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων που παρουσιάζουν, οι σιλικόνες έχουν προσεγγίσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας. Βασικό χαρακτηριστικό των σιλικονών είναι η θερμική και οξειδωτική σταθερότητα που επιδεικνύουν σε υψηλές θερμοκρασίες (260 °C ή και υψηλότερες), καθώς και η διατήρηση της ελαστικότητας και της ευκαμψίας σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (-70 °C ή και χαμηλότερες). Στην πραγματικότητα οι πολυσιλοξάνες είναι σχεδόν ανεπηρέαστες στις μεταβολές της θερμοκρασίας<sup>[7]</sup>.

Οι μοναδικές ιδιότητες της σιλικόνης, αποδίδονται στην ταυτόχρονη παρουσία οργανικών χαρακτηριστικών ομάδων σε έναν ανόργανο μοριακό σκελετό. Οι σιλικόνες είναι δυνατό να μεταχειρισθούν σαν ρευστά, γαλακτώματα, σύνθετα υλικά, ρητίνες και ελαστομερή, για αναρίθμητες χρήσεις και σε ποικίλα πεδία εφαρμογών. Για παράδειγμα, οι σιλικόνες αποτελούν συνηθισμένο υλικό στην αεροδιαστημική βιομηχανία<sup>[7][8]</sup>, κυρίως λόγω της ποιοτικής τους απόδοσης σε υψηλές και χαμηλές θερμοκρασίες. Στο πεδίο των ηλεκτρονικών εφαρμογών<sup>[6][7]</sup>, οι σιλικόνες χρησιμοποιούνται σαν μονωτές, σαν ρητίνη εγκιβωτισμού και άλλες χρήσεις κυρίως στην κατασκευή ημιαγωγών. Η μακροχρόνια ανθεκτικότητα τους καθιστά τις σιλικόνες ως στεγανωτικά, αντιδιαβρωτικά, συγκολλητικά και αδιάβροχα επιχρίσματα, κυρίως στην κατασκευαστική βιομηχανία<sup>[7][8]</sup>. Τέλος, λόγω της εξαιρετικής τους βιοσυμβατότητας πολλές σιλικόνες χρησιμοποιούνται εκτενώς σε φαρμακευτικές και ιατρικές συσκευές και σε εφαρμογές προσωπικής φροντίδας<sup>[3]</sup>.

## 1.2 Σύνθεση σιλικονών

Τα βασικά βήματα στη σύνθεση των πολυμερών σιλικόνης είναι η μετατροπή του διοξειδίου του πυριτίου σε πυρίτιο, η σύνθεση των χλωροσιλανών, η υδρόλυσή τους, ο πολυμερισμός και η πολυσυμπύκνωση.



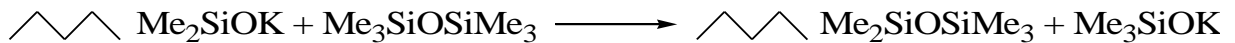
Τα γραμμικά και κυκλικά oligομερή τα οποία προέρχονται από την υδρόλυση των διμεθυλδιγλωροσιλάνων έχουν μικρό μήκος αλυσίδας. Τα κυκλικά μόρια πρέπει να πολυμεριστούν και τα γραμμικά να συμπυκνωθούν, ώστε να προκύψουν μακρομόρια.

Στις κυκλοσιλοξάνες  $(R_2SiO)_m$ , ο δακτύλιος ανοίγει και πολυμερίζεται, προκειμένου να σχηματιστούν μακριές, γραμμικές αλυσίδες. Το μήκος της πολυμερικής αλυσίδας εξαρτάται από την παρουσία και τη συγκέντρωση των ουσιών εκείνων οι οποίες είναι ικανές να δώσουν τελικά άκρα. Για παράδειγμα, στον πολυμερισμό του κυκλικού τετραμερούς οκταμεθυλκυκλοτετρασιλοξάνης  $(Me_2SiO)_4$  που καταλύεται από KOH, το μέσο μήκος των πολυμερικών αλυσίδων εξαρτάται από τη συγκέντρωση του KOH <sup>[3]</sup>:



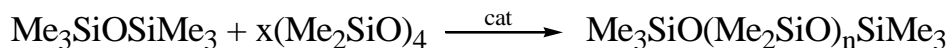
Το τελικό προϊόν που απομονώνεται μετά την εξουδετέρωση και την απομάκρυνση των παραμενόντων κυκλικών oligομερών είναι ένα σταθερό πολυμερές με υδροξύλια για τελικά άκρα,  $HO(Me_2SiO)_4H$ . Η απομάκρυνση των καταλυτών (εξουδετέρωση) είναι απαραίτητη, καθώς οι περισσότεροι καταλύτες οι οποίοι χρησιμοποιούνται στην προετοιμασία των σιλικονών καταλύουν, επίσης, τον αποπολυμερισμό, παρουσία ιχθών υγρασίας. Υπάρχουν, όμως, καταλύτες οι οποίοι αποσυντίθενται ή εξατμίζονται με υπερθέρμανση πάνω από τη βέλτιστη θερμοκρασία πολυμερισμού.

Η αντίδραση μπορεί, ακόμα, να πραγματοποιηθεί παρουσία του  $Me_3SiOSiMe_3$  <sup>[3]</sup>, ως εξής:



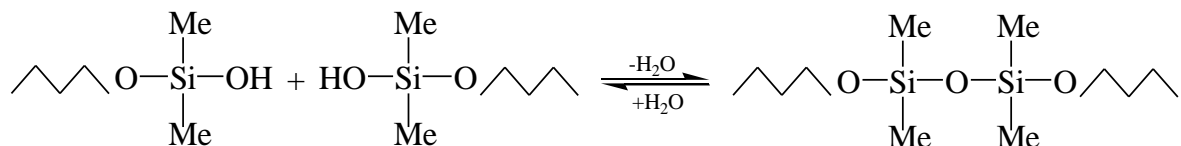
όπου το  $\text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---}$  αναπαριστά την κύρια αλυσίδα.

Τα κυκλικά oligομερή πολυμερίζονται πρώτα σε πολύ μακριές, ιξώδεις αλυσίδες, οι οποίες μειώνονται σε μήκος με την προσθήκη των τελικών άκρων που παρέχονται από τον αναστολέα, ο οποίος αντιδρά με μικρότερο ρυθμό. Η αντίδραση αυτή περιγράφεται ως εξής <sup>[3]</sup>:

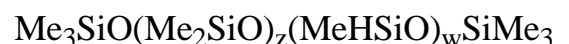


Το μέσο μοριακό βάρος του πολυμερούς το οποίο συντίθεται καθορίζεται από την αναλογία του  $(CH_3)_2SiO_2$  και του  $(CH_3)_3SiO$ .

Τα γραμμικά oligομερή μπορούν να συνδυαστούν, όταν καταλύονται από οξέα ή βάσεις, για να σχηματίσουν μακριές αλυσίδες με συμπύκνωση των άκρων σιλανόλης <sup>[9][10]</sup>.

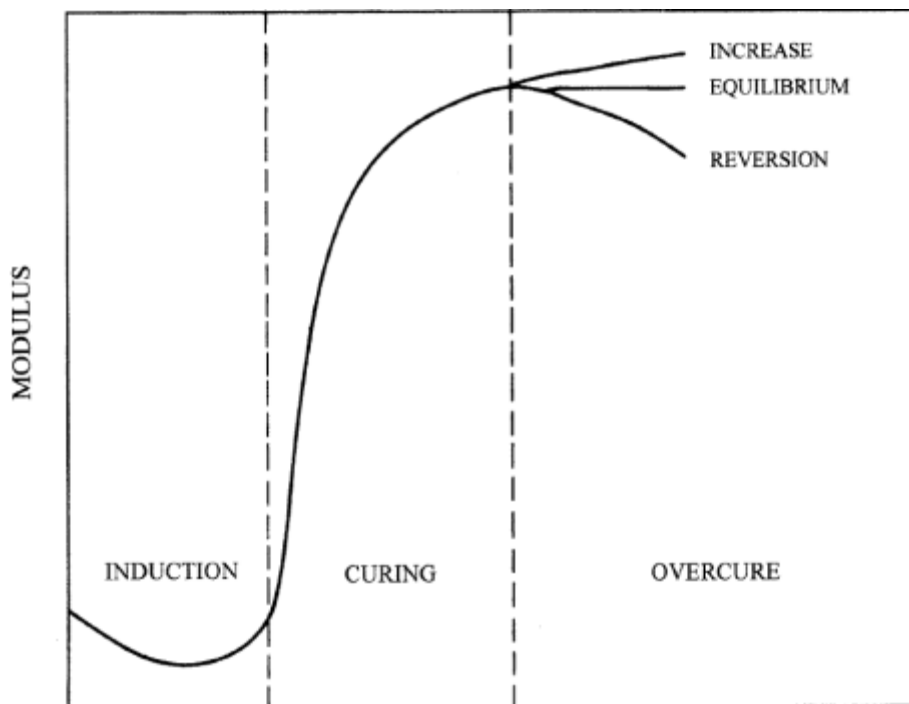


Τα γραμμικά oligομερή ή τα υπάρχοντα πολυμερή μπορούν, επίσης, να επανα-ισορροπήσουν, για να επιτύχουν τη δημιουργία πολυδιμεθυλ-μεθυλδρογονοσιλοξάνης <sup>[3]</sup>.









**Σχήμα 1.2:** Τυπική καμπύλη βουλκανισμού ελαστομερούς <sup>[15]</sup>.

Τα ελαστομερή σιλικόνης βασίζονται σε υψηλού μοριακού βάρους, γραμμικά πολυμερή. Μέσω της αντίδρασης βουλκανισμού, σχηματίζονται χημικοί δεσμοί ανάμεσα σε γειτονικές, πολυμερικές αλυσίδες, με επακόλουθο τη δημιουργία ενός τρισδιάστατου, ελαστικού πλέγματος. Οι συνδέσεις αυτές ονομάζονται συνδέσεις διασταύρωσης και μπορούν να χαρακτηριστούν με βάση τον αριθμό των αλυσίδων που συμβάλλουν σε αυτές. Ο αριθμός των συνδέσεων διασταύρωσης είναι αυτός που καθορίζει και την πυκνότητα του πλέγματος. Οι συνδέσεις διασταύρωσης είναι κατανεμημένες στο χώρο σε τυχαίες θέσεις <sup>[16][17][18][19]</sup>. Πρακτικά μόνο δύο είδη συνδέσεων παρουσιάζουν ενδιαφέρον:

- Οι τριπλές συνδέσεις, όπου σε κάθε σύνδεση μετέχουν τρία τμήματα αλυσίδας και
- Οι τετραπλές συνδέσεις, όπου σε κάθε σύνδεση μετέχουν τέσσερα τμήματα αλυσίδας (εδώ η αλυσίδα ορίζεται σαν το τμήμα του μορίου που βρίσκεται ανάμεσα σε δύο συνδέσεις διασταύρωσης) <sup>[16]</sup>.

Ο πρώτος τύπος πλεγμάτων ονομάζεται πλέγμα με ακραίες συνδέσεις και ο δεύτερος πλέγμα με σταυροδεσμούς. Όλα τα πλέγματα παρουσιάζουν ελεύθερα άκρα, ο αριθμός και η σημασία τους εξαρτάται από το είδος του μηχανισμού από όπου δημιουργήθηκε το πλέγμα.

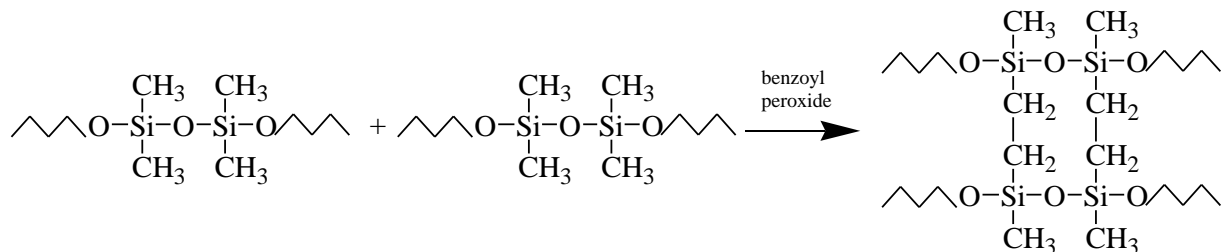
Για την παρασκευή των πλεγμάτων χρησιμοποιούνται δύο μέθοδοι. Η πρώτη περιλαμβάνει πολυμερισμό του μονομερούς και η δεύτερη το σχηματισμό συνδέσεων διασταύρωσης με ομοιοπολικό δεσμό μεταξύ των γραμμικών μορίων <sup>[21]</sup>. Η πρώτη μέθοδος απαιτεί τη χρήση ειδικών μονομερών, με δραστηριότητα μεγαλύτερη του δύο και ακολουθεί πορείες τόσο σταδιακού όσο και αλυσωτού πολυμερισμού, όπου στην περίπτωση του σταδιακού πολυμερισμού η μέθοδος απαιτεί τη χρήση δραστικών και πολυδραστικών μέσων ή μόνο πολυδραστικών μέσων. Η δεύτερη μέθοδος του

μεταπολυμερισμού, απαιτεί τη χρήση προκατασκευασμένων γραμμικών ή διακλαδωμένων μορίων τα οποία είναι δυνατό να περιέχουν δραστικές ομάδες ή διπλούς δεσμούς που να μπορούν να λάβουν μέρος στην αντίδραση ή να μη περιέχουν δραστικές ομάδες ή διπλούς δεσμούς. Τυπικό παράδειγμα στην πρώτη περίπτωση είναι οι αντιδράσεις βουλκανισμού και θερμοσκλήρυνσης και στη δεύτερη η αντίδραση μεταπολυμερισμού με ενεργά κέντρα που δημιουργούνται επί των αλυσίδων. Τα ενεργά αυτά κέντρα αποτελούν και τα σημεία στα οποία αναπτύσσονται οι συνδέσεις διασταύρωσης.

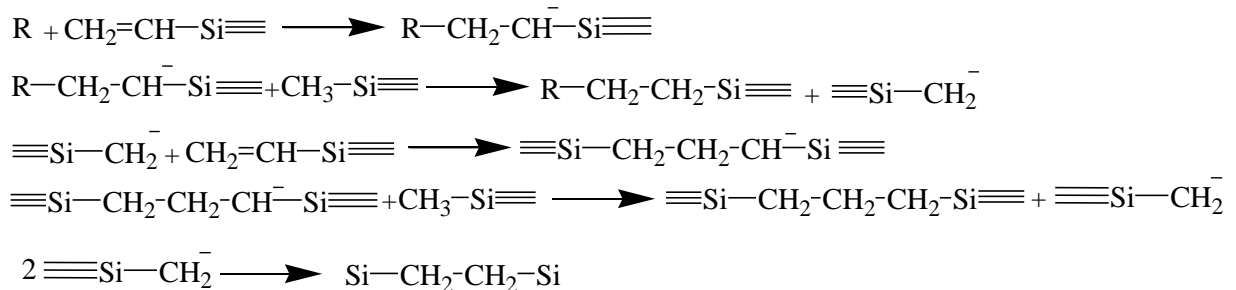
Ο βουλκανισμός των σιλικονών λαμβάνει χώρα με τους κάτωθι μηχανισμούς <sup>[3][21]</sup>:

Μηχανισμός διασταύρωσης μέσω ελευθέρων ριζών με χρήση υπεροξειδίων σε γραμμικές πολυμερικές αλυσίδες με μη δραστικά τελικά άκρα, σε υψηλές θερμοκρασίες.

Αυτός ο μηχανισμός, έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία αιθυλενικών γεφυρών μεταξύ των αλυσίδων λόγω της ένωσης των ριζών SiCH<sub>2</sub>. Εάν υπάρχουν βινυλικές ομάδες, ο σχηματισμός σταυροδεσμών μπορεί να επιτευχθεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ή με λιγότερο δραστικά υπεροξείδια <sup>[3][21]</sup>.

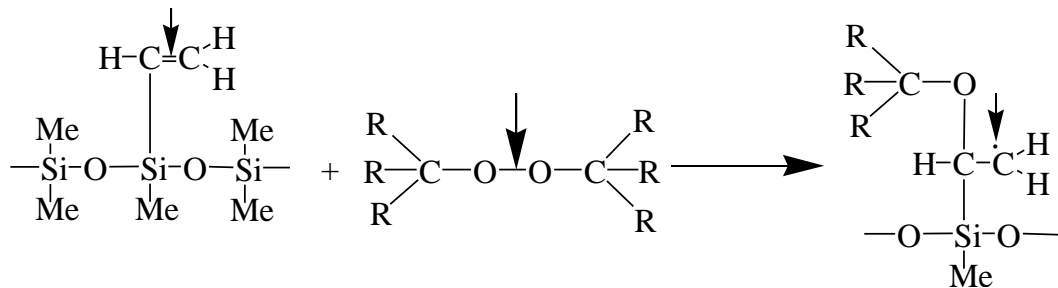


Η πορεία του μηχανισμού διασταύρωσης μέσω ελευθέρων ριζών σε πολυμερικές αλυσίδες με δραστικά άκρα παρουσιάζεται αναλυτικά παρακάτω:



Όπου το  $\equiv$  αναπαριστά δύο μεθυλικές ομάδες και την υπόλοιπη πολυμερική αλυσίδα <sup>[3]</sup>.

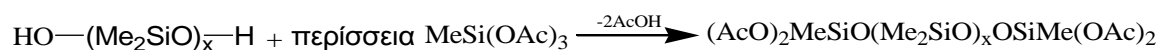
Τα ελαστομερή σιλικόνης που ακολουθούν το μηχανισμό αυτό, σχηματίζονται από γραμμικά πολυμερή με μοριακό βάρος 400.000 – 600.000 g mol<sup>-1</sup>, τα οποία περιέχουν κατά μέσο όρο 6.000 σιλοξιομάδες. Ο βουλκανισμός τους λαμβάνει χώρα χρησιμοποιώντας ένα από τα δύο είδη καταλυτών: αρουλυπεροξείδιο ή αλκυλοϋπεροξείδιο. Το πρώτο είδος καταλυτών επιτρέπει υψηλούς ρυθμούς αντίδρασης και χρησιμοποιείται όταν ο βουλκανισμός δε συνοδεύεται από αύξηση της πίεσης. Το δεύτερο είδος χρησιμοποιείται μόνο όταν ο βουλκανισμός πραγματοποιείται υπό πίεση. Η αντίδραση αρχίζει στο σημείο του διπλού δεσμού της δραστικής ομάδας του πολυμερούς. Ο διπλός δεσμός ανοίγει και η δραστική ομάδα αντιδρά με την ελεύθερη ρίζα οξυγόνου η οποία έχει παραχθεί από το υπεροξείδιο, κατά το πρώτο στάδιο της αντίδρασης. Ο βουλκανισμός επιτυγχάνεται όταν η ελεύθερη ρίζα του πολυμερούς αντιδράσει με αντίστοιχη σε άλλη πολυμερική αλυσίδα και σχηματίσει γέφυρα <sup>[14]</sup>.



Ο μηχανισμός αυτός εφαρμόζεται για υψηλής συνοχής ελαστομερή σιλκόνης, όπως αυτά που χρησιμοποιούνται σε εκβολή ή έγχυση. Το υπεροξειδίο προστίθεται πριν την κατεργασία. Κατά τη διάρκεια του βουλκανισμού, απαιτούνται κάποιες προφυλάξεις προκειμένου να αποφευχθεί ο σχηματισμός κενού από τα πτητικά κατάλοιπα του υπεροξειδίου. Αυτά θα πρέπει, πιθανόν, να απομακρυνθούν, καθώς καταλύουν τον αποπολυμερισμό σε υψηλές θερμοκρασίες <sup>[3]</sup>.

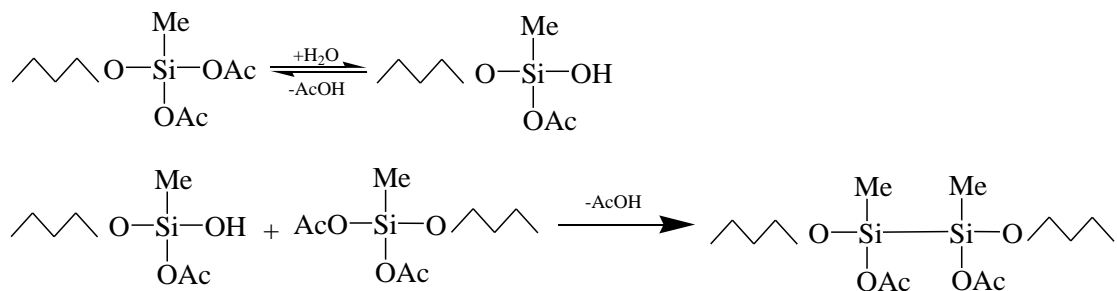
Μηχανισμός διασταύρωσης με συμπύκνωση σε γραμμικές ή ελαφρά διακλαδωμένες πολυμερικές αλυσίδες με δραστικές ακραίες ομάδες, όπως οι σιλανόλες <sup>[3]</sup>.

Μία πολυδιμεθυλοσιλοξάνη με ακραίες ομάδες υδροξυλίων αντιδρά με μεγάλη περίσσεια μεθυλτριακετοξυσιλάνης.



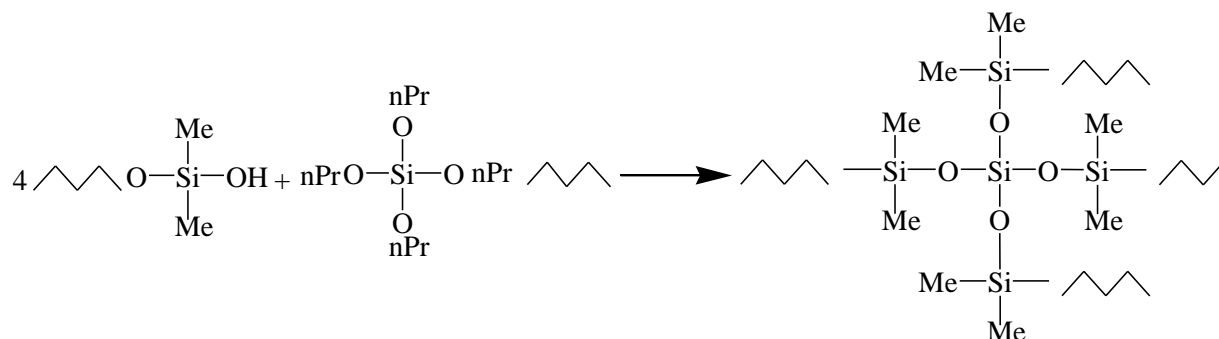
Όπου Ac: -C=O.

Εξαιτίας της μεγάλης περίσσειας σιλάνης που χρησιμοποιείται, η πιθανότητα δύο διαφορετικές αλυσίδες να αντιδράσουν με το ίδιο μόριο σιλάνης ελαχιστοποιείται. Ως εκ τούτου, όλες οι αλυσίδες έχουν ως τελικά άκρα δύο ακετοξύ λειτουργικές ομάδες. Το προϊόν της αντίδρασης παραμένει σε υγρή κατάσταση. Οι ακετοξυομάδες υδrolύονται από την περιβάλλουσα υγρασία προς σχηματισμό σιλανόλης, η οποία επιτρέπει να λάβει χώρα περαιτέρω συμπύκνωση.



Με αυτόν τον τρόπο, δύο αλυσίδες έχουν συνδεθεί και η αντίδραση θα εξελιχθεί περαιτέρω από τις παραμένουσες ακετοξυομάδες. Συνήθως, χρησιμοποιείται οργανομεταλλικός κασσίτερος ως καταλύτης. Ο μηχανισμός αυτός απαιτεί υγρασία, η οποία διαχέεται εντός του υλικού. Ο βουλκανισμός πραγματοποιείται από την εξωτερική επιφάνεια προς το εσωτερικό. Τα συστατικά αυτά καλούνται υλικά στεγανοποίησης ενός συστατικού, βουλκανισμένα σε θερμοκρασία δωματίου (one-part room temperature vulcanization), αλλά στην πραγματικότητα απαιτούν υγρασία ως δεύτερο συστατικό. Οξικό οξύ απελευθερώνεται ως παραπροϊόν της αντίδρασης. Τα προβλήματα τα οποία προκαλεί το οξύ μπορούν να ξεπεραστούν χρησιμοποιώντας συστήματα βουλκανισμού που έχουν αναπτυχθεί αντικαθιστώντας την ακετοξυσιλάνη  $\text{RSi(OAc)}_3$  με οξιμοσιλάνη  $\text{RSi(ON=CR}_2\text{'})_3$  ή με αλκοξυσιλάνη  $\text{RSi(OR')}_3$  <sup>[3]</sup>.

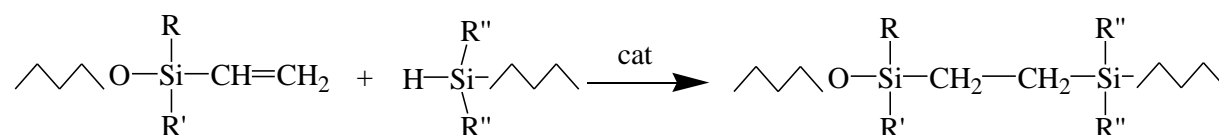
Ο βουλκανισμός με συμπύκνωση χρησιμοποιείται, επίσης, σε συστήματα δύο συστατικών, όπου ο σχηματισμός σταυροδεσμών αρχίζει με ανάμειξη των δύο συστατικών, λόγω χάρη μεταξύ ενός πολυμερούς με τελικά άκρα υδροξύλια και μιας αλκοξυσιλάνης, όπως της τετρα-*n*-προποξυσιλάνης<sup>[3]</sup>:



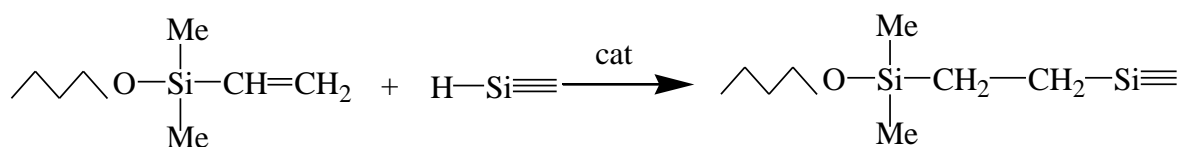
Στην περίπτωση αυτή, δεν απαιτείται ατμοσφαιρική υγρασία. Συνήθως, ένα οργανικό άλας κασσιτέρου χρησιμοποιείται ως καταλύτης. Αλκοόλη απελευθερώνεται ως παραπροϊόν της αντίδρασης, οδηγώντας σε μια ελαφριά συρρίκνωση κατά το βουλκανισμό. Ο μηχανισμός αυτός εφαρμόζεται σε μήτρες σιλικόνης με βιοϊατρικές εφαρμογές<sup>[3]</sup>.

Μηχανισμός διασταύρωσης πολυμερών τα οποία έχουν διαφορετικές δραστικές ομάδες, οι οποίες αντιδρούν η μία με την άλλη με ελεγχόμενο ρυθμό.

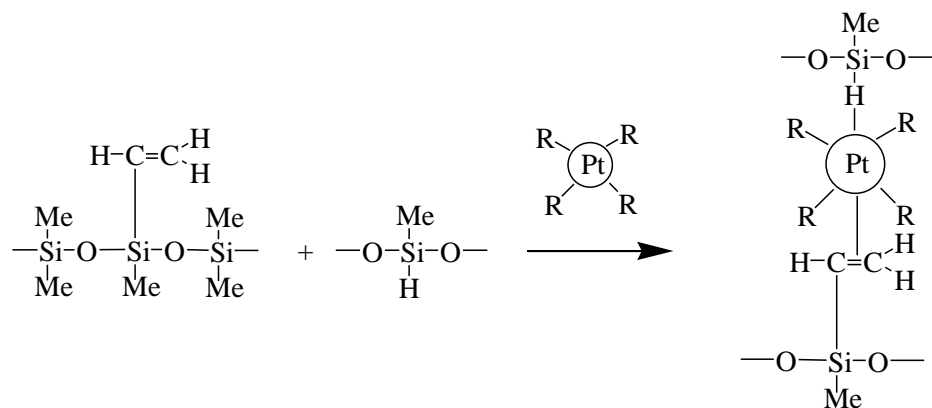
Ο ρυθμός του μηχανισμού αυτού είναι ιδιαίτερα ευαίσθητος με τη θερμοκρασία. Ο βουλκανισμός στην περίπτωση αυτή πραγματοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου, αλλά μπορεί να επιταχυνθεί με θέρμανση στους 100 °C ή υψηλότερα και να ολοκληρωθεί σε μερικά λεπτά. Συνήθως, προτιμάται λευκόχρυσος ως καταλύτης<sup>[3][7][8]</sup>.



Στην περίπτωση που οι υποκαταστάτες R, R' και R'' είναι μεθύλια, η παραπάνω αντίδραση γίνεται:



Τα ελαστομερή σιλικόνης που ακολουθούν το μηχανισμό αυτόν, έχουν μήκος αλυσίδας πολυδιμεθυλοσιλοξάνης μικρότερο κατά έναν παράγοντα περίπου ίσο με 6 σε σχέση με το μήκος των αλυσίδων πολυδιμεθυλοσιλοξάνης που ακολουθούν το μηχανισμό ελευθέρων ριζών. Το ιξώδες του πολυμερούς είναι μειωμένο κατά έναν παράγοντα περίπου ίσο με 1000. Ο βουλκανισμός ελαστομερών αυτών καταλύεται, όπως προαναφέρθηκε, από λευκόχρυσο, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.3. Ο διπλός δεσμός της δραστικής ομάδας του πολυμερούς αλληλεπιδρά με τον πυρήνα του λευκόχρυσου που βρίσκεται σε κατάσταση συντονισμού. Ο διπλός δεσμός, λοιπόν, ενεργοποιείται. Η δραστική ομάδα διασταυρώνεται, μετασχηματίζοντας το διπλό δεσμό σε απλό ανάμεσα στην πολυμερική αλυσίδα και σε ένα μόριο μέσου διασταύρωσης, το οποίο περιέχει ομάδες Si - H. Ο καταλύτης, στη συνέχεια, απελευθερώνεται και είναι πάλι διαθέσιμος<sup>[14]</sup>.



**Σχήμα 1.3:** Αντιδράσεις βουλκανισμού υγρού ελαστομερούς σιλικόνης με καταλύτη λευκόχρυσο <sup>[14]</sup>.

Σε αυτήν την αντίδραση δεν υπάρχουν παραπροϊόντα. Ο Pt συνδέεται εύκολα με ενώσεις δότες ηλεκτρονίων, όπως αμίνες ή οργανικές ενώσεις θείου και σχηματίζει σταθερά σύμπλοκα, τα οποία αδρανοποιούν τον καταλύτη και αναστέλλουν το βουλκανισμό <sup>[3]</sup>.

### 1.3.1 Βουλκανισμός σιλικονών σε θερμοκρασία δωματίου (Room Temperature Vulcanized, RTV)

#### 1.3.1.1 Σιλικόνες βουλκανισμού με μηχανισμό συμπύκνωσης

Οι RTV σιλικόνες, μέσω της έκθεσής τους στον ατμοσφαιρικό αέρα, υφίστανται υδρόλυση και συμπύκνωση και έτσι βουλκανίζονται σε υψηλής αντοχής ελαστομερή. Ο βαθμός βουλκανισμού των σιλικονών αυτών εξαρτάται από τη θερμοκρασία και την υγρασία του περιβάλλοντος <sup>[21]</sup>. Ο βουλκανισμός σε θερμοκρασία δωματίου πέρα του ότι δεν απαιτεί εξωτερική θέρμανση, οδηγεί σε μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα, καλύτερες ηλεκτρικές ιδιότητες και μικρότερη απορρόφηση του νερού <sup>[22]</sup>. Ένα από τα λίγα μειονεκτήματα του είναι ο αργός ρυθμός, που σε περιπτώσεις χαμηλής υγρασίας της ατμόσφαιρας μπορεί να φθάσει τις επτά ημέρες, προκειμένου να επιτευχθούν βέλτιστες ιδιότητες. Ο ρυθμός βουλκανισμού μπορεί να γίνει μεγαλύτερος με αύξηση της θερμοκρασίας ή με χρήση συστήματος δύο συστατικών, όπου το ένα από αυτά είναι το νερό.

Ο βουλκανισμός των RTV σιλικονών επιτυγχάνεται είτε με γρήγορη υδρόλυση ομάδων όπως οι ακετοξύ-ομάδες, ή με την προσθήκη καταλύτη. Στην πρώτη περίπτωση, ένα πολυδραστικό μέσο διασταύρωσης ακετοξυ-σιλανίου, όπως το μεθυλτριακετοξυσιλάνιο αντιδρά με μια πολυδιμεθυλοσιλοξάνη με ακραίες ομάδες σιλανόλης. Από την αντίδραση αυτή παράγεται οξικό οξύ και σχηματίζεται ένα πολυμερές που περιέχει υδρολυτικά ασταθείς, ακραίες ομάδες ακετοξυσιλανίου. Όταν εκτίθεται στον ατμοσφαιρικό αέρα, λόγω της υγρασίας το πολυμερές υδρολύεται περαιτέρω παράγοντας περισσότερο οξικό οξύ και σχηματίζοντας πολυμερές με ακραίες ομάδες υδροξυλίου. Κατόπιν, το ενδιάμεσο αυτό υφίσταται αντιδράσεις αυτοσυμπύκνωσης, οδηγώντας στη δημιουργία ελαστομερούς σιλικόνης. Οι αντιδράσεις βουλκανισμού των RTV σιλικονών με βάση μεθοξυ-ομάδες είναι όμοιες με αυτές με βάση ακετοξύ-ομάδες. Οι βασικές διαφορές είναι ότι τα μέσα διασταύρωσης των μεθοξυ-ομάδων, όπως το μεθυλτριακετοξυσιλάνιο, δεν αντιδρούν αυθόρμητα με τις

ακραίες ομάδες σιλανόλης της PDMS και οι σιλικόνες με ακραίες ομάδες μεθοξυσιλανίου δεν αντιδρούν με την υγρασία της ατμόσφαιρας κάτω από συνθήκες ουδέτερου pH. Συνεπώς, είναι απαραίτητη η παρουσία καταλύτη<sup>[21]</sup>.

Σε ένα σύστημα βουλκανισμού συμπύκνωσης η αντίδραση είναι ισοθερμοκρασιακή. Ως προϊόν συμπύκνωσης σχηματίζεται πτητική αλκοόλη, οξίμη, αμίνη, κλπ. Η εξάτμιση του παραπροϊόντος οδηγεί σε μείωση μάζας, που έχει ως αποτέλεσμα τη χημική συρρίκνωση του βουλκανισμένου ελαστομερούς σε ένα εύρος 0.2-2 % (γραμμικά), ανάλογα με τη συγκέντρωση των ομάδων αντίδρασης. Τέλος, στα περισσότερα συστήματα η αντίδραση βουλκανισμού επανέρχεται σε θερμοκρασίες άνω των 90 °C αν δεν έχει ολοκληρωθεί.

### **1.3.1.2 Σιλικόνες βουλκανισμού με μηχανισμό προσθήκης**

Τα συστήματα αυτά αποτελούνται συνήθως από δύο συστατικά, τα οποία αντιδρούν μεταξύ τους σε θερμοκρασία δωματίου χωρίς το σχηματισμό παραπροϊόντων και χωρίς την ανάγκη εξωτερικών παραγόντων (όπως π.χ. υγρασία που αναφέρθηκε στο μηχανισμό συμπύκνωσης), και για το λόγο αυτό πρέπει να διατηρούνται χωριστά. Τα περισσότερα συστήματα πολυσιλοξάνης προσθήκης βρίσκονται συνήθως σε αναλογίες ανάμιξης 1:1, 9:1 ή 100:1, ανάλογα με τον εμπορικό τύπο του προϊόντος. Συνήθως, η αντίδραση λαμβάνει χώρα άμεσα μετά την ανάμιξη των 2 συστατικών και ο βουλκανισμός εξελίσσεται ταχύτατα. Κατά το βουλκανισμό προσθήκης, δεν παράγονται παραπροϊόντα της αντίδρασης, συνεπώς δεν παρουσιάζεται το φαινόμενο της συρρίκνωσης κατά την εξάτμιση του παραπροϊόντος, όπως διαπιστώνεται στα αντίστοιχα ελαστομερή βουλκανισμού συμπύκνωσης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ευκολία στο χειρισμό και στον ακριβή έλεγχο των διαστάσεων του προκύπτοντος βουλκανισμένου ελαστομερούς. Τα υλικά αυτά χρησιμοποιούνται σε ευρεία βιομηχανική παραγωγή όπου απαιτείται ακρίβεια στις διαστάσεις του υλικού. Βασικό μειονέκτημα των συστημάτων αυτών είναι η αναστολή του βουλκανισμού λόγω της απενεργοποίησης του καταλύτη<sup>[8]</sup>, μέσω δέσμευσης από ομάδες αμίνης, θειούχες ενώσεις κ.α.

### **1.3.2 Επίδραση της πυκνότητας του πλέγματος στις ιδιότητες του ελαστομερούς**

Η πυκνότητα των συνδέσεων διασταύρωσης επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τις μηχανικές και φυσικές ιδιότητες των ελαστομερών. Σε ένα γραμμικό πολυμερές με εύκαμπτες αλυσίδες που μετατρέπεται σε πλέγμα με μια πορεία συνεχούς ανάπτυξης διασταυρούμενων συνδέσεων παρατηρείται ότι οι μηχανικές ιδιότητες μεταβάλλονται και το υλικό υπακούει σε διαφορετικούς νόμους μηχανικής συμπεριφοράς<sup>[16]</sup>. Οι φυσικές ιδιότητες του πολυμερούς εξαρτώνται από το βαθμό της διασταύρωσης, από το μοριακό βάρος και από την κανονικότητα του πλέγματος. Όσο αυξάνεται η πυκνότητα των συνδέσεων διασταύρωσης, μειώνεται η ελαστικότητα και η διόγκωση του υλικού, ενώ αντίστοιχα αυξάνεται η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και το πολυμερές γίνεται αρκετά δύσκαμπτο. Το γραμμικό πολυμερές μέχρι την ανάπτυξη διασταυρούμενων συνδέσεων που αντιστοιχούν στην εμφάνιση πήγματος, υπακούει στους νόμους της ιξωδοελαστικότητας. Η συνεχιζόμενη ανάπτυξη της πυκνότητας των συνδέσεων διασταύρωσης μέχρι μετρίως πυκνά πλέγματα, αλλάζει τη μηχανική συμπεριφορά του υλικού, που υπακούει στους νόμους της ελαστικότητας ελαστομερούς. Η επιπλέον ανάπτυξη της πυκνότητας των συνδέσεων οδηγεί σε πολύ πυκνά πλέγματα. Οι ιδιότητες του ελαστομερούς καταστρέφονται και το προϊόν

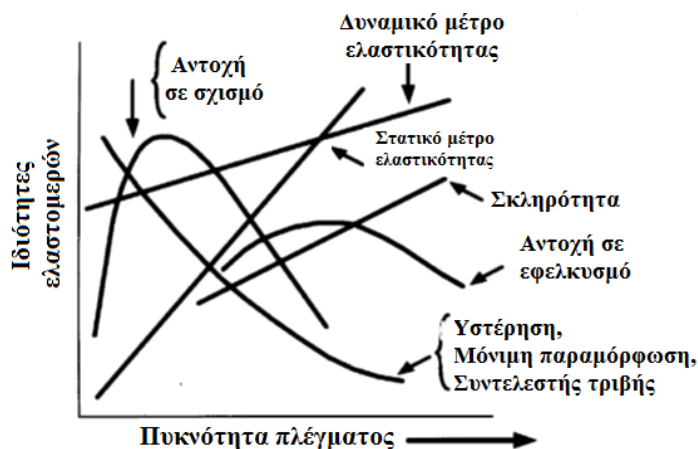
υπακούει στο νόμο της ελαστικής συμπεριφοράς, κατά Hooke <sup>[16]</sup>. Από τη διασταύρωση επηρεάζεται ο ειδικός όγκος των πολυμερών καθώς και ο συντελεστής θερμικής διαστολής τους <sup>[23]</sup>.

Η διασταύρωση αυξάνει ελάχιστα και τη θερμική αγωγιμότητα των πολυμερών. Η θερμότητα στα πολυμερή δε μεταφέρεται από ηλεκτρόνια αλλά με φωτόνια. Η τιμή της θερμικής αγωγιμότητας των ελαστομερών και των άμορφων πολυμερών αυξάνει συναρτήσει της θερμοκρασίας λαμβάνοντας μέγιστη τιμή κοντά στο σημείο υαλώδους μετάπτωσης <sup>[24]</sup>. Το φαινόμενο δεν είναι έντονο, ακόμη και σε μεγάλο βαθμό διασταύρωσης. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η ροή της θερμότητας γίνεται μεγαλύτερη κατά μήκος της αλυσίδας με τον ομοιοπολικό δεσμό απ' ό,τι σε κατευθύνσεις κάθετες στην αλυσίδα, όπου επιδρούν ασθενείς δυνάμεις Van der Waals. Με τη διασταύρωση αντικαθίστανται μερικές δυνάμεις Van der Waals με ομοιοπολικές. Στα πολυμερή που η αλυσίδα τους εμφανίζει ανισοτροπία, οι δεσμοί μεταξύ ατόμων της αλυσίδας του μακρομορίου είναι σχεδόν πάντα ομοιοπολικοί και οι διαμοριακοί δεσμοί που είναι κάθετοι προς τις αλυσίδες είναι δευτερεύοντες δεσμοί (δυνάμεις Van der Waals και αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου). Κατά τη θερμική διαστολή των κρυστάλλων του πολυμερούς, αλυσίδες μακρομορίων συστέλλονται κατά τη διεύθυνση των αξόνων τους λόγω του αυξανόμενου πλάτους των κινήσεων τους. Ο συντελεστής γραμμικής διαστολής στη διεύθυνση της αλυσίδας είναι μηδέν ή αρνητικός (συστολή). Οι κρύσταλλοι, όμως, διαστέλλονται στις δύο κάθετες διευθύνσεις προς τον άξονα της αλυσίδας των μακρομορίων και ο συνολικός συντελεστής κυβικής διαστολής είναι θετικός (διαστολή). Αντίθετα τα ισοτροπικά σώματα διαστέλλονται εξίσου και στις τρεις διευθύνσεις του χώρου λόγω της αυξανόμενης θερμικής κίνησης των ατόμων, ομάδων και μορίων <sup>[20][24]</sup>.

Μέσω των μηχανικών ιδιοτήτων είναι δυνατόν να αποκαλυφθούν κάποιοι παράγοντες που χαρακτηρίζουν τη δομή πλέγματος. Τα πλέγματα δεν είναι τέλεια και επηρεάζονται από τις ατέλειες της δομής τους. Μπορεί να περιέχουν αρκετές μη ενεργές ενδομοριακές συνδέσεις διασταύρωσης με τη μορφή βρόγχων ή διακλαδώσεων. Οι βρόγχοι μπορεί να αυξηθούν, αν η διασταύρωση του πολυμερούς γίνεται υπό τη παρουσία κάποιου "ενεργού" διαλύτη. Αυτοί οι βρόγχοι είναι εμφανείς κατά τη διάρκεια της των μηχανικών ιδιοτήτων, προκαλώντας μείωση της τιμής εξέτασης του μέτρου ελαστικότητας και της αντοχής <sup>[25]</sup>. Οι ενδομοριακοί βρόγχοι δεν μπορούν να συνεισφέρουν στη μεταφορά του εφαρμοζόμενου φορτίου, από την άλλη πλευρά όμως, οι αλληλοδιεισδυόμενοι βρόγχοι μπορούν να αυξήσουν τον αριθμό των ενεργών συνδέσεων και μπορεί να βοηθήσουν στη μεταφορά του εφαρμοζόμενου φορτίου.

Η επιμήκυνση κατά τη θραύση μειώνεται όσο αυξάνεται η διασταύρωση του πολυμερούς. Η τάση θραύσεως αρχικά αυξάνεται όσο αυξάνεται το μέσο διασταύρωσης, λαμβάνει μια μέγιστη τιμή σε ένα σχετικά μικρό βαθμό διασταύρωσης, και στη συνέχεια μειώνεται σταδιακά. Σύμφωνα με τη θεωρία ο λόγος εκτάσεως ή επιμήκυνσεως ( $\alpha$ ) είναι ανάλογος της τετραγωνικής ρίζας της πυκνότητας των αποτελεσματικών συνδέσεων διασταύρωσης <sup>[26]</sup>. Θεωρητικά, αναμένεται ότι η τάση θραύσεως αυξάνεται με τη διασταύρωση γιατί οι ασθενείς δεσμοί Van der Waals αντικαθίστανται με ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς. Η ελάττωση της τάσης θραύσεως, ίσως οφείλεται σε υπομικροσκοπικές ρωγμές, οι οποίες αναπτύσσονται από εσωτερικές τάσεις και οι οποίες είναι αποτέλεσμα συστολής ή θερμικών αλλαγών μετά την κίνηση τμημάτων του μορίου που είχαν ελαττωθεί από τη διασταύρωση. Σύμφωνα με τη θεωρία τα ελαστομερή με τριδραστικές συνδέσεις διασταύρωσης παρουσιάζουν μεγαλύτερη επιμήκυνση σε σχέση με τα ελαστομερή με τετραδραστικές συνδέσεις

διασταύρωσης. Τέλος, τα καθορισμένα πλέγματα παρουσιάζουν μεγαλύτερη επιμήκυνση κατά τη θραύση συγκριτικά με τα τυχαία πλέγματα.



**Σχήμα 1.4:** Συσχέτιση μεταξύ των ιδιοτήτων και της πυκνότητας πλέγματος των ελαστομερών <sup>[27]</sup>.

Σύμφωνα με τον Hertz <sup>[27]</sup>, οι ιδιότητες των ελαστομερών εξαρτώνται άμεσα από την πυκνότητα του πλέγματος. Με την αύξηση της πυκνότητας του πλέγματος, το στατικό μέτρο (static modulus) αυξάνεται ταχύτερα συγκριτικά με το δυναμικό μέτρο ελαστικότητας. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στο ότι το δυναμικό μέτρο ελαστικότητας αποτελεί συνδυασμό της ιξωδοελαστικής συμπεριφοράς των ελαστομερών, ενώ το στατικό μέτρο επηρεάζεται μόνο από την ελαστική τους συμπεριφορά. Τέλος, το υψηλότερο μοριακό βάρος των τμημάτων μεταξύ των σταυροδεσμών επιτρέπει σε ένα μεγαλύτερο μέρος πολυμερικών αλυσίδων να φέρουν φορτίο σε συνθήκες φόρτισης, γεγονός που οδηγεί σε μεγαλύτερη αντοχή σε εφελκυσμό.

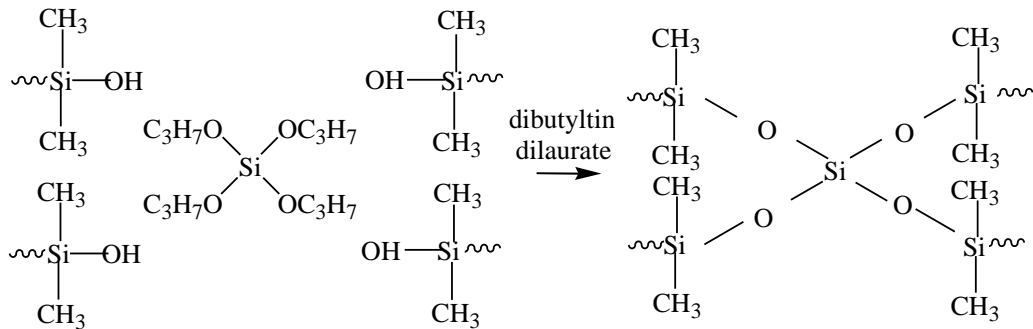
### 1.3.3 Επίδραση του μέσου διασταύρωσης και του μέσου ενίσχυσης στο βουλκανισμό

Η προσθήκη μεγαλύτερων αναλογιών μέσου διασταύρωσης επιφέρει μεγαλύτερη μείωση του χρόνου ομογενοποίησης και του βέλτιστου χρόνου βουλκανισμού και αύξηση του ρυθμού βουλκανισμού, διότι αυξάνονται οι μονάδες διασταύρωσης –OR, οι οποίες διευκολύνουν την αντίδραση σχηματισμού σταυροδεσμών [28][29]. Ωστόσο, η προσθήκη μεγάλης περιόσεως μέσου διασταύρωσης οδηγεί σε μεγαλύτερο κύκλο βουλκανισμού και μικρότερη θερμική σταθερότητα <sup>[22]</sup>. Το μέσο διασταύρωσης επηρεάζει τις παραμέτρους που σχετίζονται με την τάξη της αντίδρασης βουλκανισμού,  $n$  και  $m$  <sup>[28]</sup>.

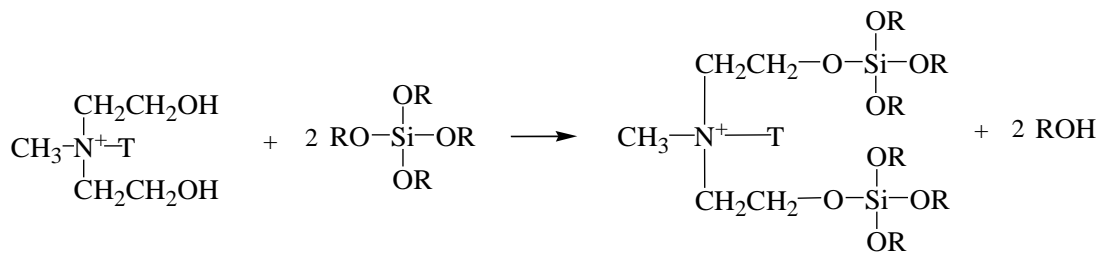
Το μέσο διασταύρωσης στην περίπτωση της πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης μπορεί να αντιδράσει τόσο με τις αλυσίδες του πολυμερούς, όσο και με το μέσο ενίσχυσης.



(α)



(β)



**Σχήμα 1.5:** Σχηματική απεικόνιση των ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων: (α) μεταξύ του μέσου διασταύρωσης και της σιλικόνης και (β) μεταξύ του μέσου διασταύρωσης και της οργανικής τροποποίησης του Cloisite 30B.

Ο κύριος σκοπός της προσθήκης μέσων ενίσχυσης είναι η βελτίωση συγκεκριμένων ιδιοτήτων του πολυμερούς ή η μείωση του κόστους του. Τα νανοσωματίδια του μέσου ενίσχυσης επηρεάζουν έντονα τις ιδιότητες των συνθέτων. Αυτό οφείλεται κυρίως στο ότι μικρό κλάσμα της πολυμερικής μήτρας βρίσκεται κοντά στην επιφάνειά τους, με αποτέλεσμα να παρατηρείται αλληλεπίδραση διαφορετικών ιδιοτήτων και αλλαγή στη μορφολογία. Η κλίμακα νάνο των σωματιδίων του μέσου ενίσχυσης επιτρέπει τη διατήρηση της μακροσκοπικής ομοιογένειας και της χαμηλής πυκνότητας του πολυμερούς <sup>[29]</sup>.

Στην περίπτωση της ενσωμάτωσης 10phr μη τροποποιημένου και οργανικά τροποποιημένου με οκταδεκυλαμίνη μπετονίτη στην αντίδραση βουλκανισμού φυσικού ελαστικού διαπιστώθηκε ότι, σε δεδομένη θερμοκρασία, η μη τροποποιημένη άργιλος μειώνει ελαφρά το χρόνο βουλκανισμού του ελαστομερούς, ενώ η οργανικά τροποποιημένη προκαλεί ισχυρή ελάττωσή του. Συμπεραίνεται, λοιπόν, ότι η οργανικά τροποποιημένη άργιλος συμπεριφέρεται σαν μέσο βουλκανισμού, επιφέροντας αξιοσημείωτη αύξηση στο ρυθμό βουλκανισμού. Η αύξηση αυτή αποδίδεται στις αμινοομάδες, οι οποίες καθιστούν την άργιλο οργανόφιλη. Συγκεκριμένα, η παρεμβολή της οκταδεκυλαμίνης μεταξύ των στρωμάτων της αργίλου αυξάνει το διάκενο και διευκολύνει την ενσωμάτωση των πολυμερικών αλυσίδων σε αυτά. Με τον τρόπο αυτό, βελτιώνεται η αλληλεπίδραση μεταξύ του μέσου ενίσχυσης και του ελαστομερούς. Η προσθήκη της αργίλου και ιδιαίτερα της οργανικά τροποποιημένης αυξάνει την κινητική σταθερά,  $K$  και την τάξη αντίδρασης του βουλκανισμού και μειώνει το χρόνο ομογενοποίησης, το βέλτιστο χρόνο βουλκανισμού και την ενέργεια ενεργοποίησης,  $E_a$  <sup>[15]</sup>. Επιπρόσθετα, προκαλεί αξιοσημείωτη αύξηση της εκλυόμενης θερμότητας κατά την αντίδραση βουλκανισμού λόγω του μεγαλύτερου αριθμού σταυροδεσμών, της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης,  $T_g$ , λόγω του εγκλεισμού τμήματος του

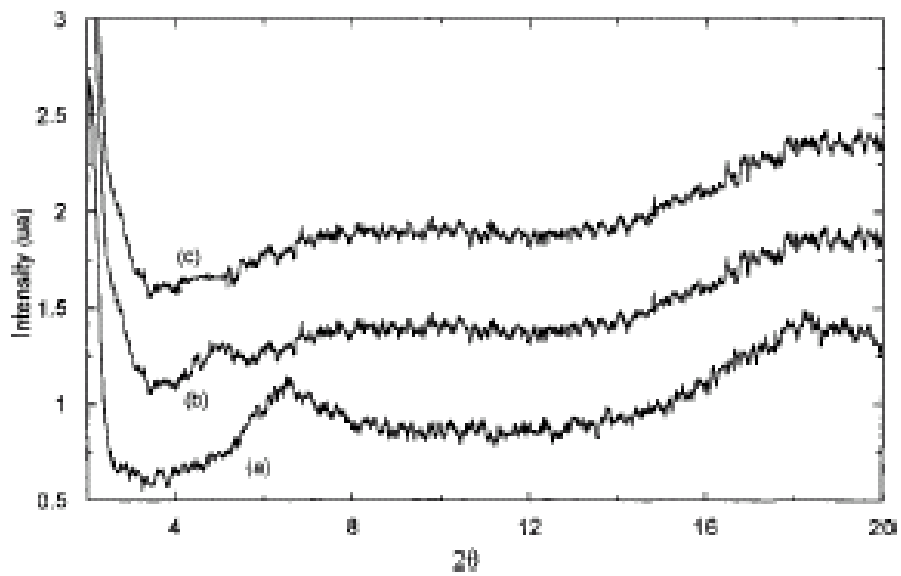
ελαστομερούς στα νανοστρώματα της οργανικά τροποποιημένης αργίλου που περιορίζει την κινητικότητα των αλυσίδων και της θερμοκρασίας αποδόμησης<sup>[30]</sup>.

Οι Kader και Nah<sup>[28]</sup>, μελέτησαν τις επιπτώσεις της προσθήκης ίδιας ποσότητας μοντμοριλλονίτη (Na-MMT) και οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη (Cloisite 15A) στην αντίδραση βουλκανισμού του FKM. Ο μοντμοριλλονίτης (Na-MMT) παρουσιάζει μία χαρακτηριστική κορυφή σε διάγραμμα XRD, ενώ ο οργανικά τροποποιημένος εμφανίζει δύο κορυφές, εκ των οποίων η μία οφείλεται στην οργανική τροποποίηση και η άλλη στον παραμένον Na-MMT. Η οργανική τροποποίηση αυξάνει την απόσταση μεταξύ των φιλλιδίων του μοντμοριλλονίτη και μεταβάλλει σε υδρόφοβο τον υδρόφιλο χαρακτήρα της επιφάνειας των στρωμάτων της αργίλου. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, οι πολυμερικές αλυσίδες μπορούν να διαχυθούν μεταξύ των φιλλιδίων, αυξάνοντας περαιτέρω τη μεταξύ τους απόσταση και επιτυγχάνοντας εμφωλιασμένες δομές. Η παρουσία της οργανικής τροποποίησης ελαττώνει το χρόνο βουλκανισμού. Η ελάττωση αυτή οφείλεται και στο γεγονός ότι ο σχηματισμός εμφωλιασμένων δομών διευκολύνει την αντίδραση βουλκανισμού. Επιπλέον, σημειώνεται μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης. Ο μέγιστος ρυθμός βουλκανισμού καταγράφεται συντομότερα όταν το FKM ενισχύεται με οργανικά τροποποιημένη άργιλο<sup>[28]</sup>.

Αύξηση του χρόνου ομογενοποίησης και του βέλτιστου χρόνου βουλκανισμού παρατηρείται για τα νανοςύνθετα φθοροελαστομερών/Na-MMT. Η αργή αντίδραση βουλκανισμού, στην περίπτωση αυτή, ενδέχεται να οφείλεται στην επιβραδυντική δράση του Na-MMT, το οποίο δεσμεύει μέρος του μέσου διασταύρωσης. Αυτό, πιθανόν, να χρησιμοποιείται για την τροποποίηση της αργίλου. Με τον τρόπο αυτόν μειώνεται η ποσότητα του μέσου διασταύρωσης που είναι διαθέσιμη για την αντίδραση του βουλκανισμού και σχηματίζονται λιγότεροι σταυροδεσμοί, όπως φαίνεται και από τη μεγαλύτερη διόγκωση που παρατηρείται σε σχέση με τα νανοςύνθετα FKM/O-MMT. Η απορρόφηση μέρους του μέσου διασταύρωσης αυξάνει και την ενέργεια ενεργοποίησης. Ο μέγιστος ρυθμός βουλκανισμού καταγράφεται αργότερα, όταν το FKM ενισχύεται με μη τροποποιημένη άργιλο<sup>[28]</sup>.

Η προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας Na-MMT οδηγεί σε ακόμα μεγαλύτερη αύξηση του χρόνου ομογενοποίησης και του βέλτιστου χρόνου βουλκανισμού και μείωση του ρυθμού βουλκανισμού, λόγω της δημιουργίας συσσωματωμάτων<sup>[28]</sup>.

Με τη βοήθεια της ανάλυσης ακτίνων X, παρατηρείται ότι η κορυφή η οποία αντιστοιχεί στο διάκενο των στρωμάτων της αργίλου έχει εξαφανιστεί στην περίπτωση του νανοσυνθέτου από φυσικό ελαστικό με οργανικά τροποποιημένη άργιλο. Αυτό υποδεικνύει ότι τα νανοστρώματα της αργίλου έχουν διασπαρθεί ομοιόμορφα στην ελαστομερική μήτρα. Αξίζει να σημειωθεί ότι δεν υπάρχουν σημαντικές διαφορές πριν και μετά το βουλκανισμό, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 1.6<sup>[30]</sup>.



**Σχήμα 1.6:** Διάγραμμα XRD (α) σύνθετου φυσικού ελαστικού με άργιλο, (β) νανοσύνθετου φυσικού ελαστικού με οργανικά τροποποιημένη άργιλο πριν το βουλκανισμό και (γ) νανοσύνθετου φυσικού ελαστικού με οργανικά τροποποιημένη άργιλο μετά το βουλκανισμό [30].

## **Βιβλιογραφία 1<sup>ο</sup> κεφαλαίου**

- [1] Brydson J. A., *Plastics Materials*, Butterworth-Heinemann, 1999.
- [2] Braley S. A., The Use of Silicones in Plastic Surgery. *Plast. Reconstr. Surg.* 1973;51(3), 280-288.
- [3] Colas A., Curtis J., *Silicone biomaterials: History and Chemistry and medical applications for silicones*, Biomaterials Science 2<sup>nd</sup> edition, Elsevier, Inc, 2005
- [4] Braley S. A., Robertson G., Toxicologic Studies, Quality Control and Efficacy of the Siloxane Mammary Prosthesis. *Med. Instrum.* 7, 100, 1973
- [5] Chalian V., Drane J., Standish M., *Maxillofacial Prosthetics, Multidisciplinary Practice*. Williams & Wilkins, Baltimore, 1972.
- [6] Market report: Global Silicone Market, August 2012.
- [7] Meals R.N., Lewis F.M., *Silicones*. Reinhold Plastics applications Series, 1959.
- [8] Jerschow P., *Silicone elastomers*. *Rapra review reports*, 2001;12(5), 1-164.
- [9] Noll W. *Chemistry and technology of silicones*. Academic Press New York, 1968.
- [10] Stark F.O, Falenda J.R., Wright A.P, *Silicones in comprehensive organometallic chemistry*. Pergamon press Oxford 1982 vol.2, p. 305.
- [11] Ταραντίλη Π. Α., *Μηχανική Πολυμερών*. Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα 2006, σελ. 130
- [12] Μοροπούλου Α., Υφαντής Δ., Σμιτζής Ι., Ζουμπουλάκης Λ., *Επιστήμη και Τεχνική Υλικών*. Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα 2008, σελ. 167-8
- [13] Jaunish M., Stark W., Hoster B., Monitoring the vulcanization of elastomers: Comparison of curemeter and ultrasonic online control. *Polymer Testing*, 2009;28(1), 84-88.
- [14] Lopez L. M., Cosgrove A. B., Hernandez – Ortiz J. P., Osswald T. A., Modeling the Vulcanization Reaction of Silicone Rubber. *Polymer Engineering and Science*, 2007;47(5), 675-682.
- [15] Lopez-Manchado M. A., Arroyo M., Herrero B., Biagiotti J., Vulcanization Kinetics of Natural Rubber – Organoclay Nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003;89(1), 1-15.
- [16] Καμπούρης Μ., Παπασπυρίδη Κ., *ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ*, Αθήνα 1998.
- [17] Jenkins A., *POLYMER SCIENCE. A Materials Science Handbook*, part 1 North-Holland, Publishing Company - Amsterdam, London, 1972. Chapter 5. K.J. Smith Theories of chain coiling, elasticity and viscoelasticity.
- [18] Kennedy J., Tornqvist E., *Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers Part I*. Interscience Publishers. A division of John Wiley & Sons. I New York- London-Sydney-Toronto, 1968.
- [19] Munk P., *Introduction to Macromolecular Science*. Wiley -Interscience Publication. John Wiley & Sons, 1989.
- [20] Nielsen L., Cross-Linking - Effect On Physical Properties of Polymers, *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*. 1969;3(1), 69-103.

- [21] Mark H. F., Gaygord N. G., Bikales N. M., Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons. Inc., New York – London - Sydney – Toronto, Silicones. 1970;12, 532-533.
- [22] Tang Y., Tsiang R., Rheological, extractive and thermal studies of the room temperature vulcanized polydimethylsiloxane. Polymer, 1999;40(22), 6135-6146.
- [23] Shibayama K., Suzuki Y., Effect Of Crosslinking Density On The Viscoelastic Properties Of Unsaturated Polyesters. J. PolymerSci.:PartA, 1965;3(7), 2637-2651.
- [24] Σμιτζής Ι., Επιστήμη Πολυμερών, Αθήνα, 1994.
- [25] Shen M., Tobolsky A., Rubber Elasticity Of Preswollen Polymer Networks: Highly Crosslinked Vinyl-Divinyl Systems, J. Polymer Science: Part A, 1965;3(2), 629-640.
- [26] Bueche F., Halpin C., Molecular Theory For The Tensile Stregth Of Gum Elastomers, J. Appi. Phys., 1964;35(1), 36-42.
- [27] Hertz D., Theory and practice of vulcanization, SEALS EASTERN INC., 1984.
- [28] Kader M., Nah C., Influence of clay on the vulcanization kinetics of fluoroelastomer nanocomposites. Polymer, 2004;45(7), 2237-2247.
- [29] Wang J., Chen Y., Jin Q., Preparation and Characteristics of a Novel Silicone Rubber Nanocomposite Based on Organophilic Montmorillonite. High Performance Polymers, 2006;18(3), 325-340.
- [30] Lopez-ManchadoM. A., Herrero B., Arroyo M., Preparation and characterization of organoclay nanocomposites based on natural rubber. Polymer International, 2003;52(7), 1070-1077.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup>

### ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΠΟΛΥΣΙΛΟΞΑΝΗΣ

#### 2.1 Εισαγωγή

Υπάρχει πληθώρα εφαρμογών στις οποίες θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν τα σύνθετα πολυμερών. Οι ανάγκες των εφαρμογών αυτών που έρχονται να καλύψουν τα σύνθετα υλικά είναι αυτές που καθορίζουν και την επιλογή των πρώτων υλών, τόσο των πολυμερών όσο και των μέσων ενίσχυσης, ώστε το τελικό υλικό να εμφανίζει τις επιθυμητές ιδιότητες και χαρακτηριστικά. Τα σύνθετα πολυμερών, τις περισσότερες φορές, χρησιμοποιούνται για τις βελτιωμένες μηχανικές και θερμικές τους ιδιότητες.

Έχει αποδειχθεί πως με ενισχύσεις μικροκλίμακας είναι δύσκολο να επιτευχτεί περαιτέρω βελτίωση των ιδιοτήτων των συνθέτων και για τον λόγο αυτό αναπτύχθηκε περισσότερο η μελέτη συνθέτων με μέσα ενίσχυσης στην κλίμακα νανο-, δηλαδή υλικά των οποίων τουλάχιστον η μία διάσταση είναι μικρότερη των 100nm. Τα υλικά αυτά, 'νανοσύνθετα', χαρακτηρίζονται από ένα μοναδικό συνδυασμό ιδιοτήτων ο οποίος δεν μπορεί να βρεθεί σε παραδοσιακά υλικά, λόγω της εξειδικευμένης δομής τους.

Επίσης η ανακάλυψη των νανοσωλήνων άνθρακα στις αρχές της δεκαετίας του 1990, συντέλεσε επίσης στην ανάπτυξη των νανοσυνθέτων. Οι νανοσωλήνες άνθρακα χαρακτηρίστηκαν από βελτιωμένες μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες και προσέφεραν ασυνήθιστα χαρακτηριστικά στα νέα νανοσύνθετα υλικά.

Ένας ακόμα λόγος ο οποίος συνέβαλε στην ανάπτυξη των νανοσυνθέτων, ήταν η σημαντική βελτίωση στις τεχνολογίες χημικής επεξεργασίας των νανοσωματιδίων και η δυνατότητα επεξεργασίας τους *in situ*. Με τον τρόπο αυτό, μπορεί να ελεγχθεί σε μεγαλύτερο βαθμό η διεπιφάνεια μεταξύ της πολυμερικής μήτρας και του μέσου ενίσχυσης. Αυτό επιτυγχάνεται με μεταβολή του μεγέθους, του σχήματος, του κλάσματος όγκου, της διεπιφάνειας και του βαθμού διασποράς ή συσσωμάτωσης.

Η βασική διαφορά της νανο-ενίσχυσης συγκριτικά με τις παραδοσιακές ενισχύσεις μικρο-κλίμακας, έγκειται στο μικρό μέγεθος του μέσου ενίσχυσης. Τα νανοσωματίδια λόγω του μικρού τους μεγέθους δε δημιουργούν μεγάλες συγκεντρώσεις τάσεων με αποτέλεσμα να μην μειώνουν την ολκιμότητα του πολυμερούς, και να οδηγούν σε σύνθετα με ενισχυμένες ηλεκτρικές και μηχανικές ιδιότητες. Το μικρό μέγεθος του μέσου ενίσχυσης επίσης οδηγεί σε αύξηση της διεπιφάνειας του, η οποία καθορίζει τον βαθμό αλληλεπίδρασης του μέσου ενίσχυσης και του πολυμερούς και κατ'επέκταση καθορίζει τις μηχανικές και ηλεκτρικές του ιδιότητες. Λόγω της μεγάλης σημασίας της διεπιφάνειας του μέσου ενίσχυσης στις τελικές ιδιότητες των συνθέτων, είναι πολύ σημαντική η μελέτη των μεθόδων επεξεργασίας που οδηγούν σε ελεγχόμενη κατανομή μεγέθους σωματιδίων και διεπιφανειακών αλληλεπιδράσεων, για να επιτευχθούν ενισχυμένες ιδιότητες των νανοσυνθέτων.

## 2.2 Μέσα Ενίσχυσης

Για την παρασκευή συνθέτων πολυμερών, προστίθενται στην μάζα του πολυμερούς πληρωτικά υλικά, τα οποία είτε είναι αδρανή, δηλαδή δεν αλληλεπιδρούν με οποιοδήποτε τρόπο με το πολυμερές και προστίθενται στην μάζα του μόνο για αύξηση του όγκου ή μείωση του κόστους του τελικού προϊόντος, είτε αλληλεπιδρούν με το πολυμερές με σκοπό την βελτίωση των μηχανικών, θερμικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων του. Τα σύνθετα πολυμερή με μέσα ενίσχυσης της κλίμακας νάνο-, έχει αποδειχθεί ότι παρέχουν βελτιωμένες ιδιότητες με χαμηλό κόστος λόγω του μειωμένου ποσοστού ενισχυτικού στην μάζα του συνθέτου, διότι εμφανίζουν καλή διασπορά και μεγάλη διεπιφάνεια <sup>[1]</sup>.

Ανάλογα με το πόσες εκ των τριών διαστάσεων βρίσκονται στην κλίμακα των νανομέτρων, τα μέσα ενίσχυσης διακρίνονται σε νανοσωματίδια, τα οποία συνήθως είναι σφαιρικά και όλες οι διαστάσεις τους βρίσκονται στην νανοκλίμακα, σε νανοσωλήνες, όπου οι δύο μόνον διαστάσεις τους βρίσκονται στην κλίμακα των νανομέτρων σχηματίζοντας έτσι επιμήκεις δομές, και σε πολυστρωματικά πλακίδια, όπου η μία μόνον εκ των τριών διαστάσεων τους βρίσκεται στην κλίμακα των νανομέτρων, σχηματίζοντας έτσι την μορφή φιλιδίων <sup>[2][3][4][5]</sup>. Στην παρούσα διπλωματική εργασία, τα μέσα ενίσχυσης που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ο υδροξυαπατίτης, ο οποίος είναι στην μορφή νανοσωματιδίων, και η οργανικά τροποποιημένη άργιλος, η οποία έχει την μορφή πολυστρωματικών πλακιδίων.

### 2.2.1 Δομή και ιδιότητες υδροξυαπατίτη

Τα φωσφορικά άλατα ασβεστίου χρησιμοποιούνται ευρέως για έναν μεγάλο αριθμό διάφορων εφαρμογών οι οποίες καλύπτουν όλες τις περιοχές του ανθρώπινου σκελετού συμπεριλαμβανομένων της σπονδυλοδεσίας, της κρανιογναθοπροσωπικής επανακατασκευής, της θεραπείας ελαττωμάτων των οστών, της θεραπείας καταγμάτων, της ολικής αντικατάστασης συνδέσμων, της ανάπλασης οστών και των επεμβάσεων αναδόμησης τους. Μόνο συγκεκριμένες ενώσεις είναι χρήσιμες για εμφύτευση στον ανθρώπινο οργανισμό, και ενώσεις με αναλογία Ca/P μικρότερη του 1 δεν είναι κατάλληλες, λόγω της υψηλής τους διαλυτότητας. Εμφυτεύματα φωσφορικών αλάτων ασβεστίου, και πιο συγκεκριμένα υδροξυαπατίτη, χρησιμοποιούνται με την μορφή επικαλύψεων μεταλλικών εμφυτευμάτων, με την μορφή ενισχυτικών σε υλικά πολυμερικής μήτρας, στην φυσική τους μορφή ως οστικά τσιμέντα (για την επιδιόρθωση καταγμάτων των οστών), με την μορφή κόκκων ή σε μεγαλύτερες σχηματισμένες δομές.

Η κρυσταλλική δομή του υδροξυαπατίτη μπορεί να φιλοξενήσει διάφορα άλλα ιόντα στις θέσεις των ομάδων  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  και  $\text{OH}^-$ . Η αντικατάσταση αυτών των ιονικών ομάδων, επηρεάζει τις παραμέτρους του πλέγματος, την κρυσταλλική μορφολογία, την κρυσταλλικότητα, την διαλυτότητα και την θερμική σταθερότητα του HA. Αντικαταστάσεις κατιόντων, λαμβάνουν χώρα σε σημεία του κρυστάλλου όπου κανονικά βρίσκονται άτομα ασβεστίου, και οι συχνοί αντικαταστάτες είναι άτομα νατρίου, καλίου, μαγνησίου, στροντίου και μαγγανίου. Ανισορροπίες στα σημεία ένωσης του κρυστάλλου με το αντικατεστημένο ιόν οδηγούν σε διαταραχές της κρυσταλλικής δομής του HA. Η μεταβολή στην σταθερότητα του κρυστάλλου η οποία προκαλείται από μία τέτοιου τύπου αντικατάσταση, απαιτεί μείωση των ανιονικών αντικαταστάσεων ώστε να επιτευχθεί ισορροπία.



Η χημική ομοιότητα του υδροξυαπατίτη με το ανόργανο μέρος του οστίτη ιστού του ανθρώπινου οργανισμού τον καθιστά κατάλληλο για χρήση σε βιοϊατρικές εφαρμογές. Από την χημική του φόρμουλα,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , παρατηρείται πως θεωρητικά αποτελείται από 39.68 % κατά βάρος Ca και 18.45 % κατά βάρος P, δηλαδή εμφανίζει αναλογία βάρους Ca/P 2.151, και μοριακή αναλογία Ca/P 1.667. Επίσης εμφανίζει μεγαλύτερη σταθερότητα σε υδατικό φορέα συγκριτικά με τα υπόλοιπα φωσφορικά άλατα ασβεστίου, με pH το οποίο κυμαίνεται μεταξύ 4.2 με 8.0 <sup>[6]</sup>. Παρόλα αυτά, ο υδροξυαπατίτης που συναντάται στα βιολογικά συστήματα, δεν είναι στοιχειομετρικός, παρουσιάζοντας είτε δομικές ατέλειες, είτε αντικαταστάσεις ιόντων  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{OH}^-$ , από ξένα ιόντα. Ο συνθετικός υδροξυαπατίτης παρουσιάζει άριστη βιοσυμβατότητα με τον ανθρώπινο οργανισμό και για αυτό τον λόγο βρίσκει χρήση σε πληθώρα βιοϊατρικών εφαρμογών όπως για παράδειγμα ως οστικό εμφύτευμα. Οι κρυσταλλίτες υδροξυαπατίτη έχουν την μορφή λεπτών πλακών με διαστάσεις μερικών δεκάδων nm <sup>[7]</sup>. Επίσης με την επεξεργασία του σε υψηλές θερμοκρασίες, διαδικασία που ονομάζεται πύρωση ή πυροσσωμάτωση, μπορεί να πάρει την μορφή ενός προσχηματισμένου στερεού.

Οι κρύσταλλοι του υδροξυαπατίτη έχουν σχήμα παραλληλόγραμμα και ανήκουν κατά κύριο λόγο στο εξαγωνικό σύστημα, με σπάνιες εξαιρέσεις που απαντώνται στο μονοκλινές σύστημα. Οι δυο αυτές δομές είναι παρόμοιες με κυριότερη διαφορά την διευθέτηση των ιόντων  $\text{OH}^-$ , με την εξαγωνική δομή να παρουσιάζει άτακτη τοποθέτηση των ιόντων αυτών, ενώ στην μονοκλινή δομή η τοποθέτηση τους γίνεται πάνω και κάτω του τριγώνου του ασβεστίου. Η διαφορά τους αυτή, επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό, συγκεκριμένες ιδιότητες, όπως η κινητική διάλυσης.

Ο υδροξυαπατίτης, όπως προαναφέρθηκε, ως βασικό συστατικό των οστών και των δοντιών, χρησιμοποιείται εκτενώς σε εφαρμογές βιοϊατρικής κυρίως ως εμφύτευμα αντικατάστασης αυτών. Ένα βασικό του χαρακτηριστικό είναι η άριστη του βιοσυμβατότητα. Ο υδροξυαπατίτης δεν προκαλεί κυτταρική αντίδραση συγκριτικά με άλλα ξένα σώματα τα οποία οδηγούν σε εκτεταμένη φλεγμονή, ούτε τοξικές αντιδράσεις ή αύξεις στα επίπεδα ασβεστίου και φωσφόρου στον ορό του αίματος. Αξιοσημείωτος όμως είναι και ο τρόπος με τον οποίο αλληλεπιδρά ο υδροξυαπατίτης με τον οστίτη ιστό, με μελέτες που έχουν γίνει, να ισχυρίζονται πως η παρουσία του υδροξυαπατίτη οδηγεί σε οστεογένεση, δηλαδή στην εξ αρχής δημιουργία νέου οστού. Αντίθετα σε άλλες έρευνες έχει παρατηρηθεί πως με την χρήση νωτιαίου μυελού και HAρ σε εμφυτεύματα Millipore, δεν παρατηρείται οστεοσύνθεση απουσία κυττάρων μυελού των οστών <sup>[8]</sup>. Ο υδροξυαπατίτης λοιπόν δεν είναι οστεογόνος, αλλά επάγει την οστεοσύνθεση, γεγονός που τον καθιστά κατάλληλο για την χρήση του με την μορφή ικρίωματος πάνω στο οποίο θα αναπτυχθεί το νέο οστό. Αν σε εμφύτευμα HAρ δημιουργηθούν μακροπόροι, της τάξης των 200-300 μm, έχει αποδειχθεί πως το οστό θα αναπτυχθεί μέσα στους πόρους αυτούς, και μάλιστα η ανάπλαση του οστού γίνεται με ταχύτερο ρυθμό σε τέτοιου είδους εμφυτεύματα από ότι σε οστικά εμφυτεύματα. Επίσης σε εμφυτεύματα HAρ με μακροπόρους, δύναται και η ανάπτυξη χόνδρων. Η πρόσδεση του εμφυτεύματος στο οστό γίνεται με έναν χημικό δεσμό που σχηματίζεται, χωρίς να μεσολαβεί ινώδης ιστός, και ονομάζεται οστεοενσωμάτωση.

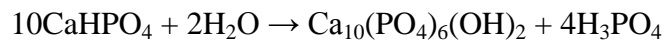
Επίσης βασικό χαρακτηριστικό του υδροξυαπατίτη για την χρήση του σε βιοϊατρικές εφαρμογές, είναι η διαλυτότητα του. Έχει αποδειχθεί πως σε συνθήκες pH 7.4, αποτελεί το λιγότερο διαλυτό άλας του φωσφορικού ασβεστίου. Η σταθερή μακρομοριακή δομή του σε συνδυασμό με την χαμηλή του διαλυτότητα σε φυσιολογικές τιμές pH, το καθιστούν κατάλληλο για χρήση in vivo.

Άλλη μια σημαντική ικανότητα του ΗΑρ, είναι ότι προσροφά ουσίες, όπως η αλβουμίνη, η δεξτράνη και λιπίδια. Σε μελέτη που έγινε από τους Niwa et al. <sup>[9]</sup>, μετρήθηκε αρχικά η ποσότητα προσρόφησης από τις εξεταζόμενες ουσίες και στη συνέχεια η ισχύς της μετρώντας το βάρος της παραμένουσας ουσίας μετά από έκλυση. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως το βάρος της προσροφημένης αλβουμίνης και δεξτράνης ήταν  $1.4 \pm 0.13$  και  $1.6 \pm 0.3$  φορές υψηλότερο σε σύγκριση με άλλη ουσία που μελετήθηκε την calcium hydrogen phosphate dehydrate. Το βάρος των προσροφημένων λιπιδίων ήταν επίσης σημαντικά υψηλότερο σε σχέση με την αλούμινα και την λεπτόκοκκη μίκα. Αποδείχθηκε πως τα ποσοστά για τον ΗΑρ μετά από έκλυση ήταν χαμηλότερα από τους άλλους φορείς. Επομένως συνάγεται πως ο ΗΑρ προσροφά καλύτερα την αλβουμίνη, δεξτράνη και τα λιπίδια συγκριτικά με τις συγκρινόμενες ουσίες <sup>[9]</sup>, με αποτέλεσμα να βρίσκει χρήση σε εφαρμογές οδοντικής υγιεινής.

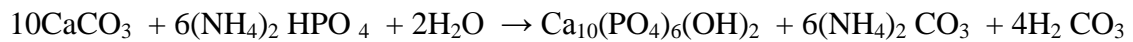
Ακολουθούν τέσσερις από τις βασικές μεθόδους παρασκευής του υδροξυαπατίτη<sup>[10]</sup>.

Υδροθερμική μέθοδος: Κατά τη μέθοδο αυτή, υδροξυαπατίτης σχηματίζεται από αντιδράσεις που πραγματοποιούνται σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις, το οποίο θεωρείται και το βασικό μειονέκτημα της. Με τη μέθοδο αυτή αναπτύσσονται κρύσταλλοι μεγέθους μεγαλύτερου από 1 mm.

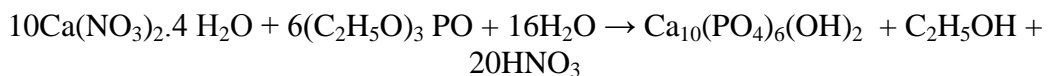
Μια τυπική αντίδραση υδροθερμικής σύνθεσης είναι η υδρόλυση του DCPA σε 300 °C και 8.6 MPa.



Μια άλλη ενδιαφέρουσα μέθοδος είναι η παραγωγή πορώδους απατίτη από κοράλια όπου ο αραγωνίτης, κρυσταλλική φάση του ανθρακικού ασβεστίου, αντικαθίσταται πλήρως από φωσφορικό άλας σε συνθήκες 270°C και 103MPa.



Μέθοδος sol-gel: Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για την παρασκευή επιστρώσεων υδροξυαπατίτη σε διάφορα βιοπροσθετικά υλικά όπως το τιτάνιο ο ανοξειδωτος χάλυβας, κλπ. Η διαδικασία παρασκευής του συνήθως γίνεται με ανάμειξη νιτρικού ασβεστίου με ΤΕΡ (Triethylphosphate). Ακολούθως δημιουργείται το gel, το οποίο υπόκειται σε ξήρανση στους 70-80 °C και θέρμανση στους 600-700 °C. Η συνολική αντίδραση μπορεί να περιγραφεί όπως φαίνεται παρακάτω:



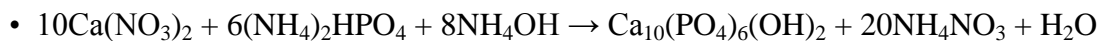
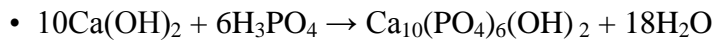
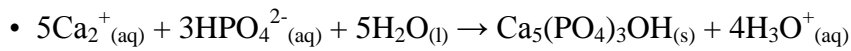
Το μεγαλύτερο μειονέκτημα της μεθόδου είναι η μερική διάσπαση του απατίτη σε β -TCP και CaO που γίνεται σε θερμοκρασίες 600-800 °C. Ακολουθεί η αντίδραση της διάσπασης αυτής.



Εναπόθεση με ψεκασμό πλάσματος: Παρά την ύπαρξη πολλών παραλλαγών της μεθόδου αυτής, η γενική αρχή στηρίζεται στην τροφοδοσία του υλικού της επικάλυψης, υπό μορφή σκόνης, σε πίδακα πλάσματος υψηλής κινητικής και θερμικής ενέργειας. Όταν τα σωματίδια του υλικού, τηγμένα ολικά ή μόνο στην εξωτερική τους στοιβάδα, προσπίπτουν στην ψυχρή μεταλλική επιφάνεια που προορίζεται για επικάλυψη, το τηγμένο υλικό στερεοποιείται ακαριαία δημιουργώντας ένα στρώμα. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται για τη δημιουργία επιστρώσεων απατίτη σε μεταλλικά

βιοϋλικά, με σκοπό να αυξήσει τη βιοσυμβατότητα και την οστεοαγωγιμότητα των υλικών αυτών.

Κρυστάλλωση από διαλύματα: Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο υδροξυαπατίτης καταβυθίζεται από διάλυμα που περιέχει τα ιόντα που απαρτίζουν το κρυσταλλικό στερεό, δηλαδή ασβέστιο και φωσφορικά. Στη βιβλιογραφία αναφέρονται αρκετές αντιδράσεις σχηματισμού απατίτη από διαλύματα. Ορισμένες χαρακτηριστικές αντιδράσεις παρουσιάζονται παρακάτω.



Οι Jiqiu Wen, Yubao Li, et al. σε έρευνα τους, ασχολήθηκαν με την παρασκευή και τον χαρακτηρισμό συνθέτων υδροξυαπατίτη και σιλικόνης, με σκοπό την βελτίωση των μηχανικών και βιολογικών ιδιοτήτων του. Έδωσαν ιδιαίτερη προσοχή στην διασπορά του υδροξυαπατίτη στην μάζα του ελαστομερούς και τόνισαν πως είναι βέλτιστη η χρήση νάνο-υδροξυαπατίτη για την επίτευξη όσο το δυνατόν καλύτερης ενίσχυσης, αλλά και γιατί οι κρύσταλλοι υδροξυαπατίτη στον οστίτη ιστό του ανθρώπινου σώματος είναι στην νανοκλίμακα. Ως πολυμερική μήτρα χρησιμοποίησαν πολυ(μεθυλβινυλ)σιλοξάνη, και ως μέσο ενίσχυσης νάνο-υδροξυαπατίτη. Παρασκευάστηκε ένας ημίρρευστος φορέας αποτελούμενος από νερό, αιθανόλη και ποσότητα VTES, στον οποίο προστίθεται ο υδροξυαπατίτης και στην συνέχεια επιδέχεται θερμική επεξεργασία και χρησιμοποιείται σε περιεκτικότητα 35% κατά βάρος σε υδροξυαπατίτη. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται η καλύτερη διασπορά του υδροξυαπατίτη στην μάζα του ελαστομερούς. Επίσης παρασκευάστηκαν και σύνθετα με κρυστάλλους μικρό-υδροξυαπατίτη, οι οποίοι προέκυψαν από πλήρη ξήρανση του ημίρρευστου φορέα που αναφέρθηκε παραπάνω.

Ο χαρακτηρισμός των συνθέτων έγινε με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, και παρατηρήθηκε πως στην περίπτωση νανοσυνθέτων με μικρο-κρυστάλλους υδροξυαπατίτη δεν επιτεύχθηκε ομογενής διασπορά στην μάζα του ελαστομερούς σε αντίθεση με τα σύνθετα νάνο-υδροξυαπατίτη. Αντίστοιχα και στις μηχανικές ιδιότητες, σε πειράματα εφελκυσμού, αποδείχθηκε πως τα σύνθετα νάνο-υδροξυαπατίτη, εμφανίζουν βελτιωμένες ιδιότητες συγκριτικά με αυτά του μικρο-υδροξυαπατίτη. Οι διαφορές αυτές αποδίδονται στην μεγαλύτερη διεπιφάνεια ανάμεσα σε μέσο ενίσχυσης και ελαστομερούς με αποτέλεσμα την ευκολία ανάπτυξης φυσικο-χημικών δεσμών μεταξύ αυτών<sup>[11]</sup>.

Οι W.W. Thein-Han, J. Shan, R.D.K. Misra, et al. μελέτησαν την βιολογική απόκριση και τις μηχανικές ιδιότητες συνθέτων νάνο-υδροξυαπατίτη-ελαστομερούς σιλικόνης. Σε αυτή την περίπτωση, για να επιτευχθεί η βέλτιστη διασπορά του μέσου ενίσχυσης, οι κόκκοι υδροξυαπατίτη αναμίχθηκαν σε διάλυμα οκτα-μεθυλ-τρι-σιλοξάνης, με χρήση υπερήχων σε παγόλουτρο για διάρκεια 1.5 ώρας. Στην συνέχεια ο διεσπαρμένος n-HAp προστέθηκε στο ελαστομερές σιλικόνης, ακολούθησε μηχανική ανάδευση για 30 λεπτά, έως ότου ομογενοποιηθεί το διάλυμα και ανάδευση με υπερήχους για 10 λεπτά. Ακολούθως, προστέθηκε το μέσο διασταύρωσης και ακολούθησε μηχανική ανάδευση και ανάδευση με υπερήχους για 30 και 10 λεπτά αντίστοιχα. Η διαδικασία του βουλκανισμού έλαβε χώρα σε ελεγχόμενη θερμοκρασία, 20°C και υψηλή πίεση, 25 MPa. Όπως είναι φανερό, οι ερευνητές έδωσαν μεγάλη προσοχή στην διασπορά του μέσου ενίσχυσης στην ελαστομερική μήτρα αλλά και στην μελέτη της επίδρασης της πίεσης και της θερμοκρασίας στην διαδικασία του

βουλκανισμού. Η περιεκτικότητα που μελετήθηκε είναι 5% κατά βάρος σε μέσο ενίσχυσης. Η μορφολογία της δομής μελετήθηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία, όπου παρατηρήθηκε πολύ καλή διασπορά του υδροξυαπατίτη στην μάζα του ελαστομερούς. Οι μηχανικές ιδιότητες μελετήθηκαν με πειράματα εφελκυσμού σε θερμοκρασία δωματίου, όπου διαπιστώθηκε πως η προσθήκη του ν-ΗΑρ βελτιώνει το μέτρο ελαστικότητας και την αντοχή σε εφελκυσμό, αλλά μειώνει το ποσοστό παραμόρφωσης στην θραύση συγκριτικά με το μη ενισχυμένο ελαστομερές. Τέλος η επίδραση του μέσου ενίσχυσης στην βιολογική απόκριση του συνθέτου μελετήθηκε με καλλιέργειες κυττάρων, όπου παρατηρήθηκαν όμοια αποτελέσματα στον ρυθμό ανάπτυξης και στην πυκνότητα των παραγόμενων κυττάρων, με μικρή υπεροχή του συνθέτου συγκριτικά με την καθαρή σιλικόνη<sup>[12]</sup>.

Οι Nabarun Roy, Anil K. Bhowmick et al. παρασκεύασαν νανο-ίνες υδροξυαπατίτη με δύο μεθόδους, χρησιμοποιώντας  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  και  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , και μελέτησαν την μορφολογία και τις ιδιότητες τους εκτενώς. Η διαφορά στην παραγωγή των ινών έγκειται στο pH στο οποίο παρασκευάστηκαν. Στην πρώτη μέθοδο η παρασκευή των νανο-ινών έλαβε χώρα σε ουδέτερο pH, ίσο με 7, και οδήγησε στην δημιουργία ινών μεγάλου μήκους σε αντίθεση με την δεύτερη μέθοδο στην οποία το pH είναι όξινο και ίσο με 4, και οδήγησε στην δημιουργία ινών μικρού μήκους. Σύνθετα παρασκευάστηκαν και από τους δύο τύπους ινών υδροξυαπατίτη και μελετήθηκαν οι διαφορές τους. Η ανάμιξη ελαστομερούς και μέσου ενίσχυσης έγινε με την μέθοδο ανάμιξης διαλυμάτων. Αρχικά έγινε η σύνθεση της PDMS με ακραίες βινυλικές ομάδες και στην συνέχεια διαλύθηκε σε τολουένιο. Σε άλλο δοχείο με τολουένιο διασπάρθηκε το μέσο ενίσχυσης. Εν συνεχεία τα δύο αυτά διαλύματα ενώθηκαν και ακολούθησε μηχανική ανάδευση για δύο ώρες έως ότου ομογενοποιήθηκε το μίγμα και προστέθηκε το μέσο διασταύρωσης και ο καταλύτης. Μετά την εξάτμιση του διαλύτη παραλαμβάνεται το τελικό νανοςύνθετο το οποίο υπέστη ξήρανση υπό κενό. Η μορφολογία των συνθέτων μελετήθηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία και παρατηρήθηκε πως οι ίνες που παρασκευάστηκαν με την πρώτη μέθοδο παρουσίασαν καλύτερη διασπορά στην ελαστομερική μήτρα. Πειράματα εφελκυσμού έδειξαν επίσης πως οι νανο-ίνες υδροξυαπατίτη βελτίωσαν σημαντικά την αντοχή σε εφελκυσμό του συνθέτου συγκριτικά με το μη ενισχυμένο ελαστομερές με αυτές της πρώτης μεθόδου να εμφανίζουν τα καλύτερα αποτελέσματα. Επίσης με χρήση XRD και του ισοτροπικού μοντέλου των Scherrer και Williamson-Hall μελετήθηκε η κρυσταλλικότητα του νανοςυνθέτου που όπως παρατηρήθηκε μειώνεται με την ένταξη των ινών στο ελαστομερές<sup>[13]</sup>.

### 2.2.2 Δομή και ιδιότητες ορυκτής αργίλου

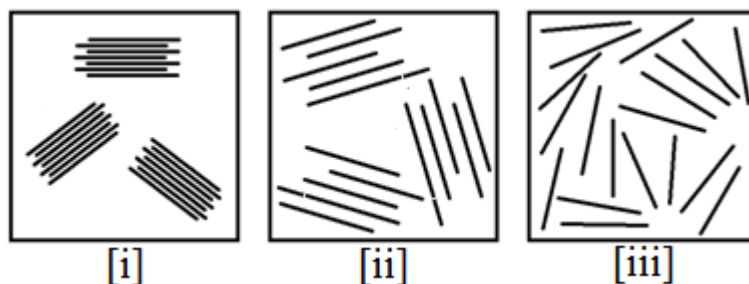
Οι ορυκτές άργιλοι που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή πολυμερικών νανοςυνθέτων παρουσιάζουν πολυστρωματική δομή. Αυτό σημαίνει ότι η κρυσταλλική τους δομή συνίσταται από δισδιάστατα στρώματα, στα οποία άτομα οξυγόνου του κεντρικού οκταεδρικού φύλλου αλουμινίου ή μαγνησίου ανήκουν ταυτόχρονα στο άνω και κάτω τετραεδρικό φύλλο πυριτίας με άμεση συνέπεια τα τρία φύλλα να αποτελούν μαζί ένα λεπτό στρώμα, το πάχος και οι διαστάσεις του οποίου εξαρτώνται από το είδος της αργίλου<sup>[13]</sup>. Η στίβαξη των στρωμάτων δημιουργεί κενό van der Waals μεταξύ αυτών, το οποίο ονομάζεται ενδιάμεσο διάκενο. Στην περίπτωση των νανοςυνθέτων, τα χαρακτηριστικά των αργίλων που μας ενδιαφέρουν είναι η ικανότητα των πλακιδίων να διασπείρονται σε πολυμερή και η δυνατότητα τροποποίησης της επιφανειακής χημείας μέσω αντιδράσεων ανταλλαγής ιόντων. Τα δύο αυτά

χαρακτηριστικά είναι αλληλένδετα, αφού ο βαθμός διασποράς των πλακιδίων στη μάζα του πολυμερούς εξαρτάται άμεσα από το είδος των κατιόντων στα ενδιάμεσα στρώματα των κρυστάλλων<sup>[14][15]</sup>.

Στα νανοσύνθετα που εξετάζονται, πρέπει να υπάρχει συμβατότητα μεταξύ πολυμερών-ορυκτής αργίλου, για να επιτευχθούν ισχυρές αλληλεπιδράσεις που οδηγούν στη διασπορά της οργανικής και της ανόργανης φάσης σε κλίμακα νάνο-, και προσδίδουν στο υλικό μοναδικές ιδιότητες συγκριτικά με τα μικροσύνθετα ή τα συμβατικά πληρωμένα πολυμερή. Όμως στην φυσική τους κατάσταση, οι ορυκτές άργιλοι περιέχουν ενυδατωμένα ιόντα  $K^+$  και  $Na^+$ , με αποτέλεσμα να είναι εφικτή η ανάμιξη τους μόνο με υδρόφιλα πολυμερή. Για την ανάμιξη τους και με άλλα πολυμερή, είναι απαραίτητη η επιφανειακή τροποποίηση τους, ώστε η αρχικά υδρόφοβη επιφάνεια τους να μετατραπεί σε οργανόφιλη, κάτι που επιτυγχάνεται με αντιδράσεις ιοντοεναλλαγής. Πιο συγκεκριμένα, τα ενυδατωμένα ιόντα της επιφάνειας των αργίλων  $K^+$  και  $Na^+$ , εναλλάσσονται με κατιοντικά τασιενεργά, όπως κατιόντα αλκυλαμμωνίου<sup>[3][5][16]</sup>. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται και μείωση του ανόργανου συστατικού αλλά και διόγκωση του ενδιάμεσου διάκενου με αποτέλεσμα να είναι ευκολότερη η διείσδυση του πολυμερούς. Επίσης τα κατιόντα αλκυλαμμωνίου, παρέχουν λειτουργικές ομάδες οι οποίες αλληλεπιδρούν με το πολυμερές ή προκαλούν τον πολυμερισμό των μονομερών, αυξάνοντας έτσι τις διεπιφανειακές δυνάμεις μεταξύ τους<sup>[17]</sup>. Έτσι προκύπτουν οι οργανικά τροποποιημένες ορυκτοί άργιλοι.

### 2.2.3 Δομές νανοσυνθέτων μοντμοριλλονίτη

Ανάλογα με την φύση των συστατικών που χρησιμοποιούνται και τις συνθήκες της μεθόδου παρασκευής των νανοσυνθέτων, εμφανίζονται τρεις δομές, τα μικροσύνθετα, τα εμφωλιασμένα νανοσύνθετα και τα αποφολιωμένα νανοσύνθετα. Η δομή των μικροσυνθέτων εμφανίζεται όταν το πολυμερές αδυνατεί να διεισδύσει στα αργιλικά πλακίδια με αποτέλεσμα να μην επωφελείται σε μεγάλο βαθμό από την ύπαρξη μέσου ενίσχυσης και να εμφανίζει ιδιότητες παρόμοιες των συμβατικά πληρωμένων πολυμερών<sup>[3]</sup>. Η δομή των εμφωλιασμένων νανοσυνθέτων παρουσιάζεται όταν μόνο μερικές από τις πολυμερικές αλυσίδες διεισδύουν ανάμεσα στα πλακίδια. Αυτού του τύπου τα νανοσύνθετα χαρακτηρίζονται από τακτική, πολυστρωματική δομή αποτελούμενη από εναλλασσόμενα πολυμερικά και ανόργανα στρώματα<sup>[2][18]</sup>. Τέλος αποφολιωμένα νανοσύνθετα, είναι αυτά στα οποία επιτυγχάνεται πλήρης και ομοιογενής διασπορά των αργιλικών πλακιδίων στη συνεχή πολυμερική μήτρα, με αποτέλεσμα να εμφανίζουν σημαντικά βελτιωμένες μηχανικές και θερμικές ιδιότητες συγκριτικά με τα συμβατικά σύνθετα που συναντώνται<sup>[2][18]</sup>.



**Εικόνα 2.1:** Δομή νανοσυνθέτων μοντμοριλλονίτη, [i] δομή μικροσυνθέτου, [ii] δομή εμφωλιασμένου νανοσυνθέτου, [iii] δομή πλήρους διεσπαρμένου νανοσυνθέτου.

## 2.3 Μέθοδοι Παρασκευής Νανοσυνθέτων

### 2.3.1 Εμφωλιασμός πολυμερούς από διάλυμα

Τα πολυστρωματικά πυριτικά υλικά αποφολιδώνονται σε χωριστά στρώματα με χρήση διαλύτη στον οποίο το πολυμερές ή προπολυμερές είναι διαλυτό. Στο περιβάλλον κατάλληλου διαλύτη και λόγω των ασθενών δυνάμεων μεταξύ των στρωμάτων τους, είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί διασπορά των πολυστρωματικών αυτών υλικών. Μετά την αποφωλίδωση τους, το πολυμερές εισέρχεται και προσροφάτε ανάμεσα στα διαχωρισμένα πλακίδια και όταν ο διαλύτης εξατμιστεί πλήρως, τα στρώματα επαναδιατάσσονται εγκλωβίζοντας μέσα τους τις αλυσίδες του πολυμερούς, σχηματίζοντας έτσι μια πολυστρωματική δομή.

Τα μειονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι ότι είναι πολύ επιλεκτική με την έννοια ότι για δεδομένο πολυμερές πρέπει να επιλεγεί συγκεκριμένος διαλύτης, συγκεκριμένη άργιλος με κατάλληλη οργανική τροποποίηση. Επίσης η μέθοδος απαιτεί την χρήση διαλυτών, ενίοτε οργανικών, γεγονός που καθιστά την μέθοδο επικίνδυνη για το περιβάλλον και οικονομικά ασύμφορη <sup>[13][19][20]</sup>.

### 2.3.2 Εμφωλιασμός με επί τόπου πολυμερισμό

Στην τεχνική αυτή, το πολυστρωματικό μέσο ενίσχυσης διογκώνεται μέσα στο υγρό μονομερές. Κατά το σχηματισμό του πολυμερούς, με την διαδικασία του πολυμερισμού, οι αλυσίδες είναι δυνατόν να σχηματιστούν ανάμεσα στα στρώματα.

Η μέθοδος αυτή χαρακτηρίζεται από βελτιωμένη διασπορά της αργίλου που οφείλεται στο γεγονός ότι η διόγκωση γίνεται από τα μόρια του μονομερούς τα οποία εν συνεχεία σχηματίζουν τις αλυσίδες του πολυμερούς, μέσα στο ενδιάμεσο στρώμα. Επίσης το γεγονός ότι το μέσο ενίσχυσης εισάγεται στο πολυμερές πριν από την διαδικασία πολυμερισμού, καθιστά την μέθοδο ελκυστική για βιομηχανική χρήση εφόσον η ενίσχυση του υλικού δεν απαιτεί διαφορετικό κομμάτι της παράγωγης από αυτό της πρωταρχικής κατασκευής του. Επίσης δεν απαιτείται η χρήση διαλυτών ή η επεξεργασία του υλικού σε υψηλές θερμοκρασίες συγκριτικά με τις άλλες μεθόδους.

### 2.3.3 Εμφωλιασμός με τήξη

Στην μέθοδο αυτή, το πολυστρωματικό μέσο ενίσχυσης αναμιγνύεται με το πολυμερές το οποίο βρίσκεται σε κατάσταση τήγματος. Σε αυτές τις συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και εφόσον η επιφάνεια των πλακιδίων είναι επαρκώς συμβατή με το επιλεγμένο πολυμερές, οι πολυμερικές αλυσίδες εισχωρούν στο διάκενο μεταξύ των πλακιδίων σχηματίζοντας είτε εμφωλιασμένα, είτε αποφολιδομένα νανοσύνθετα. Τα πλεονεκτήματα του σχηματισμού νανοσυνθέτων με την διεργασία αυτή είναι πολλά και την καθιστούν πολύ σημαντική κυρίως σε βιομηχανική κλίμακα. Εφόσον η τεχνολογία είναι εφικτή, η ανάμιξη τήγματος αποτελεί την πιο οικονομική και απλή μέθοδο προς παραγωγή νανοσυνθέτων. Το πάγιο κόστος της μεθόδου είναι χαμηλό λόγω της συμβατότητας της με τον τυπικό εξοπλισμό μορφοποίησης πολυμερών όπως εκβολείς (extruders), μηχανές έκχυσης (injection molders), αναμικτήρες. Επίσης η μέθοδος αυτή δίνει την δυνατότητα ελέγχου του βαθμού ενίσχυσης με βάση τις επιθυμητές προδιαγραφές του τελικού προϊόντος και είναι φιλική προς το περιβάλλον αφού δεν χρησιμοποιούνται διαλύτες <sup>[5][13][19][21]</sup>.

### **2.3.4 Πρότυπη σύνθεση**

Στην τεχνική αυτή τα πυριτικά υλικά σχηματίζονται επί τόπου σε υδατικό διάλυμα που περιέχει το πολυμερές και δομικά συστατικά του πυριτίου. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται ευρέως για την σύνθεση διστρωματικών νανοσυνθέτων, με βάση το υδροξείδιο. Το ίδιο δεν ισχύει και για τα πολυστρωματικά πυριτικά υλικά όπου η μέθοδος δεν έχει αναπτυχθεί σε μεγάλο βαθμό. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στις αυτό-συγκροτούμενες δυνάμεις και το πολυμερές βοηθάει στην πυρίνωση και στην ανάπτυξη ανόργανων κρυστάλλων οι οποίοι εγκλωβίζονται ανάμεσα στα στρώματα καθώς αναπτύσσονται<sup>[17]</sup>.

## **2.4 Βιοϊατρικές εφαρμογές σιλικονών**

Τα ελαστομερή σιλικόνης και τα νανοσύνθετα αυτών λόγω των μοναδικών τους ιδιοτήτων, εμφανίζουν εκτεταμένη χρήση στον κλάδο της βιοϊατρικής, σε εφαρμογές όπως κατασκευή τεχνητών μελών, οδοντιατρικών υλικών, καθετήρων, αναπνευστικών βοηθημάτων και πλήθος άλλων εφαρμογών. Οι ιδιότητες που καθιστούν τα ελαστομερή σιλικόνης περιζήτητα στον συγκεκριμένο κλάδο, είναι οι εξαιρετικές μηχανικές τους ιδιότητες, η προσαρμοστικότητα τους και η ευκολία χειρισμού τους, η χημική αδράνεια, η υψηλή συμβατότητα τους με το αίμα, η χαμηλή τοξικότητα, η θερμική τους σταθερότητα, η ευκολία στην μορφοποίηση τους, η εμπορική τους διαθεσιμότητα και το χαμηλό τους κόστος. Ακολουθούν παραδείγματα από βιοϊατρικές εφαρμογές σιλικονών.

### **Ορθοπεδικές εφαρμογές**

Εμφυτεύματα σιλικόνης που χρησιμοποιούνται στις αρθρώσεις των άκρων σε ασθενείς που πάσχουν από αρθρίτιδα, αποτελούν τις πιο αξιοσημείωτες ορθοπεδικές εφαρμογές της σιλικόνης, με την τεχνική αυτή να αποδίδεται στον Alfred Swanson, το 1968.

### **Εφαρμογές στην παρασκευή καθετήρων, αντλιών**

Λόγω των μοναδικών μηχανικών ιδιοτήτων της σιλικόνης, η χρήση της στην παρασκευή καθετήρων, σωληναρίων και αντλιών είναι εκτεταμένη. Η κατασκευή τους γίνεται είτε με εκβολή της σιλικόνης είτε με μη σιλικονούχα υποστρώματα τα οποία επικαλύπτονται από σιλικόνη.

### **Εξωσωματικές συσκευές**

Σωληνάκια και μεμβράνες από σιλικόνη χρησιμοποιούνται σε πληθώρα εξωσωματικών συσκευών λόγω της συμβατότητας της σιλικόνης με το αίμα και της διαπερατότητας της. Παραδείγματα τέτοιων συσκευών είναι οι συσκευές αιμοκάθαρσης, οξυγόνωσης του αίματος, μπαϊπάς και γαστρικών δακτυλίων για την αντιμετώπιση της παχυσαρκίας. Επίσης η συμβατότητα της σιλικόνης με το αίμα είναι αυτή που την καθιστά κατάλληλη και σε εφαρμογές μηχανικών βαλβίδων της καρδιάς. Τέλος η σιλικόνη χρησιμοποιείται και για την μαλακή επένδυση των φακών επαφής.

### **Εμφυτεύματα στην πλαστική χειρουργική**

Εμφυτεύματα σιλικόνης χρησιμοποιούνται ευρέως στην πλαστική χειρουργική τόσο για αισθητικούς λόγους όσο και σε περιπτώσεις αποκατάστασης. Η συνηθέστερη χρήση των εμφυτευμάτων σιλικόνης, γίνεται σε πλαστικές επεμβάσεις στήθους, μύτης, ζυγωματικών, δέρματος, γλουτών και πηγουνιού. Σε πολλές περιπτώσεις η σιλικόνη

χρησιμοποιείται υπό την μορφή gel το οποίο αποτελεί ένα ελαφρώς βουλκανισμένο ελαστομερές σιλικόνης διογκωμένο σε υγρή πολυδιμεθυλοσιλοξάνη, το οποίο προσφέρει μια πιο απαλή αίσθηση του τελικού εμφυτεύματος.

Στην περίπτωση των πλαστικών επεμβάσεων δέρματος, η σιλικόνη παίρνει πιο πολύ τον ρόλο ενθέματος και χρησιμοποιείται σε περιπτώσεις θερμικής καταστροφής του δέρματος από εγκαύματα, χημικούς παράγοντες, υπερβολικό ψύχος και ηλεκτρικό ρεύμα. Οι αλλοιώσεις που προκαλούνται στο δέρμα το καθιστούν ευαίσθητο στην ανάπτυξη λοιμώξεων και για αυτό τον λόγο, χρησιμοποιούνται ειδικά επιθέματα σιλικόνης, συνθετικό δέρμα, το οποίο αναπτύχθηκε από τον J. Burke (Trauma Services at Massachusetts General Hospital) και τον I. Yannas, (Chemistry Department, MIT, Massachusetts) [23]. Τα συνθετικό δέρμα αποτελείται από δύο στιβάδες, μία εξωτερική και μια εσωτερική. Η εξωτερική στιβάδα αποτελείται από σιλικόνη και είναι αυτή που προστατεύει το δέρμα από εξωτερικούς παράγοντες και αποτρέπει τις λοιμώξεις καθόλη την διάρκεια της ανάπλασης του, και η εσωτερική στιβάδα αποτελείται από κολλαγόνο το οποίο ενσωματώνεται με το υπόστρωμα και διηθείται από ινοβλάστες και αιμοφόρα αγγεία. Η στιβάδα της σιλικόνης μπορεί να παραμείνει έως και 6 εβδομάδες, μετά αφαιρείται και το δημιουργημένο έλλειμμα καλύπτεται με πολύ λεπτό δερματικό αυτομόσχευμα μερικού πάχους 0.1 mm. Το βασικό του πλεονέκτημα είναι ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κάλυψη απεριόριστης έκτασης επιφάνειας δέρματος με εγκαύματα.

### **Εμφυτεύματα στην γναθοπροσωπική προσθετική**

Η γναθοπροσωπική προσθετική αποτελεί κλάδο της ιατρικής που ασχολείται με ασθενείς με ελαττώματα στο πρόσωπο και στην γνάθο, τα οποία είτε υπάρχουν εκ γενετής είτε δημιουργήθηκαν ύστερα από κάποια ασθένεια ή ατύχημα. Σε αυτή την περίπτωση στόχος είναι να ταιριάζουν τα εμφυτεύματα στην εικόνα του ασθενή τόσο από άποψη σχήματος όσο και από άποψη απόχρωσης του δέρματος με αποτέλεσμα να επιτευχθεί όσο το δυνατόν φυσικότερο αποτέλεσμα. Οι συνθήκες του περιβάλλοντος αλλά και ο τρόπος ζωής του ασθενή είναι παράγοντες που πρέπει να ληφθούν υπόψη στην επιλογή των υλικών που θα χρησιμοποιηθούν στα εμφυτεύματα, εφόσον αυτοί είναι που οδηγούν στην υποβάθμιση τους.

### **Αποδέσμευση φαρμάκου**

Λόγω των δομικών τους χαρακτηριστικών και των μοναδικών τους ιδιοτήτων, οι σιλικόνες και τα σύνθετα τους, χρησιμοποιούνται εκτενώς σε συστήματα αποδέσμευσης φαρμάκου, ως μήτρες, μεμβράνες ή επικαλύψεις. Ο μεγάλος ατομικός αριθμός του πυριτίου καθώς και το μέγεθος και η θέση των πλευρικών του ομάδων χαρακτηρίζουν την δομή της σιλικόνης, τα πολυμερή της οποίας σχηματίζουν ελικοειδείς δομές με αποτέλεσμα οι γωνίες πυριτίου – οξυγόνου να δημιουργούν μεγάλο ελεύθερο όγκο. Ο ελεύθερος αυτός όγκος και η υψηλή συμπίεστικότητα των ενώσεων της σιλικόνης επιτρέπουν την διαπερατότητα της από ορισμένα αέρια και υγρά. Ανάλογα με τις φυσικοχημικές ιδιότητες των φαρμάκων ο μηχανισμός αποδέσμευσης τους από τον φορέα σιλικόνης διαφέρει. Η υδρόφοβη φύση της σιλικόνης την καθιστά κατάλληλη για την ελεγχόμενη αποδέσμευση λιπόφιλων φαρμάκων όπως τα στεροειδή το μικρό μοριακό βάρος των οποίων και η λιπόφιλη φύση τους επιτρέπει μια σχετικά γρήγορη μοριακή διάχυση μέσα στην ελαστομερική μήτρα. Ο υδρόφοβος αυτός χαρακτήρας της σιλικόνης, δημιουργεί προβλήματα στην χρήση της σε ιατρικές εφαρμογές και για τον λόγο αυτό τα εμφυτεύματα σιλικόνης τροποποιούνται κατάλληλα ώστε να αποκτήσουν μερικά υδρόφιλα χαρακτηριστικά, είτε στην επιφάνεια είτε στην κύρια μάζα του πολυμερούς, ανάλογα με την φύση του



φαρμάκου αλλά και την επιθυμητή χρήση της συσκευής αποδέσμευσης του. Μερικές από τις συσκευές αποδέσμευσης είναι οι ενδοκολπικές συσκευές αποδέσμευσης φαρμάκου, οι υποδερμικές και οι επιδερμικές συσκευές αποδέσμευσης φαρμάκου.

Από τις χρήσεις των σιλικονών σε βιοϊατρικές εφαρμογές που μελετούνται παραπάνω, παρατηρείται η ανάγκη βελτιωμένων μηχανικών και φυσικοχημικών ιδιοτήτων στα εμφυτεύματα, στα επιθέματα και στις συσκευές σιλικόνης που χρησιμοποιούνται. Για αυτό τον λόγο είναι εκτενής η έρευνα που γίνεται πάνω στα νανοσύνθετα της. Η χρήση μέσων ενίσχυσης στην κλίμακα νάνο είναι πολύ σημαντική λόγω των ιδιοτήτων των νανοσωματιδίων να βελτιώνουν την βιολογική απόκριση με ταυτόχρονη ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων.

## Βιβλιογραφία 2<sup>ο</sup> Κεφαλαίου

- [1] Mai Y., Yu Z., Polymer Nanocomposites. Woodhead Publishing Limited and Maney Publishing Limited on behalf of the Institute of materials & Mining, 2006.
- [2] Legaly G., Introduction: from clay mineral-polymer interactions to clay mineral-polymer nanocomposites. Applied Clay Science, 1999;15(1-2), 1-9.
- [3] Zanetti M., Lomakin S., Camino G., Polymer layered silicate nanocomposites. Macromolecular materials and engineering, 2000;279(1), 1-9.
- [4] Yu Z., Yang M., Zhang Q., Zhao C., Mai Y., Dispersion and distribution of organoclay modified montmorillonite in Nylon 6/6 matrix. Journal of Polymer Science, 2003;41(11), 1234-1243.
- [5] Giannelis E., Polymer layered silicate nanocomposites. Advanced Materials, 1996;8(1), 29-35.
- [6] Tung M., Calcium phosphates: Structure: composition, solubility and stability, in Calcium Phosphates in Biological and Industrial Systems, edited by Zahid Amjad. Kluwer Academic Press, Boston, Dordrecht, London, 1998, pp. 1-20.
- [7] Wen J., Li Y., Zuo Y., Zhou G., Li J., Jiang L., Xub W., Preparation and Characterization of nano-hydroxyapatite/silicone rubber composite. Materials Letters 2008;62(19), 3307-3309.
- [8] Chow L., Constantino P., Hydroxyapatite Cement: Basic Chemistry and Histologic Properties, Archives of Otolaryngology-Head & Neck Surgery, 1991;117(4), 379-384.
- [9] Niwa M., Wei L., Sato T., Daisaku T., Aoki H., The adsorptive properties of hydroxyapatite to albumin, dextran and lipids, Bio-medical Materials and Engineering, 1999;9(3), 163-169.
- [10] Μπουρόπουλος Ν., Σημειώσεις Βιολογικά, Πάτρα 2008, 53-54.
- [11] W.W. Thein-Han, Shah J., Misra R.D.K., Superior in vitro biological response and mechanical properties of an implantable nanostructured biomaterial: Nanohydroxyapatite–silicone rubber composite, Acta Biomaterialia 5 (2009) 2668–2679.
- [12] Nabarun Roy and Anil K. Bhowmick, Tailor-Made Fibrous Nanohydroxyapatite / Polydimethylsiloxane Composites: Excavating the Role of Nanofiller Aspect Ratio, Amorphicity, and Noncovalent Surface Interaction, J. Phys. Chem. C 2012, 116, 8763 – 8772.
- [13] Pavlidou S., Papaspyrides C., A review on polymer-layered silicate nanocomposites. Progress in Polymer Science, 2008;33(12), 1119-1198.
- [14] Cho J., Paul D., Nylon ^ nanocomposites by melt compounding. Polymer, 2001;42(3), 1083-1094.
- [15] Liu X., Wu Q., Polyamide 66/Clay nanocomposites via melt intercalation. Macromolecular materials and engineering, 2002;287(3) 180-186.
- [16] Clarson S., Semlyen J., Siloxane Polymers, Prentice – Hall: Englewood Cliffs, N. J., 1993.
- [17] Sinha Ray S., Okamoto M., Polymer layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. Progress in polymer science, 2003;28(11), 1539-1641.

- [18] LeBaron P., Wang Z., Pinnavaia T., Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. *Applied Clay Science*, 1999;15(1-2), 11-29.
- [19] Alexandre M., Dubois P., Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Mater. Sci. Eng.* 2000;28(1-2), 1-63.
- [20] Ray S., Bousmina M., Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites1; In *greening the 21<sup>st</sup> century materials world*, *Prog. Mater. Sci.* 2005;50(8), 962-1079.
- [21] Paul D., Robeson L., Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer* 2008;49(15), 3187-3204.
- [22] Iijima S., Helica microtubules of graphitic carbon. *Nature* 1991;354(6348), 56-58.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup>

### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

#### 3.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται η περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας που έλαβε χώρα στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας. Γίνεται αναφορά και ανάλυση των ιδιοτήτων των πρώτων υλών που χρησιμοποιήθηκαν, περιγραφή της παρασκευής των δοκιμίων και μελετήθηκε η επίδραση της περιεκτικότητας, καθώς επίσης και του τύπου του χρησιμοποιούμενου μέσου ενίσχυσης στο βουλκανισμό και στις ιδιότητες της καθαρής σιλικόνης.

Για το σχεδιασμό των πειραμάτων έγινε βιβλιογραφική ανασκόπηση προκειμένου να παρασκευαστούν δοκίμια με κατάλληλες προδιαγραφές, αλλά και να προσδιοριστούν οι παράμετροι που επηρεάζουν το σύστημα του νανοσυνθέτου. Στην εργασία αυτή χρησιμοποιήθηκε σιλικόνη συμπύκνωσης, χαμηλού μοριακού βάρους, τετραπρόξυ-σιλάνιο (TPOS) ως μέσο διασταύρωσης (crosslinker) και διβουτυλ-διοκτυλικός κασσίτερος ως καταλύτης. Η σιλικόνη αυτή χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή νανοσυνθέτων με μέσο ενίσχυσης νανοσωματίδια υδροξυαπατίτη. Επίσης χρησιμοποιήθηκε και η σιλικόνη προσθήκης χαμηλού και υψηλού μοριακού βάρους, τετρακίς-διμεθυλσιλάνιο ως μέσο διασταύρωσης και πλατιν-διβυνιλ-τετραμεθυλδισιλοξάνιο ως καταλύτης. Τα μέσα ενίσχυσης που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή νανοσυνθέτων στην περίπτωση αυτής της σιλικόνης ήταν οι οργανικά τροποποιημένες άργιλοι με ονομασία Cloisite 20A και Cloisite 30B.

Για τον χαρακτηρισμό της καθαρής σιλικόνης και των νανοσυνθέτων της και για τον προσδιορισμό των θερμικών και μηχανικών τους ιδιοτήτων, έλαβαν χώρα οι παρακάτω τεχνικές:

- ❖ Περίθλαση ακτίνων X (XRD) για το χαρακτηρισμό της δομής
- ❖ Θερμοβαρυσμετρική ανάλυση (TGA) για τον προσδιορισμό των θερμικών ιδιοτήτων
- ❖ Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC) για τον προσδιορισμό των θερμικών μεταπτώσεων
- ❖ Δοκιμή εφελκυσμού για τη μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων.
- ❖ Έλεγχος επιφανειακής σκληρότητας.
- ❖ Αντοχή σε σχισμό.
- ❖ Διόγκωση σε τολουένιο για τη μελέτη του βουλκανισμού και τη μελέτη του πλέγματος της μη ενισχυμένης σιλικόνης και των νανοσυνθέτων της.

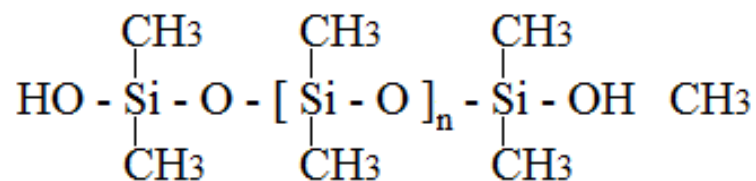
## 3.2 Πρώτες Ύλες

### 3.2.1 Συστήματα Βουλκανισμού

Οι χημικοί τύποι και τα τεχνικά χαρακτηριστικά των πρώτων υλών που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζονται παρακάτω.

#### Πολυδιμεθυλοσιλοξάνη συμπίκνωσης

Η πολυδιμεθυλοσιλοξάνη συμπίκνωσης που χρησιμοποιήθηκε είναι αυτή του χαμηλού μοριακού βάρους. Φέρει ομάδες -OH στο άκρο κάθε αλυσίδας και ο βουλκανισμός της λαμβάνει χώρα με το μηχανισμό συμπίκνωσης.



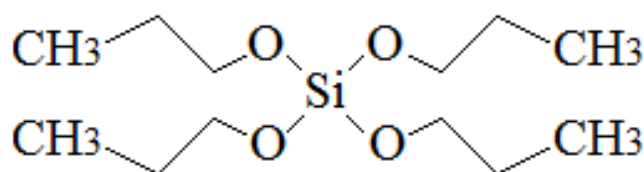
Σχήμα 3.1: Πολυδιμεθυλοσιλοξάνη συμπίκνωσης

Πίνακας 3.1: Φυσικές ιδιότητες της πολυδιμεθυλοσιλοξάνης συμπίκνωσης

Πολυδιμεθυλοσιλοξάνη	
Σημείο Βρασμού	>205°C
Ειδικό βάρος	0.97
Μοριακό Βάρος	26000 g/mol
Σημείο Τήξης	<-60°C
Ιξώδες	1000cSt
Όψη/Χρώμα	Υγρό/Διάφανο

#### Μέσο διασταύρωσης, τετραπροπόξυ σιλάνιο (TPOS)

Ως μέσο διασταύρωσης (crosslinker) χρησιμοποιήθηκε το TPOS, του οποίου η δομή και οι ιδιότητες συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα.



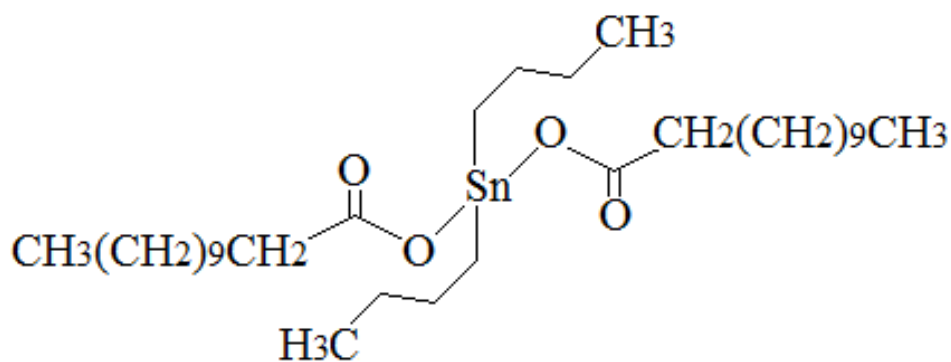
Σχήμα 3.2: Μοριακή δομή του TPOS

**Πίνακας 3.2:** Ιδιότητες του μέσου διασταύρωσης, TPOS

TPOS	
Συνώνυμο	Tetrapropoxysilane
Μοριακός τύπος	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{Si}$
Μοριακό βάρος	264.43
Πυκνότητα ατμού	>1
Μορφή	Υγρό
Πυκνότητα	0.916 g/mL at 25 °C(lit.)
Θερμοκρασία σημείου flash	95 °C

#### **Καταλύτης, διβουτυλικό-διλαυρικό άλας κασσιτέρου**

Προκειμένου να επιταχυνθεί ο βουλκανισμός στα ελαστομερή σιλικόνης, εκτός από το μέσο διασταύρωσης TPOS, προστέθηκε διβουτυλικό-διλαυρικό άλας κασσιτέρου ως καταλύτης, του οποίου οι ιδιότητες παρατίθενται παρακάτω:



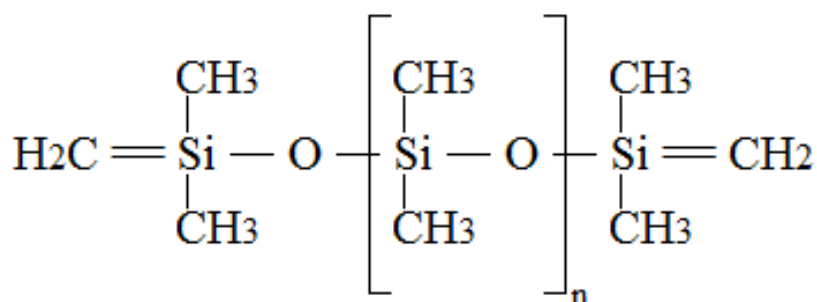
**Σχήμα 3.3:** Μοριακή δομή του διβουτυλικού διλαυρικού άλατος κασσιτέρου

**Πίνακας 3.3:** Ιδιότητες του διβουτυλικού διλαυρικού άλατος κασσιτέρου

Dibutyl tin dilaurate	
Μοριακός τύπος	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Sn}[\text{OCO}(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3]_2$
Μοριακό βάρος	631.56
Πυκνότητα ατμού	0.2 mmHg ( 160 °C)
Πυκνότητα	1.066 g/mL at 25 °C(lit.)
Θερμοκρασία σημείου flash	113 °C

### Πολυδιμεθυσιλοξάνη προσθήκης

Η πολυδιμεθυσιλοξάνη προσθήκης που χρησιμοποιήθηκε είναι δύο τύπων, χαμηλού και υψηλού μοριακού βάρους. Αυτές φέρουν στα άκρα βινυλικές ομάδες, πραγματοποιώντας βουλκανισμό με τον μηχανισμό της προσθήκης. Η δομή και οι ιδιότητες της τους, συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα.



**Σχήμα 3.4:** Πολυδιμεθυσιλοξάνη προσθήκης

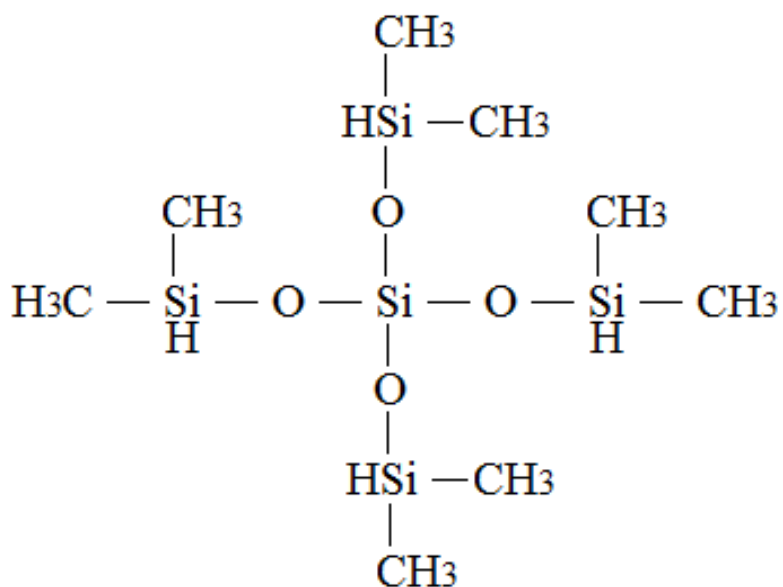


**Πίνακας 3.4:** Φυσικές ιδιότητες της πολυδιμεθυλοσιλοξάνης προσθήκης

Πολυδιμεθυλοσιλοξάνη		
Σημείο Βρασμού	>205°C	
Ειδικό βάρος	0.97	
Μοριακό Βάρος	LMW	HMW
	28000 g/mol	72000 g/mol
Σημείο Τήξης	<-60°C	
Ιξώδες	LMW	HMW
	1000 cSt	20000 cSt
Όψη/Χρώμα	Υγρό/Διάφανο	

**Μέσο διασταύρωσης, τετρακίς- διμεθυλοσιλάνιο.**

Ως μέσο διασταύρωσης (crosslinker) χρησιμοποιήθηκε το τετρακίς-διμεθυλοσιλάνιο, του οποίου η δομή και οι ιδιότητες συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα.



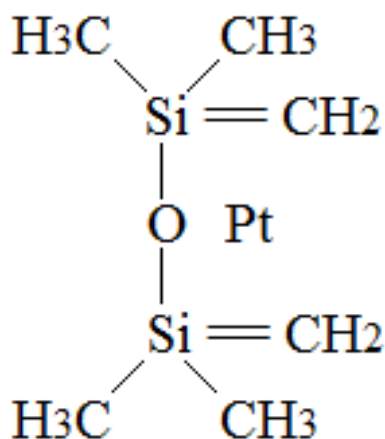
**Σχήμα 3.5:** Μοριακή δομή του τετρακίς- διμεθυλοσιλάνιου.

**Πίνακας 3.5:** Ιδιότητες του μέσου διασταύρωσης, τετρακίς- διμεθυλσιλάνιο

τετρακίς- διμεθυλσιλάνιο	
Συνώνυμο	Tetrakis(dimethylsiloxy)silane
Μοριακός τύπος	C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>5</sub>
Μοριακό βάρος	328.73
Πυκνότητα ατμού	>1
Μορφή	Υγρό
Πυκνότητα	0.886 g/mL at 25 °C(lit.)

**Καταλύτης, πλατιν-διβινυλ-τετραμεθυλδισιλοξάνιο.**

Ως καταλύτης χρησιμοποιήθηκε το πλατιν-διβινυλ-τετραμεθυλδισιλοξάνιο, του οποίου η δομή εμπεριέχει πλατίνα, η ύπαρξη της οποίας είναι ωφέλιμη αφού όπως αναφέρθηκε η διαδικασία του βουλκανισμού γίνεται με την μέθοδο της προσθήκης. Οι ιδιότητες του καταλύτη αυτού, παρατίθενται παρακάτω:



**Σχήμα 3.6:** Μοριακή δομή του πλατιν-διβινυλ-τετραμεθυλδισιλοξάνιου.

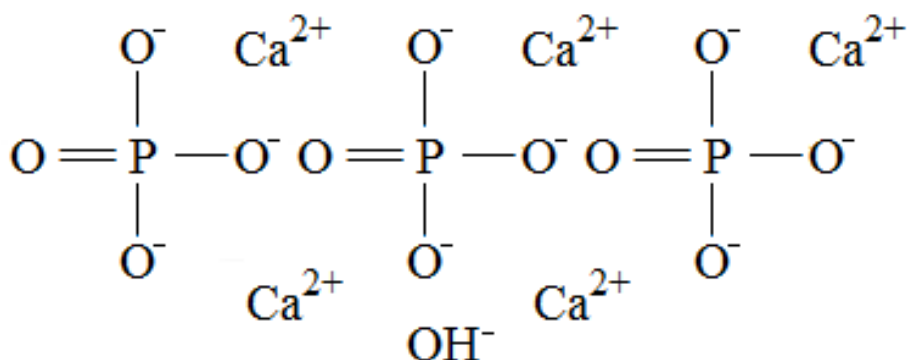
**Πίνακας 3.6:** Ιδιότητες του πλατιν-διβυνιλ-τετραμεθυλδισιλοξάνιου.

πλατιν-διβυνιλ-τετραμεθυλδισιλοξάνιο	
Μοριακός τύπος	$O[Si(CH_3)_2CH=CH_2]_2Pt$
Μοριακό βάρος	381.48
Πυκνότητα ατμού	0.2 mmHg ( 160 °C)
Πυκνότητα	0.98 g/mL at 25 °C(lit.)
Περιεκτικότητα σε Pt	3-3.5%

### 3.2.2 Μέσα ενίσχυσης

#### Υδροξυαπατίτης

Ο υδροξυαπατίτης, HAp, είναι ένα φωσφορικό άλας του ασβεστίου, η κρυσταλλική δομή του οποίου συμπεριλαμβάνει ιόντα ασβεστίου  $Ca^{2+}$ , φωσφορικά  $PO_4^{3-}$  και υδροξυλίου  $OH^-$ . Ο υδροξυαπατίτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρείας Sigma Aldrich, και ο χημικός του τύπος και οι ιδιότητές του παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.7 και στον Πίνακα 3.7 αντίστοιχα.



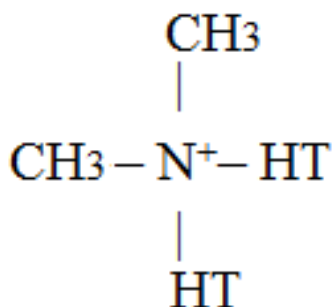
**Σχήμα 3.7:** Υδροξυαπατίτης.

**Πίνακας 3.7:** Ιδιότητες του Υδροξυαπατίτη.

HAp	
Ειδική Επιφάνεια	9.4 m <sup>2</sup> /g
Μέσο Μέγεθος Μορίων	<200 nm
Πυκνότητα	502.31 g/mol

### Cloisite 20A

Το Cloisite 20A είναι ένας φυσικός μοντμοριλλονίτης, τροποποιημένος με ένα τετραδραστικό άλας αμμωνίου. Ο χημικός τύπος της οργανικής τροποποίησης και οι ιδιότητές του παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.8 και στον Πίνακα 3.8 αντίστοιχα.



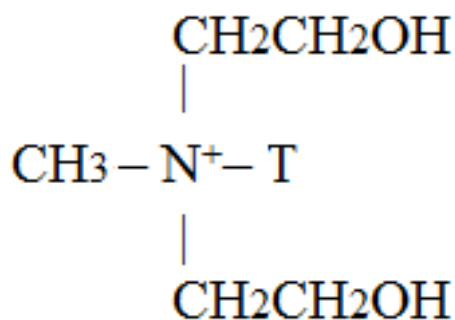
**Σχήμα 3.8:** Οργανική τροποποίηση του Cloisite 20A  
όπου HT: η υδρογονωμένη αλυσίδα (~65% C18, ~30% C16, ~5% C14).

**Πίνακας 3.8:** Ιδιότητες Cloisite 20A

Cloisite 20A		
Χρήση/Ιδιότητες		Cloisite® 20A
Οργανικός Τροποποιητής		2M2HT
Συγκέντρωση Οργανικού Τροποποιητή		95 meq/100 g clay
Υγρασία		<2%
% Απώλεια Βάρους στην Ανάφλεξη		38%
Μέγεθος Μορίων		10% μικρότερο από 2μm
		50% μικρότερο από 6 μm
		90% μικρότερο από 13μm
Πυκνότητα	Ακατέργαστο σώμα	7.35 lbs/ft <sup>3</sup>
	Συμπιεσμένο σώμα	13.55 lbs/ft <sup>3</sup>
	Πυκνότητα	1.77 g/cc

### Cloisite 30B

Το Cloisite 30B είναι ένας φυσικός μοντμοριλλονίτης, τροποποιημένος με ένα τετραδραστικό άλας αμμωνίου. Ο χημικός τύπος της οργανικής τροποποίησης και οι ιδιότητές του παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.9 και στον Πίνακα 3.9 αντίστοιχα.



**Σχήμα 3.9:** Οργανική τροποποίηση του Cloisite 30B

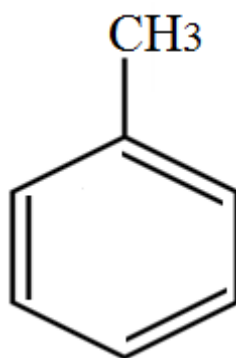
όπου T είναι η αλειφατική αλυσίδα μεγάλου μήκους (~65% C18, ~30% C16, ~5% C14). Σύμφωνα με την περίθλαση ακτίνων X, η απόσταση μεταξύ των πλακιδίων είναι 18,5 Å.

**Πίνακας 3.9:** Ιδιότητες Cloisite 30B

Cloisite 30B		Cloisite® 30B
Χρήση/Ιδιότητες		Cloisite® 30B
Οργανικός Τροποποιητής		MT <sub>2</sub> EtOT
Συγκέντρωση Οργανικού Τροποποιητή		90 meq/100 g clay
Υγρασία		<2%
% Απώλεια Βάρους στην Ανάφλεξη		23.5%
Μέγεθος Μορίων		10% μικρότερο από 2μm
		50% μικρότερο από 6 μm
		90% μικρότερο από 13μm
Πυκνότητα	Ακατέργαστο σώμα	14.25 lbs/ft <sup>3</sup>
	Συμπιεσμένο σώμα	22.71 lbs/ft <sup>3</sup>
	Πυκνότητα	1.98 g/cc

### 3.2.3 Διαλύτης Τολουένιο

Οι ιδιότητες πλέγματος της μη ενισχυμένης σιλικόνης και των νανοσυνθέτων της με τα τρία διαφορετικά μέσα ενίσχυσης έλαβε χώρα μέσω της μελέτης της διόγκωσης σε διαλύτη, τολουένιο της εταιρίας Merch. Ο χημικός τύπος και οι βασικές ιδιότητες του τολουενίου παρουσιάζονται παρακάτω:



**Σχήμα 3.10:** Χημική δομή του τολουενίου

**Πίνακας 3.10:** Ιδιότητες του τολουενίου

Τολουένιο	
Μοριακός τύπος	$C_7H_8$ ( $C_6H_5CH_3$ )
Μοριακό βάρος	92.14 g/mol
Πυκνότητα	0.8669 g/mL, liquid
Σημείο τήξης	-93 °C
Σημείο βρασμού	110.6 °C
Διαλυτότητα στο $H_2O$	0.47 g/l (20-25°C)
Ιξώδες	0.590 cP at 20°C

### 3.3 Παρασκευή Δοκιμίων.

Για την παρασκευή των δοκιμίων νανοσυνθέτων της σιλικόνης συμπύκνωσης χαμηλού μοριακού βάρους και Υδροξυαπατίτη, ζυγίστηκαν 60 g σιλικόνης σε ποτήρι ζέσεως με τη βοήθεια ζυγού ακριβείας. Κατόπιν, προστέθηκε κατάλληλη ποσότητα μέσου ενίσχυσης και ακολούθησε ανάδευση με υάλινο ράβδο μέχρι να ομογενοποιηθεί το μίγμα. Η ποσότητα που εισήχθη προκειμένου να παρασκευαστούν νανοσύνθετα περιεκτικότητας 5, 8, 10, 12, 20 % παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.11.

**Πίνακας 3.11:** Παρουσίαση της προστιθέμενης ποσότητας HAp στη πολυσιλοξάνη συμπύκνωσης για όλες τις εξεταζόμενες αναλογίες.

Μέσο ενίσχυσης/PDMS (%)	Προστιθέμενη ποσότητα Hap σε 60 g PDMS (g)
5	3
8	4.8
10	6
12	7.2
20	12

Για την παρασκευή των δοκιμίων νανοσυνθέτων της σιλκόνης προσθήκης χαμηλού και υψηλού μοριακού βάρους και οργανικά τροποποιημένων αργίλων Cloisite 20A και Cloisite 30B, ζυγίστηκαν 60 g σιλκόνης σε ποτήρι ζέσεως με τη βοήθεια ζυγού ακριβείας. Κατόπιν, προστέθηκε κατάλληλη ποσότητα μέσου ενίσχυσης και ακολούθησε ανάδευση με υάλινο ράβδο μέχρι να ομογενοποιηθεί το μίγμα. Η ποσότητα που εισήχθη για κάθε άργιλο, προκειμένου να παρασκευαστούν νανοσύνθετα περιεκτικότητας 1, 2, 3.5, 5, 8, 10 phr παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.12. Για τον υπολογισμό της ποσότητας του οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη OMMT (Cloisite 20A ,Cloisite 30B) που πρέπει να προστεθεί, λήφθηκε υπόψη το ποσοστό της οργανικής τροποποίησης του. Το ανόργανο μέρος του Cloisite 20A στο 68.5% και του Cloisite 30B αντιστοιχεί στο 76,5%. Συνεπώς, για τη δημιουργία των νανοσυνθέτων 1 phr Cloisite 20A/PDMS και 1 phr Cloisite 30B/PDMS, προστέθηκαν στα 60 g σιλκόνης  $((60*1)/100)/(68.5\%) = 0.8759$  g Cloisite 20A και  $((60*1)/100)/(76.5\%) = 0.7843$  g Cloisite 30B. Με τον ίδιο τρόπο υπολογίζονται οι ποσότητες και για τις υπόλοιπες περιεκτικότητες.

**Πίνακας 3.12:** Παρουσίαση της προστιθέμενης ποσότητας μέσου ενίσχυσης στη πολυσιλοξάνη προσθήκης για όλες τις εξεταζόμενες αναλογίες.

Μέσο ενίσχυσης/ PDMS (phr)	Προστιθέμενη ποσότητα μέσου σε 60 g PDMS (g)	
	Cloisite 30B	Cloisite 20A
1	0.784	0.876
2	1.569	1.752
3.5	2.745	3.066
5	3.922	4.380
8	6.275	7.007
10	7.843	8.759

Και για του δύο τύπους σιλικόνης που χρησιμοποιήθηκαν, στη συνέχεια, εφαρμόστηκαν υπερήχοι για 6 min, ώστε να επιτευχθεί η αποτελεσματική διασπορά του μέσου ενίσχυσης στη μάζα της σιλικόνης. Ανά λεπτό, γινόταν εξαγωγή του δοκιμίου και τοποθέτησή του σε παγόλουτρο, προκειμένου να ψυχθεί και να αποφευχθεί η αποδόμησή του. Μετά το πέρας της ανάδευσης με υπερήχους, και όταν η θερμοκρασία του δοκιμίου έγινε ίση με αυτή του περιβάλλοντος, προστέθηκαν σε αυτό 0.4 g καταλύτη και 9g μέσου βουλκανισμού στα συστήματα με πολυσιλοξάνη συμύκνωσης, ενώ προστέθηκαν 0.02 g καταλύτη και 0.8 g μέσου βουλκανισμού στα συστήματα με πολυσιλοξάνη προσθήκης. Ακολούθησε ανάδευση για την ομογενοποίηση του καταλύτη και του μέσου διασταύρωσης σε όλη την πολυμερική μάζα της πολυσιλοξάνης και τέλος ακολούθησε χύτευση του δείγματος σε ειδικά καλούπια αλουμινίου για την επίτευξη του επιθυμητού σχήματος.

### 3. 4 Εξοπλισμός και Μέθοδοι.

#### 3.4.1 Περίθλαση ακτίνων X

##### 3.4.1.1 Αρχή της μεθόδου

Στην οπτική περιοχή, η μελέτη του φάσματος και της κατανομής της ενέργειας στα διάφορα μήκη κύματος επιτυγχάνεται κυρίως με δύο μεθόδους:

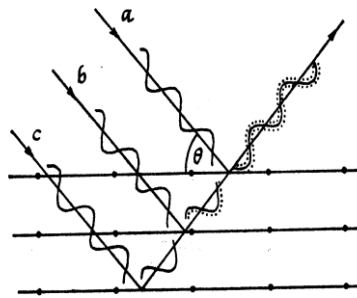
1. της διάθλασης από πρίσματα και
2. της περίθλασης από κατάλληλο φράγμα.

Επειδή όμως και οι δύο μέθοδοι παρουσιάζουν δυσκολίες, η κυριότερη μέθοδος έρευνας του φάσματος στηρίζεται στην περίθλαση των ακτίνων X από τους κρυστάλλους οι οποίοι ενεργούν σαν φυσικά τρισδιάστατα φράγματα. Η χρησιμοποίηση αυτή των κρυστάλλων είναι άμεση συνέπεια της θεώρησης του φαινομένου της περίθλασης από τον Bragg σαν ισοδύναμου με ανάκλαση της προσπίπτουσας δέσμης από τα διάφορα δικτυωτά επίπεδα του κρυστάλλου.



Η περίθλαση μελετάται περισσότερο στην κρυσταλλογραφία, κι αυτό γιατί τα μήκη κύματος των ακτίνων X είναι περίπου ίσα με τις αποστάσεις μεταξύ των ατόμων μέσα στον κρύσταλλο.

Ο William L. Bragg έδειξε ότι οι ακτίνες X συμπεριφέρονται σαν δημιουργοί της απεικόνισης της κρυσταλλικής δομής, όταν αυτές περιθλώνται σε έναν κρύσταλλο. Η διασπορά από ένα μέσο συνεχές σε δύο διαστάσεις, όπως ένα επίπεδο ατόμων σε μια δομή κρυστάλλου, καλείται ανάκλαση. Εντούτοις, οι όροι περίθλαση και ανάκλαση μπορούν να χρησιμοποιηθούν αδιακρίτως και οι δύο. Έτσι αν ακτίνες X πέσουν σε ένα επίπεδο ατόμων με γωνία πρόσπτωσης  $\theta$ , οι ακτίνες θα διαπεράσουν τα στρώματα των ατόμων και θα δώσουν την απεικόνιση τους. Αυτό μπορούμε να το δούμε και στο παρακάτω σχήμα.



**Σχήμα 3.11:** Ανάκλαση ακτίνων X από παράλληλα επίπεδα

Από το παραπάνω σχήμα βλέπουμε ότι η a ακτίνα ανακλάται από το πρώτο επίπεδο, η b από το δεύτερο και η c από το τρίτο κ.τ.λ. Αυτές οι ακτίνες όμως βρίσκονται σε φάση. Οι περιθλώμενες ακτίνες που βρίσκονται σε φάση πρέπει να ικανοποιούν τον νόμο του Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

όπου:

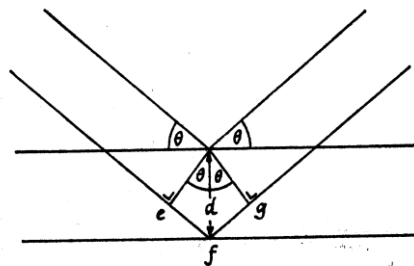
n ακέραιος αριθμός,

$\lambda$  το μήκος κύματος των ακτίνων X,

d η απόσταση μεταξύ των επιπέδων των ατόμων και

$\theta$  η συμπληρωματική της γωνίας πρόσπτωσης.

Αυτό μπορούμε να το δούμε και στο παρακάτω σχήμα



**Σχήμα 3.12:** Ανάκλαση ακτίνων X

Οι παράμετροι λοιπόν που βρίσκονται στην διάθεση ενός πειραματικού ερευνητή είναι το μήκος κύματος  $\lambda$  της ακτινοβολίας και η γωνία  $\theta$ . Ζητούμενο είναι τα

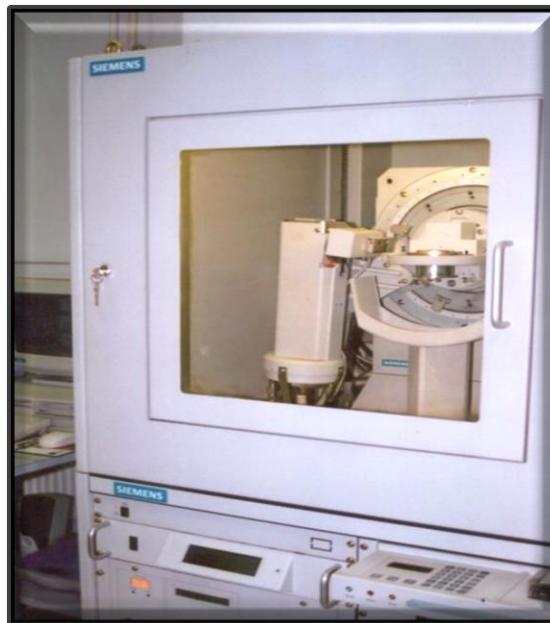
διαφορετικά  $d$ . Έτσι τυπικά μπορεί κανείς να μεταβάλλει είτε το μήκος κύματος της ακτινοβολίας με σταθερή γωνία είτε τη γωνία με σταθερό μήκος κύματος μέχρι να πάρει σύμφωνη σκέδαση. Έτσι είτε:

- ❖ κρατούμε σταθερό το  $\theta$  και μεταβάλλουμε το  $\lambda$  (Μέθοδος Laue)
- ❖ κρατούμε σταθερό το  $\lambda$  και μεταβάλλουμε τη γωνία  $\theta$  (Μέθοδοι κόνεως και περιστροφής).

Από τα σημαντικότερα προβλήματα, τα οποία εμφανίζονται κατά την εξέταση των υλικών με ακτίνες- $X$  είναι η απορρόφηση των ακτίνων  $-X$  από τα υλικά, η οποία έχει σαν αποτέλεσμα τον περιορισμό της διεισδυτικότητας των ακτίνων  $-X$  σε ικανό βάθος και κατά συνέπεια η μη άντληση ικανών στοιχείων, τα οποία είναι χρήσιμα για την ποιοτική και κυρίως την ποσοτική ανάλυση του εξεταζόμενου υλικού <sup>[1]</sup>.

### 3.4.1.2 Πειραματική διαδικασία

Μετά την προσθήκη του συστήματος βουλκανισμού στο νανοσύνθετο σιλικόνης-μέσου ενίσχυσης, μέρος του ρευστού αποχύθηκε σε καλούπια έτσι ώστε να παρασκευαστούν δοκίμια διαστάσεων  $4 \times 4$  cm και πάχους περίπου 1mm. Αφού ολοκληρώθηκε ο βουλκανισμός των δοκιμίων, αυτά τεμαχίστηκαν ώστε να έχουν διαστάσεις  $3 \times 3$  cm. Έπειτα, τα δοκίμια τοποθετήθηκαν στο όργανο XRD του Σχήματος 3.13, σε θερμοκρασία δωματίου. Τα πειράματα διεξήχθησαν με περιθλασίμετρο (40 kV, 30 mA), με ακτινοβολία Cu (μήκος κύματος  $\lambda=0.154$  nm), ρυθμού  $2$  °C/min σε εύρος  $2 - 10^\circ$ . Η περίθλαση ακτίνων  $X$  εφαρμόστηκε σε όλα τα συστήματα πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης και προσθήκης.



Εικόνα 3.1: 5000 Diffractometer Siemens

### **3.4.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)**

#### **3.4.2.1 Αρχή της μεθόδου και οργανολογία.**

Κατά την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης μια δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την εξεταζόμενη επιφάνεια του δείγματος με αποτέλεσμα να παράγονται συνεχώς δευτερογενή ηλεκτρόνια χαμηλής ενέργειας. Ταυτόχρονα, η δέσμη ηλεκτρονίων του καθοδικού σωλήνα σαρώνει την οθόνη απεικόνισης σε συγχρονισμό με τη σάρωση που κάνει η δέσμη ηλεκτρονίων του μικροσκοπίου στην εξεταζόμενη περιοχή. Με αυτόν τον τρόπο λαμβάνεται στην οθόνη του καθοδικού σωλήνα το είδωλο της περιοχής που σαρώνει η δέσμη με συγχρονισμό με το στίγμα της οθόνης του καθοδικού σωλήνα. Αυτό οφείλεται στο ότι ο αριθμός των δευτερογενών ηλεκτρονίων που ανιχνεύονται εξαρτάται άμεσα από την τοπογραφία της επιφάνειας όπως επίσης και από τη χημική σύσταση του δείγματος.

Ένας ανιχνευτής παρακολουθεί την ένταση ενός επιλεγμένου δευτερεύοντος σήματος από το δείγμα και η φωτεινότητα του στίγματος του καθοδικού σωλήνα ελέγχεται από μια ενισχυμένη απόδοση του ανιχνευόμενου σήματος.

Οι εικόνες που παράγονται από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης μπορούν να ερμηνευθούν άμεσα, γιατί περιέχουν φως και σκιά κατά τρόπο όμοιο με τις καθημερινές εικόνες που είναι οικείες στο ανθρώπινο μάτι. Ο τρόπος με τον οποίο σχηματίζεται η εικόνα μπορεί να είναι ριζικά διαφορετικός από τον τρόπο με τον οποίο το ανθρώπινο μάτι δέχεται μια εικόνα. Μια εμφανής διαφορά είναι ότι δεν υπάρχει “δίοδος ακτινών” μεταξύ του αντικειμένου και της εικόνας, γεγονός που εξηγεί τη σημασία των ηλεκτρονικών στο χειρισμό και την επίδειξη της εικόνας πριν να μετατοπιστεί στο σωλήνα καθοδικών ακτινών. Μια ακόμα σημαντική διαφορά είναι ότι το μάτι ευαισθητοποιείται σε όλα τα σημεία μιας εικόνας ταυτόχρονα, ενώ το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σχηματίζει μια εικόνα σημείο προς σημείο.

Με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης γίνεται διερεύνηση μόνο της επιφανειακής μορφολογίας του δείγματος, γιατί τα δευτερογενή ηλεκτρόνια για να εξέλθουν από το δείγμα χωρίς να απορροφηθούν, πρέπει να παραχθούν κοντά στην επιφάνεια του δείγματος. Επομένως, το είδωλο που λαμβάνεται στην περίπτωση αυτή είναι μια τρισδιάστατη εικόνα της εξωτερικής επιφάνειας του προς εξέταση δείγματος, που δεν περιέχει πληροφορίες για το εσωτερικό περιεχόμενό του. Τα δείγματα των μεμβρανών τοποθετούνται στην ειδική βάση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου και στη συνέχεια τίθεται σε λειτουργία. Χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) 515 της εταιρίας Philips, σε τάση 25-30 kV, υπο γωνιά προσπτώσεως της ακτινοβολίας 20°.

### **3.4.3 Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (TGA)**

#### **3.4.3.1 Αρχή της μεθόδου**

Η θερμοβαρυμετρική μέθοδος ανάλυσης, TGA (thermogravimetric analysis) είναι μια μέθοδος ανάλυσης που χρησιμοποιείται για την παρακολούθηση φαινομένων θερμικής αποδόμησης από την μεταβολή βάρους, κατά την θέρμανση δοκιμίων.

Στην επιστήμη των πολυμερών χρησιμοποιείται σε μελέτες θερμικής γήρανσης πολυμερών με σκοπό τη διαλεύκανση του μηχανισμού γήρανσης, την ταυτοποίηση πολυμερών και τον προσδιορισμό προσμίξεων τους. Επίσης, η TGA μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση της καθαρότητας ανόργανων αλάτων.

Στη θερμοβαρυσμετρική ανάλυση, η μάζα ενός δείγματος καταγράφεται συνεχώς σε σχέση με τη θερμοκρασιακή μεταβολή της. Το δείγμα βρίσκεται σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα (οξειδωτική, αναγωγική ή αδρανή) με τη βοήθεια φέροντος αερίου, το οποίο μπορεί να απομακρύνει τα παραγόμενα προϊόντα. Το γράφημα βάρους – θερμοκρασίας που είναι το αποτέλεσμα μιας ανάλυσης TGA παρουσιάζει τη μάζα του δείγματος ή την επί τοις % απώλεια της μάζας του δείγματος σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Η καμπύλη αυτή ονομάζεται TGA – θερμογράφημα ή καμπύλη θερμικής διάσπασης<sup>[2][3]</sup>.

### 3.4.3.2 Οργανολογία

#### Ζυγός

Ένας αναλυτικός ζυγός υψηλής ευαισθησίας είναι το κύριο μέρος ενός θερμοζυγού. Η ευαισθησία του, συνήθως, είναι της τάξης του μg, ενώ η μέγιστη ποσότητα δείγματος φθάνει το ένα g. Συνήθως, το βάρος των δειγμάτων κυμαίνεται από 10-50 μg. Ποικίλοι μηχανισμοί ζύγισης χρησιμοποιούνται με επικρατέστερο το μηχανισμό ζύγισης μηδενικού σημείου, που έχει το πλεονέκτημα ότι το δείγμα παραμένει στην ίδια θερμοκρασιακή ζώνη του φούρνου.

Όταν ένα δείγμα προστεθεί σε ένα τέτοιο ζυγό, ο άξονας του ζυγού εκτρέπεται από την αρχική του θέση. Την εκτροπή συλλαμβάνει το φωτοκύτταρο, που ενεργοποιεί έναν ηλεκτρικό κινητήρα για την επαναφορά του άξονα του ζυγού στην ισορροπία. Το ρεύμα που καταναλώνεται από τον κινητήρα για την επαναφορά είναι ευθέως ανάλογο της αλλαγής του βάρους.

#### Φούρνος

Η θερμοκρασιακή περιοχή λειτουργίας του φούρνου εξαρτάται από τα υλικά κατασκευής του. Για φούρνους που φθάνουν μέχρι 1000 °C χρησιμοποιείται κυρίως χαλαζίας, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες, όπως 1600 °C (που είναι και το υψηλότερο όριο) χρησιμοποιούνται πυρίμαχα υλικά, όπως αλούμινα. Υπάρχουν διάφοροι τρόποι τοποθέτησης του ζυγού σε σχέση με το φούρνο, με πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα.

Σε όλες τις περιπτώσεις είναι σημαντικό το δείγμα να βρίσκεται σε θερμοκρασιακή ζώνη με ενιαία θερμοκρασία και ο μηχανισμός ζύγισης του φούρνου να προστατεύεται από τη ακτινοβόληση της θερμότητας και από διαβρωτικά αέρια τα οποία εκλύονται κατά τη διάρκεια αποσύνθεσης του δείγματος ή συνιστούν την ατμόσφαιρα του φούρνου. Για το λόγο αυτό, αδρανές αέριο διοχετεύεται στο χώρο που βρίσκεται ο μηχανισμός ζύγισης (protective gas). Το αέριο που διοχετεύεται στο χώρο του φούρνου, όπου βρίσκεται το δείγμα και απάγει τα εκλυόμενα αέρια, είναι είτε αδρανές (N<sub>2</sub>, Ar) ή οξειδωτικό (O<sub>2</sub> ή αέρας) Το όργανο μπορεί επίσης να λειτουργήσει σε στατική ατμόσφαιρα ή σε κενό. Εξωτερικά ο φούρνος ψύχεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με κλειστό σύστημα ψύξης.

#### **Σύστημα ελέγχου των λειτουργικών παραμέτρων (instrument control) και επεξεργασίας δεδομένων (data handling)**

Οι Η/Υ έχουν ενσωματωθεί στα σύγχρονα όργανα για τον έλεγχο όλων των παραμέτρων του οργάνου καθώς και για την αποθήκευση και την επεξεργασία δεδομένων. Εκτός από την καμπύλη TG, υπολογίζουν την πρώτη παράγωγο της καμπύλης Δm σε σχέση με T, που καλείται Διαφορική Θερμοβαρυσμετρική καμπύλη

(Differential Thermogravimetry) – DTG. Επίσης, δίνουν τα ποσοστά της μεταβολής βάρους σε κάθε θερμοκρασιακή περιοχή αλλαγής<sup>[4]</sup>.

### 3.4.3.3 Πειραματική διαδικασία

Από τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν (με 60 g σιλικόνης) κόπηκαν και ζυγίστηκαν δοκίμια βάρους 8 – 10 mg και τοποθετήθηκαν σε ειδικά κεραμικά καψίδια ενώ αυτά με την σειρά τους τοποθετήθηκαν σε όργανο της εταιρείας Mettler–Toledo (μοντέλο TGA – DTA), το οποίο απεικονίζεται στο Σχήμα 3.14. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία 25 – 700 °C, με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 10 °C/min με διαβίβαση αζώτου. Για κάθε σύνθετο που μελετήθηκε πραγματοποιήθηκαν δύο με τρία δείγματα με σκοπό την διαπίστωση της επαναληψιμότητας της μέτρησης.



Εικόνα 3.2: Όργανο TGA

### 3.4.4 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

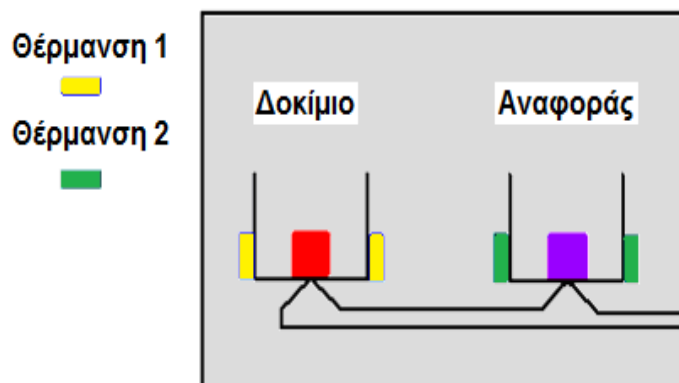
#### 3.4.4.1 Αρχή λειτουργίας

Τα μίγματα που παρασκευάστηκαν, αναλύθηκαν επίσης με Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης, για την παρατήρηση και τον προσδιορισμό των θερμικών τους μεταπτώσεων.

Κατά την ανάλυση με Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης, το υπό εξέταση δείγμα και το δείγμα αναφοράς θερμαίνονται σε ελεγχόμενες συνθήκες και καταγράφεται συνεχώς η θερμοκρασία, ο χρόνος της ανάλυσης και το θερμικό περιεχόμενο που απαιτείται για να κρατηθούν το δείγμα και η αναφορά στην ίδια θερμοκρασία. Μείωση ή αύξηση της ενέργειας που δίνεται για αυτό το σκοπό στο δείγμα αντιστοιχεί στην εμφάνιση φυσικών ή χημικών φαινομένων.

Η διάταξη DSC σαρώνει μια θερμοκρασιακή περιοχή και μελετά το πώς αποκρίνεται το δείγμα του πολυμερούς καθώς θερμαίνεται. Σε δύο θερμαινόμενους υποδοχείς τοποθετούνται δύο σφραγισμένα καψίδια αλουμινίου· το ένα περιέχει το δείγμα και το άλλο, το καψίδιο αναφοράς, είναι κενό. Στο περιβάλλον των υποδοχέων δημιουργείται αδρανής ατμόσφαιρα με τη ροή αζώτου και ο θερμικός ελεγκτής αρχίζει να θερμαίνει τους υποδοχείς με προκαθορισμένο σταθερό ρυθμό θέρμανσης, 10

βαθμούς ανά λεπτό. Η θερμοκρασία στους δύο υποδοχείς μετράται με μεγάλη ακρίβεια με τη βοήθεια υπερευαίσθητων θερμοζυγών. Η κρίσιμη λειτουργία του θερμικού ελεγκτή είναι η εξασφάλιση του ίδιου ρυθμού θέρμανσης των δύο χωριστών καψιδίων με τους δύο χωριστούς θερμαινόμενους υποδοχείς. Τα δύο καψίδια είναι διαφορετικά λόγω του διαφορετικού περιεχομένου τους και επομένως το καψίδιο με το δείγμα απαιτεί περισσότερη θερμότητα για να κρατήσει το ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας του ακριβώς ίσο με τον αντίστοιχο ρυθμό στο καψίδιο αναφοράς.



**Εικόνα 3.3:** Το δείγμα αναφοράς και το υπό εξέταση δοκίμιο θερμαίνονται σε δύο διαφορετικά θερμαντικά στοιχεία

Σε ένα πείραμα DSC μετράται ακριβώς το πόσο επιπλέον θερμότητα  $q/t$  απαιτεί ο αριστερός υποδοχέας με το πολυμερές σε σχέση με τον υποδοχέα αναφοράς. Αυτό που παίρνουμε από την διάταξη DSC είναι ένα διάγραμμα της ροής θερμότητας  $q/t$  ως προς την θερμοκρασία. Στη συνέχεια, υπολογίζεται αυτόματα το ποσό θερμότητας, που απορροφάται από το δείγμα, αφού πρώτα οριστεί η εξεταζόμενη περιοχή. Η περιοχή αυτή βρίσκεται μεταξύ των θερμοκρασιών, στις οποίες η καμπύλη παρουσιάζει απότομη μεταβολή της ροής θερμότητας.

#### 3.4.4.2 Πειραματική διαδικασία

Από τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν (με 60 g σιλικόνης) ζυγίστηκαν 8 – 10 mg και τοποθετήθηκαν σε ειδικά καψίδια αλουμινίου και στη συνέχεια σε όργανο της εταιρείας Mettler–Toledo (μοντέλο DSC 1), το οποίο φαίνεται στο Σχήμα 3.16. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που ακολουθήθηκε περιελάμβανε ψύξη από τους 30 °C στους -140 °C με ρυθμό 10 °C/min, διατήρηση στους -140 °C για 10 min και θέρμανση από τους -140 °C στους 30 °C με ρυθμό 10 °C/min με ταυτόχρονη διαβίβαση αζώτου. Και σε αυτή την περίπτωση πραγματοποιήθηκαν 2 με 3 επαναλήψεις για κάθε δοκίμιο με σκοπό την διαπίστωση της επαναληψιμότητας της μέτρησης.



Εικόνα 3.4: Όργανο DSC

### 3.4.5 Δοκιμή σε εφελκυσμό

#### 3.4.5.1 Γενικές αρχές

Μια από τις πιο συνηθισμένες μηχανικές δοκιμές τάσης - παραμόρφωσης είναι ο εφελκυσμός. Η δοκιμή του εφελκυσμού μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εύρεση διαφόρων μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών, που θεωρούνται σημαντικές στην διαδικασία του σχεδιασμού. Συνήθως, ένα δοκίμιο παραμορφώνεται μέχρι την θραύση του, αυξάνοντας σταδιακά το εφελκυστικό φορτίο που εφαρμόζεται μονοαξονικά κατά μήκος του μεγάλου άξονα του δοκιμίου.

Οι μηχανές δοκιμής εφελκυσμού σχεδιάζονται, έτσι ώστε να επιμηκύνουν τα δοκίμια με σταθερό ρυθμό, και να μετρούν συνεχώς και ταυτόχρονα το ακαριαία εφαρμοζόμενο φορτίο, αλλά και την προκύπτουσα επιμήκυνση. Μια τυπική δοκιμή τάσης-παραμόρφωσης είναι καταστρεπτική, καθώς το δοκίμιο υπόκειται σε μόνιμη παραμόρφωση ή επέρχεται θραύση του.

Το αποτέλεσμα μιας τέτοιας δοκιμής εφελκυσμού καταγράφεται με διάταξη καταγραφής ή με υπολογιστή σε διάγραμμα του φορτίου ή της δύναμης συναρτήσει της επιμήκυνσης. Η σχέση δύναμης - επιμήκυνσης εξαρτάται από τις διαστάσεις του δοκιμίου. Παραδείγματος χάρη, απαιτείται διπλάσια δύναμη για να προκληθεί η ίδια επιμήκυνση σε ένα υλικό όταν η διατομή αυτού διπλασιαστεί. Η επίδραση των γεωμετρικών παραγόντων ελαχιστοποιείται κανονικοποιώντας τη δύναμη και την επιμήκυνση στις αντίστοιχες παραμέτρους της μηχανικής τάσης και της μηχανικής παραμόρφωσης.

Η μηχανική τάση ορίζεται ως η εφαρμοζόμενη δύναμη προς το εμβαδόν της διατομής. Ο τύπος που μας δίνει την τάση δίνεται παρακάτω:

$$\sigma = F/A$$

Υπάρχουν τρεις τύποι τάσεων: η εφελκυστική, η θλιπτική και η διατμητική. Στην εργασία αυτή εξετάστηκε μονό η εφελκυστική τάση. Ως παραμόρφωση ορίζεται η μεταβολή των γραμμικών διαστάσεων ενός σώματος ανά μονάδα μήκους. Μαθηματικά ορίζεται ως ο λόγος μεταβολής του ενεργού μήκους προς το αρχικό ενεργό μήκος. Ο τύπος που μας δίνει την παραμόρφωση, ε δίνεται παρακάτω:

$$\varepsilon = \Delta L/L_0$$

όπου  $\Delta L$  είναι η μεταβολή του ενεργού μήκους του δοκιμίου και  $L_0$ , το αρχικό ενεργό μήκος του δοκιμίου. Η μεταβολή του μήκους  $\Delta L$  ορίζεται ως:

$$\Delta L = L_f - L_0$$

όπου  $L_f$ , το τελικό ενεργό μήκος του δοκιμίου και  $L_0$ , το αρχικό ενεργό μήκος του δοκιμίου. Με τον ορό ενεργό μήκος εννοούμε το τμήμα του δοκιμίου που βρίσκεται έξω από τις αρπαγών της μηχανής και αποτελεί το τμήμα του δοκιμίου που πραγματικά φέρνει την εφαρμοζόμενη φόρτιση.

Όλα τα διαγράμματα τάσης – παραμόρφωσης έχουν το κοινό γνώρισμα, πως για μικρές τιμές τάσης και παραμόρφωσης, δηλαδή πολύ κοντά στην αρχή των αξόνων, οι τάσεις είναι ανάλογες των παραμορφώσεων. Η περιοχή στην οποία συμβαίνει αυτό ονομάζεται ελαστική περιοχή και σε αυτή η σχέση μεταξύ τάσης και παραμόρφωσης αποδίδεται από το νομό του Hooke που είναι γραμμικός και ανεξάρτητος από το χρόνο. Η σταθερά αναλογίας ονομάζεται μέτρο ελαστικότητας ή μέτρο του Young. Στην περίπτωση μονοαξονικής φόρτισης, δηλαδή στην περίπτωση του εφελκυσμού ή θλίψης, ισχύει ο εξής τύπος:

$$\sigma = E \varepsilon$$

όπου  $E$  το μέτρο ελαστικότητας.

Από φυσική άποψη, το μέτρο ελαστικότητας εκφράζει τη δυσκαμψία του υλικού δηλαδή την αντίσταση που παρουσιάζει το υλικό στην παραμόρφωση. Γραφικά το μέτρο ελαστικότητας υπολογίζεται στην περιοχή Hooke της καμπύλης  $\sigma$ - $\varepsilon$ . Στα σημεία πέρα από τα οποία δεν ισχύει πια ο νομός του Hooke, μετά την αποφόρτιση, το υλικό δεν επανακτά τις αρχικές τους διαστάσεις, άλλα παρατηρείται μια παραμένουσα παραμόρφωση. Η τάση που παρατηρείται στο ανώτερο σημείο της καμπύλης αποτελεί την αντοχή σε εφελκυσμό δηλαδή την μέγιστη τάση που μπορεί να αντέξει το υλικό σε εφελκυσμό χωρίς να σπάσει.

Τέλος, η τάση που αντιστοιχεί στο τελευταίο σημείο της καμπύλης αποτελεί την τάση θραύσης και το σημείο στο οποίο επέρχεται καταστροφή λόγω θραύσης του υλικού. Η δοκιμή του εφελκυσμού είναι ίσως η πιο διαδεδομένη μηχανική δοκιμή και εφαρμόζεται σε πολύ διαφορετικά υλικά όπως ξύλο, μέταλλα, πολυμερή, κ.ά.





**Εικόνα 3.5:** Διάταξη δοκιμής σε εφελκυσμό

#### **3.4.5.2 Πειραματική διαδικασία**

Τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν κόπηκαν με ειδικό κοπτικό μηχάνημα της εταιρίας Zwick (τύπος 7103) (Σχήμα 4.18), το οποίο φέρει κοπτική κεφαλή, τέτοια ώστε οι διαστάσεις των δοκιμίων εφελκυσμού να είναι σύμφωνες με το ASTM D638, δοκίμια τετραγωνικής διατομής. Κάθε πλακίδιο μορφοποιημένου υλικού δίνει τελικά 4 δοκίμια εφελκυσμού.



**Εικόνα 3.6:** Μηχάνημα κοπής δοκιμίων

**Πίνακας 3.13:** Διαστάσεις δοκιμίου τύπου IV (ASTM D638), Πηγή: Πρότυπο ASTM D638

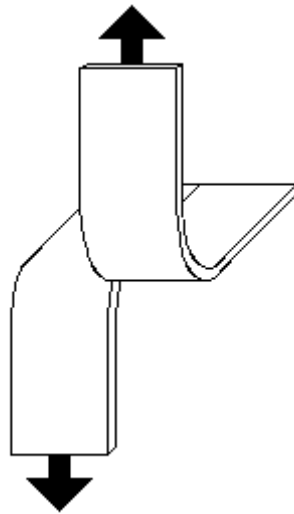
Διάσταση	Σύμβολο	Τιμή (mm)
Πάχος δοκιμίου	T	2.2±0.1
Πλάτος δοκιμίου	W	6.0±0.5
Μήκος περιοχής λαιμού	L	33.0±0.5
Συνολικό πλάτος δοκιμίου	W <sub>0</sub>	19.6±6.0
Συνολικό μήκος δοκιμίου	L <sub>0</sub>	115
Απόσταση μεταξύ των σημείων μέτρησης της επιμήκυνσης	G	25.0±0.13
Αρχική απόσταση αρπάγων	D	64±5
Ακτίνα εσωτερικής καμπυλότητας	R	14±1
Ακτίνα εξωτερικής καμπυλότητας	R <sub>0</sub>	25±1

Για την πραγματοποίηση μιας μέτρησης, ρυθμίζεται η αρχική απόσταση των αρπαγών. Στη συνέχεια, μετρώνται οι διαστάσεις του «λαιμού» του δοκιμίου με τη βοήθεια παχύμετρου και το δοκίμιο εφελκυσμού στερεώνεται στις δύο αρπάγες συμμετρικά. Στο σημείο αυτό δίνεται προσοχή έτσι ώστε το δοκίμιο να είναι ευθυγραμμισμένο με τον άξονα του εφελκυσμού και να μην καταπονηθεί κατά το σφίξιμο των αρπαγών. Μέσω του υπολογιστή εισάγονται οι διαστάσεις του δοκιμίου και δίδεται εντολή για τη διεξαγωγή της μέτρησης. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται για όλη τη σειρά των δοκιμίων που προέρχονται από το ίδιο υλικό. Εν τέλει, παίρνουμε από τον υπολογιστή τις καμπύλες τάσης – παραμόρφωσης και μέσες τιμές για τα μηχανικά χαρακτηριστικά των δοκιμίων.

### 3.4.6 Αντοχή στον σχισμό.

#### 3.4.6.1 Γενικές αρχές.

Για την μέτρηση της αντοχής στο σχισμό, προβλέπεται η δημιουργία σχισμής ορισμένου μήκους σε ειδικά δοκίμια και καταγράφεται η δύναμη που απαιτείται για την διάδοση της σχισμής κατά μήκος του δοκιμίου. Στο παρακάτω σχήμα, 3.19 που ακολουθεί παρουσιάζεται το είδος του δοκιμίου που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις, οι διαστάσεις του οποίου είναι: 75 x 25 x 0.5 mm, και με σχισμή 25 mm.



**Σχήμα 3.13:** Δοκίμιο για μέτρηση της αντοχής σε σχισμό.

#### **3.4.6.2 Πειραματική διαδικασία.**

Για την προετοιμασία των δοκιμίων ακολουθείται η ίδια διαδικασία με αυτή των δοκιμίων εφελκυσμού. Η σχισμή στα δοκίμια γίνεται 24 ώρες πριν τη δοκιμή. Η μέτρηση της αντοχής τους στο σχισμό γίνεται σε μηχάνημα εφελκυσμού. Το πάχος του δοκιμίου (mm) μετράται πριν την δοκιμή. Τα άκρα της σχισμής τοποθετούνται στις άρπαγες του μηχανήματος και εφελκύνονται, σε ορισμένη ταχύτητα (100 mm/min). Ταυτόχρονα μετράται η δύναμη σε Newton που απαιτείται για τον σχισμό του δοκιμίου. Η αντοχή σε σχισμό υπολογίζεται σε N/mm.

#### **3.4.7 Μελέτη Σκληρότητας.**

##### **3.4.7.1 Γενικές αρχές.**

Σκληρότητα είναι μια ιδιότητα ενός υλικού που προσδιορίζεται από την αντίσταση που παρουσιάζει στην επιφανειακή διείσδυση άλλου υλικού, υπό την επίδραση δύναμης. Ως σκληρότητα μπορεί επίσης να χαρακτηριστεί και η αντίσταση ενός υλικού στη διείσδυση κάποιας αιχμηρής ή σφαιρικής ακίδας καθώς και η αντίσταση του σε χαραγή από κάποιο αιχμηρό αντικείμενο. Η μέτρηση της σκληρότητας γίνεται με ειδικούς μετρητές επιφανειακής σκληρότητας (Durometers). Η βασική λειτουργία αυτών βασίζεται στην διείσδυση αιχμηρής ακίδας στην επιφάνεια του μελετώμενου δείγματος. Για την μέτρηση της σκληρότητας ελαστομερών χρησιμοποιούνται σκληρόμετρα τύπου Shore A, ενώ ο τύπος D χρησιμοποιείται για την μέτρηση σκληρών πλαστικών. Σε όλους τους τύπους Shore η κλίμακα παίρνει τιμές από 0 έως 100.

##### **3.4.7.2 Πειραματικό μέρος.**

Για τον προσδιορισμό της σκληρότητας, χρησιμοποιήθηκαν νανοσύνθετα πολυσυλοξάνης πάχους 3 cm. Για να επιτευχθεί ακρίβεια στα αποτελέσματα πρέπει η επιφάνεια των δοκιμίων να είναι τελειώς επίπεδη. Η μέτρηση έγινε σε θερμοκρασία δωματίου. Για κάθε μελετώμενο δοκίμιο έγιναν 10 μετρήσεις και υπολογίστηκαν οι μέσοι όροι σκληρότητας. Η μέτρηση της σκληρότητας έγινε στην κλίμακα Shore A

### **.3.4.8 Διόγκωση σε τολουένιο**

#### **3.4.8.1 Αρχή της μεθόδου**

Εάν ένα μη διασταυρωμένο πολυμερές διαλύεται σε ένα διαλύτη τότε και το διασταυρωμένο πολυμερές θα διογκωθεί στο συγκεκριμένο διαλύτη. Η διόγκωση αποτελεί μια σημαντική μέθοδο προσδιορισμού ιδιοτήτων του πλέγματος, όπως η πυκνότητα.

Τα πλέγματα είναι αδιάλυτα σε όλους τους διαλύτες που δεν τα διασπούν. Η επίδραση ενός διαλύτη σε δεδομένο πολυμερές πλέγματος μπορεί να είναι αμελητέα ή οδηγεί στη διόγκωσή του.

Στην περίπτωση όπου ένα πολυμερές πλέγματος εμβαπτισθεί σε διαλύτη ο οποίος διαλύει το γραμμικό ανάλογό του, απορροφά μέρος του διαλύτη και διογκώνεται. Κατά την πορεία της διόγκωσης παρατηρείται αύξηση του όγκου του πλέγματος, εξαιτίας της διείσδυσης των μορίων του διαλύτη στη μάζα του. Η αύξηση του όγκου, αναγκάζει τα τμήματα της αλυσίδας μεταξύ των συνδέσεων να παραμορφωθούν και να λάβουν σχηματισμούς με μεγαλύτερο μήκος. Όσο προχωρεί η διείσδυση του διαλύτη τόσο αυξάνει η παραμόρφωση των τμημάτων της αλυσίδας, και επομένως η τάση για επαναφορά στον αρχικό σχηματισμό. Η πρόοδος της πορείας οδηγεί σε μια κατάσταση ισορροπίας ανάμεσα στην τάση για διείσδυση του διαλύτη και την τάση για επαναφορά.

Η ισορροπία επιτυγχάνεται και η διόγκωση σταθεροποιείται σε δεδομένο μέγιστο μέγεθος, όταν οι ωσμωτικές δυνάμεις που ωθούν τη διόγκωση εξισορροπηθούν από τις ελαστικές δυνάμεις επαναφοράς, που αναπτύσσονται στα παραμορφωμένα τμήματα της αλυσίδας.

Κατά την διόγκωση αρχικά παρατηρείται μετατόπιση ενός τμήματος του μορίου του πολυμερούς η οποία δημιουργεί ένα «κενό» χώρο που καταλαμβάνεται αμέσως από ένα ευκίνητο μόριο διαλύτη. Η συνέχιση αυτής της πορείας οδηγεί στη διόγκωση του πολυμερούς που λαμβάνει τη μορφή ογκώδους πήγματος. Σε πολλές περιπτώσεις ο όγκος του διογκωμένου πλέγματος είναι κατά πολλές φορές μεγαλύτερος του αρχικού. Η έκταση της διόγκωσης είναι συνάρτηση της πυκνότητας του πλέγματος για δεδομένο πάντα διαλύτη και δεδομένες συνθήκες διόγκωσης. Όσο μεγαλύτερη είναι η διόγκωση, τόσο μικρότερη είναι η πυκνότητα του πλέγματος. Το ίδιο ισχύει και αντίστροφα.

Η πειραματική διαδικασία της διόγκωσης αποσκοπεί στον προσδιορισμό του αριθμού συνδέσεων διασταύρωσης ανά μονάδα όγκου ή βάρους του πολυμερούς πλέγματος.

Μέσω της διόγκωσης αποκτώνται δύο σημαντικές πληροφορίες:

- ❖ η αντίσταση του πλέγματος στο διαλύτη,
- ❖ η πυκνότητα του πλέγματος, η οποία έχει άμεση επίδραση και στις μηχανικές ιδιότητές του.

Το μέσου αριθμού μοριακό βάρος των τμημάτων της αλυσίδας μεταξύ των συνδέσεων διασταύρωσης,  $M_c$ , αποτελεί μια από τις πιο βασικές παραμέτρους χαρακτηρισμού των πλεγμάτων και μια βασική μέθοδος προσδιορισμού του είναι και η διόγκωση <sup>[5]</sup>.

#### **3.4.8.2 Πειραματική διαδικασία**

Από τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν παραλήφθηκαν με τεμαχισμό τέσσερα δισκία μικρού μεγέθους στις επιθυμητές προς μελέτη αναλογίες σε μέσο ενίσχυσης. Τα δισκία παχυμετρήθηκαν και ζυγίστηκαν σε αναλυτικό ζυγό τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων. Το πάχος των δοκιμίων κυμαινόταν από 2 έως 3 mm και το βάρος τους από 1 έως 2 g. Από τα τέσσερα δισκία επιλέχθηκαν τα τρία που έχουν τις πιο κοντινές τιμές πάχους και βάρους. Στη συνέχεια, εμβαπτίστηκαν σε ποτήρια ζέσεως που στον πυθμένα τους είχε τοποθετηθεί μικρό κομμάτι σύρματος, ώστε να είναι δυνατή η προσρόφηση του διαλύτη και από τις δύο πλευρές του δισκίου και περιείχαν 200 ml τολουενίου.

Η πρώτη μέτρηση πραγματοποιήθηκε 15 min μετά την εμβάπτιση των δοκιμίων στο τολουένιο. Κατόπιν, σε τακτά χρονικά διαστήματα απομακρύνονταν από το ποτήρι ζέσεως, σκουπίζονταν ελαφρά, προκειμένου να απομακρυνθεί ο διαλύτης που δεν είχε ροφηθεί και ζυγίζονταν. Όταν το βάρος των δισκίων άρχισε να σταθεροποιείται, οι μετρήσεις διεξάγονταν σε πιο αραιά διαστήματα. Η διόγκωση έλαβε χώρα σε θερμοκρασία δωματίου και διήρκεσε περίπου 20 ημέρες.

### **Βιβλιογραφία 3<sup>ο</sup> Κεφαλαίου**

- [1] Γ. Στεργιούδης, «Ακτίνες X (XRD)», ΑΠΘ, 2007-2008
- [2] Μ. Όξενκιουν – Πετροπούλου, «Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης – Φασματομετρικές Μέθοδοι», Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα 2006, σελ. 322-3
- [3] «Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης – Εργαστηριακές ασκήσεις», Συλλογική Έκδοση, Εκδόσεις Ε.Μ.Π., 2<sup>η</sup> Έκδοση, Αθήνα 2003, σελ. 39
- [4] Α. Παππά, «Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης, Χρωματογραφικές, Θερμικές, Ηλεκτρομετρικές, Φασματομετρία Μάζας», Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα 2004, σελ. 1, 8-17, 50, 52, 55, 120-1
- [5] Π. Ταραντίλη, «Σημειώσεις του Μαθήματος: Τεχνική των Πολυμερών», Αθήνα 2005
- [6] Καμπούρης Μ., Παπασπυρίδης Κ., Τεχνολογία πολυμερών, δομή και ιδιότητες, Αθήνα 1998.
- [7] Π. Α. Ταραντίλης, «Σύγχρονες Μέθοδοι Ενόργανης Χημικής Ανάλυσης», Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Αθήνα 2006, σελ. 74-5, 77-80
- [8] [http://www.byk.com/instruments/products/physical-properties\\_viscosity\\_rotational-viscometer-brookfield\\_1\\_en\\_US.php](http://www.byk.com/instruments/products/physical-properties_viscosity_rotational-viscometer-brookfield_1_en_US.php)

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4<sup>ο</sup>**

### **ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΔΡΟΞΥΔΡΑΠΑΤΙΤΗ/PDMS ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗΣ.**

#### **4.1 Εισαγωγή**

Στο κεφάλαιο που ακολουθεί, παρατίθενται τα αποτελέσματα της έρευνας με έμφαση στην επίδραση του μέσου ενίσχυσης στη δομή, στις θερμικές και στις μηχανικές ιδιότητες των νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης. Σκοπός του κεφαλαίου είναι ο χαρακτηρισμός και η συσχέτιση των νανοσυνθέτων με βάση τις μελετώμενες, μετρούμενες ιδιότητες.

Στα νανοσύνθετα που μελετήθηκαν, χρησιμοποιήθηκε πολυσιλοξάνη χαμηλού μοριακού βάρους με ακραίες υδροξυλικές (πολυσιλοξάνη συμπύκνωσης) η οποία μελετήθηκε ως προς την ενίσχυση της με νανοσωματίδια Υδροξυαπατίτη. Η μελέτη της δομής πραγματοποιήθηκε με πειράματα περίθλασης ακτίνων X. Ακολούθησε η μελέτη της θερμικής σταθερότητας με την βοήθεια θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης, TGA, η μελέτη της κινητικής της καύσης των νανοσυνθέτων για την εξέταση της επίδρασης των νανοσωματιδίων στον μηχανισμό της θερμικής αποδόμησης της πολυσιλοξάνης και η μελέτη των θερμικών μεταπτώσεων των νανοσυνθέτων μέσω της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης, DSC. Στη συνέχεια έγινε ο χαρακτηρισμός των μηχανικών ιδιοτήτων των νανοσυνθέτων με πειράματα αντοχής σε εφελκυσμό, πειράματα για τον προσδιορισμό της αντοχής τους σε σχισμό και την εξέταση της επίδρασης του συγκεκριμένου μέσου ενίσχυσης στην επιφανειακή σκληρότητα του συνθέτου. Τέλος πραγματοποιήθηκε μελέτη της πυκνότητας του πλέγματος μέσω πειραμάτων διόγκωσης των νανοσυνθέτων σε τολουένιο.

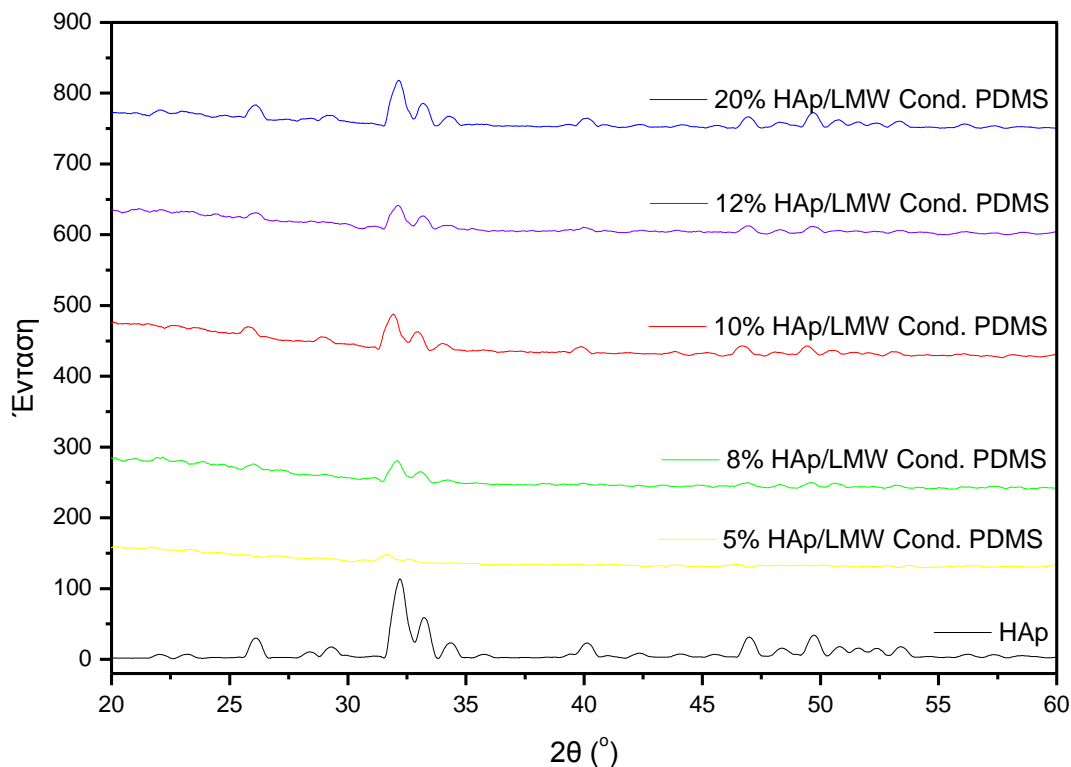
#### **4.2 Ανάλυση με Περίθλαση Ακτίνων X (XRD)**

Η ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X δίνει πληροφορίες για την τρισδιάστατη διάταξη των ατόμων ή μορίων σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα. Η παραπάνω μέθοδος βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X, γνωστού μήκους κύματος  $\lambda$ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων/δοκιμίων. Εν συνεχεία ακολουθεί ο υπολογισμός των εσωτερικών διαστημάτων  $d$  των κρυσταλλικών επιπέδων, μέσω του προσδιορισμού της περιθλόμενης ακτινοβολίας X, με βάση τον νομό του Bragg, σύμφωνα με τον οποίο:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Με τον προσδιορισμό των κρυσταλλικών επιπέδων  $d$ , τα οποία είναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλική ένωση μπορεί να γίνει ο ποιοτικός προσδιορισμός της προς εξέταση ουσίας.<sup>[1][2]</sup>

Τα δοκίμια νανοσυνθέτων υδροξυαπατίτη και PDMS βουλκανισμού συμπύκνωσης που παρασκευάστηκαν, υπέστησαν ανάλυση με περίθλαση ακτίνων Χ, με σκοπό τον εντοπισμό της κορυφής του υδροξυαπατίτη στο φάσμα των νανοσυνθέτων και σύγκριση αυτών με το φάσμα του καθαρού υδροξυαπατίτη.



**Διάγραμμα 4.1:** Φάσματα XRD νανοσυνθέτων HAp/PDMS συμπύκνωσης.

Στο διάγραμμα 4.1 παρατηρούνται κορυφές στις γωνίες,  $2\theta=26^\circ$ ,  $2\theta=32^\circ$ ,  $2\theta=33^\circ$ ,  $2\theta=40^\circ$ ,  $2\theta=47^\circ$ ,  $2\theta=50^\circ$ . Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, διαπιστώνεται πως οι κορυφές στις γωνίες  $2\theta=26^\circ$ ,  $2\theta=32^\circ$ ,  $2\theta=33^\circ$ ,  $2\theta=40^\circ$ ,  $2\theta=47^\circ$ ,  $2\theta=50^\circ$  είναι αντιπροσωπευτικές του υδροξυαπατίτη, όπως φαίνεται άλλωστε και στο φάσμα που προέκυψε από την ανάλυση καθαρού υδροξυαπατίτη HAp. Επομένως η παρουσία του υδροξυαπατίτη στο πλέγμα νανοσυνθέτων HAp/PDMS ταυτοποιείται από αυτές τις κορυφές.<sup>[3][4]</sup>

Παρατηρείται επίσης πως αύξηση της περιεκτικότητας του υδροξυαπατίτη στα νανοσύνθετα συνεπάγεται αύξηση της έντασης (Intensity) στο παραπάνω διάγραμμα, γεγονός το οποίο οφείλεται στην ικανότητα ποσοτικής ανάλυσης της μεθόδου XRD. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, αύξηση της περιεκτικότητας της εξεταζόμενης κρυσταλλικής ένωσης στο δείγμα, οδηγεί σε εντονότερες κορυφές. Έτσι παρατηρείται πως σε χαμηλές περιεκτικότητες υδροξυαπατίτη, οι κορυφές είναι αχνές και διακρίνονται δύσκολα, ενώ σε μεγαλύτερες περιεκτικότητες οι κορυφές είναι εμφανείς και μπορούν να συγκριθούν και ταυτοποιηθούν με αυτές του υδροξυαπατίτη.

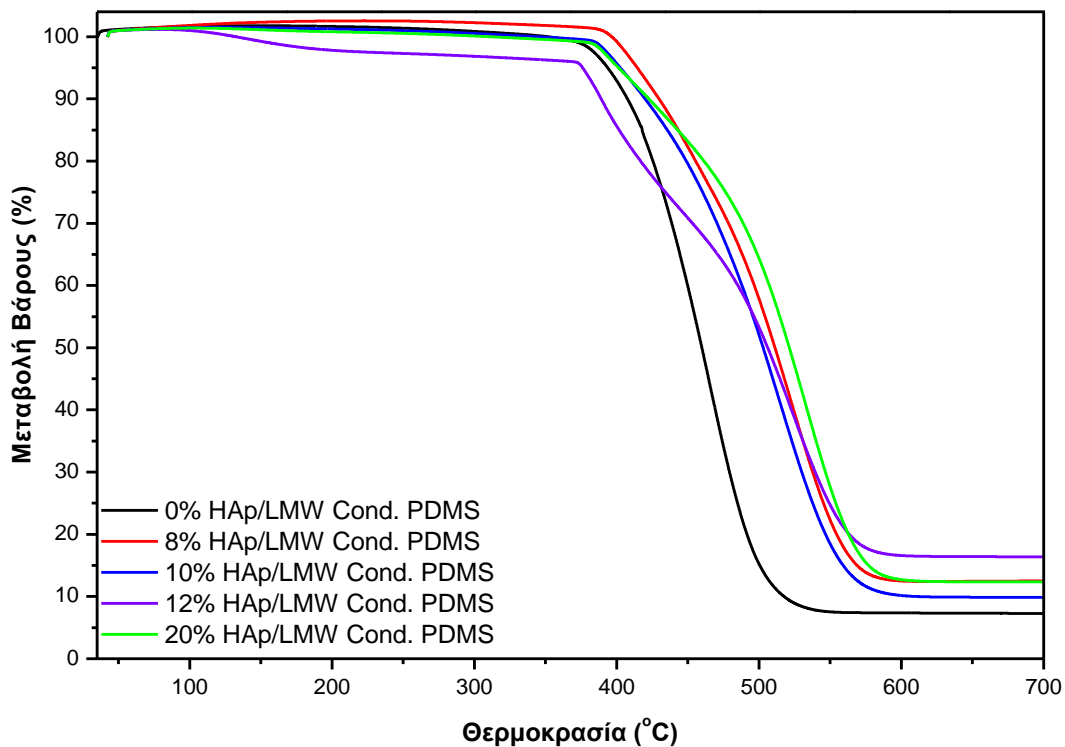
### 4.3 Θερμοβαρυστική ανάλυση (TGA)

Για την μελέτη της θερμικής διάσπασης και της θερμικής σταθερότητας της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης και των νανοσυνθέτων της, εφαρμόστηκε θερμοβαρυστική ανάλυση (TGA) σε αδρανές περιβάλλον αζώτου.



Η διαδικασία η οποία λαμβάνει χώρα, συμπεριλαμβάνει θέρμανση του υπο εξέταση δοκιμίου, με ελεγχόμενο ρυθμό, έως ότου αρχίσει η αποδόμηση του, καταγράφοντας κάθε στιγμή την μεταβολή του βάρους του συνάρτηση της θερμοκρασίας. Οι χαρακτηριστικές θερμοκρασίες του υπό εξέταση δείγματος, είναι οι  $T_{onset}$  και  $T_{peak}$  οι οποίες αντιπροσωπεύουν τα σημεία έναρξης της αποδόμησης και μέγιστου ρυθμού αποδόμησης αντίστοιχα, και προσδιορίζονται από τις καμπύλες βάρους των διαγραμμάτων και τις καμπύλες της πρώτης παραγώγου αυτού αντίστοιχα. Η φυσική σημασία της πρώτης παραγώγου της καμπύλης βάρους είναι ο ρυθμός μεταβολής βάρους του δείγματος κατά την θέρμανση του. Επιπλέον προσδιορίζεται το άκαυστο υπόλειμμα κάθε δείγματος, και μελετάται η επίδραση της προσθήκης νανοενισχυτικού στα παραπάνω μεγέθη <sup>[2]</sup>. Η μέθοδος αυτή εφαρμόστηκε για δοκίμια διαφόρων περιεκτικότητας σε υδροξυαπατίτη.

Ακολουθούν διαγράμματα 4.2 και 4.3, τα οποία δείχνουν την μεταβολή του βάρους των συνθέτων σιλικόνης /υδροξυαπατίτη HAp, ως προς τη αύξηση της θερμοκρασίας καθώς και το ρυθμό μεταβολής βάρους ως προς την θερμοκρασία αντίστοιχα. Από την επεξεργασία των παρακάτω διαγραμμάτων προκύπτουν τα αποτελέσματα του πίνακα 1 με τις τιμές της θερμοκρασίας έναρξης της αποδόμησης της σιλικόνης ( $T_{onset}$ ), της θερμοκρασίας του μέγιστου ρυθμού θερμικής αποδόμησης ( $T_{peak}$ ) και τις τιμές του βάρους του υπολείμματος της καύσης (%) των δοκιμίων.

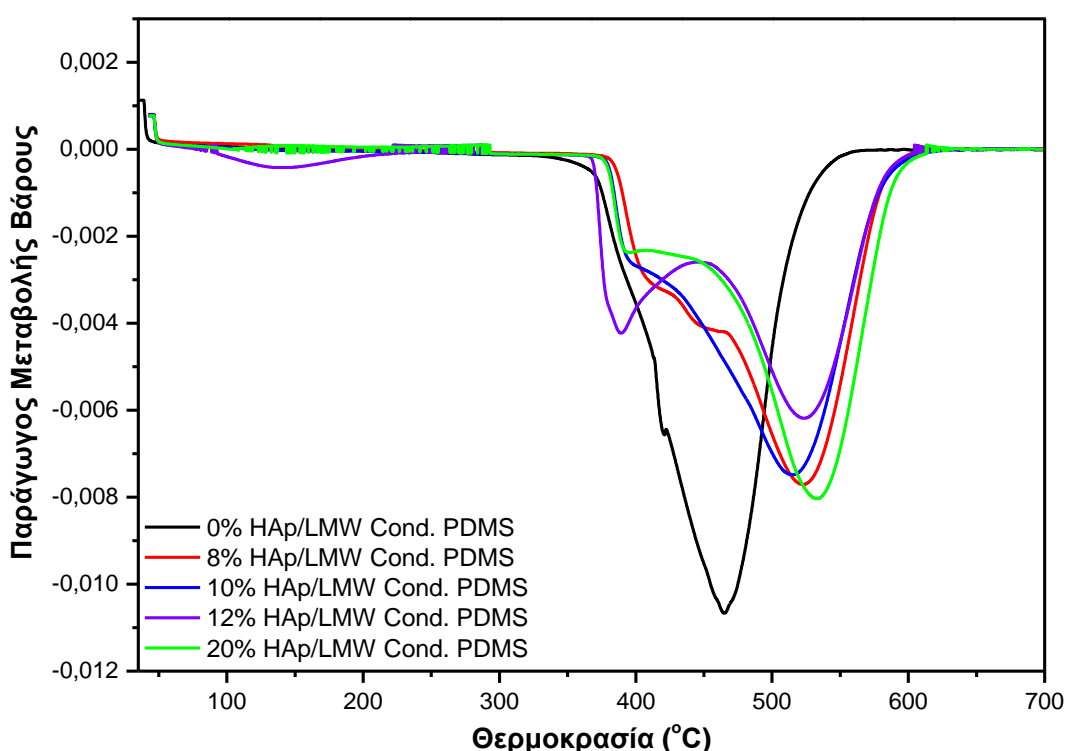


**Διάγραμμα 4.2:** Μεταβολή βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας νανοσυνθέτων HAp/PDMS συμύκνωσης.

Στο διάγραμμα 4.2, παρατηρείται απότομη μείωση του βάρους των νανοσυνθέτων μετά την θερμοκρασία αποδόμησης τους, λόγω της καύσης του οργανικού φορτίου αυτών. Η μείωση αυτή του βάρους, όπως φαίνεται και από την κλίση των καμπυλών, εμφανίζει αυξανόμενο ρυθμό, φτάνοντας την μέγιστη τιμή του στην θερμοκρασία  $T_{peak}$  του κάθε δείγματος. Παρατηρείται πως η προσθήκη HAp στην σιλικόνη αυξάνει την

θερμοκρασία έναρξης της αποδόμησης  $T_{\text{onset}}$  αλλά και την θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αποδόμησης  $T_{\text{peak}}$  των νανοσυνθέτων συγκριτικά με αυτές της καθαρής σιλικόνης. Επίσης παρατηρούνται σημαντικές διακυμάνσεις αυτών ανάλογα με την περιεκτικότητα μέσου ενίσχυσης. Ακόμα παρατηρείται σημαντική αύξηση του θερμοκρασιακού εύρους της καύσης ειδικότερα σε υψηλές αναλογίες μέσου ενίσχυσης, με μετατόπιση της θερμικής αποδόμησης της πολυσιλοξάνης στην περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών. Η τελευταία τιμή βάρους, μετά το πέρας της αποδόμησης, αντιπροσωπεύει το άκαυστο υπόλειμμα, (residue), κάθε δείγματος. Όπως ήταν αναμενόμενο, προσθήκη ανόργανου υδροξυαπατίτη, αυξάνει το ποσοστό άκαυστη ουσίας συγκριτικά με αυτό της καθαρής σιλικόνης PDMS.

Ακολουθεί διάγραμμα που εκφράζει την σχέση μεταξύ ρυθμού μεταβολής του βάρους και θερμοκρασίας.



**Διάγραμμα 4.3:** Ρυθμός μεταβολής βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας νανοσυνθέτων HAp/PDMS συμπύκνωσης.

Στο διάγραμμα 4.3, παρατηρείται ότι η θερμική αποδόμηση των νανοσυνθέτων HAp/PDMS συμπύκνωσης, σε όλες τις περιεκτικότητες ενισχυτικού, πραγματοποιείται σε δύο στάδια και σε μεγαλύτερο θερμοκρασιακό εύρος, συγκριτικά με την καθαρή σιλικόνη η οποία αποδομείται σε ένα στάδιο και σε σχετικά μικρό θερμοκρασιακό εύρος. Φαίνεται πως η προσθήκη υδροξυαπατίτη διαφοροποιεί το μηχανισμό θερμικής αποδόμησης του ελαστομερούς.

Ακολουθεί ο πίνακας 4.1 με τις χαρακτηριστικές θερμοκρασίες της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης των νανοσυνθέτων HAp/PDMS συμπύκνωσης, όπου παρατηρείται αύξηση των θερμοκρασιών έναρξης και μέγιστου ρυθμού αποδόμησης στα νανοσύνθετα από ότι στην καθαρή σιλικόνη.

**Πίνακας 4.1:** Αποτελέσματα θερμοβαρμετρικής ανάλυσης νανοσυνθέτων ΗΑρ/PDMS συμπύκνωσης.

ΗΑρ/PDMS συμπύκνωσης.	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>peak</sub> (°C)	Υπόλειμμα (%)
0%	415.0±1.32	465.5±0.79	6.98±0.46
5%	446.3±1.25	523.9±3.22	11.61±1.25
8%	437.9±0.74	516.8±2.35	8.11±1.50
10%	433.4±1.07	528.0±1.40	13.81±0.63
12%	460.0±0.40	532.3±0.66	12.39±0.04
20%	471.6±0.60	544.8±1.01	26.29±0.03

#### Κινητική μελέτη θερμικής αποικοδόμησης νανοσυνθέτων ΗΑρ/PDMS συμπύκνωσης.

Ακολούθησε προσδιορισμός της ενέργειας ενεργοποίησης σε νανοσύνθετα ΗΑρ/PDMS συμπύκνωσης, στα οποία μελετήθηκε η θερμική αποδόμηση, με την τεχνική της TGA, σε τρεις διαφορετικούς ρυθμούς αύξησης της θερμοκρασίας ( ανά 5, 10, 15 °C/min). Σε όλα τα μοντέλα της κινητικής ανάλυσης η μεταβολή της μετατροπής ως προς την θερμοκρασία είναι ευθέως ανάλογη με την μετατροπή της μεταβολής<sup>[5][6]</sup>:

$$\frac{da}{dt} = K(T) * f(a)$$

όπου f(a): η συνάρτηση η οποία εξαρτάται από το μηχανισμό της καύσης. Η συνάρτηση K(T) δίνεται από την εξίσωση του Arrhenius ως εξής:

$$K(T) = K_0 * \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

όπου K<sub>0</sub> είναι ο προεκθετικός παράγοντας, E<sub>a</sub> η ενέργεια ενεργοποίησης και R η παγκόσμια σταθερά των αερίων. Στην περίπτωση της μη ισοθερμοκρασιακής μελέτης και υπό σταθερό ρυθμό μεταβολής της θερμοκρασίας η παραπάνω εξίσωση μεταβάλλεται ως εξής:

$$\frac{da}{dT} = \frac{K_0}{\beta} * \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(a)$$

Χρησιμοποιώντας το μοντέλο της αυτοκαταλυόμενης αντίδρασης<sup>[7]</sup> η εξίσωση μετατρέπεται σε:

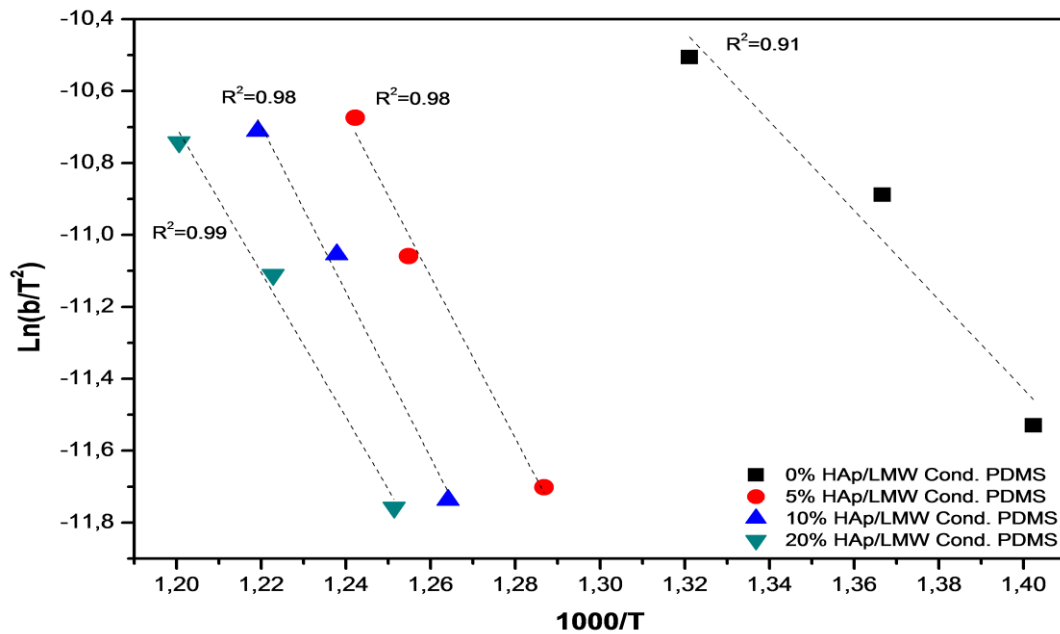
$$\frac{da}{dt} = \left(\frac{1}{\beta}\right) \left(\frac{da}{dT}\right) = \frac{K_0}{\beta} * \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) * a^m * (1-a)^n$$

όπου a η μετατροπή, E<sub>a</sub> η ενέργεια ενεργοποίησης, A ο προεκθετικός παράγοντας Arrhenius, β ο εκάστοτε ρυθμός αύξησης της θερμοότητας, και n, m κινητικοί παράγοντες που πρέπει να προσδιοριστούν. Η ενέργεια ενεργοποίησης μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση του Kissinger<sup>[8]</sup> ως εξής:

$$E_a = - \frac{R(d\ln(\frac{\beta}{T_{max}^2}))}{(d(\frac{1}{T_{max}}))}$$

όπου  $\beta=dT/dt$  είναι ο ρυθμός θέρμανσης,  $T_{max}$  η θερμοκρασία όπου  $d(da/dt)/dt=0$ .

Για τον προσδιορισμό της ενέργειας ενεργοποίησης της καύσης μέσω της μη ισοθερμοκρασιακής μελέτης, προσαρμόστηκε η εξίσωση του Kissinger. Ο υπολογισμός της ενέργειας έγινε μέσω της κλίσης της  $\ln(\beta/T^2)-1000/T^{[9]}$ . Από την επεξεργασία των ευθειών προκύπτουν τα αποτελέσματα του πίνακα 4.2, όπου διαπιστώνεται ότι η εισαγωγή του υδροξυαπατίτη στην μάζα της πολυσιλοξάνης οδηγεί σε μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης σε όλες τις εξεταζόμενες αναλογίες.



**Διάγραμμα 4.4:** Μέθοδος Kissinger εφαρμοσμένη σε πειραματικά δεδομένα θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης νανοσυνθέτων HAp/PDMS συμπύκνωσης.

**Πίνακας 4.2:** Προσδιορισμός τιμών ενέργειας ενεργοποίησης νανοσυνθέτων HAp/PDMS συμπύκνωσης.

HAp/PDMS	$E_a$ (kJ/mol)
0%	163,26
5%	142,22
10%	96,88
20%	155,74

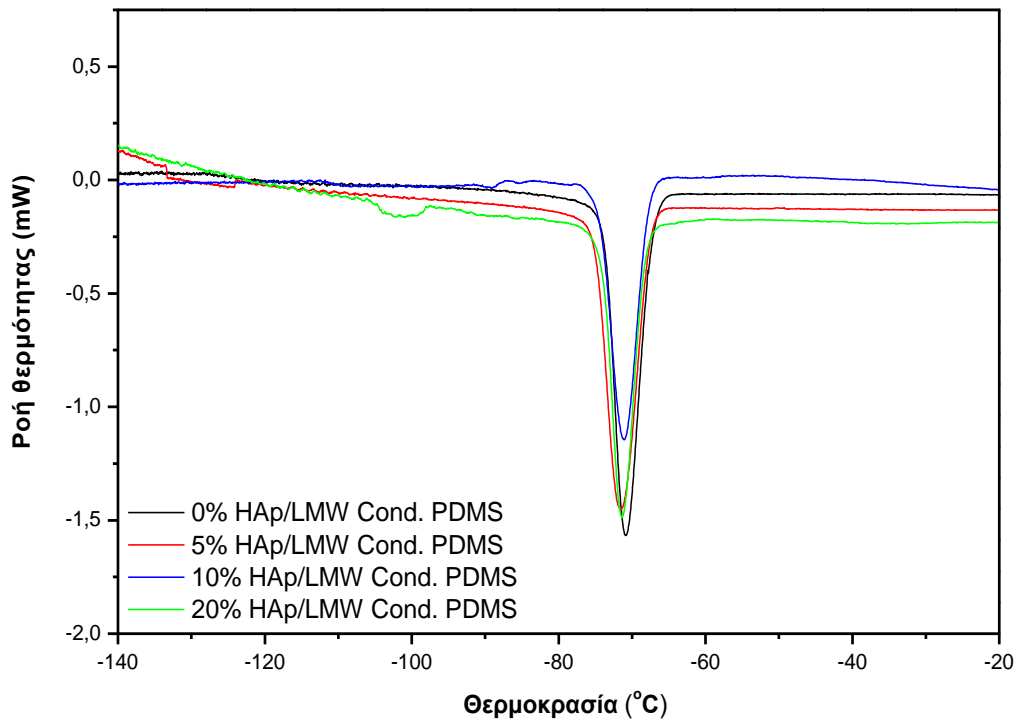
#### 4.4 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)

Για τον προσδιορισμό θερμικών μεταπτώσεων των πολυμερών, εφαρμόζεται διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC). Η αρχή της μεθόδου αυτής βασίζεται στην συνεχόμενη καταγραφή της διαφοράς ροής θερμότητας μεταξύ του εξεταζόμενου δείγματος και μίας αναφοράς σε σχέση με την θερμοκρασία, ενώ τα παραπάνω υποβάλλονται σε καθορισμένο θερμοκρασιακό πρόγραμμα. Στην προκειμένη περίπτωση, τα δείγματα αρχικά ψύχονται γραμμικά και εν συνεχεία θερμαίνονται έως ότου φτάσουν μια προκαθορισμένη θερμοκρασία. Στα γραφήματα τα οποία λαμβάνονται μπορούν να παρατηρηθούν το σημείο υαλώδους μετάπτωσης, η κρυστάλλωση και η τήξη του πολυμερούς. Στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, ( $T_g$ ), διακρίνεται η υαλώδης μετάπτωση του συνθέτου ως αλλαγή στη γραμμή βάσης του διαγράμματος, στη θερμοκρασία κρυστάλλωσης, ( $T_c$ ), διακρίνεται η κρυστάλλωση του πολυμερούς ως εξώθερμη κορυφή, και στη θερμοκρασία τήξης, ( $T_m$ ) διακρίνεται η τήξη του πολυμερούς ως ενδόθερμη κορυφή.<sup>[1][2]</sup> Από τα διαγράμματα αυτά επίσης είναι δυνατή η εύρεση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης, ( $T_g$ ), της θερμοκρασίας μέγιστου ρυθμού κρυστάλλωσης, ( $T_c$ ), της ενθαλπίας κρυστάλλωσης, ( $\Delta H_c$ ), της θερμοκρασίας μέγιστου ρυθμού τήξης, ( $T_m$ ) και της ενθαλπίας τήξης, ( $\Delta H_m$ ).

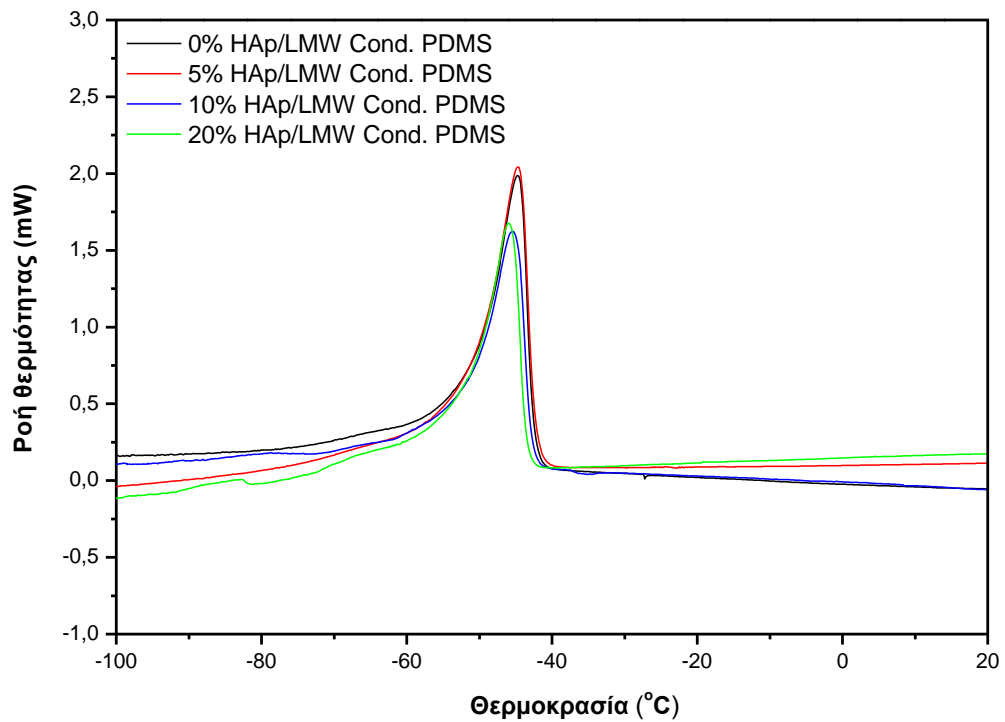
Η ερμηνεία των μεταβολών της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης, στα εξεταζόμενα νανοσύνθετα, εξαρτάται από την δράση πλήθους παραγόντων. Μια από τις βασικότερες παραμέτρους αποτελεί η πυκνότητα του πλέγματος που λαμβάνεται μετά την ολοκλήρωση του βουλκανισμού. Η δημιουργία σχετικά πυκνού πλέγματος οδηγεί σε περιορισμό της δυνατότητας κίνησης των πολυμερικών αλυσίδων που συνεπάγεται μετατόπιση του σημείου υαλώδους μετάπτωσης σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Παράλληλα, διαφοροποιήσεις παρατηρούνται στις θερμοκρασίες και στις ενθαλπίες κρυστάλλωσης και τήξης.

Στα παρακάτω διαγράμματα παρατηρείται πως τα νανοσύνθετα HAp/PDMS συμπύκνωσης, δεν έχουν παρά μόνο μικρές μεταβολές στις τιμές θερμοκρασιών κρυστάλλωσης ( $T_c$ ), τήξης ( $T_m$ ) και υαλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ ) συγκριτικά με αυτές της καθαρής σιλικόνης γεγονός από το οποίο συμπεραίνουμε ότι ο υδροξυαπατίτης δεν μεταβάλλει σημαντικά τα σημεία θερμικής μετάπτωσης της σιλικόνης χαμηλού μοριακού βάρους με ακραίες υδροξυλικές ομάδες. Αντιθέτως στον πίνακα 4.8 παρατηρείται πως οι ενθαλπίες κρυστάλλωσης και τήξης,  $\Delta H_c$  και  $\Delta H_m$  αντίστοιχα, των συνθέτων μειώνονται αισθητά συγκριτικά με αυτές της καθαρής σιλικόνης. Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται στο γεγονός ότι τα σωματίδια του HAp λειτουργούν ως

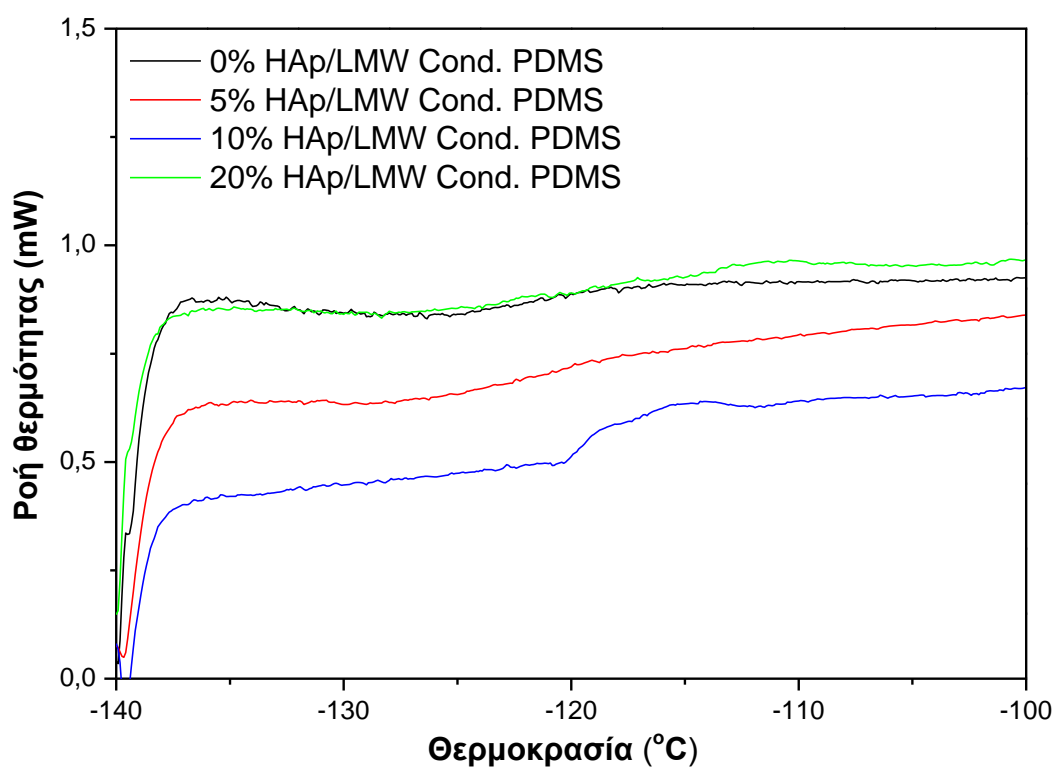
διαταραχή στην ανάπτυξη των κρυστάλλων PDMS με αποτέλεσμα να λαμβάνεται μικρότερο ποσοστό κρυσταλλικότητας.



**Διάγραμμα 4.5:** Ενδεικτικές καμπύλες διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) συνθέτων HAp/PDMS συμπύκνωσης (ρεύμα ψύξης).



**Διάγραμμα 4.6:** Ενδεικτικές καμπύλες διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) συνθέτων HAp/PDMS συμπύκνωσης (ρεύμα θέρμανσης).



**Διάγραμμα 4.7:** Υαλώδης μετάπτωση συνθέτων ΗΑρ/PDMS συμπύκνωσης.

**Πίνακας 4.3:** Αποτελέσματα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης συνθέτων ΗΑρ/PDMS συμπύκνωσης.

ΗΑρ/PDMS	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$T_g$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)
0%	-70.9±0.14	-26.37±1.61	-121.4±0.81	-44.5±0.47	27.56±0.28
5%	-71.2±0.40	-22.19±1.21	-122.0±0.78	-44.6±0.11	22.23±0.44
8%	-71.5±0.57	-23.10±0.58	-121.5±0.20	-45.3±0.90	23.07±0.79
10%	-71.0±0.03	-19.57±0.87	-120.9±0.62	-45.8±0.42	19.54±1.88
12%	-70.9±0.37	-23.91±0.24	-122.8±0.95	-45.3±0.06	23.50±0.10
20%	-72.2 ±1.15	-21.45±0.29	-120.1±1.03	-45.7±0.41	20.43±0.48

### Υπολογισμός ποσοστού κρυσταλλικότητας.

Από την κανονικοποιημένη ενθαλπία τήξης, μπορεί να γίνει ο υπολογισμός της κρυσταλλικότητας σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{100\%}(1 - \phi)} 100\%$$

όπου  $X_c$  ο βαθμός κρυσταλλικότητας,  $\Delta H$  η ενθαλπία τήξης των κρυσταλλικών περιοχών του δείγματος,  $\Delta H_{100\%}$  η ενθαλπία τήξης της πλήρους κρυσταλλικής δομής (όπου για την PDMS η τιμή που λαμβάνεται από την βιβλιογραφία είναι  $\Delta H_{100\%} = 61,3$  J/gr) και  $\phi$  η συγκέντρωση του μέσου ενίσχυσης.

### Υπολογισμός μεγέθους κρυστάλλου.

Για την περαιτέρω διερεύνηση της μορφολογίας των κρυστάλλων της PDMS έγινε προσδιορισμός του πάχους των κρυστάλλων στο νανοσύνθετο, το οποίο δίνει μία εικόνα της διασποράς του ενισχυτικού μέσα σε αυτό. Ο προσδιορισμός του πάχους αυτού θα γίνει με χρήση της εξίσωσης Thompson-Gibbs η οποία φαίνεται παρακάτω:

$$T_m = T_m^0 \left( \frac{1 - 2\sigma_e}{l\Delta H_u} \right)$$

Η παραπάνω εξίσωση αντιπροσωπεύει την σχέση μεταξύ θερμοκρασίας τήξης και πάχους  $l$  του κρυστάλλου για διαφορετικά μήκη αλυσίδας. Ο συντελεστής  $\sigma_e$  αντιπροσωπεύει την ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια, η οποία είναι χαρακτηριστική της συγκεκριμένης διεπαφής που αναπτύσσεται στις κάθε φορά συνθήκες κρυστάλλωσης. Τέλος η θερμοκρασία  $T_m^0$  αποτελεί την θεωρητική θερμοκρασία τήξης σε άπειρο μήκος αλυσίδας. Ο παραπάνω τύπος ισχύει για σχετικά μεγάλα μοριακά βάρη, προϋπόθεση η οποία πληρείται στην περίπτωση των νανοσυνθέτων πολυδιμεθυλοσιλολοξάνης.

Από την βιβλιογραφία <sup>[10]</sup> λαμβάνονται οι τιμές των συντελεστών  $T_m^0$ ,  $\Delta H_u$  και  $\sigma_e$ , αφήνοντας μόνον τη πειραματική θερμοκρασία τήξεως  $T_m$  και το πάχος κρυστάλλου  $l$  ως μεταβλητές προς υπολογισμό.

**Πίνακας 4.4:** Πίνακας συντελεστών της εξίσωσης Thompson-Gibbs.

$T_m^0$ (K)	$\Delta H_u$ (Jmol <sup>-1</sup> )	$\sigma_e$ (cal/mol)
233	2767	19,8

Με βάση την παραπάνω εξίσωση και τις τιμές των παραμέτρων που ελήφθησαν από την βιβλιογραφία, μπορεί να γίνει υπολογισμός του πάχους των κρυστάλλων στα νανοσύνθετα υδροξυαπατίτη, στις διάφορες περιεκτικότητες που παρασκευάστηκαν.

Στον πίνακα 4.5 που ακολουθεί παρατηρείται πως η εισαγωγή του υδροξυαπατίτη οδήγησε σε μείωση του ποσοστού κρυσταλλικότητας σε όλες τις περιεκτικότητες μέσου ενίσχυσης που μελετήθηκαν, συγκριτικά με την μη ενισχυμένη μήτρα πολυσιλοξάνης. Παρόλα αυτά, το μέγεθος των κρυστάλλων, όπως αυτό υπολογίζεται θεωρητικά, φαίνεται να παραμένει σχεδόν σταθερό ανεξαρτήτως περιεκτικότητας μέσου ενίσχυσης.



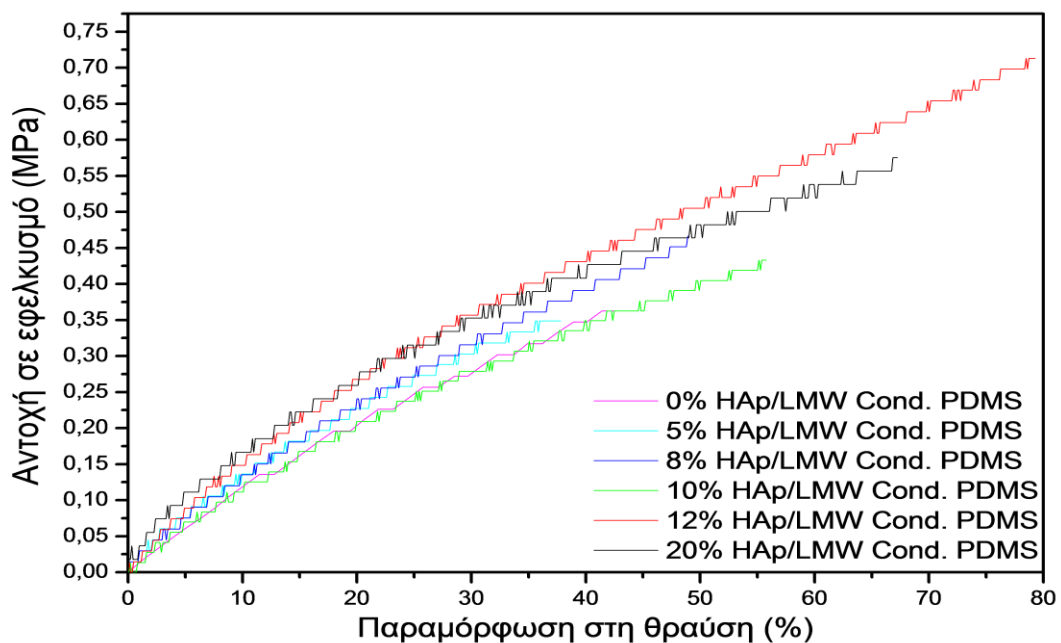
**Πίνακας 4.5:** Αποτελέσματα ποσοστού κρυσταλλικότητας και πάχους κρυστάλλων (lammella thickness) σε νανοσύνθετα υδροξυαπατίτη/PDMS συμπύκνωσης.

HAρ/PDMS	Κρυσταλλικότητα %	Πάχος Κρυστάλλου (nm)
0%	44.96	469
5%	36.27	468
8%	37.64	461
10%	31.89	466
12%	38.34	467
20%	33.32	467

#### 4.5 Δοκιμή σε εφελκυσμό

Η μελέτη και ο προσδιορισμός των μηχανικών ιδιοτήτων ενός συνθέτου υλικού, είναι μεγάλης σημασίας για τον χαρακτηρισμό του και για τις εφαρμογές που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί. Μια από τις πιο σημαντικές δοκιμές προσδιορισμού μηχανικών ιδιοτήτων είναι αυτή του εφελκυσμού, κατά την οποία το δοκίμιο δέχεται φορτίο επιμήκυνσης ενώ παράλληλα καταγράφονται η τιμή του φορτίου αυτού συναρτήσει της επιμήκυνσης του δοκιμίου. Η τιμή η οποία λαμβάνεται για το εφελκυστικό φορτίο, μετατρέπεται σε τάση διαιρώντας την τιμή της με το εμβαδόν διατομής του δοκιμίου.

Ακολουθούν το διάγραμμα και ο πίνακας αποτελεσμάτων της δοκιμής σε εφελκυσμό νανοσυνθέτων HAρ/PDMS συμπύκνωσης.



**Διάγραμμα 4.8:** Διάγραμμα τάσης/παραμόρφωσης σε νανοσύνθετα HAρ/PDMS συμπύκνωσης, διαφόρων συγκεντρώσεων.

**Πίνακας 4.6:** Αποτελέσματα δοκιμής σε εφελκυσμού σε νανοσύνθετα HAp/PDMS συμπύκνωσης.

HAp/PDMS	Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	Παραμόρφωση στη θραύση (%)	Μέτρο ελαστικότητας (MPa)
0%	0.32±0.06	35.90±9.53	1.27±0.12
5%	0.34±0.06	50.85±13.12	1.30±0.10
8%	0.45±0.11	60.04±16.80	1.39±0.11
10%	0.42±0.03	67.16±9.97	1.28±0.05
12%	0.70±0.05	89.48±10.72	1.51±0.07
20%	0.55±0.08	77.97±15.49	1.64±0.17

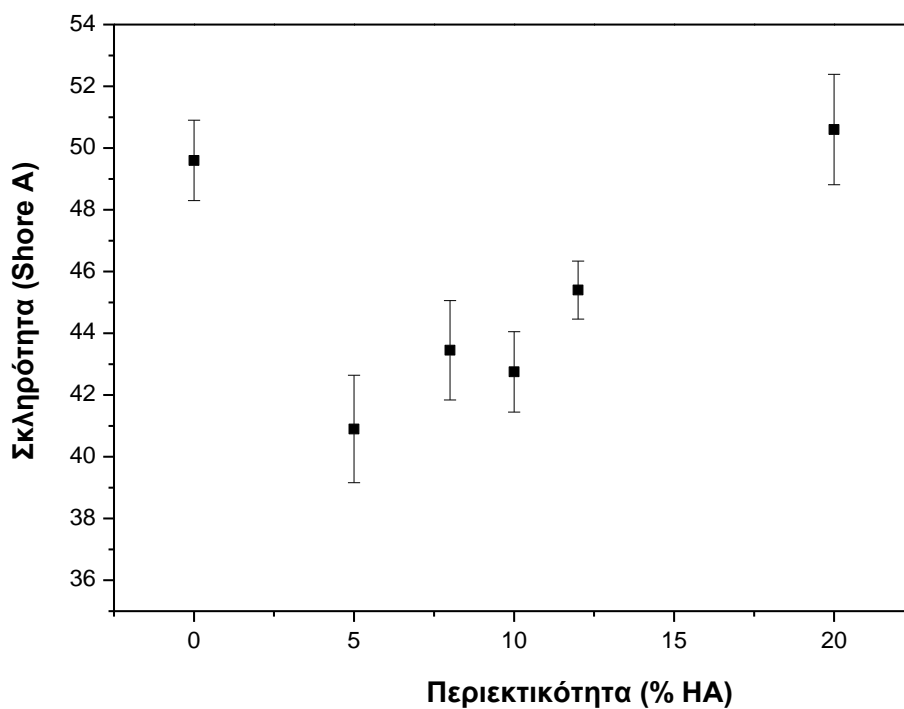
Στον παραπάνω πίνακα απεικονίζονται η αντοχή σε εφελκυσμό, το μέτρο ελαστικότητας και η επί τοις εκατό επιμήκυνση στην θραύση νανοσυνθέτων HAp/PDMS συμπύκνωσης, σε όλες τις εξεταζόμενες αναλογίες. Παρατηρείται πως η προσθήκη ποσότητας υδροξυαπατίτη (HAp) στην εξεταζόμενη (PDMS) συμπύκνωσης, αυξάνει τις τιμές τάσης, την επί τοις εκατό παραμόρφωση (%) στην θραύση και το μέτρο ελαστικότητας συγκριτικά με αυτές της καθαρής σιλικόνης και μάλιστα τον τρόπο με τον οποίο αυτή η αύξηση των τιμών είναι ανάλογη της αύξησης της περιεκτικότητας του υδροξυαπατίτη στο νανοσύνθετο. Ο υδροξυαπατίτης λόγω της καλής του διασποράς μέσα στην πολυμερική μήτρα, λειτουργεί ως αποτελεσματικό μέσο ενίσχυσης στο ελαστομερές, με αποτέλεσμα την βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων. Παρατηρείται όμως πως στα δοκίμια περιεκτικότητας 20%, οι ιδιότητες αυτές δεν ακολουθούν την αύξουσα πορεία η οποία ήταν αναμενόμενη λόγω υψηλότερης περιεκτικότητας HAp. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να οφείλεται στο ότι σε υψηλές περιεκτικότητες η διασπορά του υδροξυαπατίτη αδυνατεί να πραγματοποιηθεί χωρίς την εμφάνιση συσσωματωμάτων, τα οποία ως γνωστών αποτελούν σημεία αστοχίας σε δοκιμές εφελκυσμού.

#### 4.6 Μελέτη σκληρότητας

Για δοκιμή σε σκληρότητα παρασκευάστηκαν δοκίμια νανοσυνθέτων HAp/PDMS συμπύκνωσης, σε διάφορες περιεκτικότητες, και με χρήση κλίμακας Shore A, προσδιορίστηκαν οι τιμές σκληρότητας αυτών. Από τον πίνακα 4.7, παρατηρείται πως γενικά η προσθήκη υδροξυαπατίτη μείωσε για περιεκτικότητες 5-12% HAp την σκληρότητα του συνθέτου συγκριτικά με τα δοκίμια καθαρής σιλικόνης. Αντίθετα, στα δοκίμια περιεκτικότητας 20% σε υδροξυαπατίτη, οι τιμές σκληρότητας είναι κοντά σε αυτή της καθαρής σιλικόνης.

**Πίνακας 4.7:** Σκληρότητα σε νανοσύνθετα HAρ/PDMS συμπύκνωσης.

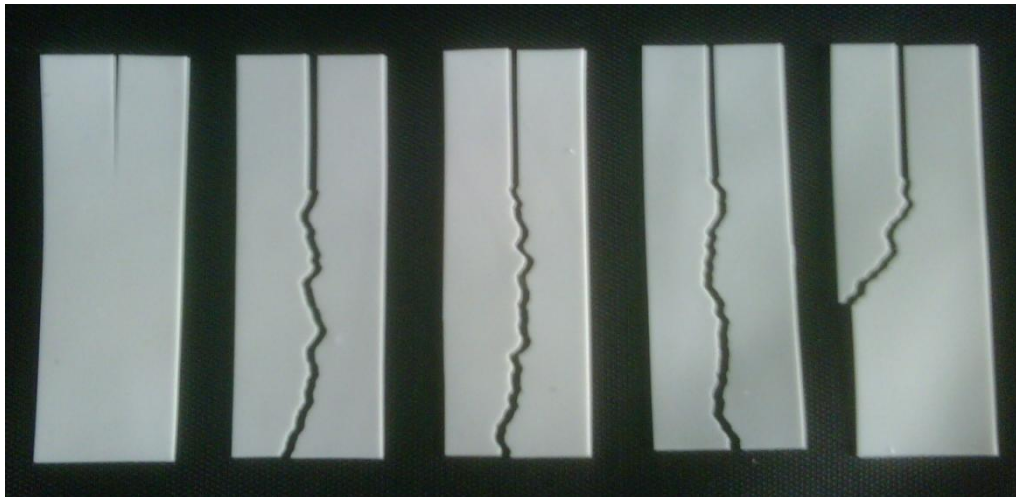
Περιεκτικότητα HA (%)	Σκληρότητα (Shore A)
0	49.60±1.30
5	40.90±1.74
8	43.45±1.61
10	42.75±1.30
12	45.40±0.94
20	50.60±1.79



**Διάγραμμα 4.9:** Σκληρότητα νανοσυνθέτων HAρ/PDMS συμπύκνωσης.

#### 4.7 Δοκιμή σε Σχισμό

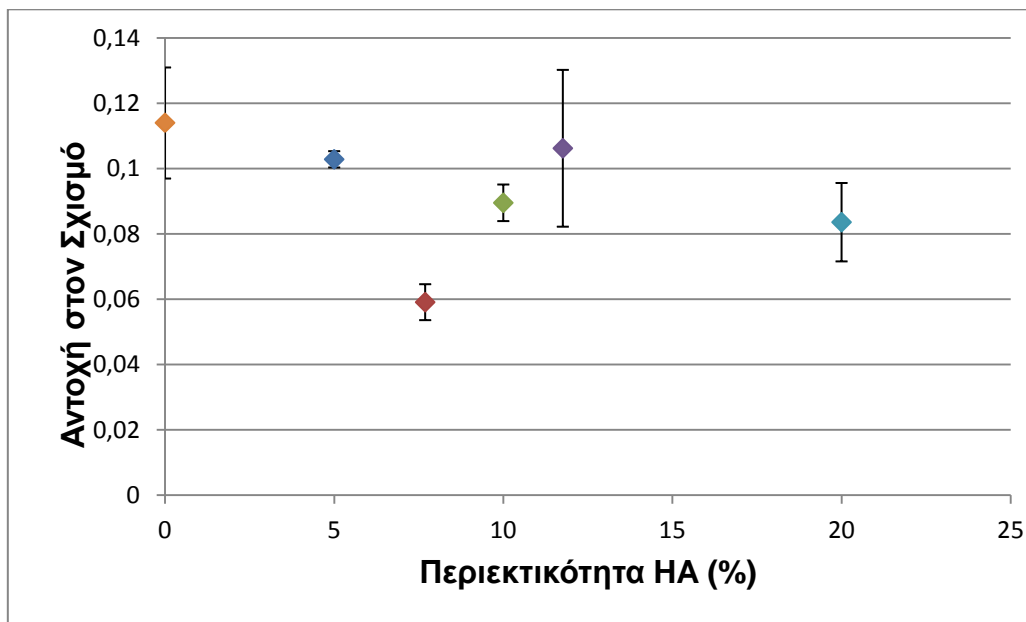
Για την εξέταση αντοχής σε σχισμό των νανοσυνθέτων HAρ/PDMS συμπύκνωσης, παρασκευάστηκαν δοκίμια συγκεκριμένων διαστάσεων σε ένα εύρος περιεκτικότητας που έχει μελετηθεί. Ακολουθεί ο πίνακας 4.8 με τα αποτελέσματα τα οποία ελήφθησαν, καθώς και η εικόνα με την μορφή των δοκιμίων πριν και μετά την εξέταση της αντοχής τους σε σχισμό, όπου παρατηρείται ο τρόπος θραύσης τους.



**Εικόνα 4.1:** Δοκίμια νανοσυνθέτων HA/PDMS συμπύκνωσης πριν και μετά την εξέταση της αντοχής τους σε σχισμό.

**Πίνακας 4.8:** Αποτελέσματα δοκιμής σε σχισμό νανοσυνθέτων HA/PDMS συμπύκνωσης.

Περιεκτικότητα (%) HAp	Αντοχή στον Σχισμό (Nt/mm)
0%	0.1140±0.0170
5%	0.1029±0.0025
8%	0.0592±0.0054
10%	0.0896±0.0056
12%	0.1063±0.0240
20%	0.0836±0.0124



**Διάγραμμα 4.10:** Μελέτη αντοχής σε σχισμό νανοσυνθέτων HAp/PDMS συμπύκνωσης.

Παρατηρείται πως η προσθήκη υδροξυαπατίτη στην πολυμερική μήτρα, μειώνει την αντοχή της σε σχισμό συγκριτικά με αυτή της καθαρής σιλικόνης. Αυτό οφείλεται στην ύπαρξη συσσωματωμάτων υδροξυαπατίτη στην μάζα του νανοσυνθέτου, και λόγω του πολύ μικρού πάχους των δοκιμίων σχισμού τα συσσωματώματα αυτά αποτελούν σημεία αστοχίας του νανοσυνθέτου κατά την δοκιμή σε σχισμό. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα πως σε νανოსύνθετα συγκεκριμένων διαστάσεων, η προσθήκη υδροξυαπατίτη HAp μπορεί ενδεχομένως να οδηγήσει στην δημιουργία συσσωματωμάτων ενισχυτικού στη μάζα της πολυμερικής μήτρας, λόγω κακής διασποράς, με αποτέλεσμα να οδηγήσει σε μείωση της αντοχής σε σχισμό.

#### 4.8 Μελέτη διόγκωσης σε τολουόλιο

Με σκοπό την μελέτη των ιδιοτήτων του πλέγματος των ελαστομερών σιλικόνης, και ειδικότερα την επίδραση των ανόργανων νανοσωματιδίων του μέσου ενίσχυσης στη διαμόρφωση του, έλαβαν χώρα πειράματα διόγκωσης σε τολουένιο σε θερμοκρασία και πίεση δωματίου. Στα πειράματα αυτά, μελετήθηκε η μεταβολή του ποσοστού βάρους νανοσυνθέτων PDMS με διάφορες συγκεντρώσεις μέσου ενίσχυσης, τα οποία εμβαπτίστηκαν σε τολουόλιο. Τα μόρια του τολουολίου εισέρχονται στο πλέγμα του PDMS με αποτέλεσμα αυτό να διογκώνεται. Με την πάροδο του χρόνου το πλέγμα της σιλικόνης αδυνατεί να προσροφήσει περισσότερο τολουόλιο με αποτέλεσμα να σταματά η μεταβολή βάρους του δοκιμίου. Το βάρος των δοκιμίων νανοσυνθέτων καταγράφεται σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα με σκοπό την σκιαγράφηση του ρυθμού απορρόφησης τολουολίου από την σιλικόνη. Η διόγκωση υπολογίζεται από τον λόγο της διαφοράς της αρχικής μάζας του νανοσυνθέτου από την αντίστοιχη σε χρόνο  $t$ , προς την αρχική μάζα.

Για τον υπολογισμό του μοριακού βάρους μεταξύ δύο σταυροδεσμών ( $M_c$ ), χρησιμοποιείται η σχέση των Flory-Huggins<sup>[6]</sup>:

$$\frac{\rho_p}{M_c} = - \frac{[\ln(1 - u_2) + u_2 + \chi u_2^2]}{v_1(u_2^{\frac{1}{3}} - \frac{u_2}{2})}$$

όπου:

$u_2 = V_0/V$ : το κλάσμα όγκου του πολυμερούς στο διογκωμένο πλέγμα,

$V_0$ : ο αρχικός όγκος του πολυμερούς πριν από την διόγκωση,

$V$ : ο όγκος του διογκωμένου πολυμερούς στην τελική κατάσταση ισορροπίας,

$\chi$ : η παράμετρος αλληλεπίδρασης του Flory για το σύστημα πολυμερούς-διαλύτη,

$v_1$ : ο γραμμομοριακός όγκος του διαλύτη (για το τολουένιο  $v_1 = 105.77 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ ),

$M_c$ : το μέσου αριθμού μοριακό βάρος των τμημάτων αλύσου μεταξύ των συνδέσεων διασταύρωσης.

Για την εφαρμογή της παραπάνω σχέσης γίνεται η παραδοχή ότι δεν υπάρχουν ατέλειες πλέγματος.

Ο υπολογισμός της παραμέτρου αλληλεπίδρασης πολυμερούς – διαλύτη,  $\chi$ , για το τολουένιο (καλός διαλύτης) γίνεται από τη σχέση:

$$\chi = \chi_1 + \chi_2 u_2$$

όπου

$$\chi_1 = 0.48,$$

$$\chi_2 = 0.38 \text{ (T: } 20^\circ\text{C)}$$

Το κλάσμα όγκου του πολυμερούς,  $u_2$ , δίνεται από την σχέση:

$$u_2 = \frac{V_0}{V} = \frac{M_p/\rho_p}{(M_p/\rho_p) + (M_s/\rho_s)}$$

όπου:

$M_p$ : η μάζα του πολυμερούς πριν από τη διόγκωση,

$\rho_p$ : η πυκνότητα του πολυμερούς,

$M_s$ : η μάζα του προσροφημένου διαλύτη στην κατάσταση ισορροπίας,

$\rho_s$ : η πυκνότητα του διαλύτη όπου για το τολουένιο ισχύει:  $\rho_s = 871 \text{ kg/m}^3$ .

Είναι προφανές ότι  $M_s$  ισούται με την μάζα του διογκωμένου πολυμερούς από την οποία έχει αφαιρεθεί η μάζα πολυμερούς πριν από τη διόγκωση.

Για τον υπολογισμό του μοριακού βάρους ανάμεσα στις συνδέσεις διασταύρωσης,  $M_c$ , από το πείραμα εφελκυσμού, χρησιμοποιείται η παρακάτω σχέση:

$$E = \frac{3RT\rho}{M_c}$$

όπου:

$E$ : το μέτρο ελαστικότητας,

$R$ : η παγκόσμια σταθερά των αερίων η οποία είναι ίση με  $8.314 \text{ cm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

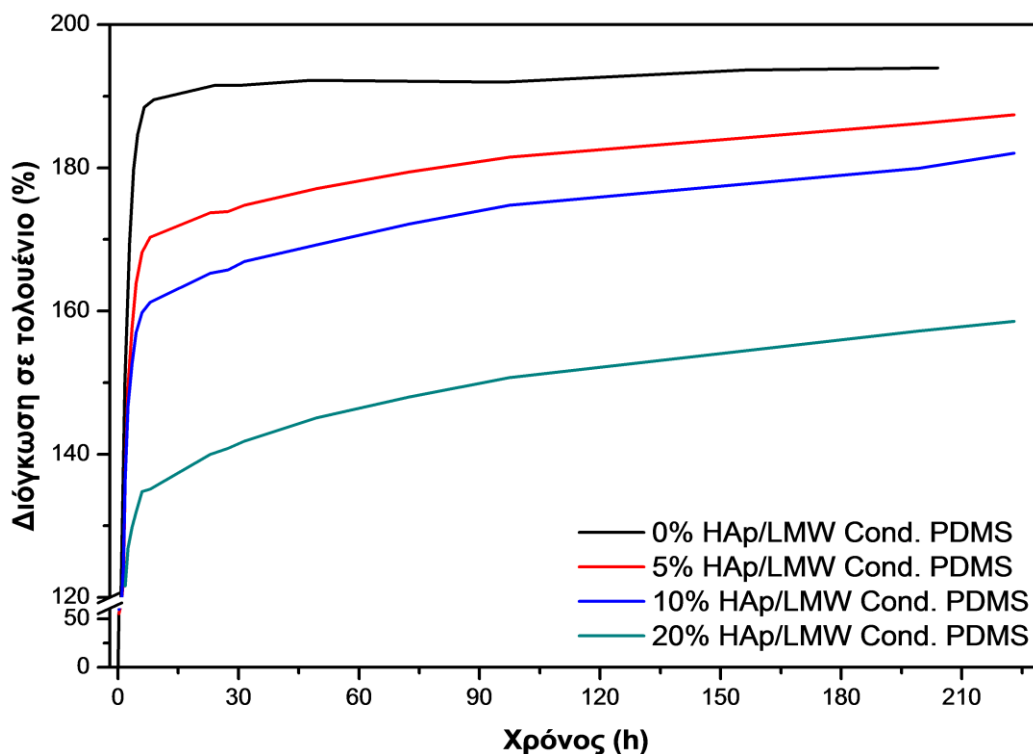
$$T = 293 \text{ K},$$

$\rho$ : η πυκνότητα της πολυσιλοξάνης,

$M_c$ : το μέσο μοριακό βάρος μεταξύ σταυροδεσμών.

Η παραπάνω σχέση αναφέρεται σε ελαστομερές με τέλειο δίκτυο, χωρίς ελεύθερα άκρα αλύσεων. Επίσης, θεωρεί ότι η παραμόρφωση του δικτύου αυτού είναι ισομετρική, δηλαδή κάθε στοιχείο του όγκου του υφίσταται μία παραμόρφωση σε τέλεια γεωμετρική αναλογία με την παραμόρφωση του συνολικού δοκιμίου. Λόγω της ισομετρικής παραμόρφωσης, οι συντεταγμένες των άκρων μίας μακροαλύσου του δικτύου μεταξύ δυο σταυροδεσμών μεταβάλλονται επίσης εντελώς ανάλογα με την παραμόρφωση του συνολικού δοκιμίου. Επίσης, αναφέρεται σε μικρές παραμορφώσεις ( $\lambda=1$ )

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα και στον πίνακα που ακολουθούν η προσθήκη υδροξυαπατίτη μειώνει σημαντικά τη προσροφητική ικανότητα του συνθέτου συγκριτικά με αυτή της καθαρής σιλικόνης.



**Διάγραμμα 4.11:** Μελέτη διόγκωσης πλέγματος νανοσυνθέτων HAp/PDMS συμπύκνωσης, τα οποία εμβαπτίσθηκαν σε τολουόλιο.

**Πίνακας 4.9:** Επί τοις εκατό διόγκωση νανοσυνθέτων HAp/PDMS συμπύκνωσης, στην ισορροπία/Mc.

Περιεκτικότητα HA (%)	% Διόγκωση στην ισορροπία	Mc (g/mol) (Διόγκωση)	Mc (g/mol) (Μέτρο ελαστικότητας)
0	196.45±0.47	5565±21	5611±257
5	187.40±0.34	5178±76	5481±173
10	182.05±0.38	4728±24	5567±138
20	158.57±0.64	3377±32	4345±205

Η μείωση αυτή της προσροφημένης ποσότητας διαλύτη λόγω αύξησης της περιεκτικότητας του υδροξυαπατίτη στην πολυμερική μήτρα, ενδεχομένως να οφείλεται στην αύξηση του δαιδαλώδους του μονοπατιού διάχυσης του πλέγματος του νανοσυνθέτου και στην δυσκολία του διαλύτη να εισχωρήσει στην μάζα του πολυμερούς. Επιπρόσθετα, η αύξηση της πυκνότητας των διασταυρώσεων λόγω φυσικοχημικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ μήτρας και μέσου ενίσχυσης οδηγεί σε ακόμα μεγαλύτερη παρεμπόδιση των μορίων τολουολίου στην εισροή τους μέσα στην μάζα του νανοσυνθέτου. Επίσης διαπιστώνεται πως όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα HAp στο νανοςύνθετο, τόσο η ποσότητα τολουολίου που μπορεί αυτό να απορροφήσει μειώνεται.

Στον πίνακα παρατηρούμε και την συσχέτιση μεταξύ των τιμών Mc που προέκυψαν από το πείραμα της διόγκωσης και αυτών που υπολογίζονται από το μέτρο ελαστικότητας. Όπως παρατηρείται οι τιμές και των δύο μεθόδων υπολογισμού ακολουθούν ένα κοινό μοτίβο, όπου αυξανόμενης της περιεκτικότητας μέσου ενίσχυσης, μειώνεται η τιμή του Mc και επομένως αυξάνεται η πυκνότητα του συνθέτου. Παρόλα αυτά εντοπίζονται αποκλίσεις. Οι αποκλίσεις αυτές είναι δικαιολογημένες καθώς οι υπολογισμένες τιμές του Mc έχουν ληφθεί μετά από την λήψη κάποιων παραδοχών.



## **Βιβλιογραφία 4<sup>ο</sup> Κεφαλαίου:**

- [1] Μ. Όξενκιουν - Πετροπούλου, «Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης –Φασματομετρικές Μέθοδοι», Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα 2006.
- [2] Α. Παππά, «Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης –Χρωματογραφικές, Θερμικές, Ηλεκτρομετρικές, Φασματομετρία Μάζας», Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα 2004.
- [3] Nezahat Kivrak and A. Cunezt Tas, Synthesis of Calcium Hydroxyapatite–Tricalcium Phosphate (HA–TCP) Composite Bioceramic Powders and Their Sintering Behavior, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81[9] 2245–52 (1998).
- [4] Kalpana S Katti, Dinesh R Katti and Rajalaxmi Dash, Synthesis and characterization of a novel chitosan/montmorillonite/hydroxyapatite nanocomposite for bone tissue engineering, *IOP PUBLISHING, Biomed. Mater.*3 (2008).
- [5] Wang J., Chen Y., Jin Q., Preparation and Characteristics of a Novel Silicon Rubber Nanocomposite Based on Organophilic Montmorillonite. *High Performance Polymers*, 2006;18(3) 325-340.
- [6] Flory P., Principles of Polymer Chemistry, Cornell Univ. Press, 9<sup>th</sup> Ed., 1975, p.579.
- [7] M. Abdul Kader, Changwoon Nah, Influence of clay on the vulcanization kinetics of fluoroelastomer nanocomposites, *Polymer* 45 (2004) 2237–2247.
- [8] Takeuchi H., Cohen C., Reinforcement of Poly(dimethylsiloxane) Elastomers by Chain-End Anchoring to Clay Particles. *Macromolecules*, 1999;32(20), 6792-6799.
- [9] Schmidt D., Giannelis E., Silicate Dispersion and Mechanical Reinforcement in Polysiloxane/Layered Silicate Nanocomposites, *Chem. Mater.* 2010;22(1), 167-174.
- [10] LEO MANDELKERN, CRYSTALLIZATION OF POLYMERS, SECOND EDITION, Volume 1, Equilibrium Concepts, Cambridge.
- [11] Schmidt D., Clement F., Giannelis E., On the Origins Of Silicate Nanocomposites. *Advanced Functional Materials*, 2005;16(3), 417-425.
- [12] Joseph Goldstein, Dale E. Newbury, David C. Joy, Charles E. Lyman, Patrick Echlin, Eric Lifshin, L.C. Sawyer, J.R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, third edition, Springer 2007.
- [13] Kader M., Nah C. Influence of clay on the vulcanization kinetics of fluoroelastomer nanocomposites. *Polymer* 2004;45(7):2237-2247
- [14] Anthooylis G., Kontoy E., Micromechanical behavior of particulate polymer nanocomposites, *Polymer*, 2008;49(7), 1934-1942.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5<sup>ο</sup>

### ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΟΡΥΚΤΗΣ ΑΡΓΙΛΟΥ/PDMS ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ.

#### 5.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο που ακολουθεί, παρατίθενται τα αποτελέσματα της έρευνας με έμφαση στην επίδραση της ενσωμάτωσης σωματιδίων στη δομή, στις θερμικές και στις μηχανικές ιδιότητες του νανοσυνθέτου πολυσιλοξάνης προσθήκης.

Στα νανοσύνθετα που μελετήθηκαν, χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικές πολυσιλοξάνες ως πολυμερικές μήτρες. Η πρώτη είναι η πολυσιλοξάνη προσθήκης χαμηλού μοριακού βάρους, η οποία μελετήθηκε ως προς την ενίσχυση της με οργανικά τροποποιημένη άργιλο με το εμπορικό όνομα Cloisite 20A. Στην περίπτωση αυτής της σιλικόνης τα αποτελέσματα της έρευνας συγκρίθηκαν και με αυτά των νανοσυνθέτων ίδιας πολυμερικής μήτρας άλλα με χρήση οργανικά τροποποιημένου αργίλου με το εμπορικό όνομα Cloisite 30B ως μέσο ενίσχυσης. Η δεύτερη είναι η πολυσιλοξάνη προσθήκης υψηλού μοριακού βάρους, η οποία μελετήθηκε ως προς την ενίσχυση της με οργανικά τροποποιημένη άργιλο με το εμπορικό όνομα Cloisite 30B. Η μελέτη της δομής πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια περίθλασης ακτίνων X. Ακολούθησε η μελέτη των θερμικών ιδιοτήτων με την βοήθεια θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης, TGA, και η μελέτη των θερμικών μεταπτώσεων των νανοσυνθέτων μέσω της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης, DSC. Τέλος ακολούθησε ο χαρακτηρισμός των μηχανικών ιδιοτήτων των νανοσυνθέτων με πειράματα δοκιμής σε εφελκυσμό, χρήση του τροποποιημένου μοντέλου Halpin-Tsai για την εκτίμηση της διασποράς των νανοσωματιδίων στην μάζα του ελαστομερούς και μελέτη της πυκνότητας του πλέγματος μέσω πειραμάτων διόγκωσης των νανοσυνθέτων σε τολουένιο.

#### 5.2 Ανάλυση με Περίθλαση Ακτίνων X (XRD)

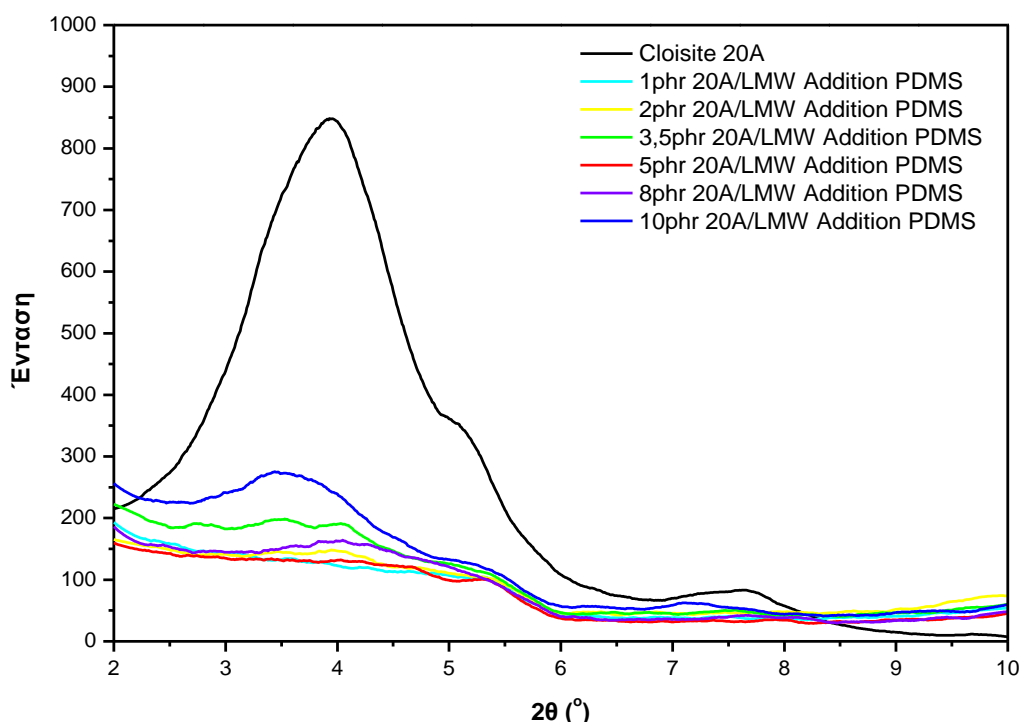
Όπως περιγράφεται και στο κεφάλαιο 4, ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X δίνει πληροφορίες για την τρισδιάστατη διάταξη των ατόμων ή μορίων σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα βασισόμενη στο φαινόμενο της περίθλασης μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X, γνωστού μήκους κύματος  $\lambda$ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων/δοκιμίων. Ο υπολογισμός των εσωτερικών διαστημάτων  $d$  των κρυσταλλικών επιπέδων, μέσω του προσδιορισμού της περιθλώμενης ακτινοβολίας X, γίνεται με βάση τον νομό του Bragg, σύμφωνα με τον οποίο:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Με τον προσδιορισμό των κρυσταλλικών επιπέδων  $d$ , τα οποία είναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλική ένωση μπορεί να γίνει ο ποιοτικός προσδιορισμός της προς εξέταση ουσίας.<sup>[1][2]</sup>

### 5.2.1 Νανοςύνθετα πολυσιλοξάνης προσθήκης χαμηλού μοριακού βάρους (LMW PDMS)/ ορυκτής αργίλου, (Cloisite 20A).

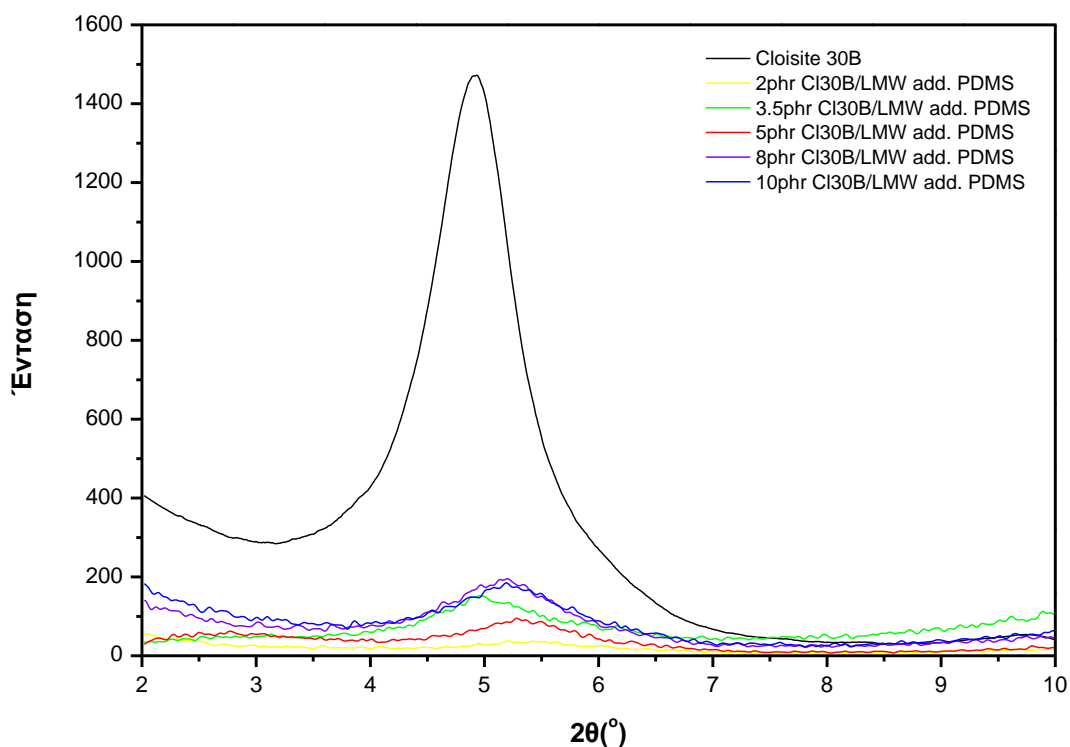
Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιήθηκε και για τον χαρακτηρισμό δοκιμίων που παρασκευάστηκαν με μήτρα πολυδιμεθυλοσιλοξάνη με ακραίες βινυλικές ομάδες ενισχυμένη με οργανικά τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη με το εμπορικό όνομα Cloisite 20A. Ακολουθεί το διάγραμμα που προέκυψε από την ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X συνθέτων Cloisite 20A/LMW PDMS προσθήκης.



**Διάγραμμα 5.1:** Φάσματα XRD συνθέτων Cloisite 20A/LMW PDMS προσθήκης.

Μελετώντας το παραπάνω διάγραμμα 5.1, και πιο συγκεκριμένα το φάσμα του καθαρού μέσου ενίσχυσης, παρατηρείται πως ο μοντμοριλλονίτης Cloisite 20A, εμφανίζει κορυφές στις γωνίες  $2\theta=4^\circ$ ,  $2\theta=5^\circ$  και  $2\theta=7.5^\circ$ . Παρατηρείται επίσης πως τα φάσματα των συνθέτων Cloisite 20A/LMW addition PDMS, εμφανίζουν επίσης αυτές τις κορυφές με τα σύνθετα περιεκτικότητας 1 phr, 2 phr, 3.5 phr, και 5 phr, να εμφανίζουν αχνές και δύσκολο στο να διακριθούν κορυφές ενώ τα σύνθετα μεγαλύτερων περιεκτικότητας, 8phr και 10 phr, να εμφανίζουν αρκετά διακριτές και έντονες κορυφές. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι σε χαμηλές περιεκτικότητες έχουμε πολύ καλή διασπορά, εμφωλιασμό και αποφολίδωση των φιλιδίων της αργίλου από την πολυμερική μήτρα, ενώ σε μεγαλύτερες περιεκτικότητες περιορίζεται αυτή η ικανότητα με αποτέλεσμα να παρουσιάζονται εντονότερες οι κορυφές που αντιστοιχούν στον μοντμοριλλονίτη Cloisite 20A.

Ακολουθεί το διάγραμμα που προέκυψε από την ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X συνθέτων Cloisite 30B/LMW addition PDMS.



**Διάγραμμα 5.2:** Φάσματα XRD συνθέτων Cloisite 30B/LMW addition PDMS.

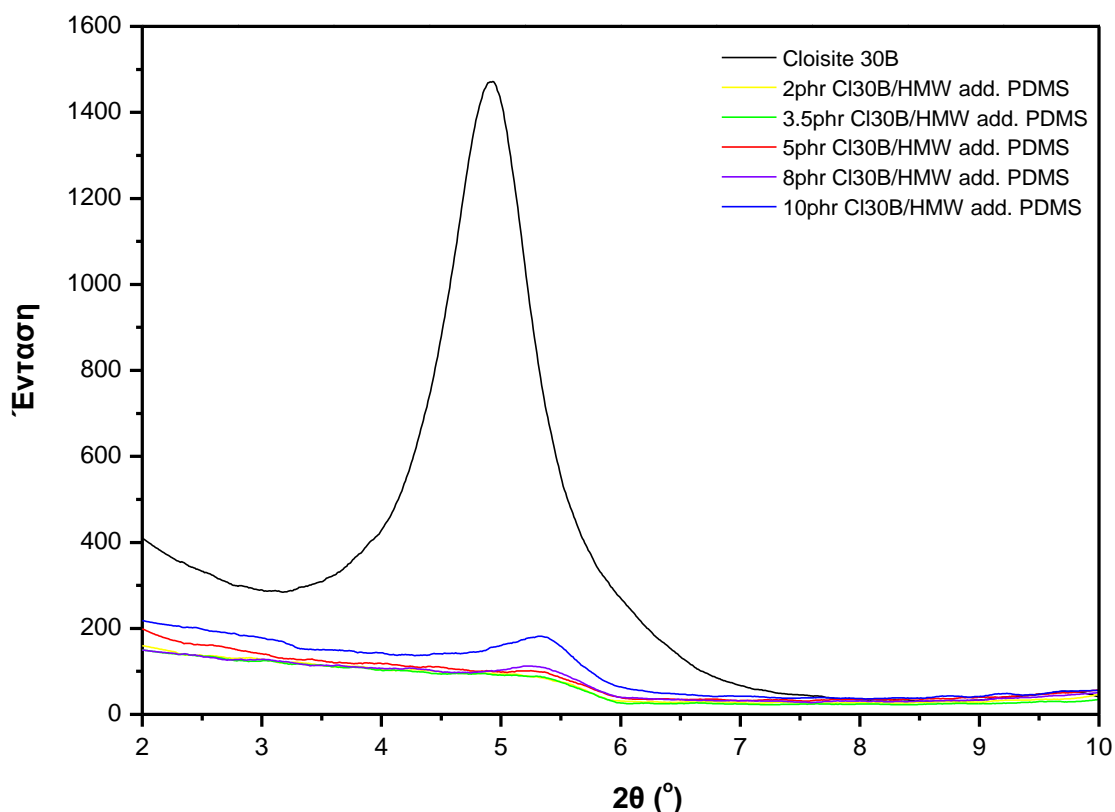
Στο παραπάνω διάγραμμα 5.2, στο φάσμα του καθαρού μέσου ενίσχυσης, παρατηρείται πως ο μοντμοριλλονίτης Cloisite 30B, εμφανίζει κορυφή στη γωνία  $2\theta=5^\circ$ . Παρατηρείται επίσης πως τα φάσματα των συνθέτων Cloisite 30B/LMW addition PDMS, περιεκτικότητας 3.5, 5, 8 και 10 phr εμφανίζουν διακριτή κορυφή στην γωνία του μοντμοριλλονίτη 30B ενώ το φάσμα συνθέτου περιεκτικότητας 2 phr δεν εμφανίζει έντονα την κορυφή αυτή λόγω διασποράς και αποφολίδωσης των φυλλιδίων της αργίλου στην μάζα της σιλικόνης. Ακολουθεί ο συγκριτικός πίνακας με τα αποτελέσματα XRD των εξεταζόμενων νανοσυνθέτων LMW PDMS προσθήκης.

**Πίνακας 5.1:** Χαρακτηριστικά κορυφής XRD για τους εξεταζόμενους τύπους νανοσυνθέτων LMW PDMS προσθήκης.

LMW PDMS	d(Å)		2θ(°)		Ένταση	
	C120A	C130B	C120A	C130B	C120A	C130B
1phr	-	-	-	-	-	-
2phr	-	-	-	-	-	-
3.5phr	-	17.80	-	4.96	-	152
5phr	-	16.66	-	5.17	-	95
8phr	22.16	17.07	3.98	5.30	22	195
10phr	26.13	17.00	3.38	5.15	26	185
MMT	22.49	17.43	3.93	5.07	850	1470

### 5.2.2 Νανοςύνθετα πολυσιλοξάνης προσθήκης υψηλού μοριακού βάρους (HMW PDMS)/ ορυκτής αργίλου, (Cloisite 30B).

Στο παρακάτω διάγραμμα 5.3 και στον πίνακα 5.2, παρατηρείται πως ο μοντμοριλλονίτης Cloisite 30B, παρουσιάζει κορυφή στη γωνία  $2\theta=5$ . Παρατηρείται επίσης πως τα φάσματα των συνθέτων Cloisite 30B/HMW addition PDMS, περιεκτικότητας 2, 3.5, 5 και 8 phr εμφανίζουν διακριτή κορυφή στην γωνία του μοντμοριλλονίτη 30B ενώ το φάσμα συνθέτου περιεκτικότητας 10 phr εμφανίζει αρκετά εντονότερη την κορυφή αυτή. Το φαινόμενο αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι στις χαμηλότερες περιεκτικότητες μέσου ενίσχυσης, λαμβάνει χώρα πιο ολοκληρωμένη διασπορά των φιλιδίων αργίλου στην μάζα του πολυμερούς με αποτέλεσμα την εμφάνιση κορυφής χαμηλότερης έντασης, σε αντίθεση με αυτή του φάσματος μεγαλύτερης περιεκτικότητας σε Cloisite 30B. Επίσης παρατηρείται μετατόπιση της γωνίας  $2\theta$ , σε υψηλότερες τιμές το οποίο οφείλεται σε μείωση της απόστασης μεταξύ των πλακιδίων του MMT, πιθανά λόγω φαινομένων ρήξης της τακτικής δομής του αργιλοπυριτικού μέσου, κατά την παρασκευή των νανοσυνθέτων με την τεχνική των υπερήχων.



**Διάγραμμα 5.3:** Φάσματα XRD συνθέτων Cloisite 30B/HMW addition PDMS.

**Πίνακας 5.2:** Χαρακτηριστικά κορυφής XRD συνθέτων Cloisite 30B/HMW addition PDMS.

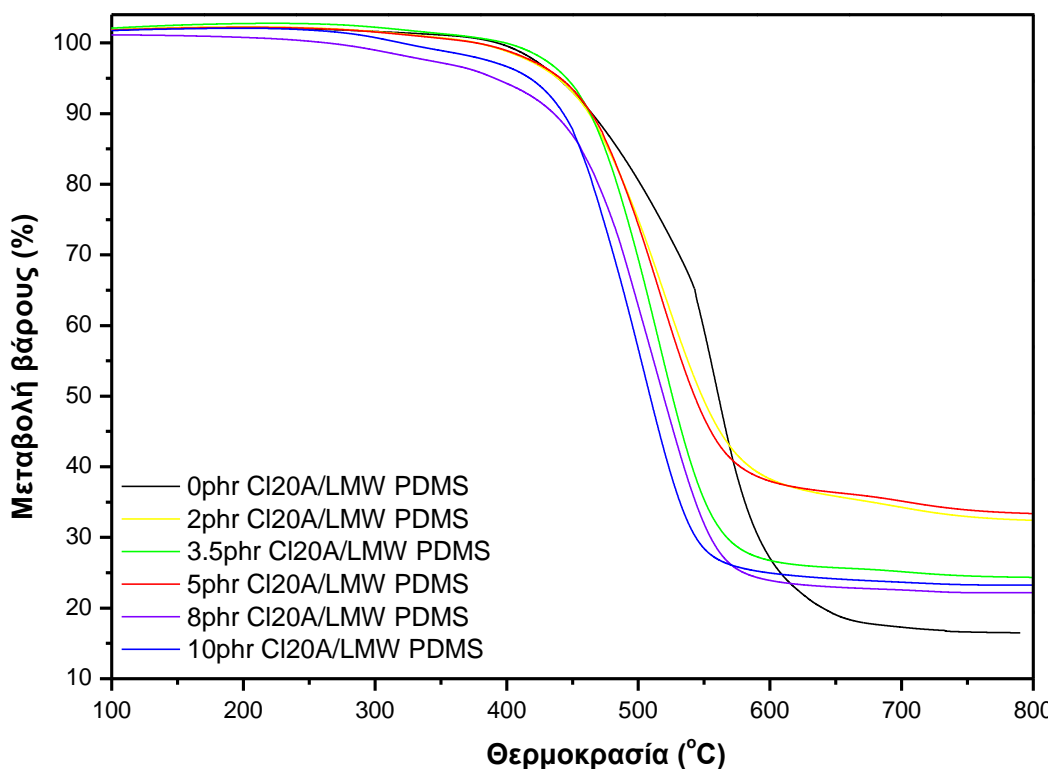
HMW PDMS /Cloisite 30B	d(Å)	2θ(°)	Ένταση
1phr	-	-	-
2phr	-	-	-
3.5phr	-	-	-
5phr	16.73	5.28	106
8phr	16.86	5.24	114
10phr	16.55	5.33	183
MMT	1743	5.07	1470

### 5.3 Θερμοβαρμετρική ανάλυση (TGA)

Για την μελέτη της θερμικής διάσπασης και της θερμικής σταθερότητας της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης και των νανοσυνθέτων της, έλαβαν χώρα πειράματα θερμοβαρμετρικής ανάλυσης (TGA) σε αδρανές περιβάλλον αζώτου.

### 5.3.1 Νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης προσθήκης χαμηλού μοριακού βάρους (LMW PDMS)/ ορυκτής αργίλου, (Cloisite 20A)

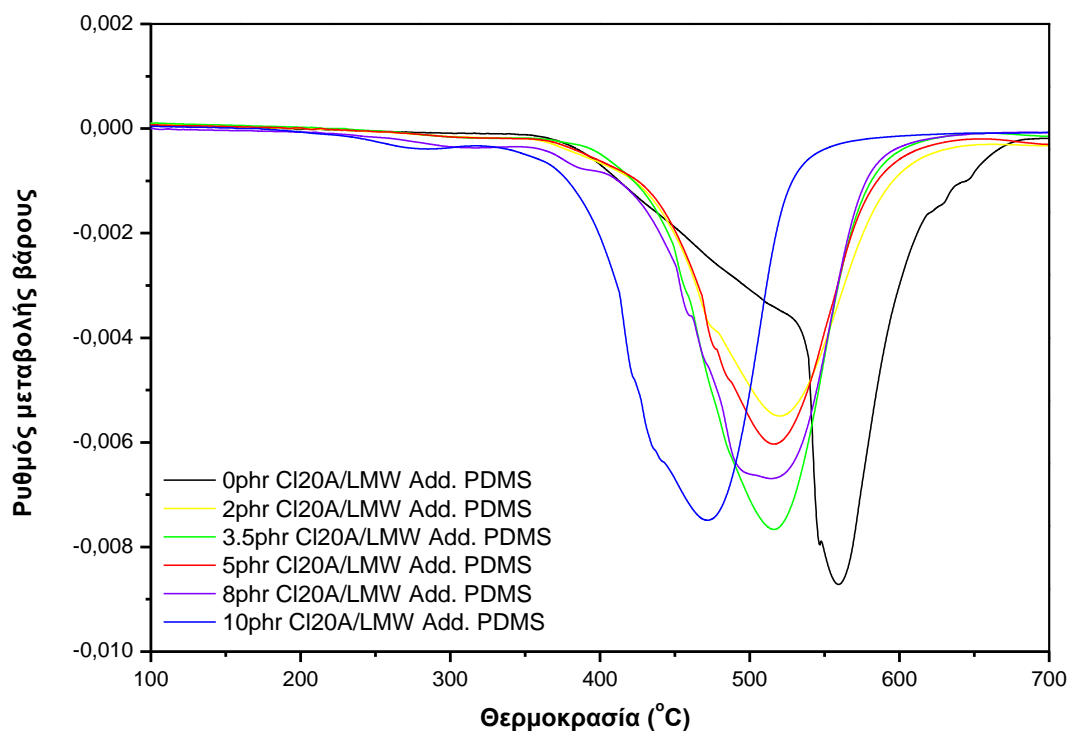
Ακολουθούν διαγράμματα 5.4 και 5.5, στα οποία φαίνεται η μεταβολή του βάρους των συνθέτων Cloisite 20A/LMW PDMS προσθήκης σε σχέση με την θερμοκρασία καθώς και ο ρυθμός μεταβολής βάρους, των συνθέτων αυτών, ως προς την θερμοκρασία αντίστοιχα. Από την επεξεργασία των παρακάτω διαγραμμάτων προκύπτουν τα αποτελέσματα του πίνακα με τις τιμές της θερμοκρασίας έναρξης της θερμικής αποδόμησης της σιλικόνης ( $T_{onset}$ ), της θερμοκρασίας του μέγιστου ρυθμού θερμικής αποδόμησης ( $T_{peak}$ ) και τις τιμές του βάρους του υπολείμματος της καύσης (%) των δοκιμίων.



**Διάγραμμα 5.4:** Μεταβολή βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας συνθέτων Cloisite 20A/LMW PDMS προσθήκης.

Στο παραπάνω Διάγραμμα 5.4, παρατηρείται πως αύξηση της περιεκτικότητας ενισχυτικού Cloisite 20A συνεπάγεται μείωση της θερμοκρασίας έναρξης της αποδόμησης  $T_{onset}$ , καθώς και μείωση της θερμοκρασίας μέγιστου ρυθμού αποδόμησης  $T_{peak}$ . Το υπόλειμμα (residue) παρατηρείται πως λαμβάνει μεγαλύτερες τιμές στα δοκίμια με ενισχυτικό από ότι σε αυτά της καθαρής.





**Διάγραμμα 5.5:** Ρυθμός μεταβολής βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας συνθέτων Cloisite 20A/LMW PDMS προσθήκης.

Στο παραπάνω Διάγραμμα 5.5, παρατηρείται πως αυξανόμενης της περιεκτικότητας Cloisite 20A στα δοκίμια, η θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού των συνθέτων μειώνεται και μάλιστα αισθητά. Ακολουθεί ο πίνακας 5.3, με τις τιμές των χαρακτηριστικών θερμοκρασιών που προέκυψαν από τη θερμοβαρυστική ανάλυση των νανοσυνθέτων Cloisite 20A/LMW PDMS προσθήκης.

**Πίνακας 5.3:** Αποτελέσματα θερμοβαρυστικής ανάλυσης νανοσυνθέτων Cloisite 20A/LMW PDMS προσθήκης.

Cloisite 20A/LMW PDMS προσθήκης	$T_{\text{onset}}$ (°C)	$T_{\text{peak}}$ (°C)	Υπόλειμμα
0 phr	528.6±0.30	567.5±0.65	19.83±0.42
2 phr	464.0±0.80	524.7±0.46	28.60±1.21
3.5 phr	461.1±0.30	519.5±0.32	22.12±0.34
5 phr	469.6±0.14	525.9±0.93	31.63±1.14
8 phr	451.5±0.48	514.7±0.05	20.38±1.13
10 phr	447.0±1.05	509.3±0.73	20.11±0.22

Από τα αποτελέσματα του παραπάνω πίνακα φαίνεται πως η παρουσία των σωματιδίων του οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη μετατοπίζει την θερμική αποδόμηση του συνθέτου σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από αυτές της αποδόμησης της καθαρής σιλικόνης. Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται στην πρόωρη αποδόμηση του οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη ο οποίος αποσυντίθεται σχετικά ευκολότερα λόγω του χαμηλού μοριακού του βάρους. Για τον τύπο αυτό των συνθέτων, η διασπορά και αποφωλίδωση των πλακιδίων του φυλλοπυριτικού μέσου ενίσχυσης στην ελαστομερική μήτρα, δρα καταλυτικά στη θερμική διάσπαση του πολυμερούς και συμβάλει στην ευκολότερη αποδόμηση του.

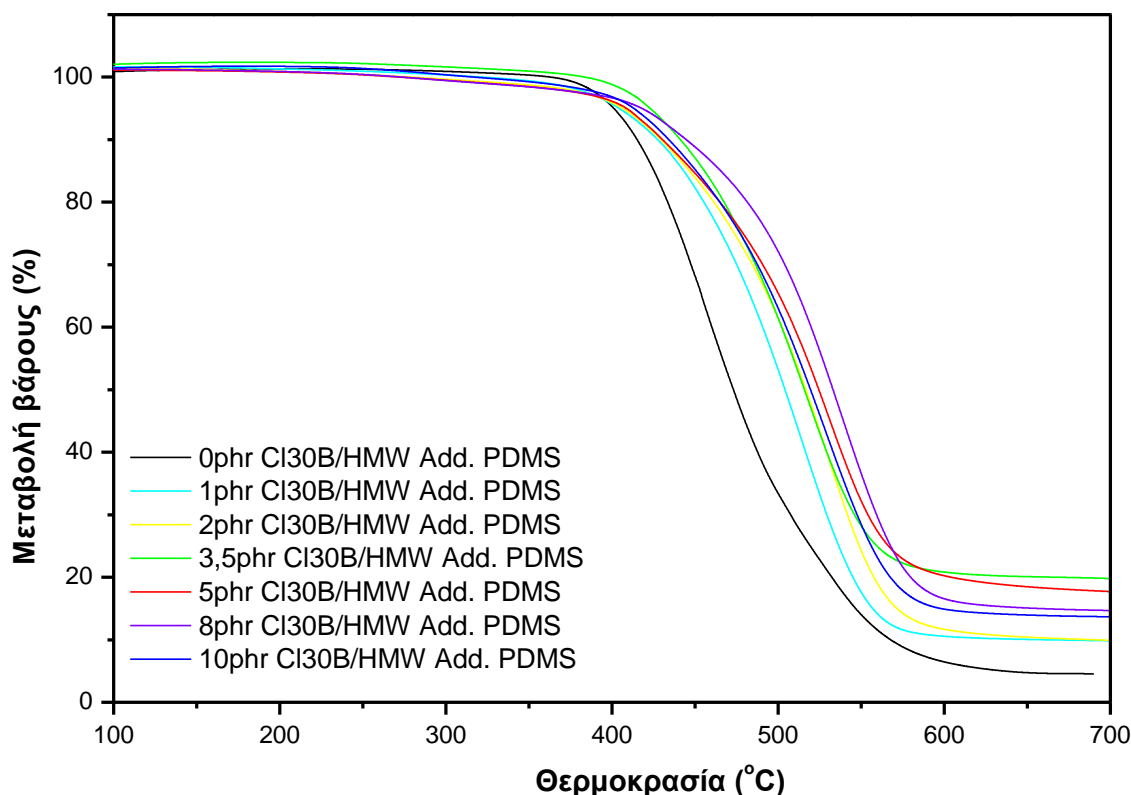
Παρακάτω παρατίθεται πίνακας με τα αποτελέσματα θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης νανοσυνθέτων Cloisite 30B/LMW PDMS προσθήκης, προς σύγκριση αυτών με τα αντίστοιχα των συνθέτων Cloisite 20A/LMW PDMS προσθήκης. Παρατηρείται πως και στην περίπτωση του Cloisite 30B υπάρχει μείωση της τιμής της θερμοκρασίας έναρξης της αποδόμησης  $T_{onset}$ , καθώς και αυτής της θερμοκρασίας μέγιστου ρυθμού αποδόμησης  $T_{peak}$ , αλλά με πιο ομαλό ρυθμό. Τα αίτια μείωσης των χαρακτηριστικών αυτών θερμοκρασιών οφείλονται στους ίδιους λόγους όπως αναλύθηκαν στην περίπτωση του Cloisite 20A. Η διαφορά δε της επίδρασης των δυο τύπων οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη στην θερμική σταθερότητα του συνθέτου, πιθανά να οφείλεται στην δομή των συνθέτων και ειδικότερα στην διασπορά των νανοσωματιδίων που επετεύχθη κατά την διαδικασία της παρασκευής των δειγμάτων, καθώς και στις αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται με τις διαφορετικές οργανικές τροποποιήσεις.

**Πίνακας 5.4:** Αποτελέσματα θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης συνθέτων Cloisite 30B/LMW προσθήκης PDMS.

Cloisite 30B/LMW PDMS προσθήκης	$T_{onset}$ (°C)	$T_{peak}$ (°C)	Υπόλειμμα
0 phr	528.6±0.25	567.5±0.70	19.83±0.42
2 phr	472.2±0.90	537.7±1.00	23.73±0.86
3.5 phr	470.9±1.00	532.6±0.20	30.98±0.59
5 phr	464.8±0.90	525.6±0.89	19.29±1.62
8 phr	456.6±1.10	515.1±1.76	19.76±1.54
10 phr	451.0±0.65	512.5±0.46	19.92±0.09

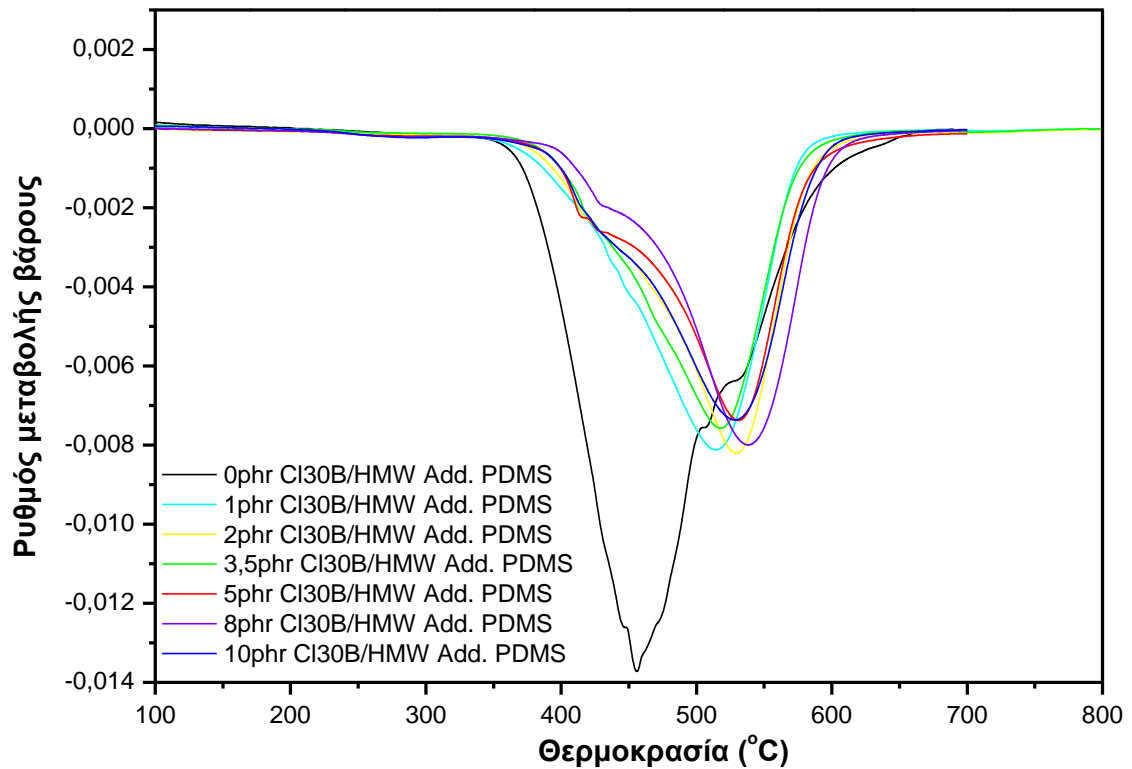
### 5.3.2 Νανοςύνθετα πολυσιλοξάνης προσθήκης υψηλού μοριακού βάρους (HMW PDMS)/ ορυκτής αργίλου, (Cloisite 30B)

Ακολουθούν τα διαγράμματα μεταβολής του βάρους και του ρυθμού μεταβολής βάρους των δοκιμίων Cloisite 30B/HMW PDMS προσθήκης συναρτήσει της θερμοκρασίας. Από την επεξεργασία των παρακάτω διαγραμμάτων προκύπτουν τα αποτελέσματα του πίνακα 5.5 με τις τιμές της θερμοκρασίας έναρξης της αποδόμησης της σιλκόνης ( $T_{\text{onset}}$ ), της θερμοκρασίας του μέγιστου ρυθμού θερμικής αποδόμησης ( $T_{\text{peak}}$ ) και τις τιμές του βάρους του υπολείμματος της καύσης (%) των δοκιμίων.



**Διάγραμμα 5.6:** Μεταβολή βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας, συνθέτων Cloisite 30B/HMW PDMS προσθήκης.

Στο παραπάνω Διάγραμμα 5.6, παρατηρείται πως η προσθήκη του Cloisite 30B στην σιλκόνη υψηλού μοριακού βάρους μετατοπίζει την θερμοκρασία έναρξης της αποδόμησης  $T_{\text{onset}}$  αλλά και την θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αποδόμησης  $T_{\text{peak}}$  του συνθέτου σε υψηλότερες τιμές, συγκριτικά με αυτές των δοκιμίων καθαρής σιλκόνης. Η βελτίωση αυτή της θερμικής σταθερότητας των νανοσυνθέτων που παρατηρείται είναι βέλτιστη για περιεκτικότητες έως 8 phr. Σε μεγαλύτερη συγκέντρωση μέσου ενίσχυσης, πιθανόν τα συσσωματώματα που δημιουργούνται να υποβαθμίζουν την θερμική σταθερότητα και να οδηγούμαστε σε κορεσμό, αν και ακόμα και στην συγκέντρωση των 10 phr, διαπιστώνονται υψηλότερες τιμές έναντι της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης προσθήκης. Και σε αυτή την περίπτωση, το άκαυστο υπόλειμμα (residue) κάθε ενισχυμένου δείγματος εμφανίζει μεγαλύτερη τιμή από αυτό της καθαρής σιλκόνης διότι στο άκαυστο υπόλειμμα του συνθέτου προστίθεται και το ανόργανο μέρος της ορυκτής αργίλου.



**Διάγραμμα 5.7:** Ρυθμός μεταβολής βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας συνθέτων Cloisite 30B/HMW PDMS προσθήκης.

**Πίνακας 5.5:** Αποτελέσματα θερμοβαρμετρικής ανάλυσης συνθέτων Cloisite 30B/HMW PDMS προσθήκης.

Cloisite 30B/HMW PDMS προσθήκης	$T_{\text{onset}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{peak}} (^{\circ}\text{C})$	Υπόλειμμα
0 phr	419.2±1.39	464.6±6.78	5.85±1.85
1 phr	446.4±3.05	518.4±0.13	7.87±2.33
2 phr	462.8±1.57	532.3±1.56	9.05±0.35
3.5 phr	454.7±0.68	521.6±0.25	17.70±2.33
5 phr	454.8±0.11	533.9±1.01	17.34±0.54
8 phr	473.3±4.59	541.6±0.19	13.56±1.65
10 phr	455.8±0.31	531.5±1.14	14.04±0.47

## 5.4 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)

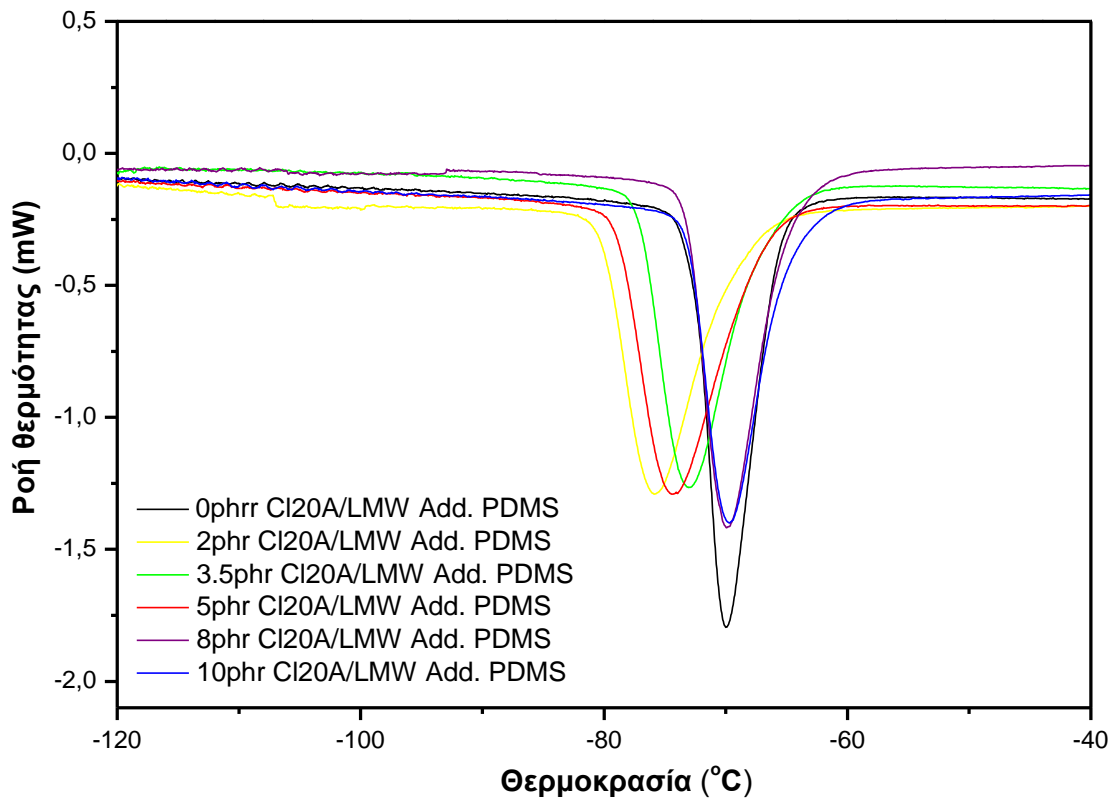
Για τον προσδιορισμό θερμικών μεταπτώσεων των πολυμερών, και σε αυτή την περίπτωση εφαρμόζεται διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC). Στα γραφήματα τα οποία λαμβάνονται μπορούν να παρατηρηθούν το σημείο υαλώδους μετάπτωσης, η κρυστάλλωση και η τήξη του πολυμερούς. Στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, ( $T_g$ ), διακρίνεται η υαλώδης μετάπτωση του συνθέτου ως αλλαγή στη γραμμή βάσης του διαγράμματος, στη θερμοκρασία κρυστάλλωσης, ( $T_c$ ), διακρίνεται η κρυστάλλωση του πολυμερούς ως εξώθερμη κορυφή, και στη θερμοκρασία τήξης, ( $T_m$ ) διακρίνεται η τήξη του πολυμερούς ως ενδόθερμη κορυφή<sup>[1][2]</sup>.

Στα νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης προσθήκης, ένα πλήθος παραγόντων με βασικότερη την δημιουργία σχετικά πυκνού πλέγματος που οδηγεί σε περιορισμό της δυνατότητας κίνησης των πολυμερικών αλυσίδων, παρατηρείται μετατόπιση του σημείου υαλώδους μετάπτωσης σε υψηλότερες θερμοκρασίες, και επίσης παρατηρούνται διαφοροποιήσεις στις θερμοκρασίες και στις ενθαλπίες κρυστάλλωσης και τήξης.

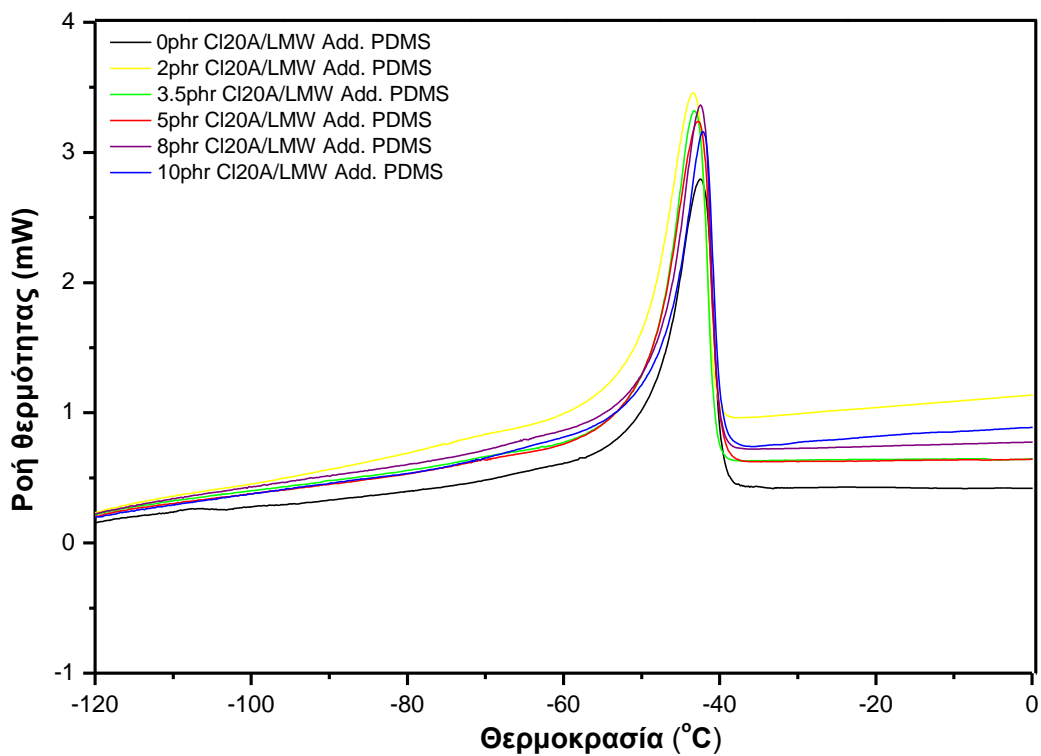
### 5.4.1 Νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης προσθήκης χαμηλού μοριακού βάρους (LMW PDMS)/ ορυκτής αργίλου, (Cloisite 20A)

Ακολουθούν τα Διαγράμματα 5.8, 5.9, 5.10 με τις καμπύλες διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης των νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης προσθήκης χαμηλού μοριακού βάρους και ορυκτής αργίλου και ο Πίνακας 5.6 με τις τιμές των χαρακτηριστικών μεταπτώσεων των εξεταζομένων δοκιμίων.

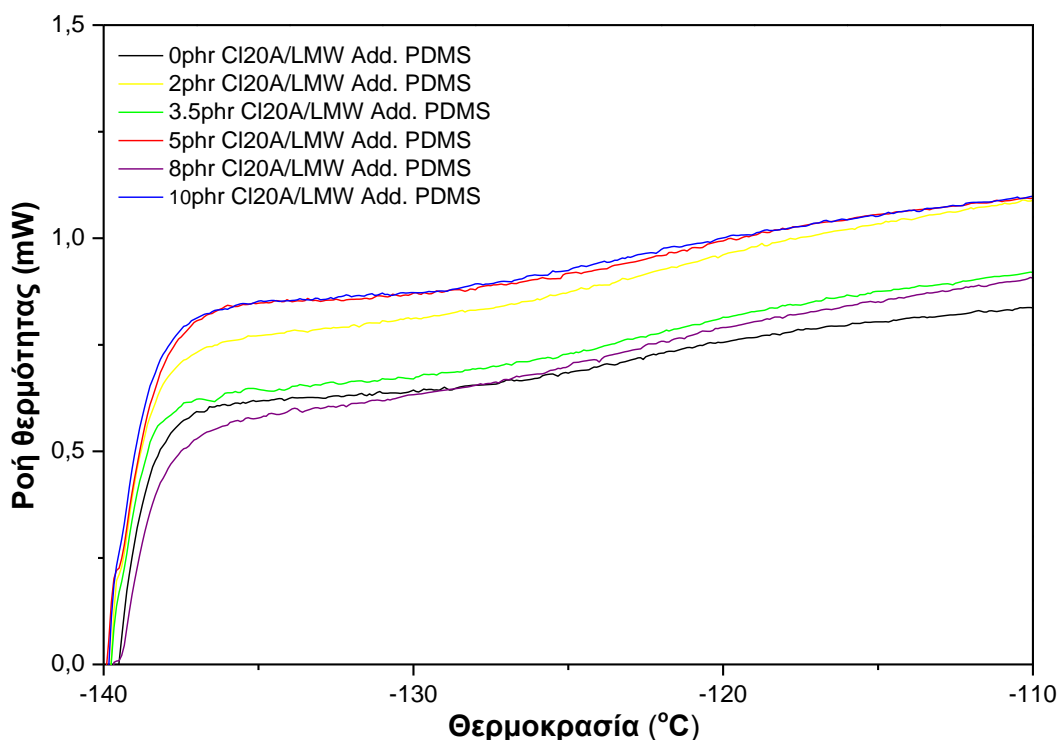
Από τα παρακάτω διαγράμματα και τον πίνακα αποτελεσμάτων διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης που ακολουθεί, παρατηρείται σταθερότητα της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης  $T_g$  στα νανοσύνθετα όλων των περιεκτικοτήτων μέσου ενίσχυσης, γύρω από την τιμή της καθαρής σιλκόνης. Επίσης παρατηρείται σταθερότητα της θερμοκρασίας τήξης  $T_m$ , ενώ μείωση παρατηρείται για την θερμοκρασία κρυστάλλωσης  $T_c$  στα δοκίμια που έχουν ενισχυθεί με Cloisite 20A σε ποσοστά ενισχύσεις από 2 έως 5 phr, συγκριτικά με αυτά της καθαρής σιλκόνης. Στα δοκίμια με περιεκτικότητα μέσου ενίσχυσης 10 και 20 phr παρατηρείται πως οι θερμοκρασίες κρυστάλλωσης παίρνουν τιμές κοντά σε αυτή της καθαρής σιλκόνης. Τέλος οι ενθαλπίες κρυστάλλωσης και τήξης φαίνεται να μην επηρεάζονται από την εισαγωγή της ορυκτής αργίλου 20A.



**Διάγραμμα 5.8:** Ενδεικτικές καμπύλες διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) συνθέτων Cloisite 20A/LMW PDMS προσθήκης (ρεύμα ψύξης).



**Διάγραμμα 5.9:** Ενδεικτικές καμπύλες διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) συνθέτων Cloisite 20A/LMW PDMS προσθήκης (ρεύμα θέρμανσης).



**Διάγραμμα 5.10:** Φαινόμενο υαλώδους μετάπτωσης συνθέτων Cloisite 20A/LMW PDMS προσθήκης.

**Πίνακας 5.6:** Αποτελέσματα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης συνθέτων Cloisite 20A/LMW PDMS προσθήκης.

Cloisite 20A/LMW PDMS προσθήκης	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$\Delta H_m$ (J/g)
0 phr	-124.1±0.21	-69.8±0.18	-42.2±0.35	-25.99±0.49	26.78±0.11
2 phr	-122.6±0.37	-75.8±0.12	-43.4±0.00	-26.31±0.18	24.45±1.20
3.5 phr	-122.9±0.36	-73.1±0.09	-43.1±0.24	-26.79±0.32	26.12±0.62
5 phr	-123.4±0.35	-74.6±0.33	-42.6±0.35	-27.58±0.54	24.96±0.07
8 phr	-124.8±0.14	-69.6±0.45	-42.8±0.47	-24.80±1.76	25.52±0.33
10 phr	-122.9±0.40	-69.7±0.07	-42.3±0.12	-25.95±0.08	24.83±0.07

Ακολουθεί ο πίνακας 5.7 με τα αποτελέσματα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης συνθέτων ορυκτής αργίλου 30B/πολυσιλοξάνης χαμηλού μοριακού βάρους LMW προσθήκης PDMS, προς σύγκριση αυτών με τα αντίστοιχα των συνθέτων ορυκτής αργίλου 20A/πολυσιλοξάνης χαμηλού μοριακού βάρους LMW προσθήκης PDMS. Στην περίπτωση των δοκιμίων ενισχυμένων με Cloisite 30B, παρατηρείται

αύξηση των θερμοκρασιών κρυστάλλωσης  $T_c$  σε όλες τις περιεκτικότητες συγκριτικά με την καθαρή σιλικόνη. Επίσης παρατηρείται μικρή αύξηση της θερμοκρασίας τήξης  $T_m$  ενώ η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης φαίνεται να μην επηρεάζεται. Η αξιοσημείωτη διαφορά ανάμεσα στα δύο ενισχυτικά, είναι πως η ενίσχυση με Cloisite 20A, δεν επηρεάζει αισθητά τις τιμές τιμών των ενθαλπών κρυστάλλωσης και τήξης των αντίστοιχων νανοσυνθέτων συγκριτικά με αυτές της καθαρής σιλικόνης, ενώ η προσθήκη Cloisite 30B οδηγεί σε αύξηση στις τιμές της ενθαλπίας κρυστάλλωσης και τήξης των παραγόμενων συνθέτων, ειδικά στις μεγαλύτερες περιεκτικότητες μέσου ενίσχυσης. Η συμπεριφορά αυτή υποδηλώνει ότι τα νανοσωματίδια του Cloisite 30B διεσπαρμένα στην ελαστομερική μήτρα, ευνοούν την περαιτέρω ανάπτυξη κρυσταλλικότητας στο ελαστομερές, λειτουργώντας ως πυρήνες κρυστάλλωσης.

**Πίνακας 5.7:** Αποτελέσματα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης συνθέτων Cloisite 30B/LMW PDMS προσθήκης.

Cloisite 30B/LMW PDMS προσθήκης	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_c$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_m$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta H_c$ (J/g)	$\Delta H_m$ (J/g)
0 phr	-124.1±0.21	-69.8±0.20	-42.2±0.40	-25.99±0.48	26.78±0.11
2phr	-124.1±0.38	-65.6±0.24	-41.2±1.00	-26.99±1.19	27.39±1.62
3.5 phr	-122.5±0.13	-66.2±0.66	-41.7±0.10	-27.77±0.88	27.55±0.86
5 phr	-125.3±0.60	-65.0±0.03	-40.8±0.30	-27.81±0.22	28.13±0.67
8 phr	-122.1±0.8	-65.1±1.70	-40.1±0.20	-29.33±1.09	29.45±0.54
10 phr	-127.0±0.21	-63.4±0.19	-39.9±0.20	-30.10±1.71	29.84±1.44

Στον παρακάτω πίνακα, πίνακας 5.8, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα υπολογισμού του ποσοστού κρυσταλλικότητας και του πάχους κρυστάλλου σε νανοσύνθετα Cloisite 20A / LMW PDMS προσθήκης και νανοσύνθετα Cloisite 30B / LMW PDMS προσθήκης. Διαπιστώνεται μείωση της κρυσταλλικότητας για τα σύνθετα Cloisite 20A, ενώ αύξηση στα νανοσύνθετα Cloisite 30B. Σύμφωνα με τους Wang et al. <sup>[3]</sup>, η διασπορά των στρωμάτων του μέσου ενίσχυσης στην πολυμερική μήτρα παρέχει πυρήνες κρυστάλλωσης, οι οποίοι προσφέρουν επιπλέον κρυσταλλικότητα. Συνεπώς η διαφοροποίηση στο ποσοστό κρυστάλλωσης πιθανόν προκύπτει από την διαφορετικής τάξεως διασπορά των νανοσωματιδίων μέσα στην μάζα του πολυμερούς. Τέλος το πάχος των αναπτυσσόμενων κρυστάλλων δεν φαίνεται ούτε σε αυτή την περίπτωση να επηρεάζεται από το μέσο ενίσχυσης που χρησιμοποιείται κάθε φορά.

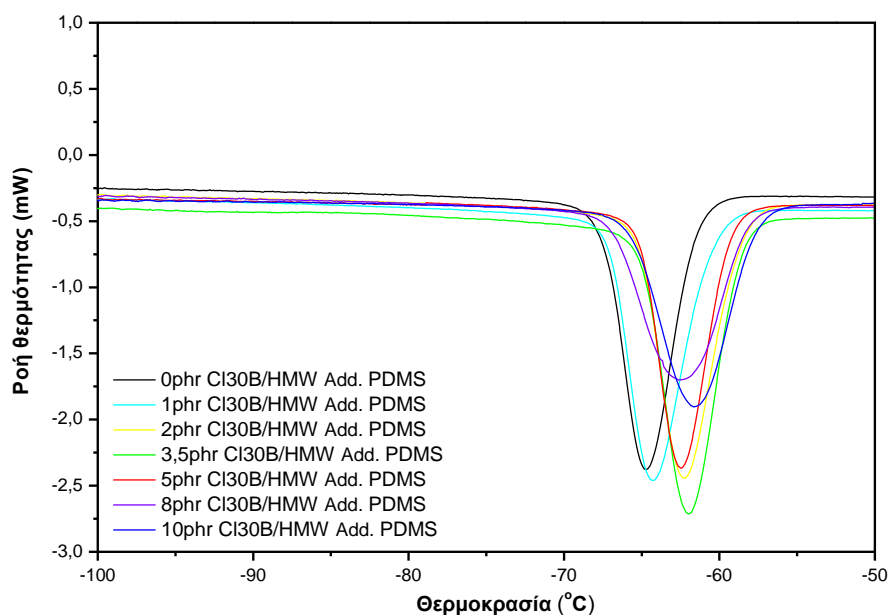


**Πίνακας 5.8:** Αποτελέσματα ποσοστού κρυσταλλικότητας και πάχους κρυστάλλων (lammella thickness) σε νανοσύνθετα Cloisite 20A / LMW PDMS προσθήκης και νανοσύνθετα Cloisite 30B / LMW PDMS προσθήκης.

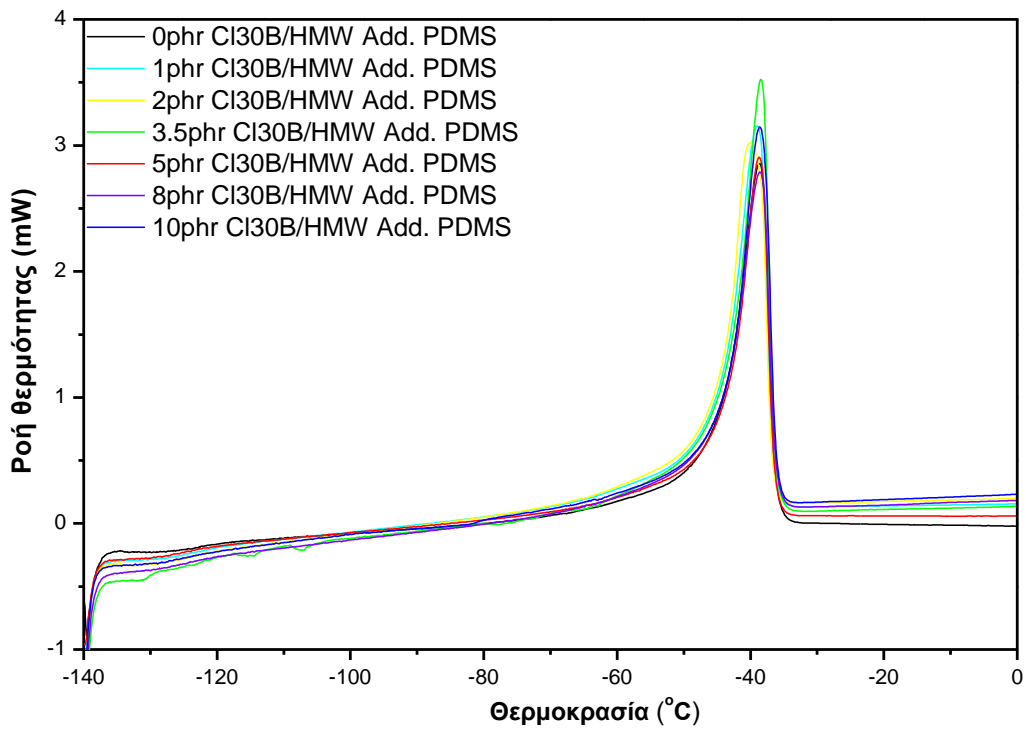
Περιεκτικότητα μέσου ενίσχυσης.	Κρυσταλλικότητα (%)	Πάχος κρυστάλλων (nm)	Κρυσταλλικότητα (%)	Πάχος κρυστάλλων (nm)
	Cloisite 20A		Cloisite 30B	
0 phr	43.68	472	43.46	472
2 phr	39.89	470	44.68	474
3.5 phr	42.61	471	44.95	473
5 phr	40.72	472	45.89	475
8 phr	41.64	471	48.05	476
10 phr	40.52	472	48.68	476

#### 5.4.2 Νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης προσθήκης υψηλού μοριακού βάρους (HMW PDMS)/ ορυκτής αργίλου, (Cloisite 30B)

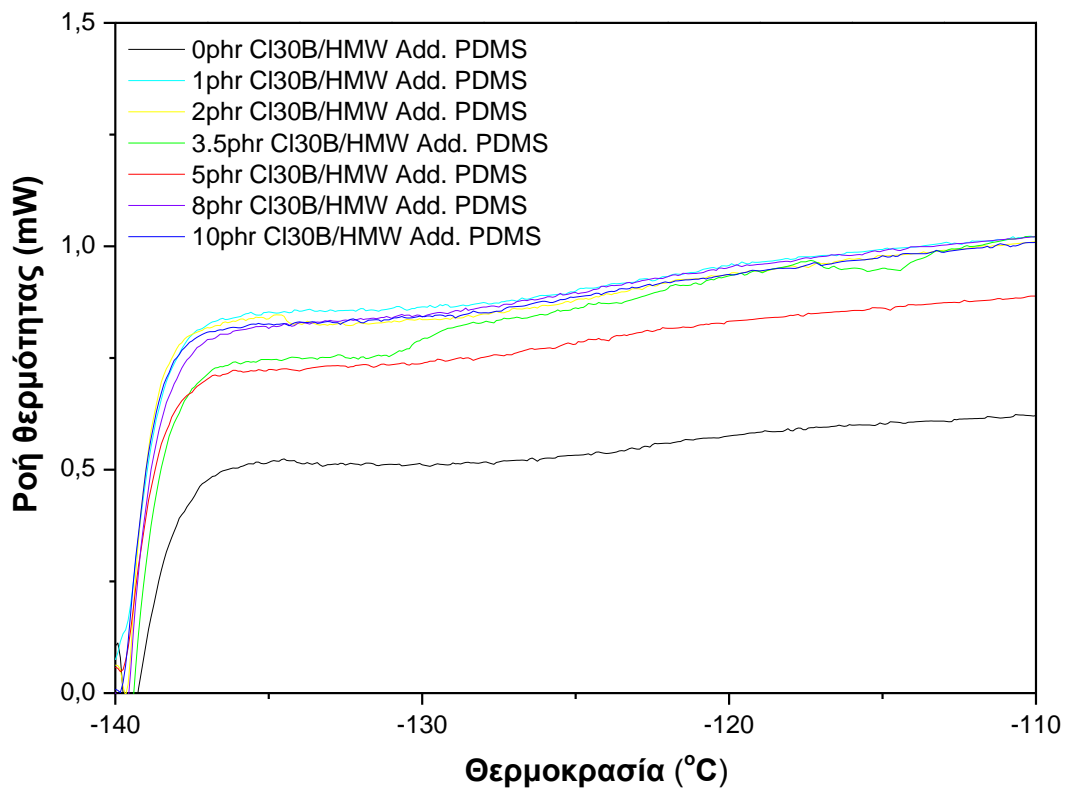
Ακολουθούν τα Διαγράμματα 5.11, 5.12, 5.13, με τις καμπύλες διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης καθώς και ο Πίνακας 5.9 με τις τιμές χαρακτηριστικών μεταπτώσεων των εξεταζομένων δοκιμίων όπου  $\Delta H_c$  η ενθαλπία κρυστάλλωσης και  $\Delta H_m$  η ενθαλπία τήξης.



**Διάγραμμα 5.11:** Ενδεικτικές καμπύλες διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) συνθέτων Cloisite 30B/HMW PDMS προσθήκης (ψύξη).



**Διάγραμμα 5.12:** Ενδεικτικές καμπύλες διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) συνθέτων Cloisite 30B/HMW PDMS προσθήκης (θέρμανση).



**Διάγραμμα 5.13:** Φαινόμενο υαλώδους μετάπτωσης συνθέτων Cloisite 30B/HMW PDMS προσθήκης.

Στα παραπάνω διαγράμματα, αλλά και από τον Πίνακα 5.9, με τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα των φασμάτων DSC που προέκυψαν για τα σύνθετα κάθε περιεκτικότητας, λαμβάνονται τα εξής συμπεράσματα. Η προσθήκη του οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη στην εξεταζόμενη ελαστομερική μήτρα δεν επηρεάζει σημαντικά καμία από τις εξεταζόμενες θερμοκρασίες, εκτός από μια μικρή τάση μείωσης στις τιμές  $T_c$ , ενώ μικρές διακυμάνσεις παρατηρούνται στις τιμές ενθαλπών κρυστάλλωσης και τήξης, χωρίς όμως αξιοσημείωτες αποκλίσεις από τις τιμές της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης.

**Πίνακας 5.9:** Αποτελέσματα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης συνθέτων Cloisite 30B/HMW PDMS προσθήκης.

Cloisite 30B/HMW προσθήκης PDMS	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$\Delta H_m$ (J/g)
0phr	-125.1±0.70	-64.7±0.04	-39.0±0.38	-26.72±2.48	26.29±0.29
1phr	-124.8±0.19	-64.1±0.19	-39.7±0.89	-26.95±0.22	28.21±0.67
2phr	-122.8±1.32	-62.3±0.12	-39.4±1.00	-27.12±0.54	28.22±0.93
3.5phr	-127.6±2.52	-61.6±0.47	-38.5±0.06	-26.05±0.19	26.43±0.85
5phr	-126.3±0.82	-62.0±0.62	-39.1±0.53	-25.38±0.30	28.02±0.16
8phr	-122.1±0.32	-62.2±0.50	-39.4±1.07	-25.17±0.60	26.34±0.51
10phr	-125.4±1.46	-61.6±0.01	-38.6±0.23	-25.42±1.48	25.12±1.05

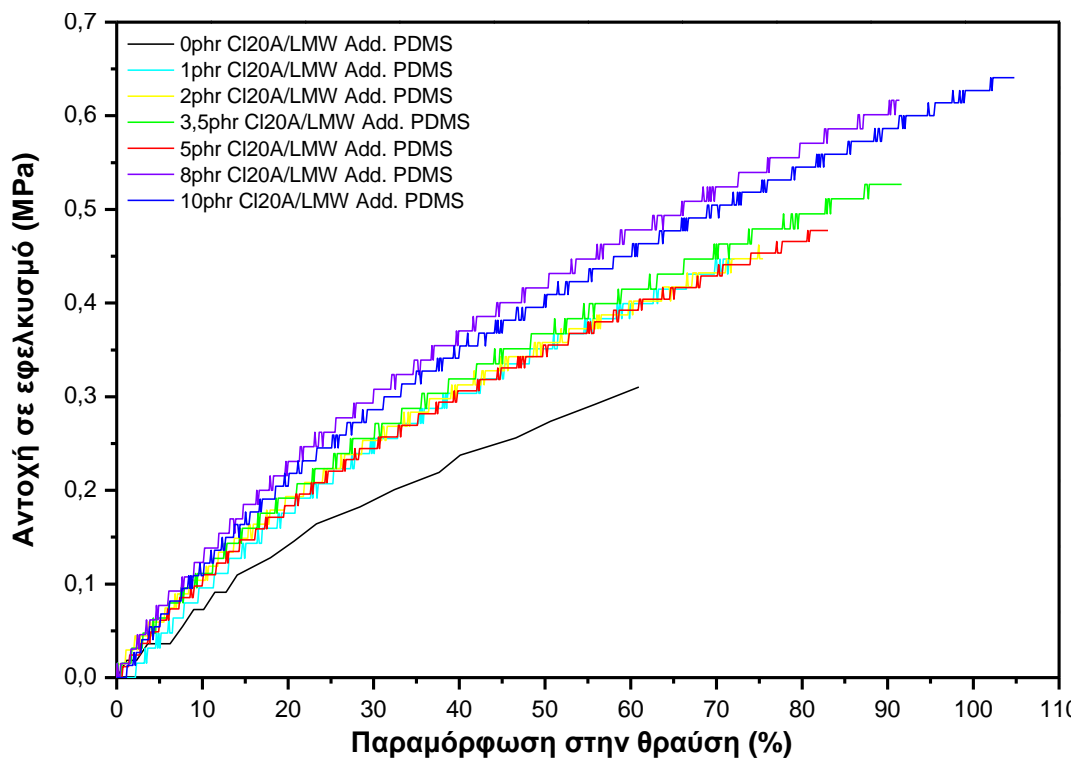
## 5.5 Δοκιμή σε εφελκυσμό

Η μελέτη και ο προσδιορισμός των μηχανικών ιδιοτήτων ενός συνθέτου υλικού, είναι μεγάλης σημασίας για τον χαρακτηρισμό του και για τις εφαρμογές που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί. Μια από τις πιο σημαντικές δοκιμές προσδιορισμού μηχανικών ιδιοτήτων είναι αυτή του εφελκυσμού, κατά την οποία το δοκίμιο δέχεται φορτίο επιμήκυνσης ενώ παράλληλα καταγράφονται η τιμή του φορτίου αυτού συναρτήσει της επιμήκυνσης του δοκιμίου. Η τιμή η οποία λαμβάνεται για το εφελκυστικό φορτίο, μετατρέπεται σε τάση διαιρώντας την τιμή της με το εμβαδόν διατομής του δοκιμίου.

### 5.5.1 Νανοςύνθετα πολυσιλοξάνης προσθήκης χαμηλού μοριακού βάρους (LMW PDMS)/ ορυκτής αργίλου, (Cloisite 20A)

Δοκίμια συνθέτων με πολυμερική μήτρα σιλικόνης χαμηλού μοριακού βάρους PDMS με ακραίες βινυλικές ομάδες, τα οποία ενισχύθηκαν σε διάφορες περιεκτικότητες με οργανικά τροποποιημένη ορυκτή άργιλο Cloisite 20A, υποβλήθηκαν σε δοκιμή εφελκυσμού για τον προσδιορισμό της αντοχής τους σε εφελκυσμό, του μέτρου ελαστικότητας τους, της παραμόρφωσης τους στη θραύση

και για την σύγκριση αυτών με τις τιμές της μη-ενισχυμένης σιλικόνης αναφοράς. Ακολουθούν τα συγκριτικά διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης από την επεξεργασία των οποίων προέκυψαν τα αποτελέσματα των εξεταζομένων ιδιοτήτων, όπως παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα .



**Διάγραμμα 5.14:** Διάγραμμα τάσης/παραμόρφωσης κατά τη δοκιμή σε εφελκυσμό δοκιμίων Cloisite 20A/LMW προσθήκης PDMS, για διάφορες συγκεντρώσεις του μέσου ενίσχυσης.

**Πίνακας 5.10:** Αποτελέσματα δοκιμής σε εφελκυσμό σε σύνθετα Cloisite 20A/LMW προσθήκης PDMS.

Cloisite20A/LMW προσθήκης PDMS	Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	Παραμόρφωση στη θραύση(%)	Μέτρο ελαστικότητας (MPa)
0 phr	0.36±0.02	60.92±7.08	0.79±0.09
1phr	0.46±0.01	84.77±4.88	0.96±0.06
2 phr	0.47±0.06	79.81±12.01	0.96±0.08
3.5phr	0.45±0.04	94.78±13.01	0.95±0.06
5 phr	0.46±0.02	88.41±3.35	0.99±0.07
8phr	0.56±0.06	97.32±0.52	1.13±0.04
10 phr	0.65±0.07	108.36±9.72	1.22±0.06

Από τα αποτελέσματα του παραπάνω πίνακα παρατηρείται ότι η μη-ενισχυμένη σιλικόνη με ακραίες βινυλικές ομάδες, (PDMS προσθήκης), χαρακτηρίζεται από σχετικά χαμηλές αντοχές. Η προσθήκη του Cloisite 20A προς σχηματισμό συνθέτων με βάση την σιλικόνη αυτή, αυξάνει την αντοχή τους σε εφελκυσμό και το μέτρο ελαστικότητας και μάλιστα αναλογικά με την συγκέντρωση του μέσου ενίσχυσης που προστίθεται. Σημαντική αύξηση παρατηρείται επίσης και στην επιμήκυνση στη θραύση σε σχέση με την μη ενισχυμένη σιλικόνη. Η βελτίωση των ιδιοτήτων σε εφελκυσμό των εξεταζομένων δοκιμίων μπορεί να αποδοθεί στην ικανοποιητική διασπορά των πλακιδίων του Cloisite 20A στην πολυμερική μήτρα, όπως παρατηρήθηκε και με την τεχνική της περίθλασης ακτίνων X όπου διαπιστώθηκαν μικτές εμφωλιασμένες/αποφωλιδομένες δομές.

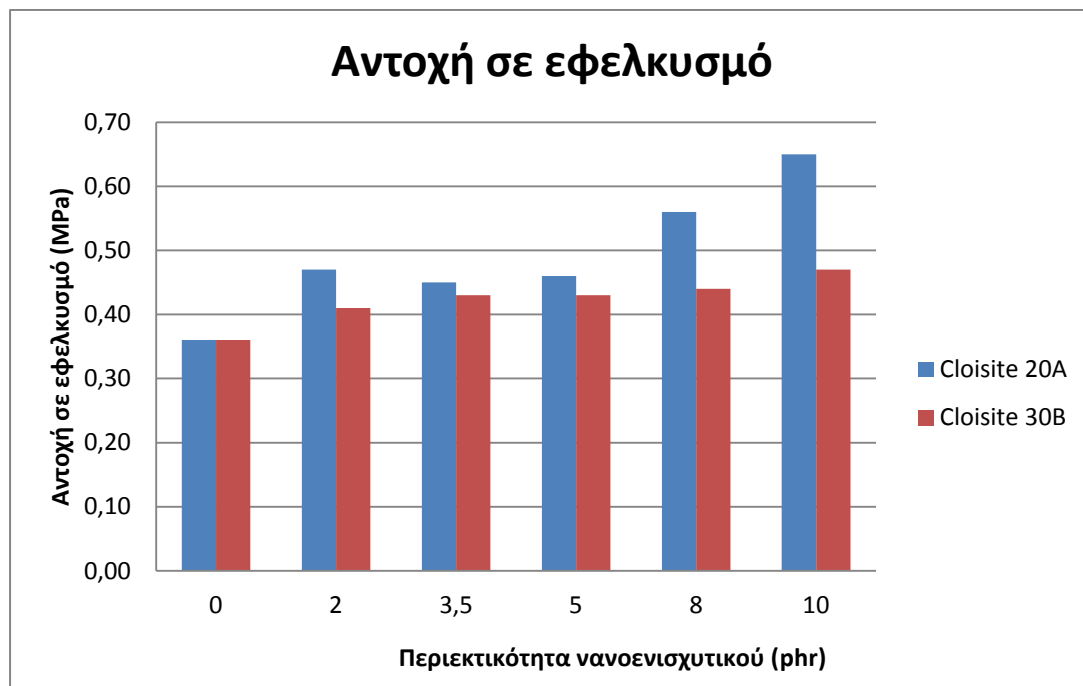
Παρακάτω παρατίθεται αντίστοιχος πίνακας αποτελεσμάτων δοκιμής σε εφελκυσμό, που έχει προκύψει από δοκιμή συνθέτων Cloisite 30B/LMW προσθήκης PDMS, προς σύγκριση των αποτελεσμάτων αυτών με αυτά των συνθέτων Cloisite 20A/LMW προσθήκης PDMS. Και σε αυτή την περίπτωση παρατηρείται πως η προσθήκη του Cloisite 30B προς σχηματισμό συνθέτων με βάση την σιλικόνη αυτή, αυξάνει την αντοχή των δοκιμίων σε εφελκυσμό, την επί τοις εκατό παραμόρφωση στη θραύση και το μέτρο ελαστικότητας σε σχέση με την μη ενισχυμένη σιλικόνη. Επομένως μπορεί να θεωρηθεί πως τα μέσα ενίσχυσης Cloisite 20A, Cloisite 30B έχουν παρόμοια επίδραση στις μηχανικές ιδιότητες συνθέτων πολυμερικής μήτρας σιλικόνης χαμηλού μοριακού βάρους, γεγονός το οποίο μπορεί να οφείλεται στην παραπλήσια δομή των δύο αυτών ενισχυτικών, ενώ η διαφορετική οργανική τροποποίηση που έχουν δεν επηρεάζει αισθητά τη συμπεριφορά τους σε εφελκυσμό με την εξεταζόμενη μήτρα της σιλικόνης βουλκανισμού προσθήκης.

**Πίνακας 5.11:** Αποτελέσματα δοκιμής σε εφελκυσμό σε σύνθετα Cloisite 30B/LMW PDMS προσθήκης.

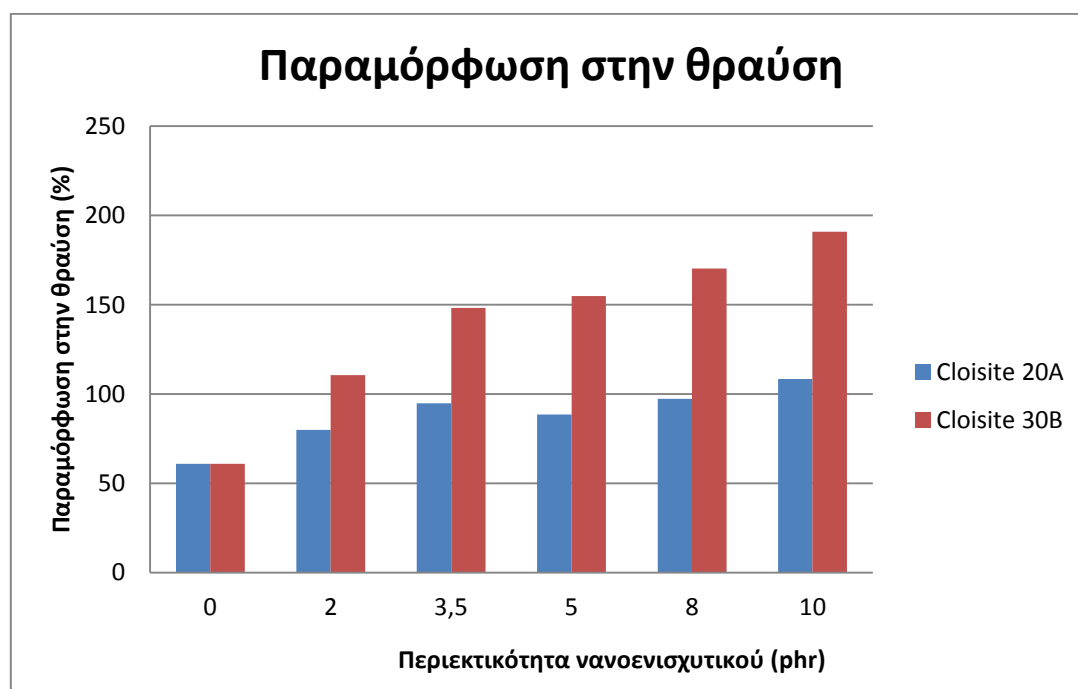
Cloisite 30B/LMW προσθήκης PDMS	Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	Παραμόρφωση στη θραύση(%)	Μέτρο ελαστικότητας (MPa)
0 phr	0.36±0.02	60.92±7.08	0.79±0.09
2 phr	0.41±0.04	110.46±9.32	0.87±0.08
3.5 phr	0.43±0.03	148.23±11.32	1.13±0.05
5 phr	0.43±0.04	154.79±3.74	1.10±0.07
8 phr	0.44±0.04	170.23±8.31	1.11±0.05
10 phr	0.47±0.05	190.82±9.36	1.18±0.08

Ακολουθούν συγκριτικά διαγράμματα περιεκτικότητας (phr) – αντοχής σε εφελκυσμό (MPa), περιεκτικότητας (phr) – παραμόρφωσης στη θραύση (%) και περιεκτικότητας (phr) – μέτρου ελαστικότητας (MPa). Παρατηρείται πως η προσθήκη και των δύο νανοενισχυτικών βελτιώνει τις μηχανικές ιδιότητες της

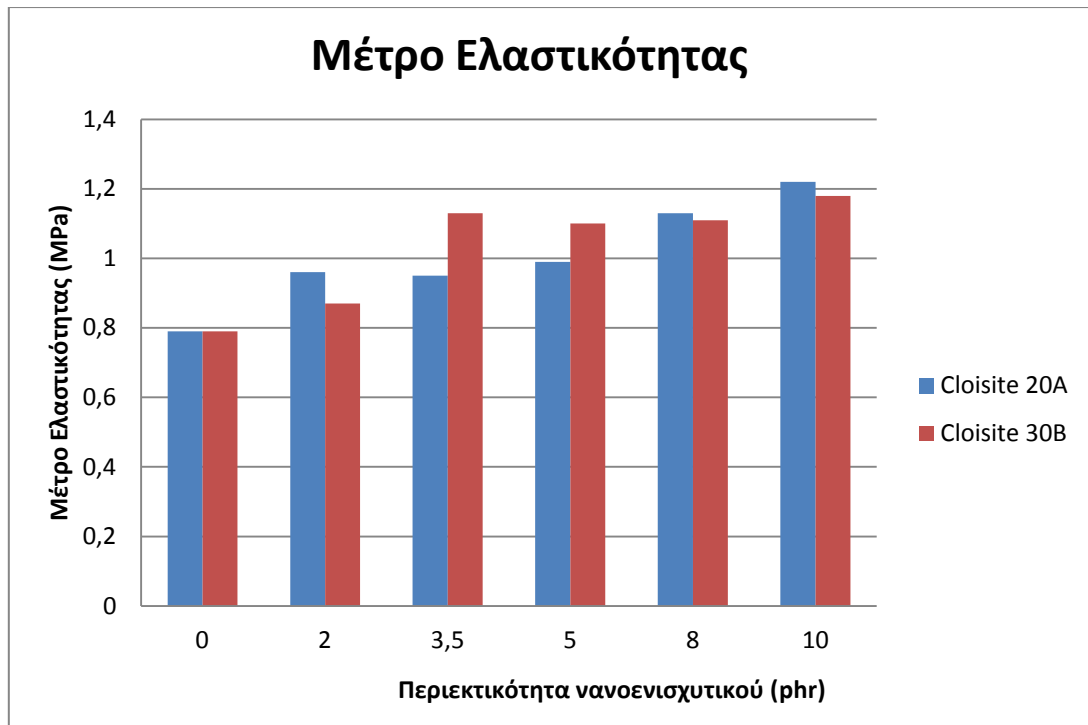
καθαρής σιλκόνης χαμηλού μοριακού βάρους, με τα νανοσύνθετα του Cloisite 20A να παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντοχή στον εφελκυσμό ιδιαίτερα για τις περιεκτικότητες 8 και 10 phr, ενώ αυτά του Cloisite 30 B να παρουσιάζουν μεγαλύτερες τιμές της παραμόρφωσης στην θραύση. Στην περίπτωση του μέτρου ελαστικότητας, και τα δύο μέσα ενίσχυσης βελτιώνουν την τιμή της καθαρής σιλκόνης σε παραπλήσια επίπεδα.



**Διάγραμμα 5.15:** Συγκριτικό διάγραμμα περιεκτικότητας – αντοχής σε εφελκυσμό για τα εξεταζόμενα μέσα ενίσχυσης.



**Διάγραμμα 5.16:** Συγκριτικό διάγραμμα περιεκτικότητας (phr) – παραμόρφωσης στην θραύση (%) για τα εξεταζόμενα μέσα ενίσχυσης.

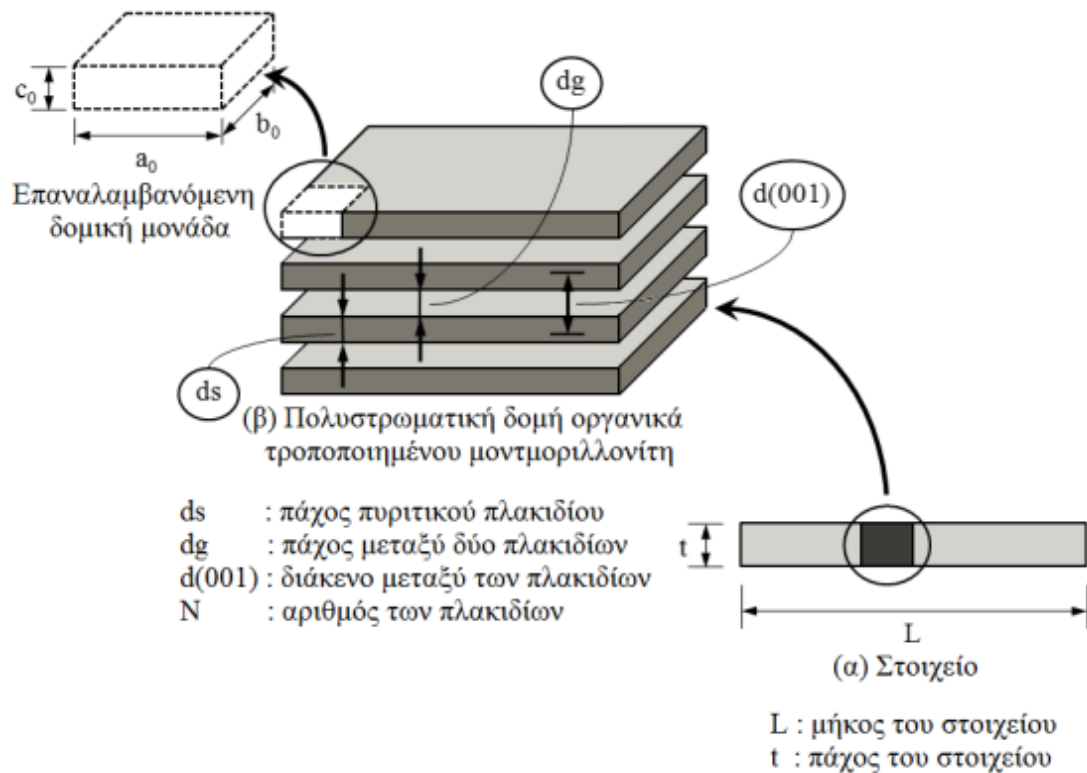


**Διάγραμμα 5.17:** Συγκριτικό διάγραμμα περιεκτικότητας (phr) – μέτρου ελαστικότητας (MPa) για τα εξεταζόμενα μέσα ενίσχυσης.

### 5.5.2 Εφαρμογή του μικρομηχανικού μοντέλου *HALPIN – TSAI*

Στα αποτελέσματα του μέτρου ελαστικότητας των νανοσυνθέτων μοντιμοριλλονίτη έγινε προσαρμογή του μοντέλου Halpin-Tsai<sup>[4][5]</sup>, λαμβάνοντας υπόψη τη δημιουργία μικτών δομών (εμφωλιασμένες και πλήρως διεσπαρμένες δομές). Σύμφωνα με το συγκεκριμένο μοντέλο, είναι εφικτή η πρόβλεψη της διασποράς των αργιλικών πλακιδίων στη μάζα του πολυμερούς, εάν είναι γνωστό το μέτρο ελαστικότητας του νανοσυνθέτου. Επίσης, μπορεί να πραγματοποιηθεί και η αντίστροφη διαδικασία, γνωρίζοντας, δηλαδή, τη δομή του υλικού είναι δυνατό να προβλεφθεί το μέτρο ελαστικότητας του. Πιο αναλυτικά, μέσω των σχέσεων του μοντέλου είναι δυνατό να εκτιμηθεί μια μέση τιμή του αριθμού των κρυσταλλικών επιπέδων της ορυκτής αργίλου που δεν έχουν αποφωλιδοθεί κατά την παρασκευή νανοσυνθέτων.

Η δομή ενός εμφωλιασμένου αργιλικού σωματιδίου παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.1. Χάριν απλοποίησης, η εσωτερική δομή της εμφωλιασμένης φάσης της ενίσχυσης εξιδανικεύεται σε ένα πολυστρωματικό μέσο που περιέχει  $N$  μεμονωμένα, πυριτικά πλακίδια, καθένα από τα οποία έχει εμβαδόν  $A$ , ενεργό πάχος  $d_s$  και μάζα  $M$ . Μεταξύ των πλακιδίων υπάρχει ομοιόμορφο διάκενο, πάχους  $d_{(001)}$ . Ο διαχωρισμός των συνεχόμενων πλακιδίων προκαλεί το λεγόμενο διάκενο, που περιλαμβάνει τόσο επιφανειοδραστικές ουσίες, όσο και πολυμερικές αλυσίδες που έχουν εισχωρήσει ανάμεσα στα πυριτικά πλακίδια κατά τη διάρκεια των σταδίων της σύνθεσης και της επεξεργασίας. Το πάχος του στοιχείου συμβολίζεται με  $t$  και το μήκος του με  $L$ .



**Εικόνα 5.1:** Η δομή της ορυκτής αργίλου <sup>[6]</sup>.

Πιο αναλυτικά το διαμήκες μέτρο ελαστικότητας του νανοσυνθέτου,  $E_{11}$  υπολογίζεται από τον τύπο <sup>[6]</sup>:

$$\frac{E_{11}}{E_m} = \frac{1 + 2(L/t)f_p\eta}{1 - f_p\eta}$$

όπου

$E_m$ : το μέτρο ελαστικότητας της μη ενισχυμένης σιλικόνης, το οποίο προκύπτει από τη δοκιμή εφελκυσμού,

$L/t$ : ο λόγος των διαστάσεων του στοιχείου,

$f_p$ : το κλάσμα όγκου του στοιχείου.

Ο λόγος των διαστάσεων του στοιχείου  $L/t$  δίνεται από τη σχέση <sup>[6]</sup>:

$$\frac{L}{t} = \frac{L}{(N-1)d_{(001)} + d_s}$$

όπου

N: ο αριθμός των πυριτικών πλακιδίων στο στοιχείο (υποθέτονται διάφορες τιμές)

$d_{(001)}$ : το πάχος του διάκενου μεταξύ των πυριτικών πλακιδίων, το οποίο προσδιορίστηκε με τη μέθοδο XRD για κάθε περιεκτικότητα εξεταζόμενου μέσου ενίσχυσης,



$d_s$ : το πάχος ενός πλακιδίου μοντμοριλλονίτη, το οποίο θεωρείται ίσο με 1.4 nm,

$L$ : το μήκος του στοιχείου που ταυτίζεται με το μήκος του πλακιδίου και λαμβάνεται ίσο με 50 nm.

Το κλάσμα όγκου του στοιχείου,  $f_p$  υπολογίζεται από την εξίσωση <sup>[6]</sup>:

$$f_p \cong \left( \frac{\rho_m}{\rho_{\text{silicate}}} \frac{1}{\chi} \right) W_c$$

όπου

$\rho_m$ : η πυκνότητα της μη ενισχυμένης σιλικόνης που θεωρείται ίση με 0.975 g/cm<sup>3</sup>,

$\rho_{\text{silicate}}$ : η πυκνότητα των πυριτικών πλακιδίων που είναι ίση με 1.98 g/cm<sup>3</sup>,

$W_c$ : το κλάσμα βάρους των πυριτικών πλακιδίων, το οποίο λαμβάνει τις τιμές 0.01, 0.02, 0.035, 0.05, 0.08 και 0.1,

$\chi$ : το κλάσμα όγκου των πυριτικών πλακιδίων στο στοιχείο το οποίο δίνεται από τον τύπο <sup>[6]</sup>:

$$\chi = \frac{V_{\text{silicate}}}{V_p} = \frac{Nd_s}{(N-1)d_{(001)} + d_s}$$

Το  $\eta$  δίνεται από τον τύπο <sup>[6]</sup>:

$$\eta = \frac{(E_p / E_m) - 1}{(E_p / E_m) + 2(L/t)}$$

όπου

$E_p$ : το μέτρο ελαστικότητας του στοιχείου για το οποίο ισχύει <sup>[6]</sup>:

$$\frac{E_p}{E_m} = \frac{Nd_s E_{\text{silicate}}}{tE_m}$$

όπου

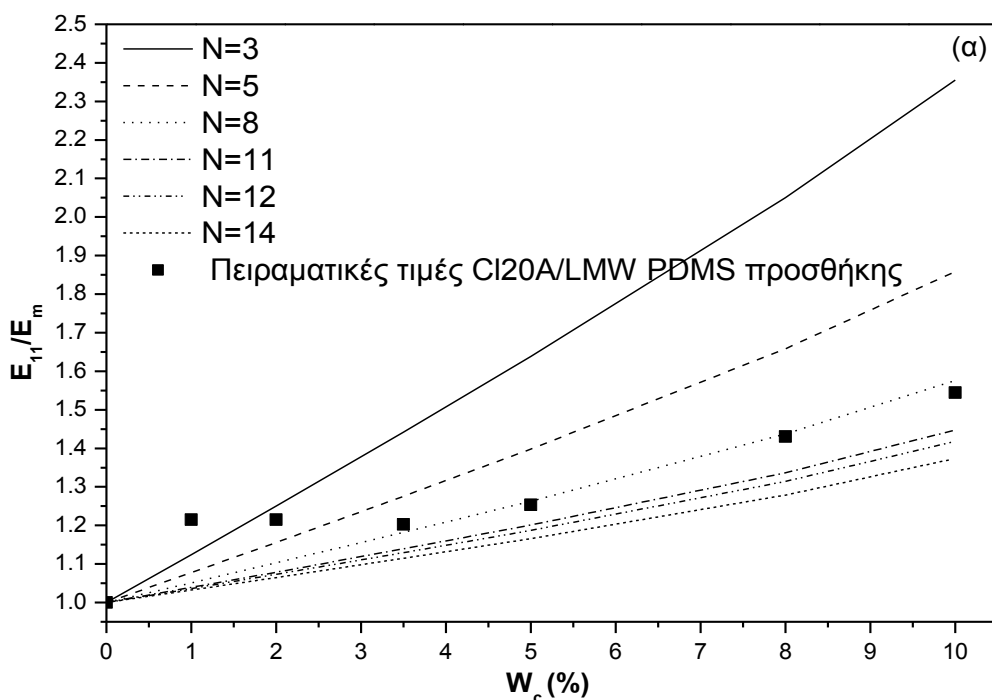
$E_{\text{silicate}}$ : το μέτρο ελαστικότητας ενός αργιλικού πλακιδίου, το οποίο ισούται με 178 GPa <sup>[6][7]</sup>.

Στα διαγράμματα που ακολουθούν, οι ευθείες αναπαριστούν το λόγο του διαμήκους μέτρου ελαστικότητας του νανοσυνθέτου προς το αντίστοιχο της μήτρας συναρτήσεως της περιεκτικότητας του εξεταζομένου μέσου ενίσχυσης στο νανοσύνθετο, σύμφωνα με το εφαρμοζόμενο μοντέλο. Ακόμα, απεικονίζονται οι πειραματικές τιμές του λόγου αυτού για κάθε αναλογία, όπως αυτές προέκυψαν από τη δοκιμή εφελκυσμού.

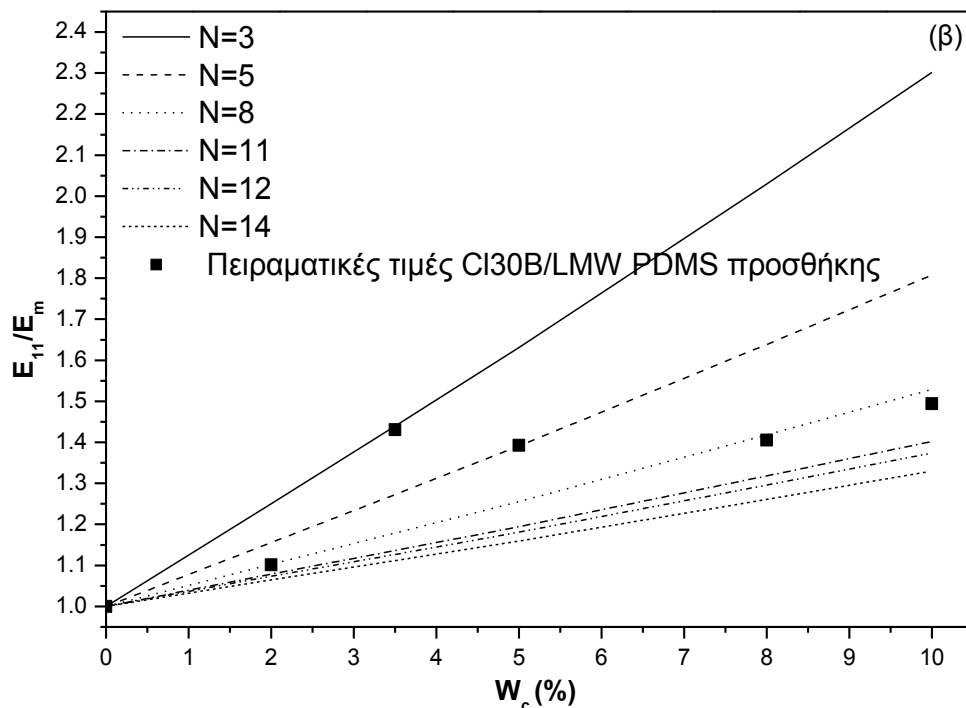
Το μοντέλο Halpin-Tsai προϋποθέτει ότι η μήτρα και τα νανοσωματίδια είναι γραμμικώς ελαστικά, ιστροπικά και υπάρχει ένας τέλειος δεσμός μεταξύ του μέσου ενίσχυσης και των αλυσίδων του πολυμερούς. Επίσης προϋποθέτει την μη ύπαρξη συσσωματωμάτων και αλληλεπιδράσεων μεταξύ των αργιλικών πλακιδίων, καθώς επίσης και τη διευθέτηση των πλακιδίων κατά την φορά της φόρτισης. Στα νανοσύνθετα που μελετήθηκαν δεν ικανοποιούνται πλήρως οι παραπάνω προϋποθέσεις, μιας και τα αργιικά πλακίδια είναι τυχαία διευθετημένα και πιθανόν να υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ αυτών. Για το λόγο αυτό ο αριθμός των

πλακιδίων που υπολογίζεται είναι πιθανόν να αποκλίνει από τις πραγματικές δομές του μοντέλου.

Από τα διαγράμματα 5.18 και 5.19, διαπιστώνεται πως όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα του μέσου ενίσχυσης τόσο αυξάνεται η τιμή του  $N$ . Για αναλογίες 1 και 2phr, φαίνεται η διασπορά των νανοσωματιδίων Cloisite 20A να είναι μεγαλύτερη των αντίστοιχων του Cloisite 30B, ενώ για αναλογίες 3.5 και 5phr, παρατηρείται αντιστροφή του φαινομένου. Τέλος, για αναλογίες 8 και 10phr, δεν παρατηρείται διαφορά μεταξύ των δύο οργανικά τροποποιημένων τύπων μοντμοριλλονίτη.



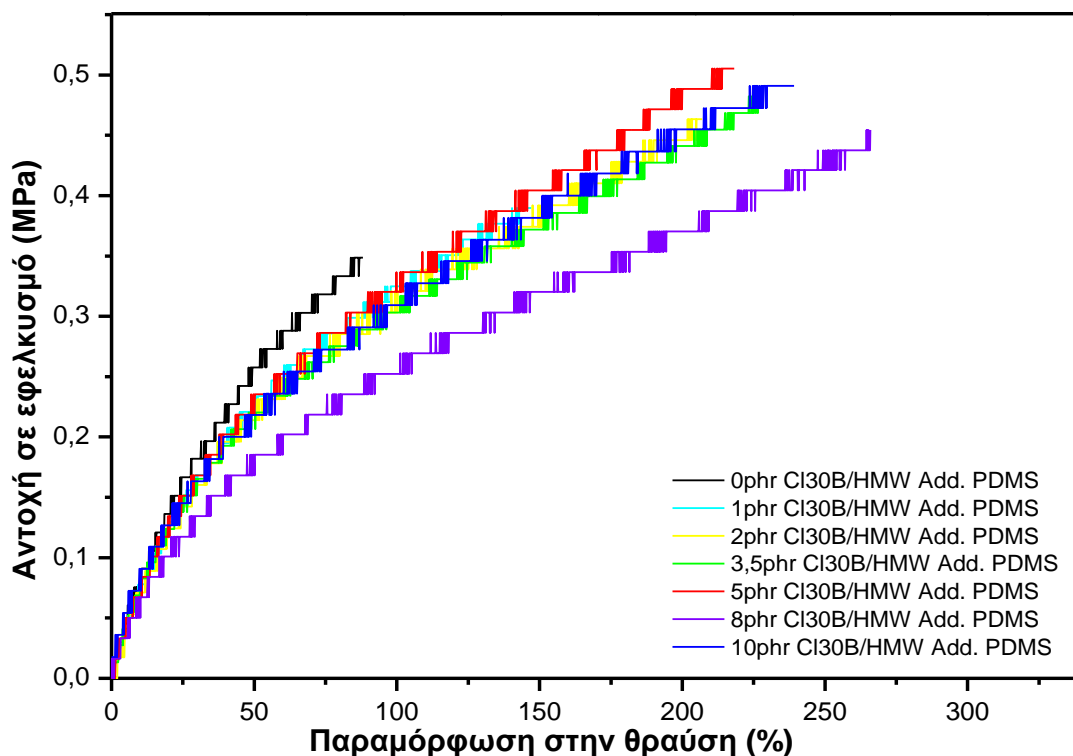
**Διάγραμμα 5.18:** Θεωρητικές καμπύλες του μοντέλου Halpin-Tsai για το κανονικοποιημένο μέτρο ελαστικότητας των νανოსυνθέτων Cloisite 20A/LMW PDMS προσθήκης, καθώς και οι πειραματικές τους τιμές.



**Διάγραμμα 5.19:** Θεωρητικές καμπύλες του μοντέλου Halpin-Tsai για το κανονικοποιημένο μέτρο ελαστικότητας των νανοσυνθέτων Cloisite 30B /LMW PDMS προσθήκης, καθώς και οι πειραματικές τους τιμές.

### 5.5.3 Νανοςύνθετα πολυσιλοξάνης προσθήκης υψηλού μοριακού βάρους (HMW PDMS)/ ορυκτής αργίλου, (Cloisite 30B)

Αντίστοιχα πειράματα εφελκυσμού πραγματοποιήθηκαν και σε δοκίμια πολυδιμεθυλοσιλοξάνης με ακραίες βινυλικές ομάδες υψηλότερου μοριακού βάρους (HMW PDMS προσθήκης) ενισχυμένα με Cloisite 30B. Ακολουθούν οι καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης των εξεταζομένων δοκιμίων, ενώ στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την επεξεργασία των διαγραμμάτων αυτών.



**Διάγραμμα 5.20:** Διαγράμματα τάσης/παραμόρφωσης σε σύνθετα Cloisite 30B/HMW PDMS προσθήκης.

**Πίνακας 5.12:** Αποτελέσματα δοκιμής σε εφελκυσμό σε σύνθετα Cloisite 30B/HMW PDMS προσθήκης.

Cloisite30B/HMW PDMS προσθήκης	Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	Παραμόρφωση στη θραύση(%)	Μέτρο ελαστικότητας (MPa)
0 phr	0.33±0.02	84.95±8.11	0.73±0.05
1 phr	0.38±0.01	154.82±4.53	0.64±0.05
2 phr	0.43±0.05	192.39±25.03	0.60±0.06
3.5 phr	0.45±0.04	236.13±31.76	0.65±0.05
5 phr	0.51±0.03	216.86±21.31	0.72±0.06
8 phr	0.37±0.07	276.18±45.06	0.43±0.12
10 phr	0.44±0.04	301.48±27.12	0.55±0.13

Από τα αποτελέσματα του παραπάνω πίνακα παρατηρείται ότι η μη-ενισχυμένη σιλκόνη με ακραίες βινυλικές ομάδες, (PDMS προσθήκης), υψηλού μοριακού βάρους, χαρακτηρίζεται από σχετικά χαμηλές αντοχές. Η προσθήκη του ενισχυτικού αυτού προς σχηματισμό συνθέτων, αυξάνει την αντοχή τους σε εφελκυσμό και την

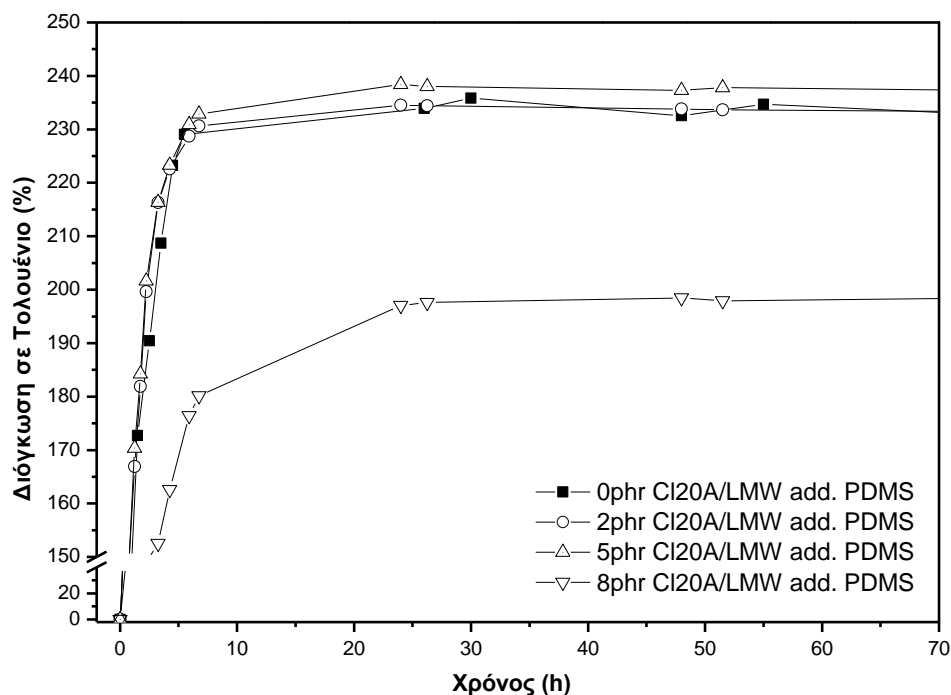
επιμήκυνση στη θραύση σε σχέση με την μη ενισχυμένη σιλικόνη, ενώ το μέτρο ελαστικότητας παρουσιάζει χαμηλότερες τιμές από αυτές της καθαρής σιλικόνης.

## 5.6 Μελέτη διόγκωσης σε τολουόλιο

Με σκοπό την μελέτη των ιδιοτήτων του πλέγματος των ελαστομερών σιλικόνης, και ειδικότερα την επίδραση των ανόργανων νανοσωματιδίων του μέσου ενίσχυσης στη διαμόρφωση του, έλαβαν χώρα πειράματα διόγκωσης σε τολουένιο σε θερμοκρασία και πίεση δωματίου. Στα πειράματα αυτά, μελετήθηκε η μεταβολή του ποσοστού βάρους νανοσυνθέτων PDMS με διάφορες συγκεντρώσεις μέσου ενίσχυσης, τα οποία εμβαπτίστηκαν σε τολουόλιο. Τα μόρια του τολουολίου εισέρχονται στο πλέγμα του PDMS με αποτέλεσμα αυτό να διογκώνεται. Με την πάροδο του χρόνου το πλέγμα της σιλικόνης αδυνατεί να προσροφήσει περισσότερο τολουόλιο με αποτέλεσμα να σταματά η μεταβολή βάρους του δοκιμίου. Το βάρος των δοκιμίων νανοσυνθέτων καταγράφεται σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα με σκοπό την σκιαγράφηση του ρυθμού απορρόφησης τολουολίου από την σιλικόνη. Η διόγκωση υπολογίζεται από τον λόγο της διαφοράς της αρχικής μάζας του νανοσυνθέτου από την αντίστοιχη σε χρόνο  $t$ , προς την αρχική μάζα. Ο υπολογισμός του μοριακού βάρους μεταξύ δύο σταυροδεσμών ( $M_c$ ), γίνεται με χρήση της σχέσης των Flory-Huggins<sup>[8]</sup>, όπως αυτή έχει περιγραφεί στο προηγούμενο κεφάλαιο.

### 5.6.1 Νανοςύνθετα πολυσιλοξάνης προσθήκης χαμηλού μοριακού βάρους (LMW PDMS)/ ορυκτής αργίλου, (Cloisite 20A).

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 5.21 και στον πίνακα 5.13 που ακολουθούν η προσθήκη ορυκτής αργίλου, Cloisite 20A, στις χαμηλές περιεκτικότητες 2 και 5 phr δεν μεταβάλλει σημαντικά την διόγκωση του συνθέτου και επομένως δεν διαπιστώνεται σημαντική διαφοροποίηση στο πλέγμα που δημιουργείται κατά τον βουλκανισμό του ελαστομερούς. Αντίθετα στην μεγαλύτερη περιεκτικότητα μέσου ενίσχυσης, 8 phr, παρατηρείται μείωση της προσροφητικής ικανότητας του συνθέτου συγκριτικά με αυτή της καθαρής σιλικόνης.

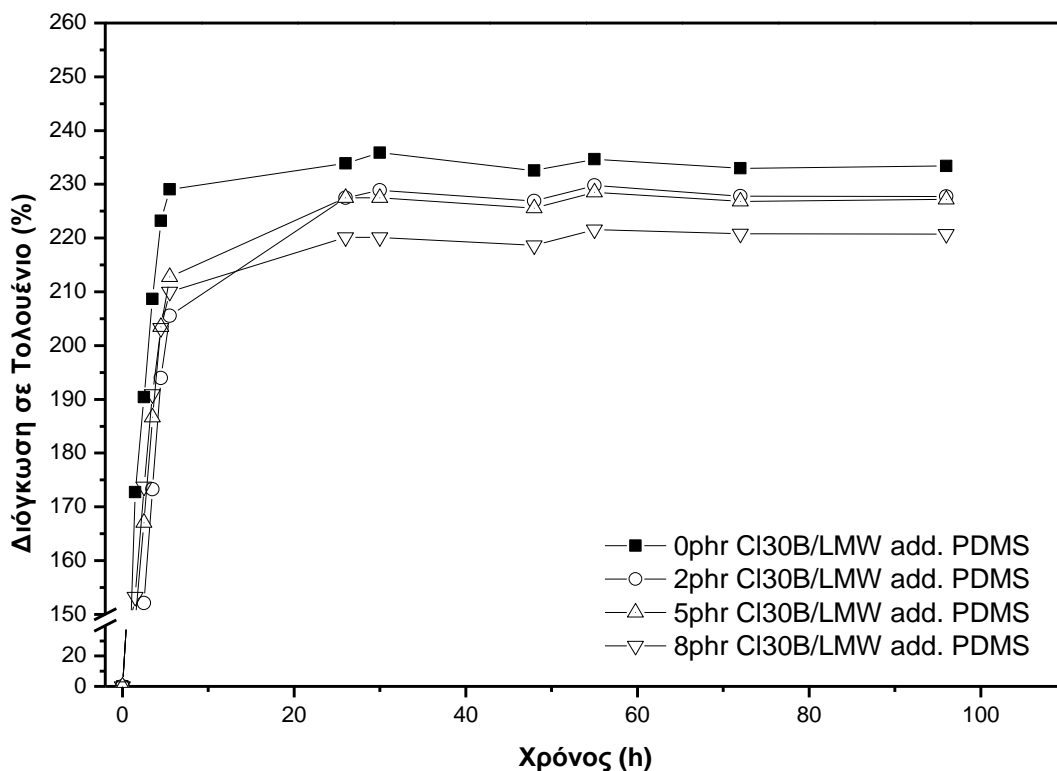


**Διάγραμμα 5.21:** Μελέτη διόγκωσης σε τολουόλιο συνθέτων Cloisite 20A/LMW PDMS προσθήκης.

**Πίνακας 5.13:** Αποτελέσματα διόγκωσης συνθέτων Cloisite 20A/LMW PDMS προσθήκης, στην ισορροπία/Mc.

Cloisite 20A/LMW PDMS προσθήκης	% Διόγκωση στην ισορροπία	Mc (g/mol) (διόγκωση)	Mc (g/mol) (Μέτρο ελαστικότητας)
0 phr	233.40±0.52	7652±32	9019±55
2 phr	233.38±1,22	7771±64	7422±131
5 phr	237.37±0,77	7975±47	7197±338
8 phr	198.34±1,07	6221±44	6306±147

Ακολουθεί το διάγραμμα 5.22 και ο πίνακας 5.14 που παρουσιάζουν τα αντίστοιχα αποτελέσματα των νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης χαμηλού μοριακού βάρους προσθήκης ενισχυμένα με ορυκτή άργιλο Cloisite 30B προς σύγκριση αυτών με αυτά που μελετήθηκαν παραπάνω.



**Διάγραμμα 5.22:** Μελέτη διόγκωσης σε τολουόλιο συνθέτων Cloisite 30B/LMW PDMS προσθήκης.

**Πίνακας 5.14:** Αποτελέσματα διόγκωσης συνθέτων Cloisite 30B/LMW PDMS προσθήκης στην ισορροπία/Mc.

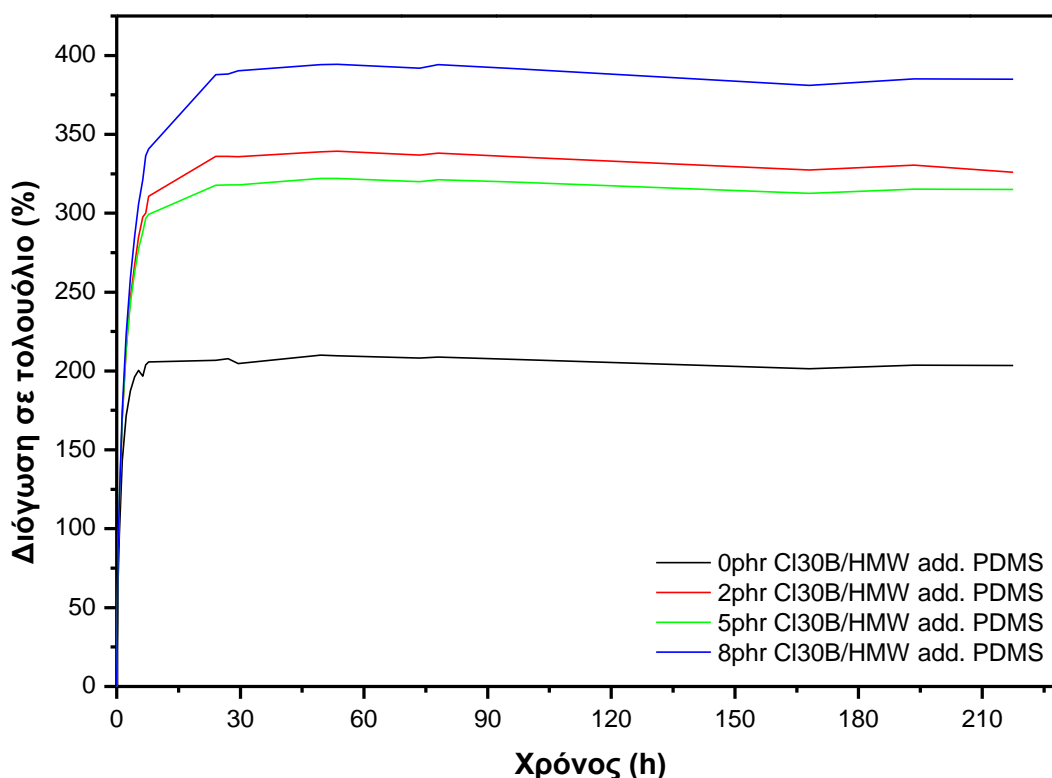
Cloisite 30B/LMW PDMS προσθήκης	% Διόγκωση στην ισορροπία	Mc (g/mol) (διόγκωση)	Mc (g/mol) (Μέτρο ελαστικότητας)
0 phr	233.40±0.52	7652±32	9019±55
2 phr	227.74±0,57	7258±34	8190±345
5 phr	227.16±0,78	7211±47	6478±561
8 phr	220.75±0,52	6833±23	6419±431

Από τον παραπάνω πίνακα, παρατηρείται πως για την ίδια ακριβώς πολυμερική μήτρα, σιλικόνη χαμηλού μοριακού βάρους με ακραίες βινυλικές ομάδες (LMW PDMS προσθήκης), και στις δύο περιπτώσεις μέσου ενίσχυσης, η ικανότητα προσρόφησης διαλύτη από το σύνθετο υλικό μειώνεται με την προσθήκη νανοενισχυτικού. Μεγαλύτερη μείωση της ιδιότητας αυτής παρατηρείται για υψηλή περιεκτικότητα του μέσου ενίσχυσης (8 phr). Τα νανοςύνθετα του Cloisite 20A στην περιοχή των χαμηλών αναλογιών μέσου ενίσχυσης παρουσιάζουν απορρόφηση στο εύρος των τιμών της καθαρής σιλικόνης συγκριτικά με αυτή των νανοσυνθέτων Cloisite 30B που μειώνεται αισθητά. Για την περιεκτικότητα 8 phr, η απορρόφηση

των νανοσυνθέτων με Cloisite 20A μειώνεται κατά πολύ σε σχέση με το αντίστοιχο νανοσύνθετο του Cloisite 30B.

### 5.6.2 Νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης προσθήκης υψηλού μοριακού βάρους (HMW PDMS)/ ορυκτής αργίλου, (Cloisite 30B).

Ακολουθεί το διάγραμμα 5.23 και ο πίνακας 5.15, με τα αποτελέσματα του πειράματος διόγκωσης για νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης και ορυκτής αργίλου Cloisite 30B. Όπως φαίνεται η ενσωμάτωση ορυκτής αργίλου, Cloisite 30B, οδηγεί στην αύξηση του ποσοστού τολουολίου το οποίο μπορεί να απορροφηθεί από το πλέγμα ελαστομερούς συγκριτικά με την αντίστοιχη μη-ενισχυμένη πολυσιλοξάνη. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι για την παρασκευή των συγκεκριμένων δοκιμών πολυσιλοξάνης υψηλού μοριακού βάρους προσθήκης, χρησιμοποιήθηκε διαφορετικός καταλύτης από ότι στα δοκίμια των σιλικονών προσθήκης χαμηλού μοριακού βάρους, λόγω μεγαλύτερης ευαισθησίας που παρουσιάστηκε και λόγω της αναστολής του βουλκανισμού. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ του μονιμοριλλονίτη, της ελαστομερικής μήτρας και του νέου συστήματος βουλκανισμού πιθανόν επηρεάζει το πλέγμα του νανοσυνθέτου που δημιουργείται, οδηγώντας σε αραιότερες δομές.



Διάγραμμα 5.23: Μελέτη διόγκωσης σε τολουόλιο συνθέτων Cloisite 30B/HMW PDMS προσθήκης.



**Πίνακας 5.15 :** Αποτελέσματα διόγκωσης συνθέτων Cloisite 30B/HMW PDMS προσθήκης στην ισορροπία/Mc.

Cloisite 30B/HMW PDMS προσθήκης	% Διόγκωση στην ισορροπία	Mc (g/mol) (διόγκωση)	Mc (g/mol) (Μέτρο ελαστικότητας)
0 phr	316.01±0.70	13370±53	9760±142
2 phr	325.89±0.22	14272±76	11875±242
5 phr	315.09±0.15	16420±37	9896±242
8 phr	384.89±0.82	22552±44	16570±178

### **Βιβλιογραφία 5<sup>ο</sup> Κεφαλαίου:**

- [1] Μ. Όξενκιουν - Πετροπούλου, «Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης –Φασματομετρικές Μέθοδοι», Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα 2006.
- [2] Α. Παππά, «Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης –Χρωματογραφικές, Θερμικές, Ηλεκτρομετρικές, Φασματομετρία Μάζας», Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα 2004.
- [3] Wang J., Chen Y., Jin Q., Preparation and Characteristics of a Novel Silicon Rubber Nanocomposite Based on Organophilic Montmorillonite. *High Performance Polymers*, 2006;18(3) 325-340.
- [4] Kalpana S Katti, Dinesh R Katti and Rajalaxmi Dash, Synthesis and characterization of a novel chitosan/montmorillonite/hydroxyapatite nanocomposite for bone tissue engineering, *IOP PUBLISHING, Biomed. Mater.*3 (2008).
- [5] Halpin C., Karlos L. The Halpin-Tsai Equations: A Review, *Polymer Engineering and Science*, 1976;16(5), 344-352.
- [6] Sheng N., Boyce M., Parks D., Rutledge G., Abes J., Cohen R., Multiscale Micromechanical Modeling of Polymer/Clay Nanocomposites and the Effective Clay Particle. *Polymer* 2004;45(2),487-506.
- [7] Anthooylis G., Kontoy E., Micromechanical behavior of particulate polymer nanocomposites, *Polymer*, 2008;49(7), 1934-1942.
- [8] Flory P., Principles of Polymer Chemistry, Cornell Univ. Press, 9<sup>th</sup> Ed., 1975, p.579.
- [9] LEO MANDELKERN, CRYSTALLIZATION OF POLYMERS, SECOND EDITION, Volume 1, Equilibrium Concepts, Cambridge.
- [10] Schmidt D., Giannelis E., Silicate Dispersion and Mechanical Reinforcement in Polysiloxane/Layered Silicate Nanocomposites, *Chem. Mater.* 2010;22(1), 167-174.
- [11] Schmidt D., Clement F., Giannelis E., On the Origins Of Silicate Nanocomposites. *Advanced Functional Materials*, 2005;16(3), 417-425.
- [12] Kader M., Nah C. Influence of clay on the vulcanization kinetics of fluoroelastomer nanocomposites. *Polymer* 2004;45(7):2237-2247
- [13] Joseph Goldstein, Dale E. Newbury, David C. Joy, Charles E. Lyman, Patrick Echlin, Eric Lifshin, L.C. Sawyer, J.R. Michael, Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, third edition, Springer 2007.
- [14] M. Abdul Kader, Changwoon Nah, Influence of clay on the vulcanization kinetics of fluoroelastomer nanocomposites, *Polymer* 45 (2004) 2237–2247.
- [15] Takeuchi H., Cohen C., Reinforcement of Poly(dimethylsiloxane) Elastomers by Chain-End Anchoring to Clay Particles. *Macromolecules*, 1999;32(20), 6792-6799

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6<sup>ο</sup>**

### **ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.**

#### **6.1 Νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης/Υδροξυαπατίτη.**

##### **6.1.1 Αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων X (XRD).**

Στο πείραμα αυτό, τα νανοσύνθετα που μελετήθηκαν ήταν νανοσύνθετα σιλικόνης συμπύκνωσης χαμηλού μοριακού βάρους ενισχυμένα με υδροξυαπατίτη σε διάφορες αναλογίες. Η επιλογή της σιλικόνης χαμηλού μοριακού βάρους, έγινε λόγω της καλύτερης διασποράς του μέσου ενίσχυσης σε αυτή από ότι σε πολυσιλοξάνες άλλων μοριακών βαρών. Η διασπορά των σωματιδίων μέσου ενίσχυσης στην μάζα του πολυμερούς επηρεάζεται από τον χρόνο που απαιτείται για την ολοκλήρωση του βουλκανισμού, και στην περίπτωση της πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης χαμηλού μοριακού βάρους παρατηρείται χαμηλός ρυθμός στην διαδικασία βουλκανισμού με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται καλή διασπορά συγκριτικά με νανοσύνθετα σιλικόνης υψηλού μοριακού βάρους των οποίων ο βουλκανισμός λαμβάνει χώρα με ταχύ ρυθμό, και δεν παρατηρείται το ίδιο επιτυχής διασπορά. Επίσης, η διαφορετική συγκέντρωση ακραίων πολικών υδροξυλομάδων στις σιλικόνες διαφορετικού μοριακού βάρους, επηρεάζουν το ποσοστό των αλληλεπιδράσεων μεταξύ αλυσίδων και μέσου ενίσχυσης. Το μοριακό βάρος της σιλικόνης επηρεάζει και το ιξώδες του συστήματος της σιλικόνης καθώς και τον χρόνο ολοκλήρωσης του βουλκανισμού και επομένως επηρεάζει την διασπορά του μέσου ενίσχυσης και με αυτό τον τρόπο. Για όλους αυτούς τους λόγους, στα συστήματα πολυσιλοξάνης χαμηλού μοριακού βάρους συμπύκνωσης δεν διαπιστώνονται έντονες κορυφές περίθλασης γεγονός που αποδίδεται στους ισχυρούς δεσμούς μεταξύ πολυσιλοξάνης και μέσου ενίσχυσης.

Στα πειράματα που έλαβαν χώρα παρατηρήθηκε πως τα νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης χαμηλού μοριακού βάρους συμπύκνωσης ενισχυμένα με υδροξυαπατίτη, εμφανίζουν έντονες κορυφές περίθλασης μόνο στις υψηλές περιεκτικότητες μέσου ενίσχυσης γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στην ύπαρξη συσσωματωμάτων.

Από μελέτη βιβλιογραφίας διαπιστώθηκε πως το μοριακό βάρος, παίζει αρκετά σημαντικό ρόλο στην έκταση της διασποράς του μέσου ενίσχυσης στις σιλικόνες συμπύκνωσης, με όσο υψηλότερο το μοριακό βάρος τόσο χαμηλότερα τα επίπεδα διασποράς του. Το γεγονός αυτό, φαίνεται να οφείλεται στην συγκέντρωση των ακραίων ομάδων και πιο συγκεκριμένα των ακραίων πολικών ομάδων<sup>[1]</sup>.

##### **6.1.2 Αποτελέσματα θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (TGA).**

Στους αντίστοιχους πίνακες και τα διαγράμματα των κεφαλαίων 4.3 και 5.3, παρατηρείται η επίδραση των διαφόρων μέσων ενίσχυσης στην θερμική σταθερότητα των νανοσυνθέτων που παρασκευάστηκαν. Στην περίπτωση των νανοσυνθέτων

σιλικόνης χαμηλού μοριακού βάρους ενισχυμένων με υδροξυαπατίτη, παρατηρείται πως η ενσωμάτωση του υδροξυαπατίτη βελτιώνει την θερμική σταθερότητα της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης με αύξηση των θερμοκρασιών έναρξης και μέγιστου ρυθμού αποδόμησης.

Ακολούθως, από τα αποτελέσματα θερμοβαρυμετρικής κινητικής ανάλυσης της καύσης, έγινε ο προσδιορισμός της ενέργειας ενεργοποίησης της καύσης. Μέσω της μη ισοθερμοκρασιακής μελέτης, προσαρμόστηκε η εξίσωση του Kissinger, και από την επεξεργασία των ευθειών του διαγράμματος 4.4, προέκυψαν οι τιμές του πίνακα 4.2, όπου διαπιστώνεται ότι η εισαγωγή του υδροξυαπατίτη στην μάζα της πολυσιλοξάνης οδηγεί σε μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης σε όλες τις εξεταζόμενες αναλογίες.

Σε αντίστοιχα πειράματα των Kim et al. <sup>[2]</sup>, όπου μελετήθηκε η θερμική σταθερότητα των νανοσυνθέτων OMMT και πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης, παρατηρήθηκε πως η εισαγωγή του Cloisite 30B οδηγεί σε αύξηση της ενέργειας ενεργοποίησης συγκριτικά με του μη ενισχυμένου ελαστομερούς, οδηγεί δηλαδή σε αντίθετη δράση από αυτή του υδροξυαπατίτη στην ίδια πολυσιλοξάνη. Η βελτίωση αυτή της θερμικής σταθερότητας απεδόθη στις ακραίες υδροξυλικές ομάδες του Cloisite 30B, οι οποίες συμμετέχουν στην διαδικασία βουλκανισμού του συνθέτου, προσδίδοντας του μεγαλύτερη θερμική αντοχή.

Επίσης, σε πειράματα θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης των Deshpande και Rezac <sup>[3]</sup>, υπολογίστηκε η ενέργεια ενεργοποίησης της πολυ(διμεθυλ)σιλοξάνης προσθήκης και της πολυ(διμεθυλ-διφαινυλ)σιλοξάνης προσθήκης, και κατέληξαν στο ότι ο τύπος της σιλικόνης επηρεάζει την ενέργεια ενεργοποίησης, και πιο συγκεκριμένα πως τα ελαστομερή με φαινυλικές ομάδες παρουσιάζουν μειωμένη τιμή αυτής.

### **6.1.3 Αποτελέσματα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC).**

Από τα πειράματα που έλαβαν χώρα, παρατηρείται πως στη σιλικόνη χαμηλού μοριακού βάρους, επιτυγχάνεται πολύ καλή διασπορά του υδροξυαπατίτη, γεγονός το οποίο επιδρά καθοριστικά στην κρυστάλλωση του υλικού. Για την ακρίβεια παρατηρείται σταθερότητα στις τιμές θερμοκρασίας τήξης και υαλώδους μετάπτωσης.

### **6.1.4 Αποτελέσματα δοκιμής εφελκυσμού.**

Στα πειράματα που έλαβαν χώρα παρατηρήθηκε πως η προσθήκη ποσότητας υδροξυαπατίτη (HAp) στη σιλικόνη χαμηλού μοριακού βάρους (PDMS) συμπύκνωσης, αυξάνει τις τιμές τάσης, την επί τοις εκατό παραμόρφωση (%) στην θραύση και το μέτρο ελαστικότητας συγκριτικά με αυτές της καθαρής σιλικόνης, αναλογικά της αύξησης της περιεκτικότητας του υδροξυαπατίτη στο νανοσύνθετο. Η αύξηση αυτή των μηχανικών ιδιοτήτων, ναί μεν είναι εμφανής άλλα όχι τόσο μεγάλη συγκριτικά με άλλα νανοσύνθετα που μελετήθηκαν. Και αυτό το φαινόμενο μπορεί να αποδοθεί στην όχι τόσο αποδοτική διασπορά του υδροξυαπατίτη, το οποίο φαίνεται και από μελέτη του νανοσυνθέτου με ηλεκτρονική μικροσκοπία. Από βιβλιογραφική μελέτη, εξετάστηκαν αντίστοιχα πειράματα δοκιμής εφελκυσμού, και τα αποτελέσματα τους παρατίθενται παρακάτω.

Οι Wen et al. <sup>[4]</sup>, παρασκεύασαν και μελέτησαν νανοσύνθετα και μικροσύνθετα πολυσιλοξάνης προσθήκης ενισχυμένων με νανοσωματίδια υδροξυαπατίτη. Από τα αποτελέσματα της μελέτης τους διαπιστώθηκε αύξηση της αντοχής σε εφελκυσμό και της παραμόρφωσης στην θραύση έως την αναλογία των 40% σε μέσο ενίσχυσης, ενώ για μεγαλύτερες αναλογίες παρατηρήθηκε μείωση των τιμών αυτών. Συγκρίνοντας τις

δύο διαφορετικές δομές συνθέτων, την μικρο- και νανο-, διαπιστώθηκε πως σημαντικότερη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων παρατηρήθηκε με την εισαγωγή νανοσωματιδίων σε νανοκλίμακα, τόσο λόγω καλύτερης διασποράς όσο και λόγω μεγαλύτερης αλληλεπίδρασης μεταξύ των νανοσωματιδίων και των αλυσίδων του ελαστομερούς.

Οι J. Wen et al. <sup>[5]</sup>, παρασκεύασαν και μελέτησαν νανوسύνθετα υδροξυαπατίτη και σιλικόνης και διαπιστώθηκε επίσης βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων.

### **6.1.5 Αποτελέσματα μελέτης σκληρότητας.**

Στα νανوسύνθετα HAp/LMW PDMS συμπύκνωσης, παρατηρήθηκε πως γενικά η προσθήκη υδροξυαπατίτη μείωσε για περιεκτικότητες 5-12% HAp την σκληρότητα του συνθέτου συγκριτικά με τα δοκίμια καθαρής σιλικόνης. Αντίθετα, στα δοκίμια περιεκτικότητας 20% σε υδροξυαπατίτη, οι τιμές σκληρότητας είναι κοντά σε αυτή της καθαρής σιλικόνης.

Οι Ignjatovic et al. <sup>[6]</sup>, παρασκεύασαν και μελέτησαν νανوسύνθετα σιλικόνης και υδροξυαπατίτη σε αναλογίες από 5 έως 60% κατά βάρος, και διαπίστωσαν σε αντίστοιχα πειράματα μελέτης σκληρότητας πως η εισαγωγή υδροξυαπατίτη βελτιώνει τις τιμές σκληρότητας από αυτές της καθαρής σιλικόνης. Η συμπεριφορά αυτή αποδόθηκε στην ενεργή δράση του υδροξυαπατίτη ως ενισχυτικό και στην αντίδραση του με τα γραμμομόρια της καθαρής σιλικόνης κατά την διαδικασία του βουλκανισμού, δημιουργώντας έτσι ένα ανθεκτικότερο τελικό υλικό. Ο υδροξυαπατίτης που ρησιμοποιήθηκε στην παραπάνω έρευνα παρασκευαστικό από τους ερευνητές, από καθίζηση νιτρικού ασβεστίου και φωσφορικού αμμωνίου σε αλκαλικό διάλυμα, και μετά από ξήρανση προέκυψαν νανοσωματίδια της τάξης των 100nm. Επίσης η σιλικόνη που χρησιμοποιήθηκε είχε την εμπορική ονομασία RTV-A και RTV-B.

### **6.1.6 Αποτελέσματα δοκιμής σχισμού.**

Παρατηρείται πως η προσθήκη υδροξυαπατίτη στην πολυμερική μήτρα, μειώνει την αντοχή της σε σχισμό γεγονός το οποίο οφείλεται στην ύπαρξη συσσωματωμάτων υδροξυαπατίτη στην μάζα του νανοσυνθέτου, το οποίο φαίνεται και στην εξέταση των δοκιμίων με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης. Λόγω του πολύ μικρού πάχους των δοκιμίων σχισμού τα συσσωματώματα αυτά αποτελούν σημεία αστοχίας του νανοσυνθέτου κατά την δοκιμή σε σχισμό με αποτέλεσμα να οδηγούνται σε πρόωρη αστοχία.

### **6.1.7 Αποτελέσματα διάγκωσης σε τολουένιο.**

Στα πειράματα που έλαβαν χώρα παρατηρήθηκε πως η προσθήκη υδροξυαπατίτη στην σιλικόνη χαμηλού μοριακού βάρους συμπύκνωσης, μειώνει σημαντικά τη προσροφητική ικανότητα του συνθέτου συγκριτικά με αυτή της μη ενισχυμένης σιλικόνης. Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται στην αύξηση του δαιδαλώδους του μονοπατιού διάχυσης του πλέγματος του νανοσυνθέτου και στην δυσκολία του διαλύτη να εισχωρήσει στην μάζα του πολυμερούς αλλά και στην αύξηση της πυκνότητας των διασταυρώσεων λόγω φυσικοχημικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ της μήτρας και του μέσου ενίσχυσης που οδηγεί σε ακόμα μεγαλύτερη παρεμπόδιση των μορίων τολουολίου στην εισροή τους μέσα στην μάζα του νανοσυνθέτου.

## 6.2 Νανοςύνθετα πολυσιλοξάνης προσθήκης/OMMT.

### 6.2.1 Αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων X (XRD).

Στο πείραμα αυτό, τα νανοςύνθετα που μελετήθηκαν ήταν νανοςύνθετα σιλικόνης προσθήκης χαμηλού μοριακού βάρους ενισχυμένης με οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη με εμπορική ονομασία Cloisite 20A και νανοςύνθετα σιλικόνης προσθήκης υψηλού μοριακού βάρους ενισχυμένης με οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη με εμπορική ονομασία Cloisite 30B. Η τεχνική ανάμιξης και διασποράς του νανοενισχυτικού ήταν ίδια και για τα δύο συστήματα πολυσιλοξάνης.

Και στις δύο περιπτώσεις νανοσυνθέτων, η διασπορά των σωματιδίων στην μάζα του πολυμερούς επηρεάζεται από τον χρόνο που απαιτείται για την ολοκλήρωση του βουλκανισμού. Παρατηρείται πως η πολυσιλοξάνη υψηλού μοριακού βάρους εμφανίζει πολύ ταχύτερο βουλκανισμό από την χαμηλού μοριακού βάρους με αποτέλεσμα λιγότερο αποδοτική διασπορά του μέσου ενίσχυσης.

Επίσης, η συγκέντρωση των ακραίων βινυλικών ομάδων της πολυσιλοξάνης προσθήκης, αποτελεί καθοριστικό παράγοντα στην διασπορά των νανοσωματιδίων του μέσου ενίσχυσης.

Το μοριακό βάρος της σιλικόνης επηρεάζει το ιξώδες του συστήματος της σιλικόνης καθώς και τον χρόνο ολοκλήρωσης του βουλκανισμού και επομένως επηρεάζει την διασπορά του μέσου ενίσχυσης. Στα νανοςύνθετα προσθήκης χαμηλού μοριακού βάρους, η αντίδραση βουλκανισμού πραγματοποιείται ταχύτατα με αποτέλεσμα να μην λαμβάνουν χώρα αλληλεπιδράσεις μεταξύ της πολυσιλοξάνης και του μέσου ενίσχυσης. Στην περίπτωση της πολυσιλοξάνης προσθήκης υψηλού μοριακού βάρους, το σύστημα βουλκανισμού που χρησιμοποιήθηκε μείωσε την ταχύτητα βουλκανισμού με αποτέλεσμα να ευνοούνται οι αλληλεπιδράσεις ειδικότερα σε χαμηλές συγκεντρώσεις μέσου ενίσχυσης.

Στα πειράματα που έλαβαν χώρα παρατηρήθηκε πως τα νανοσωματίδια του Cloisite 20A στην περιοχή των χαμηλών συγκεντρώσεων, δεν εμφανίζουν κορυφές περίθλασης ενώ τα αντίστοιχα νανοςύνθετα του Cloisite 30B δίνουν μικρής έντασης κορυφές. Επομένως μπορεί να θεωρηθεί πως το Cloisite 20A δίνει νανοςύνθετα καλύτερης νανοδομής, γεγονός που οφείλεται στο μεγαλύτερο ποσοστό οργανικής τροποποίησης που περιέχει, συνεπώς και μεγαλύτερο διάκενο μεταξύ των πλακιδίων, με αποτέλεσμα να γίνεται ευκολότερα ο εμφωλιασμός και η αποφωλίδωση τους. Στην περίπτωση όμως των νανοσυνθέτων οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη Cloisite 30B και πολυσιλοξάνης προσθήκης υψηλού μοριακού βάρους, λόγω αλλαγής του συστήματος βουλκανισμού, η ταχύτητα του βουλκανισμού μειώθηκε με αποτέλεσμα να επιτευχθεί καλή διασπορά του μοντμοριλλονίτη στην πολυμερική μήτρα και για αυτό τον λόγο δεν εμφανίζονται κορυφές περίθλασης στις χαμηλές συγκεντρώσεις μέσου ενίσχυσης. Από μελέτη βιβλιογραφίας προέκυψαν τα παρακάτω συμπεράσματα.

Σύμφωνα με τους Burnside και Giannelis <sup>[1]</sup>, το μοριακό βάρος, παίζει αρκετά σημαντικό ρόλο στην έκταση της διασποράς του μοντμοριλλονίτη στις σιλικόνες συμπύκνωσης. Όσο υψηλότερο το μοριακό βάρος τόσο χαμηλότερα τα επίπεδα διασποράς του μέσου ενίσχυσης. Το γεγονός αυτό, φαίνεται να οφείλεται στην συγκέντρωση των ακραίων ομάδων και πιο συγκεκριμένα των ακραίων πολικών ομάδων. Με αύξηση της συγκέντρωσης αυτών, η συμβατότητα φαίνεται να ενισχύεται και συστήματα που σε άλλες περιπτώσεις δεν εμφανίζουν διασπορά, παρουσιάζουν εμφωλιασμένη δομή. Οι Burnside και Giannelis <sup>[1][7]</sup> επίσης διαπίστωσαν πως η νανοδομή που επιτυγχάνεται εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την οργανική

τροποποίηση του μοντμοριλλονίτη. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ της οργανικής τροποποίησης και των αλυσίδων της πολυσιλοξάνης οδηγούν σε διάνοιξη των φιλιδίων και επιτρέπουν τον εμφωλιασμό του μέσου ενίσχυσης στην μάζα του συνθέτου.

Οι Kim et al.<sup>[2]</sup>, χρησιμοποίησαν ως μήτρα πολυσιλοξάνη συμπίκνωσης και ως μέσο ενίσχυσης τον οργανικά τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη Cloisite 30B και σύμφωνα με τα αποτελέσματα του XRD δεν διαπιστώθηκε κορυφή περίθλασης, γεγονός που αποδίδεται στην πλήρη διασπορά του μέσου ενίσχυσης. Η παραπάνω υπόθεση επιβεβαιώθηκε και από μετρήσεις μικροσκοπίας TEM.

Σε αντίστοιχη εργασία των Lopez-Manchado και Arroyo<sup>[8]</sup>, διαπιστώθηκε πως η εισαγωγή του μη τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη σε μήτρα φυσικού ελαστικού, οδηγεί σε εμφανή κορυφή περίθλασης με πιθανή δομή μικροσυνθέτου. Αντίθετα με ενσωμάτωση οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη δεν διαπιστώνεται κορυφή περίθλασης, γεγονός που υποδηλώνει πλήρως διεσπαρμένη δομή.

Σε αντίστοιχη εργασία των Carretero-Gonzales et al.<sup>[9]</sup>, διαπιστώθηκε πως η εισαγωγή οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη σε μήτρα φυσικού ελαστικού, οδήγησε σε διεσπαρμένες δομές. Επίσης υποστηρίζεται πως η διάνοιξη και η ενσωμάτωση του μέσου ενίσχυσης, οφείλεται στην αλληλεπίδραση του με τις δραστικές ομάδες του μέσου βουλκανισμού, των επιταχυντών και των ενεργοποιητών καθώς και στην διαδικασία του βουλκανισμού του νανοσυνθέτου.

Στα πλαίσια του ίδιου πειράματος εφαρμόστηκε το μοντέλο Halpin-Tsai με σκοπό την πρόβλεψη της διασποράς των αργιλικών πλακιδίων στη μάζα του πολυμερούς, δεδομένου του μέτρου ελαστικότητας του. Από τα διαγράμματα 5.19 και 5.20, διαπιστώνεται πως όσο μικρότερη είναι η περιεκτικότητα του μέσου ενίσχυσης τόσο αυξάνεται η διασπορά του στην μάζα του πολυμερούς. Για αναλογίες 1 και 2phr, φαίνεται η διασπορά των νανοσωματιδίων Cloisite 20A να είναι μεγαλύτερη των αντίστοιχων του Cloisite 30B, ενώ για αναλογίες 3.5 και 5phr, παρατηρείται αντιστροφή του φαινομένου. Τέλος, για αναλογίες 8 και 10phr, δεν παρατηρείται διαφορά μεταξύ των δύο οργανικά τροποποιημένων τύπων μοντμοριλλονίτη.

### **6.2.2 Αποτελέσματα θερμοβαρμετρικής ανάλυσης (TGA).**

Στα σύνθετα πολυσιλοξάνης προσθήκης χαμηλού μοριακού βάρους παρατηρείται πως και στην περίπτωση ενίσχυσης με Cloisite 20A και στην περίπτωση ενίσχυσης με Cloisite 30B υπάρχει μείωση της τιμής της θερμοκρασίας έναρξης της αποδόμησης και της θερμοκρασίας μέγιστου ρυθμού αποδόμησης. Η διαφορά δε της επίδρασης των δυο τύπων οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη στην θερμική σταθερότητα του συνθέτου, πιθανά να οφείλεται στην δομή των συνθέτων και ειδικότερα στην διασπορά των νανοσωματιδίων που επετεύχθη κατά την διαδικασία της παρασκευής των δειγμάτων, καθώς και στις αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται με τις διαφορετικές οργανικές τροποποιήσεις. Στην περίπτωση όμως των νανοσυνθέτων σιλικόνης προσθήκης υψηλού μοριακού βάρους και Cloisite 30B παρατηρήθηκε πως η προσθήκη του μοντμοριλλονίτη στην σιλικόνη υψηλού μοριακού βάρους μετατοπίζει την θερμοκρασία έναρξης της αποδόμησης αλλά και την θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αποδόμησης του συνθέτου σε υψηλότερες τιμές, συγκριτικά με αυτές των δοκιμίων καθαρής σιλικόνης. Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται στην αλλαγή του μέσου βουλκανισμού που χρησιμοποιήθηκε, λόγω ευαισθησίας της αντίδρασης στην παρουσία ξένων σωμάτων. Επομένως μπορούμε να θεωρήσουμε πως η συμπεριφορά της θερμικής αποδόμησης των νανοσυνθέτων μοντμοριλλονίτη δεν καθορίζεται μόνον από τον τύπο και το μοριακό βάρος της σιλικόνης αλλά ενδεχομένως και από το καταλυτικό

σύστημα που έχει χρησιμοποιηθεί και συμβάλει στις αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται στο τελικό υβριδικό σύστημα.

Στην βιβλιογραφία που μελετήθηκε, διαπιστώθηκε πως η εισαγωγή καλά διεσπαρμένου, οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη, εμποδίζει την μεταφορά θερμότητας και βελτιώνει με τον τρόπο αυτό την θερμική σταθερότητα του συνθέτου. Επίσης ο OMMT εμπεριέχει κάποια μικρά μόρια τα οποία απελευθερώνουν θερμότητα κατά την αποδόμηση τους σε χαμηλή θερμοκρασία με αποτέλεσμα όταν αυτά βρίσκονται σε μεγάλη ποσότητα μέσα στο σύνθετο να οδηγούν σε ελάττωση της θερμικής σταθερότητας των συνθέτων. Από βιβλιογραφική μελέτη, εξετάστηκαν αντίστοιχα πειράματα για την μελέτη της θερμικής αποδόμησης, και τα αποτελέσματα τους παρατίθενται παρακάτω.

Οι Wang et al. <sup>[10]</sup> μελετώντας τη θερμική αποδόμηση της σιλικόνης συμπύκνωσης και των νανοσυνθέτων της με OMMT σε περιεκτικότητες 5, 10 και 20 phr, συμπέραναν αύξηση της θερμοκρασίας έναρξης και μεγίστου ρυθμού αποδόμησης για τις συγκεντρώσεις 5 και 10 phr, ενώ για την αναλογία των 20 phr διαπιστώθηκε μείωση και των δυο αυτών τιμών. Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται στην αύξηση της ποσότητας της οργανικής τροποποίησης του μέσου ενίσχυσης. Η θερμοκρασία μεγίστου ρυθμού αποδόμησης καθορίζεται από την ποσότητα της σιλικόνης που έχει εισχωρήσει μέσα στα πυριτικά πλακίδια. Όσο περισσότερες αλυσίδες προστατεύονται από πλακίδια του OMMT, τόσο ανθεκτικότερο γίνεται το δοκίμιο στην θερμική αποδόμηση και αυξάνει η θερμοκρασία όπου παρουσιάζεται ο μέγιστος ρυθμός.

Στο ίδιο αποτέλεσμα κατέληξαν και οι έρευνες των Yuan et al <sup>[11]</sup>. οι οποίοι μελέτησαν την επίδραση του οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη σε φαινυλ-μεθυλ-πολυσιλοξάνη και για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 8 phr, απέδωσαν την μείωση των θερμικών ιδιοτήτων στην αύξηση του ποσού των νανοσωματιδίων του οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη και στην ανομοιογενή διασπορά του.

Οι Burnside και Giannelis <sup>[9]</sup>, μελέτησαν την ενίσχυση πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης με οργανικά τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη και διαπιστώθηκε βελτίωση της θερμικής σταθερότητας με αύξηση των θερμοκρασιών έναρξης και μεγίστου ρυθμού αποδόμησης. Το φαινόμενο αυτό αποδόθηκε στην μειωμένη διαπερατότητα των σωματιδίων με αποτέλεσμα την παρεμπόδιση της απομάκρυνσης των πτητικών προϊόντων αποσύνθεσης <sup>[12][13]</sup>.

Οι Wang et al. <sup>[12]</sup>, σε άλλο τους πείραμα, μελέτησαν την θερμική σταθερότητα νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης ενισχυμένων με οργανικά τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη και διαπιστώθηκε βελτίωση των θερμοκρασιών έναρξης και μεγίστου ρυθμού αποδόμησης καθώς και αύξηση στο ποσοστό άκαυστου υπολείμματος. Το φαινόμενο αυτό απεδόθη στην αδρανοποίηση των ενεργών κέντρων των αλυσίδων του ελαστομερούς που αποδομούνται λόγω της φυσικής επαφής με τα φιλίδια του μοντμοριλλονίτη. Επίσης καθοριστικό ρόλο έπαιξε και η αύξηση των φυσικών και χημικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των φιλιδίων και της αλυσίδας του πολυμερούς που δημιουργούνται και προστατεύουν το πολυμερές από θερμική αποδόμηση <sup>[14]</sup>.

### **6.2.3 Αποτελέσματα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC).**

Στα νανοσύνθετα χαμηλού μοριακού βάρους προσθήκης/οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη (Cloisite 20A και Cloisite 30B) παρατηρείται σταθερότητα στις τιμές θερμοκρασίας τήξης και υαλώδους μετάπτωσης συγκριτικά με την καθαρή σιλικόνη ενώ στα νανοσύνθετα υψηλού μοριακού βάρους προσθήκης/οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη (Cloisite 30B) φαίνεται πως η εισαγωγή του μέσου ενίσχυσης δεν



επηρεάζει καμία από τις μελετώμενες θερμοκρασίες. Από βιβλιογραφική μελέτη, εξετάστηκαν αντίστοιχα πειράματα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης, και τα αποτελέσματα τους παρατίθενται παρακάτω.

Οι Burnside και Giannelis <sup>[1]</sup>, προκειμένου να χαρακτηρίσουν την φύση του δεσμευμένου πολυμερούς, δηλαδή των αλύσεων εκείνων που έχουν εγκλωβιστεί ανάμεσα στα αργιλικά πλακίδια και αλληλεπιδρούν ισχυρά με αυτά, μελέτησαν υβρίδια πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης υψηλού μοριακού βάρους με οργανικά τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη, στα οποία το μη δεσμευμένο πολυμερές έχει απομακρυνθεί. Τα δείγματα αυτά εμφανίζουν μία διευρυμένη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης σε τιμές μεγαλύτερης της αντίστοιχης καθαρής σιλικόνης. Στις περιπτώσεις που έχει επιτευχθεί αποφολιδομένη δομή το πολυμερές δεν περιορίζεται ανάμεσα στα πλακίδια με αποτέλεσμα η τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης να μην μεταβάλλεται σημαντικά με αύξηση του μέσου ενίσχυσης.

Οι Wang et al. <sup>[10]</sup> παρατήρησαν ότι το σημείο τήξης των νανοσυνθέτων σιλικόνης αυξάνει με εισαγωγή 5 και 10 phr, ενώ μειώνεται για με την προσθήκη 20 phr. Αυτό αποδίδεται στην κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων η οποία ελαττώνεται λόγω της ένταξης τους ανάμεσα στα φιλίδια του οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη με αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας τήξης. Ακόμη, η διασπορά των στρωμάτων του μέσου ενίσχυσης στην πολυμερική μήτρα παρέχει πυρήνες κρυστάλλωσης οι οποίοι οδηγούν σε ευκολότερη κρυστάλλωση του συνθέτου. Επίσης η θερμοκρασία τήξης εξαρτάται από την πυκνότητα του πλέγματος σιλικόνης/μοντμοριλλονίτη. Τέλος το μέσο διασταύρωσης δύναται να αλληλεπιδράσει τόσο με την σιλικόνη, όσο και με την οργανική τροποποίηση, με επακόλουθο να παρατηρούνται φαινόμενα ανολοκλήρωτου βουλκανισμού ο οποίος φαίνεται να προκαλεί μείωση της θερμοκρασίας τήξης. Η συμπεριφορά των δοκιμίων που μελετήθηκαν παραπάνω έχει μεγάλη συνάφεια με αυτή των δοκιμίων που εξετάστηκαν στα πλαίσια της διπλωματικής αυτής εργασίας και επομένως οι ίδιοι αυτοί παράγοντες φαίνεται να επηρέασαν την συμπεριφορά της θερμοκρασίας τήξης τους.

#### **6.2.4 Αποτελέσματα δοκιμής εφελκυσμού.**

Στα νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης προσθήκης χαμηλού μοριακού βάρους/οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη, παρατηρείται πως και ο Cloisite 20A και ο Cloisite 30B, έχουν παρόμοια επίδραση στις μηχανικές ιδιότητες του παραγόμενου συνθέτου, αυξάνοντας την αντοχή των δοκιμίων σε εφελκυσμό όπως επίσης, την επί τοις εκατό παραμόρφωση στη θραύση και το μέτρο ελαστικότητας, σε σχέση με την μη ενισχυμένη σιλικόνη. Τέλος παρατηρείται ότι στα νανοσύνθετα της σιλικόνης προσθήκης υψηλού μοριακού βάρους/Cloisite 30B η προσθήκη του ενισχυτικού αυξάνει την αντοχή σε εφελκυσμό και την επιμήκυνση στη θραύση σε σχέση με την μη ενισχυμένη σιλικόνη, ενώ το μέτρο ελαστικότητας παρουσιάζει χαμηλότερες τιμές από αυτές της καθαρής σιλικόνης. Στην περίπτωση της σιλικόνης προσθήκης χαμηλού μοριακού βάρους και συγκρίνοντας τα δύο μέσα ενίσχυσης παρατηρείται πως τα νανοσύνθετα του Cloisite 20A παρουσιάζουν αυξημένη αντοχή στον εφελκυσμό συγκριτικά με αυτά του Cloisite 30B ενώ στην μελέτη παραμόρφωσης στην θραύση τα νανοσύνθετα του Cloisite 30B εμφανίζουν υψηλότερες τιμές από αυτά του Cloisite 20A. Στην περίπτωση του μέτρου ελαστικότητας, και τα δύο μέσα ενίσχυσης βελτιώνουν την τιμή της καθαρής σιλικόνης σε παραπλήσια επίπεδα. Τα φαινόμενα αυτά ενδέχεται να αποδίδονται στην καλύτερη διασπορά του μέσου ενίσχυσης στην μάζα του πολυμερούς κάτι που φαίνεται και από τις κορυφές περίθλασης στην διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης XRD, αλλά και στην ηλεκτρονική μικροσκοπία.

Στην περίπτωση των νανοσυνθέτων του Cloisite 20A έχει παρατηρηθεί πολύ καλή διασπορά στην σιλικόνη χαμηλού μοριακού βάρους γεγονός το οποίο οφείλεται στο ότι το διάκενο που δημιουργείται ανάμεσα στα αργιλικά πλακίδια είναι μεγαλύτερο, με αποτέλεσμα να ευνοούνται οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ ελαστομερούς και μέσου ενίσχυσης, γεγονός που συνεπάγεται βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες. Από βιβλιογραφική μελέτη, εξετάστηκαν αντίστοιχα πειράματα δοκιμής εφελκυσμού, και τα αποτελέσματα τους παρατίθενται παρακάτω.

Οι Wang et al. <sup>[10]</sup>, μελέτησαν τις ιδιότητες νανοσυνθέτων ελαστομερών σιλικόνης με οργανικά τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη σε θερμοκρασία δωματίου και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η προσθήκη 10phr του συγκεκριμένου μέσου ενίσχυσης προσδίδει τις βέλτιστες φυσικές και μηχανικές ιδιότητες λόγω της πολύ καλής διασποράς του. Πιο συγκεκριμένα παρατηρήθηκε βελτίωση της αντοχής σε εφελκυσμό και της παραμόρφωσης στην θραύση των νανοσυνθέτων, συγκριτικά με της καθαρής σιλικόνης. Στα πειράματα που έλαβαν χώρα στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής εργασίας παρατηρήθηκε πως στα νανοςύνθετα πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης /υδροξυαπατίτη και πολυσιλοξάνης προσθήκης /οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη, η περιεκτικότητα 10phr (12% για τα νανοςύνθετα υδροξυαπατίτη) αποτέλεσε αυτή με τις βέλτιστες μηχανικές ιδιότητες λόγω καλής διασποράς του κάθε μέσου ενίσχυσης άλλα και λόγω αποφυγής σχηματισμού συσσωματωμάτων.

Οι Simon et al. <sup>[15]</sup>, μελέτησαν μηχανικές ιδιότητες νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης με δύο διαφορετικούς τύπους μέσου ενίσχυσης, και από τα αποτελέσματα τους δεν διαπιστώθηκε εμφανής βελτίωση της αντοχής σε εφελκυσμό και της παραμόρφωσης στην θραύση.

Οι Kim et al. <sup>[16]</sup>, μελέτησαν την ενίσχυση της πολυσιλοξάνης προσθήκης με οργανικά τροποποιημένο και μη μοντμοριλλονίτη. Από τα πειράματα τους διαπιστώθηκε βελτίωση της αντοχής σε εφελκυσμό και της παραμόρφωσης στην θραύση. Επίσης κατέληξαν στο συμπέρασμα πως σε χαμηλές φορτίσεις η οργανική τροποποίηση ευνοεί τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ μέσου ενίσχυσης και αλυσίδων ελαστομερούς, αλλά και μεταξύ των πλακιδίων του μέσου ενίσχυσης.

### **6.2.5 Αποτελέσματα διόγκωσης σε τολουένιο.**

Για τα νανοςύνθετα σιλικόνης χαμηλού μοριακού βάρους προσθήκης, και στις δύο περιπτώσεις μέσου ενίσχυσης, η ικανότητα προσρόφησης διαλύτη από το σύνθετο υλικό μειώνεται με την προσθήκη νανοενισχυτικού. Τα νανοςύνθετα του Cloisite 20A στην περιοχή των χαμηλών αναλογιών μέσου ενίσχυσης παρουσιάζουν απορρόφηση κοντά σε αυτή της καθαρής σιλικόνης συγκριτικά με αυτή των νανοσυνθέτων Cloisite 30B που μειώνεται αισθητά ακόμα και σε χαμηλές περιεκτικότητες. Για την περιεκτικότητα 8 phr, η απορρόφηση των νανοσυνθέτων με Cloisite 20A μειώνεται κατά πολύ σε σχέση με το αντίστοιχο νανοςύνθετο του Cloisite 30B.

Στα νανοςύνθετα σιλικόνης υψηλού μοριακού βάρους προσθήκης/Cloisite 30B, παρατηρείται αύξηση του ποσοστού τολουολίου που απορροφήθηκε από το πλέγμα ελαστομερούς συγκριτικά με την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη γεγονός το οποίο μπορεί να αποδοθεί στην χρήση διαφορετικού καταλύτη από ότι στα δοκίμια των σιλικονών που χρησιμοποιήθηκαν παραπάνω για την παρασκευή των συγκεκριμένων δοκιμίων. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ του μοντμοριλλονίτη, της ελαστομερικής μήτρας και του νέου συστήματος βουλκανισμού πιθανόν επηρεάζει το πλέγμα του νανοσυνθέτου που δημιουργείται, οδηγώντας σε αραιότερες δομές. Από βιβλιογραφική

μελέτη, εξετάστηκαν αντίστοιχα πειράματα διόγκωσης σε τολουένιο, και τα αποτελέσματα τους παρατίθενται παρακάτω.

Οι Takeuchi και Cohen <sup>[17]</sup>, παρασκεύασαν ελαστομερή νανοσύνθετα πολυδιμεθυλοσιλοξάνης/OMMT με σιλκόνες συμπίκνωσης και προσθήκης, του ίδιου μοριακού βάρους. Για τα μη ενισχυμένα ελαστομερή παρατηρήθηκε πως για τον σχηματισμό πλέγματος με βελτιωμένο μέτρο ελαστικότητας και μειωμένη διόγκωση σε τολουένιο, απαιτείται η προσθήκη μεγαλύτερων ποσοτήτων μέσου διασταύρωσης από αυτές που χρησιμοποιούνται συνήθως. Για τα νανοσύνθετα που εξετάστηκαν, παρατηρήθηκε πως η ενίσχυση του μέτρου ελαστικότητας και ελάττωση του ποσοστού διόγκωσης επιτυγχάνεται μόνον στα πλέγματα που έχουν σχηματιστεί από αλυσίδες με ακραίες υδροξυλικές ομάδες και όχι από αλυσίδες με ακραίες βινυλικές ομάδες. Αυτό υποδεικνύει ότι η ενίσχυση οφείλεται στις αλληλεπιδράσεις των ακραίων υδροξυλικών ομάδων με την ορυκτή άργιλο.

Οι Burnside και Giannelis <sup>[7]</sup>, διαπίστωσαν μειωμένη προσροφητική ικανότητα σε νανοσύνθετα με διεσπαρμένες δομές αργιλοπυριτικών μέσων ενίσχυσης συγκριτικά με νανοσύνθετα με εμφωλιασμένα και μη συμβατά υβριδικά συστήματα. Το φαινόμενο αυτό αποδόθηκε στον σχηματισμό ενός 'δεσμευμένου πολυμερούς', δηλαδή ένα πολυμερές το οποίο εμφανίζει ισχυρή συνάφεια προς το μέσο ενίσχυσης, και το οποίο αλληλεπιδρά με αυτό με φυσικούς ή χημικούς δεσμούς. Σε πρόσφατη εργασία τους διαπίστωσαν πως η συμπεριφορά του συνθέτου κατά την διόγκωση εξαρτάται κατά κύριο λόγο από το ποσοστό του δεσμευμένου πολυμερούς μέσα στο νανοσύνθετο και όχι από τον αριθμό των διασταυρούμενων συνδέσεων στο πλέγμα του ελαστομερούς <sup>[11]</sup>.

### **6.3 Γενικά συμπεράσματα.**

Όπως προαναφέρθηκε παραπάνω, στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής εργασίας, παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν υβριδικά συστήματα πολυσιλοξάνης με ανόργανα νανοσωματίδια, με σκοπό την βελτίωση των θερμικών και μηχανικών τους ιδιοτήτων. Ως πολυμερικές μήτρες χρησιμοποιήθηκαν πολυσιλοξάνες με ακραίες υδροξυλικές ομάδες που ακολουθούν βουλκανισμό συμπίκνωσης και πολυσιλοξάνες με ακραίες βινυλικές ομάδες που ακολουθούν βουλκανισμό προσθήκης. Τα μέσα ενίσχυσης που χρησιμοποιήθηκαν είναι νανοσωματίδια υδροξυαπατίτη, και δυο τύποι οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη. Έμφαση δόθηκε στην μελέτη των νανοσυνθέτων υδροξυαπατίτη λόγω της βιοσυμβατότητας του και της χρήσης του σε πολυάριθμες βιοϊατρικές εφαρμογές, με σκοπό την παρασκευή ενός νανοσυνθέτου με ικανοποιητική βιοσυμβατότητα.

Για τον χαρακτηρισμό της δομής των νανοσυνθέτων έγινε μελέτη με περίθλαση ακτίνων X (XRD). Στα νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης χαμηλού μοριακού βάρους συμπίκνωσης ενισχυμένα με υδροξυαπατίτη, παρατηρούνται έντονες κορυφές περίθλασης μονό στις υψηλές περιεκτικότητες μέσου ενίσχυσης το οποίο μπορεί να αποδοθεί στην ύπαρξη συσσωματωμάτων. Η ύπαρξη συσσωματωμάτων επιβεβαιώθηκε και από εξέταση των δοκιμίων με ηλεκτρονική μικροσκοπία.

Στα νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης προσθήκης ενισχυμένα με οργανικά τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη, διαπιστώθηκε πως η αύξηση του διάκενου από την οργανική τροποποίηση των δύο τύπων μοντμοριλλονίτη, ευνοεί τη είσοδο των αλυσίδων ελαστομερούς ενδιάμεσα στα φιλίδια της άργιλου, με αποτέλεσμα να είναι ευκολότερη η διάνοιξη και διασπορά τους στην μάζα του πολυμερούς. Το μεγαλύτερο ποσοστό οργανικής τροποποίησης του Cloisite 20A σε σχέση με το Cloisite 30B, οδηγεί σε μεγαλύτερο διάκενο μεταξύ των πλακιδίων και επομένως ευκολότερη αποφωλίδωση

τους. Για αυτό άλλωστε παρατηρήθηκε πως τα νανοσωματίδια του Cloisite 20A στην περιοχή των χαμηλών συγκεντρώσεων, δεν εμφανίζουν κορυφές περίθλασης σε σύγκριση με αυτά του Cloisite 30B δίνουν μικρής έντασης κορυφές. Επίσης το μοριακό βάρος της σιλκόνης επηρεάζει την διασπορά του μέσου ενίσχυσης αφού οι χαμηλού μοριακού βάρους σιλκόνες (συμπύκνωσης και προσθήκης) με τις μικρότερες αλυσίδες τους, εισχωρούν ευκολότερα μεταξύ των στρωμάτων των πλακιδίων, ευνοώντας σε μεγαλύτερο βαθμό την διασπορά, συγκριτικά με τις σιλκόνες υψηλού μοριακού βάρους. Τα νανοσωματίδια του υδροξυαπατίτη είναι σφαιρικά αλλά η διασπορά τους ευνοείται με παρόμοιο τρόπο, όπως των πλακιδίων μοντμοριλλονίτη.

Από την θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA), διαπιστώθηκε ότι η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων υδροξυαπατίτη στην πολυσιλοξάνη χαμηλού μοριακού βάρους, οδήγησε σε μείωση της έναρξης αποδόμησης με μικρή αύξηση της θερμοκρασίας μέγιστου ρυθμού αποδόμησης. Στα νανοσύνθετα μοντμοριλλονίτη διαπιστώθηκε πως η προσθήκη Cloisite 20A και Cloisite 30B οδήγησε σε μείωση της τιμής της θερμοκρασίας έναρξης της αποδόμησης και της θερμοκρασίας μέγιστου ρυθμού αποδόμησης, δηλαδή μείωση της θερμικής σταθερότητας του ελαστομερούς.

Από την εξέταση των νανοσυνθέτων με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC), παρατηρείται πως στα νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης χαμηλού μοριακού βάρους συμπύκνωσης/υδροξυαπατίτη και στα νανοσύνθετα χαμηλού μοριακού βάρους προσθήκης/οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη (Cloisite 20A και Cloisite 30B) παρατηρείται σταθερότητα στις τιμές θερμοκρασίας τήξης και υαλώδους μετάπτωσης συγκριτικά με την καθαρή σιλκόνη ενώ στα νανοσύνθετα υψηλού μοριακού βάρους προσθήκης/οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη (Cloisite 30B) φαίνεται πως η εισαγωγή του μέσου ενίσχυσης δεν επηρεάζει καμία από τις μελετώμενες θερμοκρασίες.

Για την μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων των νανοσυνθέτων έλαβαν χώρα πειράματα εφελκυσμού, όπου παρατηρήθηκε πως η προσθήκη υδροξυαπατίτη (HAp) στη σιλκόνη χαμηλού μοριακού βάρους (PDMS) συμπύκνωσης, αυξάνει τις τιμές τάσης, την παραμόρφωση στην θραύση και το μέτρο ελαστικότητας συγκριτικά με αυτές της καθαρής σιλκόνης. Στην περίπτωση νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης προσθήκης χαμηλού μοριακού βάρους/οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη, παρατηρείται πως η προσθήκη Cloisite 20A και Cloisite 30B, έχουν παρόμοια επίδραση στις μηχανικές ιδιότητες του παραγόμενου συνθέτου, αυξάνοντας την αντοχή των δοκιμίων σε εφελκυσμό και την στη θραύση σε σχέση με την μη ενισχυμένη σιλκόνη. Τέλος παρατηρείται ότι στα νανοσύνθετα της σιλκόνης προσθήκης υψηλού μοριακού βάρους/Cloisite 30B η προσθήκη του ενισχυτικού αυξάνει την αντοχή σε εφελκυσμό και την επιμήκυνση στη θραύση, ενώ το μέτρο ελαστικότητας παρουσιάζει χαμηλότερες τιμές από αυτές της καθαρής σιλκόνης.

Στα νανοσύνθετα HAp/LMW PDMS συμπύκνωσης, έλαβαν χώρα πειράματα επιφανειακής σκληρότητας και αντοχής σε σχισμό με σκοπό την περαιτέρω μελέτη των μηχανικών τους ιδιοτήτων. Οι καταπονήσεις αυτές που υφίστανται τα ελαστομερή είναι συναφής με αυτές σε εφαρμογές προσθετικής και για αυτό τον λόγο είναι πολύ σημαντική η μελέτη τους. Παρατηρήθηκε πως η προσθήκη υδροξυαπατίτη μείωσε τις τιμές επιφανειακής σκληρότητας του συνθέτου συγκριτικά με τα δοκίμια καθαρής σιλκόνης. Επίσης παρατηρείται πως η προσθήκη υδροξυαπατίτη στην πολυμερική μήτρα, μειώνει την αντοχή της σε σχισμό γεγονός το οποίο αποδίδεται στην ύπαρξη συσσωματωμάτων υδροξυαπατίτη στην μάζα του νανοσυνθέτου.

Η μελέτη του πλέγματος των υβριδικών συστημάτων που παρασκευάστηκαν, έγινε με πειράματα διόγκωσης σε τολουένιο. Παρατηρήθηκε πως η προσθήκη υδροξυαπατίτη

στην σιλικόνη χαμηλού μοριακού βάρους συμπύκνωσης, μειώνει τη προσροφητική ικανότητα του συνθέτου συγκριτικά με αυτή της μη ενισχυμένης σιλικόνης. Το ίδιο συμβαίνει και για τα νανοσύνθετα σιλικόνης χαμηλού μοριακού βάρους προσθήκης, και στις δύο περιπτώσεις μέσου ενίσχυσης. Παρόλα αυτά, τα νανοσύνθετα του Cloisite 20A στην περιοχή των χαμηλών αναλογιών μέσου ενίσχυσης παρουσιάζουν απορρόφηση κοντά σε αυτή της καθαρής σιλικόνης συγκριτικά με αυτή των νανοσυνθέτων Cloisite 30B που μειώνεται αισθητά ακόμα και σε χαμηλές περιεκτικότητες. Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται στην αντίσταση που επιφέρουν τα νανοσωματίδια στο μηχανισμό της μεταφοράς μάζας με διάχυση στα νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης. Συγκρίνοντας τις σιλικόνες συμπύκνωσης και προσθήκης παρόμοιου μοριακού βάρους, παρατηρείται πως τα νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης προσθήκης παρουσιάζουν μεγαλύτερη διόγκωση συγκριτικά με αυτά της συμπύκνωσης, γεγονός που αποδίδεται στο διαφορετικό τρόπο δημιουργίας του πλέγματος.

#### **6.4 Προτεινόμενη Μελλοντική Εργασία.**

Σε μελλοντική έρευνα θα μπορούσε να γίνει πειραματικά η μελέτη της βιοσυμβατότητας των δοκιμίων που παρασκευάστηκαν στα πλαίσια της παρούσης διπλωματικής εργασίας, με καλλιέργειες κυττάρων, όπως υποδεικνύεται και σε βιβλιογραφία αντίστοιχων μελετών. Έχει ήδη καλυφθεί μεγάλος αριθμός συνδυασμών πολυμερικής μήτρας και μέσου ενίσχυσης, και ο χαρακτηρισμός της βιοσυμβατότητας τους είναι αναγκαίος για τον προσδιορισμό του πιο ικανού για χρήση σε βιοϊατρικές εφαρμογές συστήματος.

## **Βιβλιογραφία 6<sup>ο</sup> Κεφαλαίου:**

- [1] Burnside D., Giannelis E., Nanostructure and Properties of Polysiloxane-Layered Silicate Nanocomposite. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2000;38(12), 1595-1604.
- [2] Kim E., Kim H., Jung S., Yoon J., Adhesion Properties and Thermal Degradation of Silicone Rubber. *Journal of Applied Polymer Science* 2007;103(5):2782-2787.
- [3] Deshpande G., Rezac M., Kinetic aspects of the thermal degradation of recycled poly(dimethylsiloxane) and poly(dimethyl diphenyl siloxane). *Polymer Degradation and Stability* 2002;76(1), 17-24.
- [4] Wen J., Li Y., Zuo Y., Zhou G., Li J., Jiang L., Xub W., Preparation and characterization of nano-hydroxyapatite/silicon rubber composite. *Materials Letters* 2008;62(19), 3307-3309.
- [5] J. Wen, Y. Li, Y. Zuo, G. Zhou, J. Li, L. Jiang and W. Xub: Preparation and characterization of nano-hydroxyapatite/silicone rubber composite, *Materials Letters* Vol. 62 (2008), p. 3307–3309.
- [6] Nenad Ignjatovic, Jelena Jovanovic, Edin Suljovrujic, Dragan Uskokovic, Injectable Polydimethylsiloxane-Hydroxyapatite Composite Cement. *Bio-Medical Materials and Engineering* 13:4 (2003) 401-410.
- [7] Burnside D., Giannelis E., Synthesis and properties of new poly(dimethylsiloxane) nanocomposites. *Chem. Mater.*, 1995;7(9), 1597-1600.
- [8] Lopez-Manchado M., Herrero B., Arroyo M., Preparation and characterization of organoclay nanocomposites based on natural rubber. *Polymer International* 2003;52(7), 1070-1077.
- [9] Carretero-Gonzales J., Retsos H., Verdejo R., Toki S., Hsiao B., Giannelis E., Lopez-Manchado M., Effect of nanoclay on natural rubber microstructure. *Macromolecules* 2008;41(18):6763-6772.
- [10] Wang J., Chen Y., Jin Q., Preparation and Characteristics of a Novel Silicone Rubber Nanocomposite Based on Organophilic montmorillonite. *High Performance Polymers*, 2006;18(3) 325-340.
- [11] Yuan X., Li X., Zhu E., Hu J., Cao S., Sheng W., Synthesis and properties of silicone/montmorillonite nanocomposites by in-situ intercalative polymerization. *Carbohydrate Polymers* 2010;79(2) 373-379.
- [12] Grassie N., Macfarlane I., The thermal degradation of polysiloxanes-I. Poly(dimethylsiloxane). *European Polymer Journal* 1978;14(11), 875-884.
- [13] Yano K., Usuki A., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O. Synthesis and properties of polyamide-clay hybrid. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 1993;31(10), 2493-2498.
- [14] Alexandre M., Dubois P., Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering* 2000;28(12), 1-63.
- [15] Simon M., Stafford K., Ou D., Nanoclay Reinforcement of Liquid Silicone Rubber. *Jinorg Organomet Polym* 2008;18(3), 364-373.

- [16] Kim E., Shim J., Jung S., Joo J., Yoon J., Lee S., Influence of clay modification on the reinforcement of vinyl terminated polysimethylsiloxane networks. *Polymer International* 2010;59(4), 479-485.
- [17] Takeuchi H., Cohen C., Reinforcement of Poly(dimethylsiloxane) Elastomers by Chain-End Anchoring to Clay Particles. *Macromolecules*, 1999;32(20), 6792-6799.
- [18] Wang S., Long C., Wang X., Li Q., Qi Z., Synthesis and Properties of Silicone Rubber/Organomontmorillonite Hybrid Nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science* 1998;69(8), 1557-1561.