



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Διπλωματική Εργασία

**Η επίδραση της τιτανίας και θερμοχρωμικής
χρωστικής στις λειτουργικές ιδιότητες
πολυσιλοξάνης γναθοπροσωπικής προσθετικής**

Παπαχρήστου Ευαγγελία

Επίβλεψη: Π. Α. Ταραντίλη
Αναπλ. Καθηγήτρια ΕΜΠ

Αθήνα 2017

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία αποτελεί το επιστέγασμα των προπτυχιακών μου σπουδών στη σχολή Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ και πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών. Στόχος ήταν η μελέτη της τροποποίησης πολυσιλοξάνων με τιτανία ή/και θερμοχρωμική χρωστική, ώστε να αριστοποιηθεί η συμπεριφορά τους σε εφαρμογές γναθοπροσωπικής προσθετικής.

Με το πέρας της διπλωματικής εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Αναπλ. Καθηγήτρια Πετρούλα Ταραντίλη για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντάς μου την εκπόνηση του θέματος αυτού, καθώς και για την καθοδήγησή της, τη μετάδοση επιστημονικών γνώσεων και της μεθοδικότητάς της και των υποδείξεών της για την επιτυχημένη έκβαση της εργασίας μου.

Για την πραγματοποίηση ορισμένων πειραματικών μετρήσεων ήταν απαραίτητη η χρήση εξοπλισμού και άλλων εργαστηρίων. Γι' αυτό το λόγο θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά, τον Καθηγητή ΕΜΠ κ. Δημήτριο Κέκο και την Δρ. Διομήδη Μάμμα, ΕΔΠ, για τη βοήθεια στη διεξαγωγή της μελέτης των αντιβακτηριακών ιδιοτήτων των δοκιμίων τιτανίας/πολυσιλοξάνης στο εργαστήριο Βιοτεχνολογίας, και για την ευγενική και ανιδιοτελή συνεργασία μας, την Καθηγήτρια ΕΜΠ, κα. Παναγιώτα Βασιλείου και τον Υποψήφιο Διδάκτορα κ. Μιχάλη Δελαγραμμάτικα για την παραχώρηση του χώρου, χρόνου και των πειραματικών οργάνων καθώς και για τα πειράματα που έλαβαν χώρα στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας, όπου έγινε η διεξαγωγή της μελέτης για την επίδραση της επιταχυνόμενης γήρανσης στο χρώμα δοκιμίων πολυσιλοξάνης βαμμένων με θερμοχρωμική χρωστική. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Δημήτριο Κορρέ, ΕΔΠ, για τη βοήθειά του στη πραγματοποίηση των πειραμάτων για το χαρακτηρισμό των θερμομηχανικών ιδιοτήτων δοκιμίων πολυσιλοξάνης και τη Δρ. Βιργινία Γιάννου, ΕΔΠ, από το εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων για τη βοήθειά της στις μετρήσεις χρώματος. Θα ήθελα ακόμα να ευχαριστήσω θερμά τον Καθηγητή κ. Γρηγόρη Πολυζώη, Διευθυντή του Εργαστηρίου Προσθετικής, Οδοντιατρική Σχολή Ε.Κ.Π.Α., για την παροχή των υλικών καθώς και τη μετάδοση των απαραίτητων γνώσεών του για την υλοποίηση των πειραμάτων της εργασίας. Ιδιαίτερη μνεία οφείλω στην Υποψήφια Διδάκτορα Γεωργιάννα Αθανασούλια για τη βοήθειά της στην πραγματοποίηση ορισμένων πειραμάτων και τη μετάδοση των απαραίτητων επιστημονικών γνώσεων.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους πολύ κοντινούς μου ανθρώπους για τη στήριξή τους όλο αυτό το διάστημα, χωρίς την οποία θα ήταν δυσκολότερο να ολοκληρωθεί η προσπάθεια αυτή.

Παπαχρήστου Ευαγγελία

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	i
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	ii
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ.....	vi
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	viii
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ	x
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	xii
ABSTRACT.....	xv
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ^ο	1
ΕΛΑΣΤΟΜΕΡΗ ΣΙΛΙΚΟΝΗΣ	1
1.1 Εισαγωγή.....	1
1.2 Ιστορική αναδρομή πολυμερών στη Γναθοπροσωπική Προσθητική	2
1.3 Ελαστομερή σιλικόνης.....	3
1.4 Χημεία Ελαστομερών Σιλικόνης.....	4
1.5 Βουλκανισμός Ελαστομερών Σιλικόνης.....	5
1.6 Ιδιότητες Ελαστομερών Σιλικόνης.....	8
1.7 Βιοϊατρικές εφαρμογές ελαστομερών πολυσιλοξάνης	9
1.7.1 Εμφυτεύματα στην Γναθοπροσθητική Προσθητική	9
1.7.2 Εμφυτεύματα στην πλαστική χειρουργική	10
1.7.3 Ορθοπεδικές εφαρμογές σιλικόνης.....	11
1.7.4 Τεχνητά μέλη από σιλικόνη.....	11
1.7.5 Καθετήρες.....	12
Βιβλιογραφία 1 ^ο κεφαλαίου.....	13
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ^ο	15
ΣΥΝΘΕΤΑ ΤΙΤΑΝΙΑΣ/ΠΟΛΥΣΙΛΟΞΑΝΗΣ	15
2.1 Τιτανία.....	15
2.1.1 Κρυσταλλική δομή	15
2.1.2 Ηλεκτρονιακή δομή.....	19
2.1.2 Φωτοκαταλυτικές ιδιότητες τιτανίας.....	19
2.2 Αντιβακτηριακές ιδιότητες τιτανίας	20
2.2.1 Ανάπτυξη βακτηρίων.....	20
2.2.2 Αντιβακτηριακές ιδιότητες δοκιμίων TiO ₂ /PDMS μετά την UV ακτινοβόλησή τους.....	21
2.3 Επίδραση της τιτανίας στις μηχανικές ιδιότητες των δοκιμίων τιτανίας/πολυσιλοξάνης	

Βιβλιογραφία 2 ^{ου} κεφαλαίου.....	26
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο	29
ΧΡΩΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ	29
3.1 Θεωρία περί χρώματος	29
3.2 Ανάλυση μεθόδου	30
3.3 Σύστημα CIE	31
3.4 Θερμοχρωμικές χρωστικές	33
3.5 Η επίδραση της θερμοκρασίας στο χρώμα δοκιμίων πολυσιλοξάνης βαμμένων με θερμοχρωμική χρωστική	36
3.6 Η επίδραση της επιταχυνόμενης γήρανσης στο χρώμα δοκιμίων πολυσιλοξάνης βαμμένων με θερμοχρωμική χρωστική	37
Βιβλιογραφία 3ου κεφαλαίου	40
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο	43
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	43
4.1 Εισαγωγή	43
4.2 Πρώτες ύλες	44
4.2.1 Πολυδιμεθυλοσιλοξάνη συμπύκνωσης	44
4.2.2 Μέσο διασταύρωσης, τετραπροπόξυ σιλάνιο (TPOS)	45
4.2.3 Καταλύτης, διβουτυλικό-διλαυρικό άλας κασσιτέρου	45
4.2.4 Πρόσθετα	46
4.2.4.1 Διοξείδιο του τιτανίου (τιτανία), TiO ₂	46
4.2.4.2 Θερμοχρωμική χρωστική.....	47
4.2.5 Διαλύτης Τολουένιο	48
4.3 Παρασκευή δοκιμίων	49
4.3.1 Παρασκευή δοκιμίων TiO ₂ /PDMS	49
4.3.2 Παρασκευή δοκιμίων TCP/PDMS	50
4.3.3 Παρασκευή δοκιμίων TCP & TiO ₂ / PDMS	50
4.4 Εξοπλισμός και μέθοδοι	51
4.4.1 Περίθλαση ακτίνων X	51
4.4.1.1 Αρχή της μεθόδου	51
4.4.1.2 Πειραματική διαδικασία	52
4.4.2 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)	53
4.4.2.1 Αρχή της μεθόδου	53
4.4.2.2 Πειραματική διαδικασία	54
4.4.3 Θερμοβαρμετρική ανάλυση (TGA).....	55

4.4.3.1 Αρχή μεθόδου	55
4.4.3.2 Πειραματική διαδικασία	55
4.4.4 Δοκιμή εφελκυσμού	56
4.4.4.1 Αρχή της μεθόδου	56
4.4.4.2 Πειραματική διαδικασία	57
4.4.5 Διόγκωση σε τολουένιο	58
4.4.5.1 Αρχή της μεθόδου	58
4.4.5.2 Πειραματική διαδικασία	59
4.4.6 Μελέτη αντιβακτηριακών ιδιοτήτων	60
4.4.6.1. Μικροοργανισμός	60
4.4.6.2. Θρεπτικά Υποστρώματα	60
4.4.6.2.1. Μέσο ανάπτυξης για υγρές καλλιέργειες	60
4.4.6.2.2. Μέσο ανάπτυξης για στερεές καλλιέργειες (τρυβλία)	61
4.4.6.3. Καλλιέργειες	61
4.4.6.4. Αντιβακτηριακή δράση	61
4.4.7 Μελέτη χρωματικής μεταβολής των συστημάτων TiO ₂ & TCP/PDMS & TCP/PDMS συναρτήσει της θερμοκρασίας.....	62
4.4.8 Μελέτη επιταχυνόμενης γήρανσης των ελαστομερών πολυσιλοξάνης	63
4.4.8.1 Η επίδραση της επιταχυνόμενης γήρανσης στο χρώμα δοκιμίων πολυσιλοξάνης βαμμένων με θερμοχρωμική χρωστική.....	63
4.4.8.2 Η επίδραση της επιταχυνόμενης γήρανσης στη θερμική μετάπτωση δοκιμίων πολυσιλοξάνης βαμμένων με θερμοχρωμική χρωστική	64
Βιβλιογραφία 4^ο κεφαλαίου.....	65
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο.....	66
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΠΟΛΥΣΙΛΟΞΑΝΗΣ ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗΣ.....	66
5.1 Εισαγωγή.....	66
5.2 Ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X.....	67
5.3 Διαφορική θερμοδομετρία σάρωσης (DSC)	69
5.4 Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA)	73
5.5 Δοκιμή σε εφελκυσμό	76
5.6 Διόγκωση σε τολουένιο	78
Βιβλιογραφία 5^ο κεφαλαίου.....	83
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο.....	85
ΜΕΛΕΤΗ ΑΝΤΙΒΑΚΤΗΡΙΑΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ	85
6.1 Εισαγωγή.....	85

6.2 Υπολογισμός παραμέτρων για την μελέτη της αντιβακτηριακής δράσης	85
Βιβλιογραφία 6 ^ο κεφαλαίου.....	90
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο	91
ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΣΤΙΣ ΧΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΠΟΛΥΣΙΛΟΞΑΝΗΣ ΒΑΜΜΕΝΩΝ ΜΕ ΘΕΡΜΟΧΡΩΜΙΚΗ ΧΡΩΣΤΙΚΗ.....	91
7.1 Εισαγωγή.....	91
7.2 Κλίμακα CIELAB	92
7.3 Αποτελέσματα πειραματικής μελέτης	94
Βιβλιογραφία 7 ^ο κεφαλαίου.....	103
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8^ο	104
ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΠΙΤΑΧΥΝΟΜΕΝΗΣ ΓΗΡΑΝΣΗΣ ΠΟΛΥΣΙΛΟΞΑΝΩΝ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΜΕ ΤΙΤΑΝΙΑ ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΧΡΩΜΙΚΗ ΧΡΩΣΤΙΚΗ	104
8.1 Εισαγωγή.....	104
8.2 Η επίδραση της επιταχυνόμενης γήρανσης στο χρώμα δοκιμίων.....	105
8.3 Η επίδραση της επιταχυνόμενης γήρανσης στις θερμικές μεταπτώσεις δοκιμίων	113
Βιβλιογραφία 8 ^ο κεφαλαίου.....	117
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9^ο	118
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	118
9.1 Χαρακτηρισμός νανοσυνθέτων τιτανίας/πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης.....	118
9.1.1 Ανάλυση με περίθλαση ακτινών X.....	118
9.1.2 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC).....	118
9.1.3 Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA).....	119
9.1.4 Δοκιμή σε εφελκυσμό.....	120
9.1.5 Διόγκωση σε τολουένιο	120
9.2 Αντιβακτηριακές ιδιότητες (E. coli)	121
9.3 Η επίδραση της θερμοκρασίας στο χρώμα δοκιμίων πολυσιλοξάνης βαμμένων με θερμοχρωμική χρωστική	122
9.4 Η επίδραση της επιταχυνόμενης γήρανσης σε δοκίμια πολυσιλοξάνης βαμμένων με θερμοχρωμική χρωστική	123
9.5 Προτάσεις για μελλοντική εργασία.....	126
ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	127
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	128

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1. Τυπική καμπύλη βουλκανισμού ελαστομερούς ^[19]	5
Σχήμα 2. Μηχανισμός διασταύρωσης μέσω ελευθέρων ριζών.....	6
Σχήμα 3. Πορεία βουλκανισμού συμπύκνωσης.....	7
Σχήμα 4. Πορεία βουλκανισμού προσθήκης.....	7
Σχήμα 5. Φωτοκατάλυση πάνω σε ένα μόριο τιτανίας	20
Σχήμα 6. Μηχανισμός φωτοκαταλυτικής απολύμανσης με TiO ₂ ακτινοβολημένο από υπεριώδες φως.	24
Σχήμα 7. Τρισδιάστατο σύστημα χρωμάτων	32
Σχήμα 8. Χρωματογράφημα a* b* (απόχρωση a*, δείκτης χρωματισμού b*).....	32
Σχήμα 9. Αρχή της αλλαγής χρώματος σε θερμοχρωμικές διασπορές	34
Σχήμα 10. Χημική δομή πολυδιμεθυλοσιλοξάνη συμπύκνωσης.....	44
Σχήμα 11. Χημική δομή του TPOS.....	45
Σχήμα 12. Χημική δομή του διβουτυλικού διλαυρικού άλατος κασσιτέρου.....	45
Σχήμα 13. Χημική δομή διοξειδίου του τιτανίου.....	46
Σχήμα 14. Χημική δομή τολουενίου	48
Σχήμα 15. Μέτρηση του αριθμού ζωντανών βακτηρίων με διαδοχικές αραιώσεις και επίστρωση σε τρυβλία.....	62
Σχήμα 16. Φάσματα XRD TiO ₂ , PDMS, 2, 5 και 10 wt.% TiO ₂ /PDMS.....	67
Σχήμα 17. Καμπύλες DSC των PDMS, 2, 5, 10 wt.% TiO ₂ /PDMS κατά την ψύξη.....	70
Σχήμα 18. Καμπύλες DSC των PDMS, 2, 5, 10 wt.% TiO ₂ /PDMS κατά τη θέρμανση.....	71
Σχήμα 19. Η μεταβολή του βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη δοκιμή TGA.....	73
Σχήμα 20. Η παράγωγος μεταβολής βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη δοκιμή TGA ..	74
Σχήμα 21. Καμπύλες τάσης παραμόρφωσης κατά τη δοκιμή εφελκυσμού για τα δοκίμια PDMS, 2, 5, 10 wt.% TiO ₂ /PDMS	77
Σχήμα 22. Διόγκωση σε τολουένιο των δοκιμίων PDMS, 2, 5, 10 wt.% TiO ₂ /PDMS	80
Σχήμα 23. Μεταβολές του χρώματος σε θερμοκρασίες -20°C & 40°C για δοκίμια PDMS και 2 wt. % TiO ₂ /PDMS, βαμμένων με θερμοχρωμική χρωστική	94
Σχήμα 24. Μεταβολές της συνιστώσας L σε θερμοκρασίες -20°C & 40°C για PDMS και 2 wt. % TiO ₂ /PDMS, βαμμένων με θερμοχρωμική χρωστική	94
Σχήμα 25. Μεταβολές της συνιστώσας a* σε θερμοκρασίες -20°C & 40°C για δοκίμια PDMS και 2 wt. % TiO ₂ /PDMS, βαμμένων με θερμοχρωμική χρωστική	95

Σχήμα 26. Μεταβολές της συνιστώσας b^* σε θερμοκρασίες -20°C & 40°C για δοκίμια PDMS και 2 wt. % TiO_2/PDMS , βαμμένων με θερμοχρωμική χρωστική	95
Σχήμα 27. Διαφορά στο συνολικό χρώμα (ΔE) δοκιμίων PDMS, και 2 wt.% TiO_2/PDMS , βαμμένων με θερμοχρωμική χρωστική	105
Σχήμα 28. Η μεταβολή του δείκτη φωτεινότητας ΔL σε συνάρτηση με το χρόνο έκθεσης σε επιταχυνόμενη γήρανση, δοκιμίων PDMS, και 2 wt.% TiO_2/PDMS , βαμμένων με θερμοχρωμική χρωστική	106
Σχήμα 29. Η μεταβολή της συνιστώσας Δa^* σε συνάρτηση με το χρόνο έκθεσης σε επιταχυνόμενη γήρανση, δοκιμίων PDMS, και 2 wt.% TiO_2/PDMS , βαμμένων με θερμοχρωμική χρωστική.....	106
Σχήμα 30. Η μεταβολή της συνιστώσας Δb^* σε συνάρτηση με το χρόνο έκθεσης σε επιταχυνόμενη γήρανση, δοκιμίων PDMS, και 2 wt.% TiO_2/PDMS , βαμμένων με θερμοχρωμική χρωστική.....	107
Σχήμα 31. Καμπύλες DSC δοκιμίων PDMS, 2 wt.% TiO_2/PDMS (πριν και μετά τη γήρανση) κατά την ψύξη.....	114
Σχήμα 32. Καμπύλες DSC PDMS, 2 wt.% TiO_2/PDMS (πριν και μετά τη γήρανση) κατά τη θέρμανση	115
Σχήμα 33. Η εξέλιξη του συνολικού χρώματος (ΔE) σε συνάρτηση με το χρόνο έκθεσης σε συνθήκες επιταχυνόμενης γήρανσης, βαμμένων δοκιμίων (0.2 & 0.6 wt.% TCP) /PDMS και νανοσυνθέτων τους (2 wt.% TiO_2/PDMS).....	124

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1. Τυπικά χαρακτηριστικά σιλικώνης	8
Πίνακας 2. Βασικές φυσικοχημικές ιδιότητες του TiO_2	18
Πίνακας 3. Φυσικές ιδιότητες πολυδιμεθυλοσιλοξάνης συμπύκνωσης	44
Πίνακας 4. Ιδιότητες του TPOS	45
Πίνακας 5. Ιδιότητες διβουτυλικού διλαυρικού άλατος κασσιτέρου.....	46
Πίνακας 6. Ιδιότητες TiO_2 (Aerioxide P25)	47
Πίνακας 7. Πληροφορίες για τη θερμοχρωμική χρωστική (Chromazone).....	48
Πίνακας 8. Ιδιότητες τολουενίου	49
Πίνακας 9. Παρουσίαση της προστιθέμενης ποσότητας TiO_2 για όλες τις εξεταζόμενες αναλογίες.....	50
Πίνακας 10. Παρουσίαση της προστιθέμενης ποσότητας TCP & TiO_2 για όλες τις εξεταζόμενες αναλογίες.....	51
Πίνακας 11. Διαστάσεις δοκιμίων για δοκιμή εφελκυσμού	57
Πίνακας 12. Θρεπτικό μέσο LB (Luria-Bertani)	60
Πίνακας 13. Στερεό θρεπτικό μέσο LB (Luria-Bertani).....	61
Πίνακας 14. Χαρακτηριστικά κορυφών XRD για την TiO_2 και τους εξεταζόμενους τύπους νανοσυνθέτων PDMS, 5,10,15 wt.% TiO_2 /PDMS	68
Πίνακας 15. Αποτελέσματα θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης δοκιμίων PDMS, 2, 5 και 10 wt.% TiO_2 /PDMS.....	71
Πίνακας 16. Αποτελέσματα θερμοκρασίας κρυσταλλώσεως και ενθαλπίας κρυσταλλώσεως των PDMS, 2,5 και 10 wt.% TiO_2 /PDMS	72
Πίνακας 17. Αποτελέσματα θερμοκρασίας τήξης και ενθαλπίας τήξης δοκιμίων PDMS, 2,5 και 10 wt.% TiO_2 /PDMS	72
Πίνακας 18. Αποτελέσματα θερμοκρασία έναρξης αποδόμησης, θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αποδόμησης και υπολείμματος καύσης δοκιμίων PDMS, 2, 5, 10 wt.% TiO_2 /PDMS.....	74
Πίνακας 19. Αποτελέσματα αντοχής σε εφελκυσμό, μέτρου ελαστικότητας και επιμήκυνσης σε θραύση νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης.....	76
Πίνακας 20. Αποτελέσματα πυκνότητας πλέγματος (M_c) από τη διόγκωση σε τολουένιο νανοσυνθέτων TiO_2 /PDMS.....	80
Πίνακας 21. Ποσοστό μείωσης των αποικιών του βακτηρίου E. coli	86
Πίνακας 22. Πειραματικές μετρήσεις των ΔΕ, a^* , b^* , L, C, h για το δείγμα 0.2 wt.% TCP/PDMS	96
Πίνακας 23. Πειραματικές μετρήσεις των ΔΕ, a^* , b^* , L, C, h για το δείγμα 0.6 wt.% TCP/PDMS	97

Πίνακας 24. Πειραματικές μετρήσεις των ΔΕ, a*, b*, L, C, h για το δείγμα 0.2 wt.% TCP & 2 wt.% TiO ₂ /PDMS.....	99
Πίνακας 25. Πειραματικές μετρήσεις των ΔΕ, a*, b*, L, C, h για το δείγμα 0.6 wt.% TCP & 2 wt.% TiO ₂ /PDMS.....	100
Πίνακας 26. Αποτελέσματα χρωματομετρίας δοκιμίων πολυσιλοξάνης βαμμένων με θερμοχρωμική χρωστική, μετά από έκθεση σε συνθήκες επιταχυνόμενης γήρανσης	109
Πίνακας 27. Αποτελέσματα δοκιμής DSC δοκιμίων (PDMS και 2, wt.% TiO ₂ /PDMS, (πριν και μετά την επιταχυνόμενη γήρανση)).....	113
Πίνακας 28. Τιμές συνολικής μεταβολής χρώματος (ΔΕ) στους -20 και 40 °C, δοκιμίων PDMS και 2 wt.% TiO ₂ /PDMS βαμμένων με κόκκινη θερμοχρωμική χρωστική	122

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1. Οργανοπυριτικό ανάλογο κετόνης.....	4
Εικόνα 2. Δομική μονάδα σιλικόνης.....	4
Εικόνα 3. Φαινολικός υποκαταστάτης και βυνιλικός υποκαταστάτης	5
Εικόνα 4. Συνηθισμένοι τύποι εξωτερικών προσθέσεων γναθοπροσωπικής προσθετικής	9
Εικόνα 5. Επιθέματα σιλικόνης που χρησιμοποιούνται για αποκατάσταση βλάβης του στήθους (αριστερά) και συνθετικό δέρμα (αριστερά).....	10
Εικόνα 6. Χρήσεις σιλικόνης στην αρθοπλαστική για θεραπείες αρθρίτιδας.....	11
Εικόνα 7. Τεχνητά μέλη από σιλικόνη.....	11
Εικόνα 8. Καθετήρες σιλικόνης	12
Εικόνα 9. Ρουτίλιο (αριστερά) και ανατάσης (δεξιά)	15
Εικόνα 10. Η επιφάνεια του ρουτιλίου	16
Εικόνα 11. Η επιφάνεια του ανατάση	16
Εικόνα 12. Οκτάεδρο της κρυσταλλικής φάσης του μπρουκίτη (αριστερά) και κρυσταλλική δομή του μπρουκίτη (δεξιά)	17
Εικόνα 13. Ζώνη σθένους και ζώνη αγωγιμότητας διοξειδίου του τιτανίου	19
Εικόνα 14. Σχηματισμός βακτηριακού βιοφίλμ.....	21
Εικόνα 15. Διερεύνηση των αντιβακτηριακών επιδράσεων του TiO_2	23
Εικόνα 16. Περιοχή ορατού φωτός	29
Εικόνα 17. Γραφική απεικόνιση των συναρτήσεων χρωματικής ταύτισης $x(\lambda)$, $y(\lambda)$, $z(\lambda)$ πρότυπου παρατηρητή.....	31
Εικόνα 18. Θερμοχρωμικό σύστημα.....	33
Εικόνα 19. Περιθλασίμετρο ακτίνων X με γεωμετρία Bragg Brentano	52
Εικόνα 20. Διάταξη περίθλασης ακτίνων X (XRD).....	52
Εικόνα 21. Σχηματική αναπαράσταση θαλάμου DSC.....	53
Εικόνα 22. Όργανο DSC	54
Εικόνα 23. Όργανο TGA.....	55
Εικόνα 24. Μηχάνημα κοπής δοκιμίων εφελκυσμού (αριστερά), διάταξη δοκιμής σε εφελκυσμό (δεξιά)	58
Εικόνα 25. Εμβαπτισμένα δοκίμια σιλικόνης (PDMS, 2, 5, 10 wt.% TiO_2 /PDMS)	60
Εικόνα 26. Συσκευή εκπομπής UV ακτινοβολίας (αριστερά), όργανο μέτρησης παραμέτρων $L^* a^* b^*$ (δεξιά)	63
Εικόνα 27. Όργανο DSC	64

Εικόνα 28. Σχηματική αναπαράσταση του μονοπατιού διάχυσης	81
Εικόνα 29. Αριθμός αποικιών μετά από A) 0, B) 1, C) 3, D) 6 ώρες επώασης για τα δείγματα PDMS (α' δείγμα).....	87
Εικόνα 30. Αριθμός αποικιών μετά από A) 0, B) 1, C) 3, D) 6 ώρες επώασης για τα δείγματα PDMS (β' δείγμα).....	87
Εικόνα 31. Αριθμός αποικιών μετά από A) 0, B) 1, C) 3, D) 6 ώρες επώασης για τα δείγματα 10 wt.% TiO ₂ /PDMS (α' δείγμα)	87
Εικόνα 32. Αριθμός αποικιών μετά από A) 0, B) 1, C) 3, D) 6 ώρες επώασης για τα δείγματα 10 wt.% TiO ₂ /PDMS (β' δείγμα)	87
Εικόνα 33. Απεικόνιση σε τρισδιάστατο σύστημα συντεταγμένων	92
Εικόνα 34. Δοκίμιο 0.2 wt.% TCP/PDMS σε διάφορες θερμοκρασίες	98
Εικόνα 35. Δοκίμιο 0.6 wt.% TCP/PDMS σε διάφορες θερμοκρασίες	98
Εικόνα 36. Δοκίμιο 0.2 wt.% TCP & 2 wt.% TiO ₂ /PDMS σε διάφορες θερμοκρασίες.....	101
Εικόνα 37. Δοκίμιο 0.6 wt.% TCP & 2 wt.% TiO ₂ /PDMS σε διάφορες θερμοκρασίες.....	101
Εικόνα 38. Δοκίμια (A) 0.2 wt.% TCP/PDMS, (B) 0.2 wt.% TCP/PDMS μετά από 258 ώρες, (Γ) 0.6 wt.% TCP/PDMS, (Δ) 0.6 wt.% TCP/PDMS μετά από 129 ώρες, (Δ) 0.6 wt.% TCP/PDMS μετά από 635 ώρες έκθεσης σε UV ακτινοβολία	108
Εικόνα 39. Δοκίμια (A) 0.2 wt.% TCP/PDMS & 2 wt.% TiO ₂ , (B) 0.2 wt.% TCP & 2 wt.% TiO ₂ /PDMS μετά από 258 ώρες, (Γ) 0.6 wt.% TCP & 2 wt.% TiO ₂ /PDMS, (Δ) 0.6 wt.% TCP & 2 wt.% TiO ₂ /PDMS μετά από 258 ώρες έκθεσης σε UV ακτινοβολία	108
Εικόνα 40. Δοκίμιο 2 wt.% TiO ₂ /PDMS (A) αναφοράς, (B) μετά από 258 h έκθεσης σε UV ακτινοβολία.....	110
Εικόνα 41. Δοκίμια 0.2 wt.% TCP/PDMS μετά από έκθεση σε UV ακτινοβολία	111
Εικόνα 42. Δοκίμια 0.6 wt.% TCP/PDMS μετά από έκθεση σε UV ακτινοβολία	111
Εικόνα 43. Δοκίμια 0.2 wt.% TCP & 2 wt.% TiO ₂ /PDMS μετά από έκθεση σε UV ακτινοβολία..	112
Εικόνα 44. Δοκίμια 0.6 wt.% TCP & 2 wt.% TiO ₂ /PDMS μετά από έκθεση σε UV ακτινοβολία..	112

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι πολυσιλοξάνες ανήκουν στην κατηγορία των ελαστομερών και αποτελούν από τα πρώτα πολυμερικά βιοϋλικά που χρησιμοποιήθηκαν στη γναθοπροσωπική προσθετική, ως εμφυτεύματα πλαστικής χειρουργικής, σε κατεθήμες και σε άλλες βιοϊατρικές εφαρμογές. Σκοπός της διπλωματικής αυτής εργασίας ήταν η μελέτη της τροποποίησης πολυσιλοξανών με τιτανία ή/και θερμοχρωμική χρωστική, ώστε να αριστοποιηθεί η συμπεριφορά τους σε εφαρμογές γναθοπροσωπικής προσθετικής. Βασικό χαρακτηριστικό των πολυσιλοξανών είναι η θερμική και οξειδωτική σταθερότητα που επιδεικνύουν σε υψηλές θερμοκρασίες, καθώς και η διατήρηση της ελαστικότητας και της ευκαμψίας σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Εντούτοις, εμφανίζουν σχετικά χαμηλές μηχανικές ιδιότητες, καθώς και ανάπτυξη μολύνσεων στη διεπιφάνεια με γειτονικούς ιστούς. Επίσης, δεδομένου ότι σε εφαρμογές γναθοπροσωπικής προσθετικής είναι απαραίτητη η προσθήκη χρωστικών που προσδίδουν στην εξωτερική επιφάνεια της πρόσθεσης την απόχρωση του δέρματος, είναι σημαντική η χρωματική σταθερότητα κατά την έκθεσή τους σε περιβαλλοντικές συνθήκες υγρασίας και ακτινοβολίας. Για τη βελτίωση της συμπεριφοράς αυτών των συστημάτων έχουν αναπτυχθεί ειδικές θερμοχρωμικές χρωστικές, των οποίων ο χρωματικός τόνος μεταβάλλεται με τη μεταβολή της θερμοκρασίας. Με τα συστήματα αυτά επιχειρείται η ικανοποίηση της απαίτησης να αποκτούν οι προσθέσεις ερυθρή απόχρωση όταν μειώνεται η θερμοκρασία του περιβάλλοντος, όπως π.χ. κατά τους χειμερινούς μήνες, ώστε να μη διαφέρουν χρωματικά από τους γειτονικούς ιστούς.

Στα πλαίσια της παρούσης διπλωματικής εργασίας, έγινε παρασκευή νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης και τιτανίας σε περιεκτικότητες 2, 5 και 10 wt.% με τη χρήση υπερήχων. Ως μήτρα χρησιμοποιήθηκε πολυσιλοξάνη, χαμηλού σχετικά μοριακού βάρους, με ακραίες υδροξυλικές ομάδες που ακολουθεί βουλκανισμό συμπίκνωσης. Για τα συστήματα αυτά μελετήθηκαν επιλεγμένες λειτουργικές ιδιότητες με σκοπό να επισημανθούν οι παράμετροι και ο τρόπος που τις επηρεάζουν, ώστε να εντοπισθεί το βέλτιστο σύστημα για την εκάστοτε βιοϊατρική εφαρμογή.

Αρχικά, πραγματοποιήθηκε μελέτη της δομής των νανοσυνθέτων μέσω της περίθλασης ακτινών Χ (XRD). Από τη θερμοβαρυσμετρική ανάλυση (TGA) διαπιστώθηκε ότι η ενσωμάτωση τιτανίας στην πολυσιλοξάνη οδήγησε σε σημαντική ενίσχυση της θερμικής σταθερότητας των νανοσυνθέτων, με αύξηση της θερμοκρασίας έναρξης αποδόμησης και του μέγιστου ρυθμού αποδόμησης σε όλες τις εξεταζόμενες αναλογίες τιτανίας. Μέσω της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης παρατηρήθηκε ότι η τιτανία διατήρησε την T_g στα ίδια περίπου επίπεδα με την καθαρή πολυσιλοξάνη και φαίνεται να

επιφέρει μικρή αύξηση στη θερμοκρασία ψυχρής κρυστάλλωσης ενώ δεν διαφοροποιεί τις τιμές της θερμοκρασίας τήξης. Όσον αφορά την ενθαλπία ψυχρής κρυστάλλωσης, παραμένει ανεπηρέαστη ενώ αύξηση παρουσιάζει η ενθαλπία τήξης του ελαστομερούς, στις υψηλότερες εξεταζόμενες αναλογίες τιτανίας (5 & 10 wt.%).

Προκειμένου να μελετηθούν οι μηχανικές ιδιότητες των νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης, διεξήχθησαν δοκιμές εφελκυσμού. Η ενσωμάτωση τιτανίας στην πολυσιλοξάνη, οδήγησε σε αύξηση της αντοχής και του μέτρου ελαστικότητας των νανοσυνθέτων τους σε εφελκυσμό.

Για να αξιολογηθεί η επίδραση της πυκνότητας πλέγματος της πολυσιλοξάνης στις ιδιότητες των νανοσυνθέτων τιτανίας/πολυσιλοξάνης, πραγματοποιήθηκαν πειράματα διόγκωσης σε τολουένιο σε θερμοκρασία δωματίου. Τα νανοσύνθετα παρουσίασαν μείωση της διόγκωσης με τη αύξηση του TiO_2 , γεγονός που συνδέεται με την αύξηση της πυκνότητας του πλέγματος λόγω των φυσικοχημικών αλληλεπιδράσεων που αναπτύσσονται με τις πολυμερικές αλυσίδες αλλά και στην αύξηση του μονοπατιού διάχυσης του διαλύτη που επιφέρουν τα σωματίδια της τιτανίας στα μάζα του ελαστομερούς.

Ακολούθησε μελέτη των αντιβακτηριακών ιδιοτήτων του νανοσυνθέτου 10 wt.% τιτανίας/PDMS σε σύγκριση με μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη. Το στέλεχος που χρησιμοποιήθηκε για την έρευνα αυτή ήταν το *Escherichia coli*. Μετά τη φωτοενεργοποίηση των δοκιμίων, με την έκθεσή τους σε UV ακτινοβολία, οι οξειδωτικές ρίζες που δημιουργούνται οδηγούν σε μείωση του αριθμού των αποικιών του βακτηρίου μετά την πρώτη ώρα μελέτης, επιβεβαιώνοντας τη βακτηριοκτόνο δράση των νανοσωματιδίων της τιτανίας. Στη συνέχεια, ο αριθμός του βακτηριακού πληθυσμού παρουσιάζει μικρή αύξηση γεγονός που σημαίνει ότι υπάρχει κατανάλωση των οξειδωτικών ριζών. Παρά τη μικρή αύξηση του αριθμού των αποικιών στα δείγματα τιτανίας/PDMS, παρατηρούνται λιγότερες βακτηριακές αποικίες σε σύγκριση με τα δείγματα της μη ενισχυμένης PDMS.

Επίσης, μελετήθηκε η μεταβολή του χρώματος δοκιμίων πολυσιλοξάνης και νανοσυνθέτου της (2 wt.% TiO_2 /PDMS) βαμμένων με ερυθρή θερμοχρωμική χρωστική (σε ποσοστά 0.2 και 0.6 wt.%), στους -20 και στους 40 °C έχοντας ως αναφορά τη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η μεταβολή του χρώματος εξετάσθηκε με χρωματομετρία στην κλίμακα Lab. Στην ερυθρή θερμοχρωμική χρωστική που χρησιμοποιήθηκε μεταβάλλεται αντιστρεπτά η απόχρωσή της και ανάλογα με τη μείωση ή την αύξηση της θερμοκρασίας το χρώμα της γίνεται πιο έντονο ή πιο αχνό αντίστοιχα. Η προσθήκη των νανοσωματιδίων τιτανίας “αραιώνει” τον τόνο του χρώματος που αποκτά το ελαστομερές. Τις μεγαλύτερες χρωματικές μεταβολές (ΔE), παρουσίασαν τα δοκίμια στα οποία ενσωματώθηκε χρωστική στη μικρότερη συγκέντρωση (0.2 wt.%). Για όλα τα εξεταζόμενα δοκίμια οι μεγαλύτερες χρωματικές μεταβολές έγιναν στους -20 °C. Στις εξεταζόμενες θερμοκρασίες, η προσθήκη τιτανίας

περιορίζει τη διαφοροποίηση του χρώματος στα δοκίμια που τροποποιήθηκαν με το χαμηλότερο ποσοστό χρωστικής.

Τέλος, μελετήθηκε η μεταβολή του χρώματος δοκιμίων πολυσιλοξάνης που χρωματίστηκαν με κόκκινη θερμοχρωμική χρωστική σε συνθήκες επιταχυνόμενης γήρανσης με έκθεσή τους σε επαναλαμβανόμενους κύκλους UV-B ακτινοβολίας (4 ώρες) και συμπυκνώματος υδρατμών (4 ώρες). Μελετήθηκε, επίσης, η επίδραση της τιτανίας ως σταθεροποιητή απέναντι στην υπεριώδη ακτινοβολία και στη διαδικασία γήρανσης των σιλικονών. Από τα αποτελέσματα της χρωματομετρίας διαπιστώθηκε ότι τα δείγματα που περιείχαν μόνο θερμοχρωμική χρωστική ως πρόσθετο (0.2 wt.% TCP/PDMS και 0.6 wt.% TCP/PDMS), παρουσίασαν έντονη χρωματική αστάθεια από τις πρώτες ώρες έκθεσης, ενώ με την πάροδο του χρόνου επέρχεται αποχρωματισμός και τελικά έγιναν σχεδόν διάφανα με αχνή ροζ-καφέ απόχρωση. Η προσθήκη του διοξειδίου του τιτανίου στα δοκίμια της πολυσιλοξάνης είχε ωφέλιμη επίδραση και ενίσχυσε τη σταθερότητα της θερμοχρωμικής χρωστικής, ειδικά όταν αυτή χρησιμοποιήθηκε σε χαμηλή συγκέντρωση (0.2 wt.%) στο ελαστομερές.

Το γενικό συμπέρασμα που προκύπτει από αυτή τη διπλωματική εργασία, είναι ότι η τροποποίηση των πολυσιλοξανών με τιτανία βελτιώνει τη θερμική τους σταθερότητα καθώς και την αντοχή τους σε εφελκυστική φόρτιση, ενώ ταυτόχρονα προσδίδει αντιβακτηριακές ιδιότητες στο ελαστομερές. Επίσης, βελτιώνει τη σταθερότητα του χρώματος των δοκιμίων που έχουν τροποποιηθεί με κόκκινη θερμοχρωμική χρωστική και έχουν υποβληθεί σε επιταχυνόμενη γήρανση με έκθεση UVB ακτινοβολία και υγρασία. Επομένως, ο συνδυασμός αυτών των δύο τροποποιήσεων μπορεί να αξιοποιηθεί για τη βελτιστοποίηση του σχεδιασμού πολυσιλοξανών γναθοπροσωπικής προσθετικής.

ABSTRACT

Polysiloxane belongs to a group of elastomers, being among the first polymeric biomaterials used in maxillofacial prosthetics, such as implants in plastic surgery, catheters and other biomedical applications. The aim of the present study was to investigate the modification of polysiloxanes with titania and / or thermochromic pigment in order to optimize their behavior in maxillofacial applications.

Basic characteristics of polysiloxane are the high thermal and oxidative stability at high temperatures as well as the maintenance of its elasticity and flexibility at very low temperatures. However, silicone polymers are display poor mechanical properties and allow the growth of infections on the interface with adjacent tissues. Also, since in maxillofacial applications is necessary the addition of pigments that give the outer surface of the prosthesis the shade of the skin, the color stability during their exposure to environmental conditions, such as humidity and UV radiation is important. To improve the behavior of these systems, specific thermochromic pigments have been developed, whose color changes with the change of temperature. These systems might be able to satisfy the requirement for the prosthesis to obtain the red hue at low ambient temperature (e.g. in winter), so that they do not differ in color from adjacent tissues.

In this diploma thesis, titania/polysiloxane nanocomposites, at concentration of 2, 5, 10 wt.% were produced, by sonicating using an ultrasonic probe. Low molecular weight polysiloxane, with hydroxyl end groups, that follows condensation vulcanization, was used as polymeric matrix. For these systems, selected functional properties were studied, to highlight the vulcanization parameters and understand how they affect those properties, in order to identify the optimal system for the biomedical application in question.

First, an investigation of the structure of nanocomposites via X-ray diffraction (XRD) was carried out. By mean of Thermogravimetric Analysis (TGA), it was found that the incorporation of titania into the polysiloxane resulted in a significant enhancement of its thermal stability, with an increase of the decomposition temperature and the maximum degradation rate through the entire range of filler concentrations. Through Differential Scanning Calorimetry (DSC), it was found that titania maintained T_g at about the same level as that of the pure polysiloxane and appears to cause a small increase in the cold crystallization temperature, while it does not influence the melting temperature values. Regarding

enthalpy of cold crystallization, it remains unaffected, whereas the melting enthalpy of the elastomer increases at the highest titania loadings (5 & 10 wt.%).

In order to study the mechanical properties of polysiloxane nanocomposites, tensile tests were conducted and it was found that titania increases its tensile strength and elastic modulus.

In order to evaluate the effect of the mesh density of polysiloxane on the properties of the titania/polysiloxane nanocomposites, swelling experiments using toluene were carried out at room temperature. The nanocomposites showed lower swelling with the increase in TiO₂, which is associated with the increase in the mesh density, due to filler-polymer physicochemical interactions and also to the increase in the diffusion path of the solvent resulting from the incorporation of titania nanoparticles.

A study of the antibacterial properties of the nanocomposite 10 wt.% Titania / PDMS was followed, in comparison with pure polysiloxane. The strain used for this study was *Escherichia coli*. After photoactivation of the specimens, by exposure to UV radiation, the resulting oxidative species lead to a reduction of the number of bacterial colonies after the first hour of study, confirming the bactericidal action of the nanoparticles of titania. Then, the number of bacterial populations show a small increase, which means that consumption of oxidative radicals takes place. Despite the slight increase of the number of bacterial colonies in titania / PDMS samples, fewer bacterial colonies are observed compared to pure PDMS samples.

Furthermore, the color change of polysiloxane and its nanocomposite (2 wt.% TiO₂ / PDMS) colored with red thermochromic pigment (at 0.2 and 0.6 wt.%) at -20 and 40 °C was studied, taking the ambient temperature as a reference. The color change was studied by colorimetry on the Lab scale. The investigated red thermochromic pigment, changes reversibly its color and, depending on the decrease or increase in temperature, the color becomes brighter or lighter, respectively. The addition of titania nanoparticles "fades" the shade of the color of the elastomer. Maximum color changes were observed in samples with the lowest concentration (0.2 wt.%) of thermochromic pigment. For all the tested samples, the highest color changes were recorded at -20 °C. In the temperaturerange of the above testing examined, the addition of titania limits the color variation in the samples containing with the lowest pigment content.

Finally, the color change of polysiloxane specimens colored with red thermochromic pigment in accelerated aging conditions was studied, by exposing them to repeated cycles of UV-B radiation (4 hours) and water vapor condensation(4 hours).

The effect of titania as a UV stabilizer and anti-aging, agent was also studied. From colorimetry results it was found that samples containing only thermochromic pigment as an additive (0.2 wt% TCP /

PDMS and 0.6 wt% TCP / PDMS) showed poor color stability from the first hours of exposure, while discoloration occurred over time, and eventually the specimens became almost transparent, with a pale pink-brown hue. The addition of titania to polysiloxane specimens had a positive effect and enhanced the stability of the thermochromic pigment, especially at low concentration (0.2 wt.%) in the nanocomposite.

The main conclusion drawn from this diploma thesis, is that the modification of polysiloxanes with titania improves their thermal stability, as well as their resistance to tensile loading, while it provides antibacterial properties to the elastomer. It also improves the color stability of the specimens that were colored with a red thermochromic pigment and had been subjected to accelerated aging, by exposure to UVB radiation and moisture. Therefore, the combination of these two additives can be useful for the optimization of the design of maxillofacial silicone elastomer prostheses.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

ΕΛΑΣΤΟΜΕΡΗ ΣΙΛΙΚΟΝΗΣ

1.1 Εισαγωγή

Εδώ και αρκετά χρόνια η χρήση υλικών που μπορούν να αντικαταστήσουν τμήματα του προσώπου τα οποία έχουν καταστραφεί ή χαθεί λόγω σοβαρών ασθενειών, ατυχημάτων ή γενικότερα συγγενών δυσμορφιών είναι συνεχής, απαραίτητη και μεγάλου επιστημονικού ενδιαφέροντος, καθώς η σωστή επιλογή και ο κατάλληλος σχεδιασμός τους είναι βασικές παράμετροι για την αποφυγή ερεθισμών ή φλεγμονών ^[1, 2]. Η βελτιστοποίηση των διεργασιών στον τομέα της Γναθοπροσωπικής Προσθητικής παρουσιάζει εκτός από επιστημονικό ενδιαφέρον, αισθητικό και ηθικό χαρακτήρα.

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται στη Γναθοπροσωπική Προσθητική χωρίζονται σε εξωστοματικά (όπως σιλικόνες, PVC, PMMA, πολυουρεθάνη) και ενδοστοματικά (όπως σιλικόνες, PMMA, τιτάνιο, ταντάνιο, βιτάλιο) ^[1].

Η τεχνική αυτή είναι ένα είδος θεραπείας για ασθενείς με ελαττώματα στο πρόσωπο και στο λαιμό. Τα ελαττώματα αυτά είτε υπάρχουν εκ γενετής στον ασθενή είτε έχουν δημιουργηθεί εκ των υστέρων από κάποια ασθένεια ή από κάποιο ατύχημα. Σε αυτές τις περιπτώσεις χρησιμοποιούμε τη Γναθοπροσωπική Προσθητική ώστε οι ατέλειες αυτές να καλυφθούν με ένα είδος πρόσθεσης, δίνοντας στα σημεία αυτά φυσική όψη. Έτσι, ο ασθενής μπορεί να βελτιώσει την εμφάνισή του και να ανακτήσει την αυτοπεποίθησή του, πράγματα που τον οδηγούν σε μια υγιή και φυσιολογική ζωή.

Η βιοσυμβατότητα είναι ένα χαρακτηριστικό που καθιστά ένα υλικό κατάλληλο για χρήση στη Γναθοπροσωπική Προσθητική ^[3,4,5]. Πρέπει το υλικό να είναι συμβατό με το δέρμα και να μην προκαλεί τυχόν ερεθισμούς όταν έρχεται σε επαφή, μικρής ή μεγάλης διάρκειας, με ιστούς του ανθρώπινου δέρματος. Το εμφύτευμα πρέπει, επίσης, να είναι μαλακό, εύκαμπτο και αρκετά ελαστικό, ώστε να έχει μηχανικές ιδιότητες παραπλήσιες των ιστών αλλά και να διευκολύνει τις κινήσεις του προσώπου. Κάποια ακόμη σημαντικά χαρακτηριστικά είναι το χαμηλό βάρος, η χαμηλή θερμική αγωγιμότητα και η μικρή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Τα εμφυτεύματα θα πρέπει να έχουν μεγάλη αντοχή στο σχισμό, στα χημικά, στις περιβαλλοντικές συνθήκες και στην ηλιακή ακτινοβολία ^[6]. Η απόχρωση της πρόσθεσης, που πρέπει σε κάθε περίπτωση να ταιριάζει με αυτή του δέρματος του ασθενούς,

καθώς και η σταθερότητα του χρώματος είναι πολύ σημαντικά για την αισθητική του ασθενούς. Τέλος, τα εμφυτεύματα πρέπει να είναι φθηνά και προσιτά.

Επιπλέον, απαραίτητες μηχανικές και φυσικές ιδιότητες του χρησιμοποιούμενου υλικού είναι: οι αντοχές σε εφελκυσμό και σχισμό, η επιμήκυνση, το σημείο υαλώδους μετάπτωσης, η επιφανειακή τάση, ο συντελεστή τριβής και η απορρόφηση ύδατος.

Συνοψίζοντας, οι ιδιότητες που καθιστούν την πολυδιμεθυλοσιλοξάνη κατάλληλη για χρήση στη Γναθοπροσωπική Προσθετική είναι το χαμηλό ιξώδες, η δυνατότητα μορφοποίησης και χρωματισμού, η διαστατική σταθερότητα, η ανθεκτικότητα στα χημικά και στην υπεριώδη ακτινοβολία, η καλή μηχανική συμπεριφορά, η ευκολία καθαρισμού και ότι δεν παρουσιάζουν τοξικότητα και καρκινογόνο δράση αλλά υποαλλεργικότητα και χαμηλό κόστος.

Τα εμφυτεύματα αυτά δεν έχουν μακροζωία και χρειάζονται συχνά αντικατάσταση (συνήθως μετά από 3 χρόνια), διότι το ελαστομερές από το οποίο αποτελούνται, καθώς και το χρώμα του μπορεί να υποστούν αλλαγές. Οι αλλαγές αυτές μπορεί να οφείλονται σε διάφορους παράγοντες, όπως η υπεριώδη ακτινοβολία, η μόλυνση του αέρα, η θερμοκρασία και η υγρασία. Επίσης, η υδροφιλικότητα της σιλικόνης επιτρέπει την είσοδο της υγρασίας στο ελαστομερές προκαλώντας χρωματικές αλλαγές. Πέρα όμως από αυτούς τους παράγοντες η υποβάθμιση του υλικού μπορεί να οφείλεται σε συνήθειες του ασθενούς. Για παράδειγμα, τα καλλυντικά και οι κρέμες προσώπου, αλλά και τα καθαριστικά της επιδερμίδας, μπορούν να προκαλέσουν υποβάθμιση^[7].

1.2 Ιστορική αναδρομή πολυμερών στη Γναθοπροσωπική Προσθετική

Η πρώτη απόπειρα του ανθρώπου να αντιμετωπίσει δυσμορφίες του προσώπου και να αντικαταστήσει τμήματά του, έγινε με χρήση των εκάστοτε διαθέσιμων υλικών, όπως δέρμα ζώων, ξύλου, μετάλλων και κεριού. Η χρήση των υλικών αυτών ενώ ήταν λειτουργική δεν συνδύαζε άνεση, καλαισθησία και ανθεκτικότητα σε περιβαλλοντικούς παράγοντες^[8,9].

Η πρώτη ιστορική μαρτυρία Γναθοπροσωπικής Προσθετικής εντοπίζεται στα μέσα των ετών 2613-2494 π.Χ.. Έπειτα από ανασκαφές που έγιναν, βρέθηκαν τεχνητά μέλη, όπως αυτιά, μύτες, κατασκευασμένα από διάφορα μέταλλα.

Στο Περού, για την αποκατάσταση κρανιακών δυσμορφιών χρησιμοποιούσαν σκελετούς ζώων, ενώ μέχρι και τις αρχές του 1565 για την ίδια προσθήκη χρησιμοποιούνταν ο χρυσός. Άλλα υλικά όπως ο χάλυβας εμφανίζονται μετά το 1930. Πολύ αργότερα, εμφανίστηκε το τιτάνιο που είναι ελαφρύτερο,

αδρανές υλικό, συμβατό με τους ιστούς, πιο ανθεκτικό, με υψηλή αντοχή στη διάβρωση από τα υγρά των οστών αλλά και ευκολία μορφοποίησης κατά την επέμβαση ^[1,5].

Στην Κίνα οι κατασκευές των προσθέτων πραγματοποιούνταν από κεριά, χρυσό ή ασήμι.

Το 1899 έγινε χρήση βουλκανισμένου ελαστικού αλλά και της πολύ καλά δοκιμασμένης πορσελάνης, ενώ το 1901 η περιγραφή των γναθοπροσθετικών υλικών από τον οδοντίατρο Upham^[10,11] είναι η εξής: 'Το βουλκανισμένο ελαστικό είναι το καλύτερο υλικό για τη χρήση αυτή, γιατί είναι άοσμο και ελαστικό. Αντίθετα το αλουμίνιο είναι σκληρό όσο και ο χρυσός'.

Τα ελαστομερή, εξαιτίας της υπεροχής τους, χρησιμοποιήθηκαν ευρύτατα τη δεκαετία του '20, ενώ αργότερα το γαλάκτωμα ελαστικού που είχε καλύτερη συμπεριφορά.

1.3 Ελαστομερή σιλικόνης

Οι σιλικόνες, λόγω των πολύ καλών ιδιοτήτων που συνδυάζουν, παρουσιάζουν μεγάλο επιστημονικό και εμπορικό ενδιαφέρον. Θεωρούνται αδρανή υλικά, προκαλώντας ελάχιστη βιολογική αντίδραση στον οργανισμό μετά την εμφύτευση του υλικού, παρουσιάζουν καλή αντοχή στη γήρανση και καλές φυσικές ιδιότητες σε ένα εύρος θερμοκρασιών. Είναι ιδανικά για την αντικατάσταση μαλακών ιστών, επειδή είναι μαλακά υλικά, και δεν προκαλούν προβλήματα στην κλινική εφαρμογή ως εξωστοματικές ή και ενδοστοματικές προσθέσεις λόγω της χαμηλής ικανότητας διαβροχής ^[12].

Η ουσιαστική εφαρμογή της σιλικόνης στην προσθετική άρχισε το 1960 από τον Barnhart που χρησιμοποίησε ελαστομερή σιλικόνης για εξωστοματικές προσθέσεις^[9]. Λόγω της πολύ καλής βιοσυμβατότητας των ελαστομερών, τοποθετούνται ως εμφυτεύματα, για αντικατάσταση τμημάτων που έχουν καταστραφεί ή χαθεί λόγω τραυματισμού.

Τα ελαστομερή σιλικόνης επιδεικνύουν τα εξής πλεονεκτήματα:

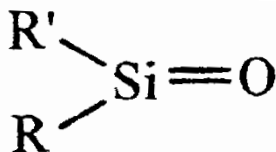
- Είναι αδρανή και υδρόφοβα υλικά
- Βάφονται εύκολα στους τόνους του δέρματος
- Αποστειρώνονται εύκολα
- Έχουν σκληρότητα παραπλήσια αυτής των φυσικών οστών
- Η ηλεκτρική διαπερατότητα πλησιάζει εκείνη των φυσικών οστών

Τα μειονεκτήματα που υπάρχουν, βεβαίως, είναι τα παρακάτω:

- Υψηλό κόστος
- Χρωματική αστάθεια κατά τη γήρανση

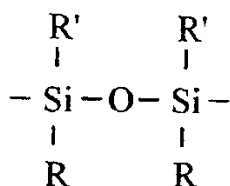
1.4 Χημεία Ελαστομερών Σιλικόνης

Η βάση της χημείας των σιλικόνων τέθηκε από τον F. S. Kipping, από το 1890 έως το 1940. Η ονομασία δόθηκε για να περιγράψει το οργανοπυριτικό ανάλογο της κετόνης^[13,14]:



Εικόνα 1. Οργανοπυριτικό ανάλογο κετόνης

Γρήγορα όμως διαπιστώθηκε πως στην πραγματικότητα αυτού του τύπου οι ενώσεις είναι πολυμερικά υλικά με δομικές μονάδες:



Εικόνα 2. Δομική μονάδα σιλικόνης

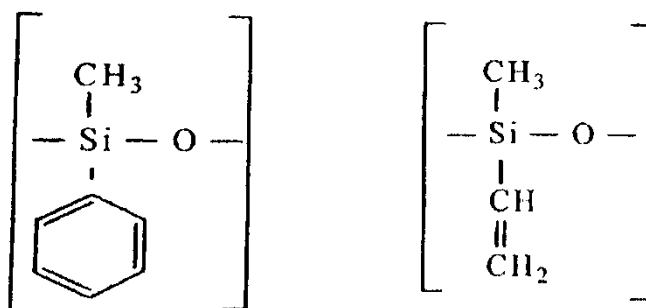
Έτσι, οι σιλικόνες αναφέρονται και ως πολυσιλοξάνες, καθώς ο κορμός της αλυσίδας τους αποτελείται από εναλλασσόμενα άτομα πυριτίου και οξυγόνου και δεν περιέχει άτομα άνθρακα^[6].

Οι σιλικόνες κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες:

- Ρευστά σιλικόνης, χαμηλού μοριακού βάρους
- Ελαστομερή σιλικόνης, υψηλού μοριακού βάρους γραμμικά προϊόντα
- Ρητίνες σιλικόνης, δηλαδή προϊόντα με ανεπτυγμένη δομή πλέγματος που παρουσιάζουν μεγαλύτερη σκληρότητα και χαμηλότερη ελαστικότητα από τα ελαστομερή

1.5 Βουλκανισμός Ελαστομερών Σιλικόνης

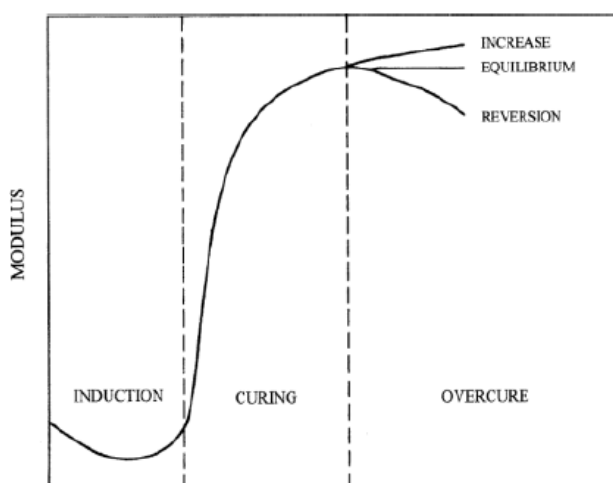
Τα πρώτα ελαστομερή σιλικόνης βασίστηκαν σε γραμμικές πολυδιμεθυλοσιλοξάνες (PDMS), στις οποίες μπορούν να εισαχθούν φαινυλικές, βινυλικές ή άλλες ομάδες που βελτιώνουν ορισμένες φυσικές ιδιότητες του ελαστομερούς^[15].



Εικόνα 3. Φαινολικός υποκαταστάτης και βινυλικός υποκαταστάτης

Βουλκανισμός καλείται η αντίδραση κατά την οποία μακρομόρια του πολυμερούς συνδέονται μεταξύ τους με σταυροδεσμούς, οι οποίοι οδηγούν στην ανάπτυξη τρισδιάστατου δικτύου. Πραγματοποιείται με θείο, με ενώσεις του θείου, ή μέσω ελευθέρων ριζών με χρήση υπεροξειδίων^[16,17]. Πρόκειται για μια εξώθερμη, αναντίστρεπτη, χημική αντίδραση, η οποία οδηγεί σε τελικό προϊόν, αποτελούμενο από τρισδιάστατο πλέγμα με βελτιωμένες ιδιότητες^[18].

Η τυπική καμπύλη βουλκανισμού ενός ελαστομερούς φαίνεται στο παρακάτω σχήμα, όπου παρατηρούνται τρεις περιοχές. Η πρώτη περιοχή είναι η περίοδος της ομογενοποίησης, η δεύτερη κατά την οποία δημιουργούνται σταυροδεσμοί μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων, που οδηγούν στο σχεδιασμό πλέγματος και η τρίτη περίοδος όπου το πλέγμα ισορροπεί, και ενδέχεται να παρατηρηθεί ελάττωση ή αύξηση του μέτρου ελαστικότητας^[19,20].



Σχήμα 1. Τυπική καμπύλη βουλκανισμού ελαστομερούς^[19]

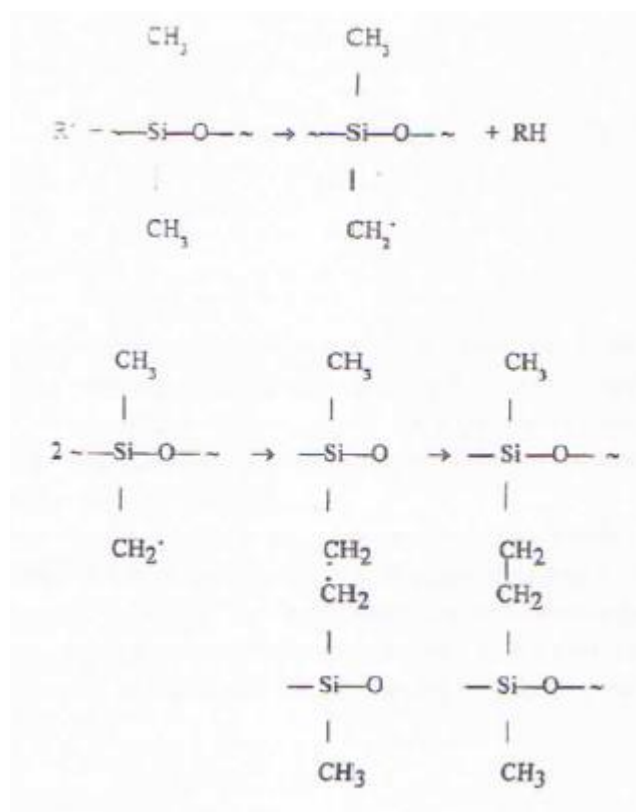
Τα ελαστομερή σιλικόνης βασίζονται σε υψηλού μοριακού βάρους, γραμμικά πολυμερή. Μέσω της αντίδρασης βουλκανισμού, σχηματίζονται χημικοί δεσμοί ανάμεσα σε γειτονικές πολυμερικές αλυσίδες και δημιουργείται ένα τρισδιάστατο ελαστικό πλέγμα. Οι συνδέσεις αυτές ονομάζονται συνδέσεις διασταύρωσης και μπορούν να χαρακτηριστούν με βάση τον αριθμό των αλυσίδων που συμβάλλουν σε αυτές. Ο αριθμός των συνδέσεων διασταύρωσης είναι αυτός που καθορίζει την πυκνότητα του πλέγματος^[19,20].

Ο βουλκανισμός των σιλικονών λαμβάνει χώρα με τους κάτωθι μηχανισμούς^[21,22]:

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

Πολυμερικές αλυσίδες με αδρανείς ακραίες ομάδες μπορούν να διασταυρωθούν μέσω μηχανισμού ελευθέρων ριζών με χρήση οργανικών υπεροξειδίων. Το υπεροξείδιο όταν διασπάται, δίνει ελεύθερες ρίζες, οι οποίες αφαιρούν ένα άτομο υδρογόνου από τις μεθυλικές ομάδες. Αυτό οδηγεί στο σχηματισμό αιθυλενικών γεφυρών μεταξύ των αλυσίδων ενώνοντας τις SiCH₂ ρίζες.

Η αντίδραση αποδίδεται από τις ακόλουθες αντιδράσεις:

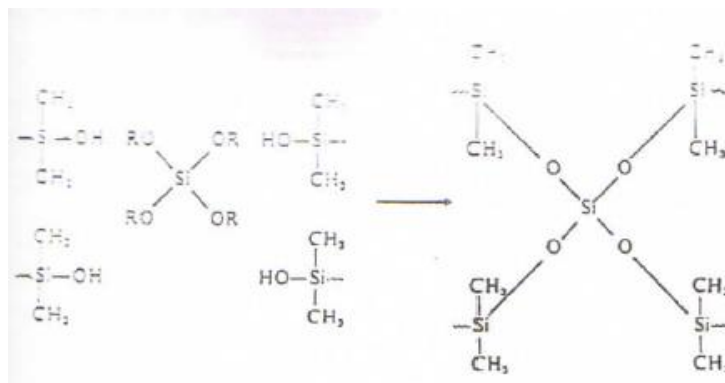


Σχήμα 2. Μηχανισμός διασταύρωσης μέσω ελευθέρων ριζών

2. Μηχανισμός διασταύρωσης με συμπύκνωση σε γραμμικές ή ελαφρά διακλαδωμένες

Η σκλήρυνση με συμπύκνωση πραγματοποιείται στην περίπτωση γραμμικών ή ελαφρώς διακλαδωμένων αλυσίδων με ακραίες ομάδες, όπως σιλανόλες, παρουσία καταλύτη (π.χ. διβουτυλικό διλαυρικό άλας κασσιτέρου). Απαιτεί ενσωμάτωση πολυδραστικών μέσων διασταύρωσης που μπορούν να αντιδράσουν για να δώσουν πλέγμα πολυμερικών αλυσίδων, συνδεδεμένων συνήθως με δεσμούς Si-O-Si^[23].

Η αντίδραση είναι η εξής:



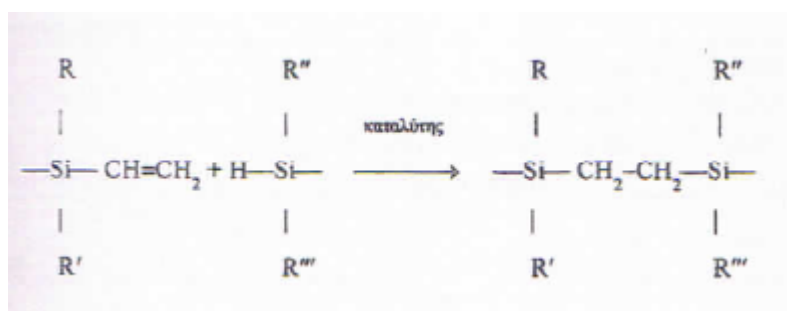
Σχήμα 3. Πορεία βουλκανισμού συμπύκνωσης

Το πλέγμα του ελαστομερούς σχηματίζεται όταν οι δραστικές ομάδες των άκρων της αλυσίδας υδρολύονται και συμπυκνώνονται εκτεθειμένες στην ατμόσφαιρα. Με την προσθήκη καταλύτη, η πολυσυμπύκνωση λαμβάνει χώρα μεταξύ των υδροξυλικών ομάδων του πολυμερούς και των αλκυλομάδων του πολυδραστικού μέσου διασταύρωσης^[15].

3. Μηχανισμός προσθήκης

Η σκλήρυνση διεξάγεται μέσω βουλκανισμού διαφόρων ακραίων δραστικών βυνιλικών ομάδων, οι οποίες αντιδρούν σε ελεγχόμενη αναλογία^[15,23].

Ο καταλύτης της αντίδρασης είναι λευκόχρυσος και ο βουλκανισμός διεξάγεται σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ εξαρτάται και από τη φύση των πλευρικών ομάδων της πολυσιλοξάνης.



Σχήμα 4. Πορεία βουλκανισμού προσθήκης

1.6 Ιδιότητες Ελαστομερών Σιλικόνης

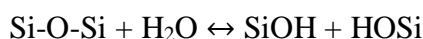
Οι σιλικόνες που παράγονται έχουν καλή αντοχή σε εφελκυσμό και παραμένουν λειτουργικές για μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος (θερμική σταθερότητα από 100°C έως 250°C) και έχουν άριστες μονωτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες^[15].

Οι σιλικόνες βρίσκουν ευρεία εφαρμογή και οφείλεται στις ιδιότητές τους, μερικές εκ των οποίων είναι:

- Σταθερότητα στην οξείδωση
- Αντοχή στη γήρανση και το όζον
- Αντοχή στην ακτινοβολία

Κάποιες άλλες σημαντικές ιδιότητες των σιλικονών είναι η χαμηλή χημική δραστηριότητα, η χαμηλή τοξικότητα και χαρακτηρίζεται από υψηλή διείσδυση αερίου^[24]. Λόγω του υψηλού ελεύθερου όγκου σε σχέση με τους υδρογονάνθρακες, οι τιμές της διαλυτότητας και του συντελεστή διάχυσης αερίων στις σιλικόνες είναι υψηλές. Έτσι, οι σιλικόνες παρουσιάζουν υψηλή διαπερατότητα στο οξυγόνο, το άζωτο, αλλά και στους υδρατμούς, παρότι το νερό δε διαβρέχει την επιφάνειά τους^[8,25].

Οι PDMS έχουν χαμηλή επιφανειακή τάση με αποτέλεσμα να διαβρέχουν τις περισσότερες επιφάνειες, ενώ οι ίδιες δε διαβρέχονται εύκολα από άλλα υλικά^[8]. Λόγω των πλευρικών ομάδων τα φιλμ έχουν έντονα υδρόφοβο χαρακτήρα. Υπό ορισμένες συνθήκες, μπορεί να πραγματοποιηθεί υδρολυτικός αποπολυμερισμός των σιλικονών:



Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης των ελαστομερών είναι εξαιρετικά χαμηλή.

Πίνακας 1. Τυπικά χαρακτηριστικά σιλικόνης

Θερμοκρασιακή σταθερότητα (°C)	-150°C έως 250°C
Ειδικό βάρος στους 25°C	1.0 – 2.0
Σκληρότητα (βαθμοί B.S)	40 – 85
Αντοχή εφελκυσμού (lb/in²)	700 – 1500
Τελική επιμήκυνση (%)	100 – 400

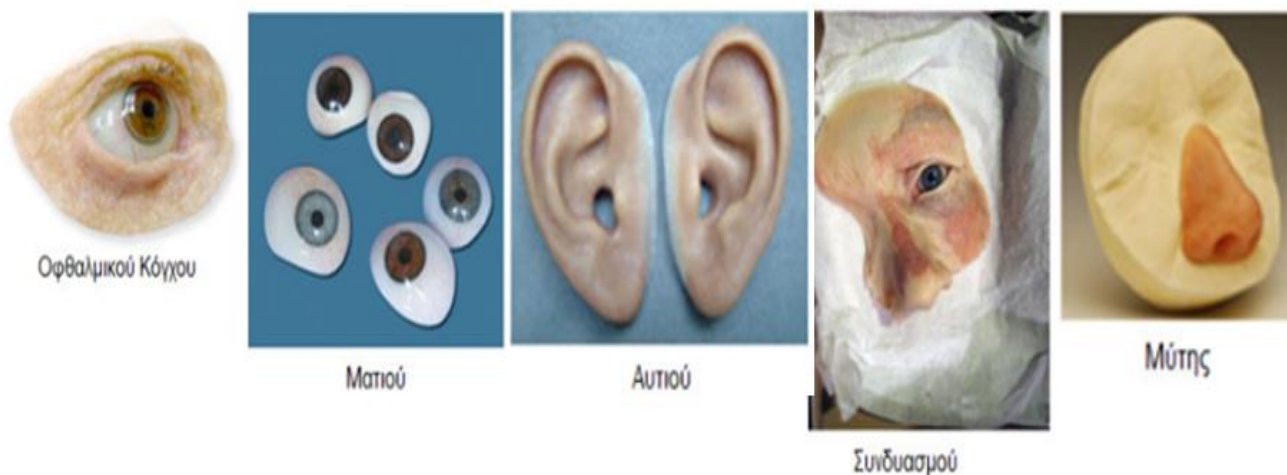
1.7 Βιοϊατρικές εφαρμογές ελαστομερών πολυσιλοξάνης

Τα ελαστομερή πολυσιλοξάνης χρησιμοποιούνται ευρέως για πολλές βιοϊατρικές εφαρμογές, όπως στην παρασκευή γναθοπροσωπικών εμφυτευμάτων, οδοντιατρικών υλικών, κατασκευή τεχνητών μελών, αναπνευστικών βοηθημάτων κ.α., καθώς επιδεικνύουν μοναδικά χαρακτηριστικά. Συγκεκριμένα, οι σιλικόνες συνδυάζουν προσαρμοστικότητα, εμπορική διαθεσιμότητα, εξαιρετικές ιδιότητες, ευκολία χειρισμού και βιοσυμβατότητα. Επίσης, χαρακτηρίζονται από χημική αδράνεια, υψηλή συμβατότητα με το αίμα, χαμηλή τοξικότητα, καλή θερμική και οξειδωτική σταθερότητα, χαμηλό μέτρο ελαστικότητας, εύκολη μορφοποίηση και χαμηλό κόστος παραγωγής ^[26].

1.7.1 Εμφυτεύματα στην Γναθοπροσθητική Προσθητική

Η Γναθοπροσθητική Προσθητική είναι ένα είδος θεραπείας για ασθενείς με ελαττώματα στο πρόσωπο και λαιμό. Τα ελαττώματα αυτά είτε υπάρχουν εκ γενετής στον ασθενή είτε έχουν δημιουργηθεί εκ των υστέρων από κάποια ασθένεια (π.χ. καρκίνο) ή από κάποιο ατύχημα. Οι ατέλειες αυτές καλύπτονται με ένα είδος πρόσθεσης, δίνοντας στα σημεία εκείνα φυσική όψη.

Η απόχρωση της πρόσθεσης πρέπει να ταιριάζει με το δέρμα του ασθενούς, καθώς η σταθερότητα του χρώματος είναι σημαντικά για την αισθητική και την ψυχολογία του ασθενούς. Δυστυχώς, τα εμφυτεύματα αυτά δεν έχουν μακροζωία και χρειάζονται συχνά αντικατάσταση (συνήθως μετά από 3 χρόνια), διότι το ελαστομερές από το οποίο αποτελείται, καθώς και το χρώμα του μπορεί να υποστούν αλλαγές. Αυτές οι αλλαγές οφείλονται σε ορισμένους παράγοντες όπως η υπεριώδη ακτινοβολία, η μόλυνση του αέρα, η θερμοκρασία και η υγρασία. Ωστόσο, η υποβάθμιση του υλικού μπορεί να οφείλεται σε κάποιες συνήθειες του ασθενούς, όπως οι κρέμες προσώπου και τα καλλυντικά που χρησιμοποιούνται για καθαρισμό της επιδερμίδας ^[27].



Εικόνα 4. Συνηθισμένοι τύποι εξωτερικών προσθέσεων γναθοπροσωπικής προσθητικής

1.7.2 Εμφυτεύματα στην πλαστική χειρουργική

Η σιλικόνη χρησιμοποιείται ευρέως στην πλαστική χειρουργική για αισθητικούς λόγους, αλλά και για λόγους αποκατάστασης. Τα εμφυτεύματα ελαστομερών πολυσιλοξάνης χρησιμοποιούνται σε πλαστικές επεμβάσεις στο στήθος, στο πηγούνι, στη μύτη, στα ζυγωματικά, στο δέρμα και στους γλουτούς. Κάποια από αυτά χρησιμοποιούν gel σιλικόνης, προκειμένου να προσφέρουν μια πιο μαλακή αίσθηση. Το gel αυτό είναι ελαφρώς βουλκανισμένο ελαστομερές σιλικόνης, χωρίς μέσο ενίσχυσης, το οποίο διογκώνεται σε υγρή πολυδιμεθυλοσιλοξάνη.

Ένα άλλο επίσης γνωστό παράδειγμα είναι τα ενθέματα δέρματος από σιλικόνη. Η θερμική καταστροφή του δέρματος που προκαλείται από έγκαυμα, χημικούς παράγοντες, υπερβολικό ψύχος, ηλεκτρικό ρεύμα μπορεί να προκαλέσει σημαντικές αλλοιώσεις και να καταστήσει ευαίσθητο σε μολύνσεις τον τραυματία. Το συνθετικό δέρμα που αναπτύχθηκε από τους J. Burke και I. Yannas αποτελείται από δύο στοιβάδες: την εξωτερική από σιλικόνη και την εσωτερική από κολλαγόνο. Μετά την τοποθέτησή του το κολλαγόνο ενσωματώνεται με το υπόστρωμα και διηθείται από ινοβλάστες και αιμοφόρα αγγεία. Η στοιβάδα της σιλικόνης μπορεί να παραμείνει μέχρι 6 εβδομάδες, μετά αφαιρείται και καλύπτεται από με πολύ λεπτό δερματικό αυτομόσχευμα μερικού πάχους (0,1 mm) [27].



Εικόνα 5. Επιθέματα σιλικόνης που χρησιμοποιούνται για αποκατάσταση βλάβης του στήθους (αριστερά) και συνθετικό δέρμα (αριστερά)

1.7.3 Ορθοπεδικές εφαρμογές σιλικόνης

Τα εμφυτεύματα που χρησιμοποιούνται στις αρθρώσεις των άκρων σε ασθενείς που πάσχουν από αρθρίτιδα αποτελούν ορθοπεδικές εφαρμογές της σιλικόνης [27].



Εικόνα 6. Χρήσεις σιλικόνης στην αρθοπλαστική για θεραπείες αρθρίτιδας

1.7.4 Τεχνητά μέλη από σιλικόνη

Τα τεχνητά μέλη που κατασκευάζονται σήμερα, επικαλύπτονται με σιλικόνη ώστε να μοιάζει όσο το δυνατόν περισσότερο με αληθινό δέρμα.



Εικόνα 7. Τεχνητά μέλη από σιλικόνη

1.7.5 Καθετήρες

Οι ιδιότητες της σιλικόνης την καθιστούν ικανή να εφαρμοστεί ως δομικό υλικό σε καθετήρες. Αυτά κατασκευάζονται με εκβολή της σιλικόνης ή από μη σιλικονούχα υποστρώματα τα οποία επικαλύπτονται από σιλικόνη. Για παράδειγμα, υπάρχουν καθετήρες που αποτελούνται μόνο από σιλικόνη και καθετήρες από λάτεξ που επικαλύπτονται εξωτερικά και εσωτερικά από σιλικόνη.



Εικόνα 8. Καθετήρες σιλικόνης

Βιβλιογραφία 1^ο κεφαλαίου

- [1] V. A. Chalian, R. W. Philips. <<Materials in maxillofacial Prosthetics>>. Biomed. Mater. Res. Symposium. 1974; 5 (part 2): 349.
- [2] N. G. Scaaf. <<Reactions of The Maxillofacial Tissues to facial Appliances>>, Inter. Dent.J. 1965; 18: 790.
- [3] W. T. Sweeney, T. E. Fischer, D. J. Castleberry, G. F. Cowperthwaite. <<Evaluation of Improved Maxillofacial Prosthetic Materials>>. J. Prosthet. Dent. 1972; 27:297.
- [4] Γ. Α. Πολυζώη. <<Συμβολή στη Μελέτη του Μοριακού Βάρους της εν Θερμώ Πολυμεριζόμενης Ακρυλικής Ρητίνης>>. Διδακτορική Διατριβή. Αθήνα. 1982.
- [5] V.A. Chalian. <<Maxillofacial Prosthetic Materials in Biocompatibility of Dental Materials>>, CRC Press Inc. Boca Raton. 1982. p.248
- [6] A. Colas, J. Curtis. <<Silicone Biomaterials: History and Chemistry & Medical Applications of Silicones>>. Biomaterial Science, 2nd Edition, p. 80-84.
- [7] J. Burke, I. Yannas, W. Quinby, C.A Bondoc, W. Jung. <<Successful use of a physiologically acceptable artificial skin in the treatment of extensive burn injury>>. Ann. Surg. 1981; 194(4): 413–428.
- [8] Hulterstrom, G. Pratt. <<An Investigation of Cyto-Toxicity in Vitro and Colour Stability of Restorative Materials and Colourants>> Part II, III & IV. Proceedings Institute of maxillofacial Technology. 1978-1979. 208-211.
- [9] C. J. Andres, S. P. Haug, C. A. Munoz , G. Bernal. <<Effects of Environmental Factors on Maxillofacial Elastomers: part I – Literature Review>>. J. Prosthet. Dent. 1992. 68: 327.
- [10] G. L. Polyzois. << A Study of the Effect of Crosslinking of Hydroxyl Terminated Polydimethylsiloxane>>. 1987.
- [11] G. Bulbulian. <<Facial Prosthesis>>. W. B. Saunders Company, Philadelphia. 1945.
- [12] R. Cantor , R. I. Webber, L. Stroud, G. Ryge. <<Methods for Evaluating Prosthetics Facial Materials>>. J.Prosthet. Dent. 1969. 23: 324.
- [13] J. A. Brydson. Plastics Materials. 1973.
- [14] S. A. Braley. <<The Use of Silicones in Plastic Surgery>>Plast. Reconstr. Surg. 1973; 51:280.
- [15] Miles, Briston. <<Polymer technology>>. Chemical Publishing Co. New York. 1979.
- [16] Π.Α Ταραντίλη. <<Μηχανική Πολυμερών>>. Εκδόσεις Ε.Μ.Π.. Αθήνα. 2006. Σελ. 130.
- [17] Α. Μοροπούλου, Δ. Υφαντής, Ι. Σιμιτζής, Α. Ζουμπουλάκης.<< Επιστήμη και Τεχνική Υλικών>>. Εκδόσεις Ε.Μ.Π. Αθήνα 2008. Σελ.167-8.
- [18] L. M. Lopez, A. B. Cosgrove, J.P. Hernandez-Ortiz, T.A. Osswald. <<Modeling the Vulcanization Reaction of Silicone Rubber>>. Polymer Engineering and Science. 2007; 45(5), 675-682.

- [19] M. A. Lopez-Manchado, M. Arroyo, B. Herrero, J. Biagiotti. <<Vulcanization Kinetics of Natural Rubber – Organoclay Nanocomposites>>. Journal of Applied Polymer Science, 2003; 89(1), 1-15.
- [20] Μ. Καμπούρης, Κ. Παπασπυρίδη. ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ. Αθήνα 1998.
- [21] A. Colas, J. Curtis. <<Silicone biomaterials: History and Chemistry and medical applications for silicones>>. Biomaterials Science 2nd edition. Elsevier Inc. 2005.
- [22] H. F. Mark, N. G. Gaylord, N. M. Bikales. <<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.
- [23] <<Silicone elastomers>>. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Vol.12. p. 351.
- [24] Α. Μιζοτέρρα, Ι. Τομπουλίδου. ΣΙΛΙΚΟΝΗ ΚΑΙ ΟΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ. Θεσ/νίκη 2014. Σελ.5.
- [25] FA Bovey, FH Winslow. <<Macromolecules – An Introduction to Polymer Science>>. Academic Press. New York. 1961.
- [26] A. Mashak, A. Rahimi. <<Silicone Polymers in Controlled Drug Delivery Systems: A Review>>. Iranian Polymer Journal, 2009; 18(4): 275-295.
- [27] A. Colas, J. Curtis. <<Silicone Biomaterials; History and Chemistry & Medical Applications of Silicones>>. Biomaterial Science 2nd Edition. p. 80-84.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

ΣΥΝΘΕΤΑ ΤΙΤΑΝΙΑΣ/ΠΟΛΥΣΙΛΟΞΑΝΗΣ

2.1 Τιτανία

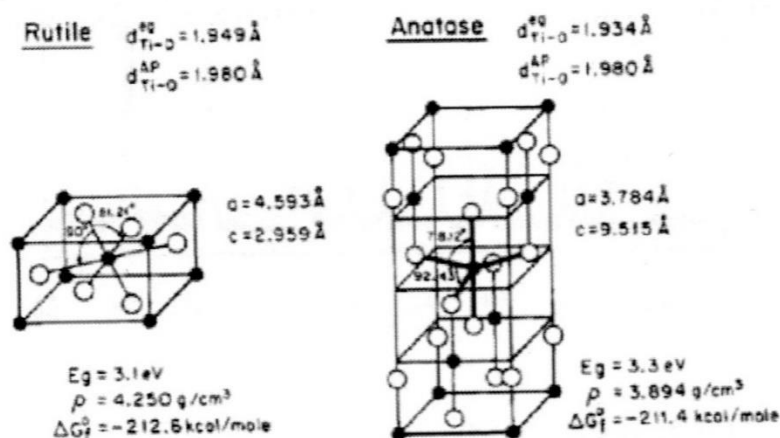
Το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) ή τιτανία είναι ένα υλικό με ευρύ φάσμα κοινών εφαρμογών υψηλής τεχνολογίας. Είναι φθινό, μη τοξικό, χημικά σταθερό και βιοσυμβατό. Ανάμεσα στους ημιαγωγούς το διοξείδιο του τιτανίου κατέχει ξεχωριστή θέση. Με ετήσια παραγωγή περίπου τρία εκατομμύρια τόνους, η βιομηχανία του TiO_2 κοστολογείται πάνω από 5,5 δισεκατομμύρια δολάρια. Τυπικές χρήσεις του TiO_2 είναι στην ετερογενή κατάλυση, στη φωτοκατάλυση κυρίως αερίων ρύπων, ως αντιδιαβρωτικό επίστρωμα, καθώς και σε εμφυτεύματα.

Το Διοξείδιο του Τιτανίου ή Τιτανία (TiO_2) είναι γνωστό εδώ και πολλά χρόνια τόσο εξαιτίας των πολύ καλών ιδιοτήτων που παρουσιάζει μεταξύ των διαφόρων ημιαγωγών, όσο και στον τομέα της φωτοκατάλυσης^[1].

2.1.1 Κρυσταλλική δομή

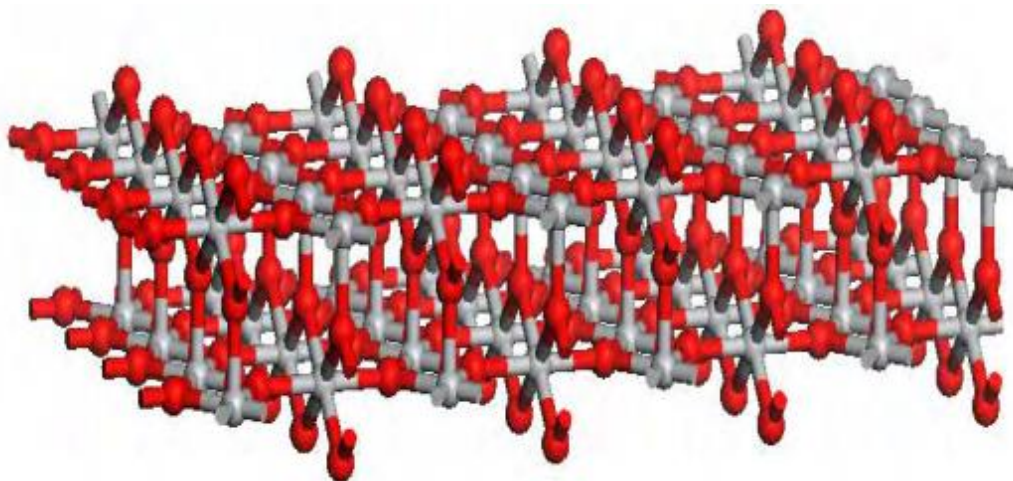
Η τιτανία είναι το φυσικό οξείδιο του τιτανίου και κρυσταλλογραφικά απαντάται στη φύση σε τρεις κύριες δομές πολυμορφισμού με διαφορετική διεύθυνση των ατόμων στο χώρο ^[8]:

- Ρουτίλιο (τετραγωνική συμμετρία)
- Ανατάσης (τετραγωνική συμμετρία)
- Μπρουκίτης (ορθορομβική συμμετρία)



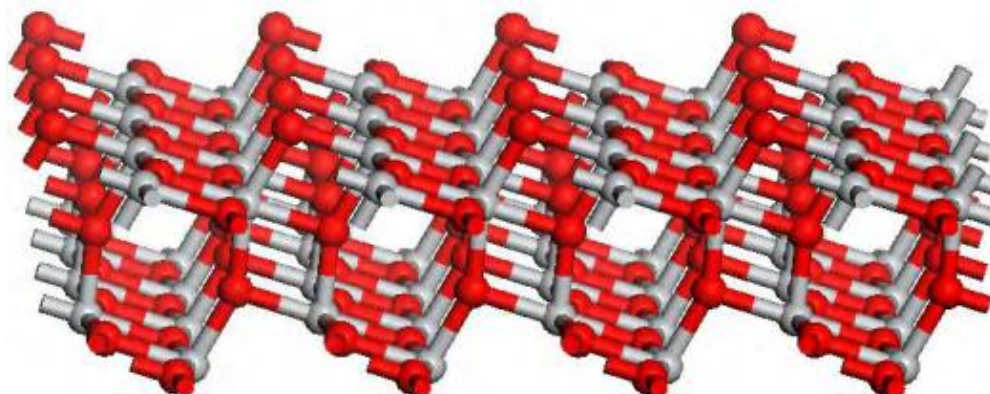
Εικόνα 9. Ρουτίλιο (αριστερά) και ανατάσης (δεξιά)

Οι πρώτες δύο μορφές μπορούν να περιγραφούν από μια αλυσίδα από οκτάεδρα TiO_6 , τα οποία αποτελούνται από ένα άτομο Ti που περιβάλλεται από έξι άτομα οξυγόνου σε λιγότερο ή περισσότερο διαταραγμένη διευθέτηση. Τα οκτάεδρα TiO_6 έχουν κοινά άκρα, δύο για το ρουτίλιο και τέσσερα για τον ανατάση. Οι δύο κρυσταλλικές δομές διαφέρουν στη διαμόρφωση του κάθε οκτάεδρου, επειδή στο ρουτίλιο, το οκτάεδρο παρουσιάζει μικρή απόκλιση από την ορθορομβική δομή, ενώ στον ανατάση, το οκτάεδρο είναι πληρέστερα διαμορφωμένο, με αποτέλεσμα να εμφανίζει χαμηλότερη κανονικότητα από αυτή του ορθορομβικού συστήματος ^[1].



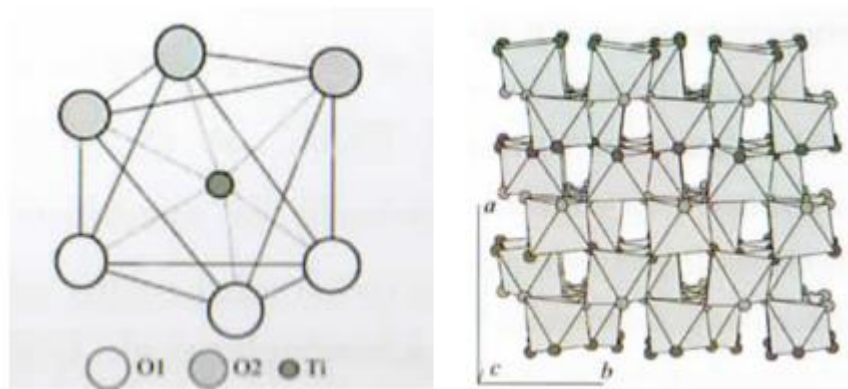
Εικόνα 10. Η επιφάνεια του ρουτίλιου

Οι αποστάσεις μεταξύ των ατόμων Ti-O και O-O για τις τρεις κρυσταλλικές δομές είναι: α) για το ρουτίλιο 1,91-1,94 Å και 2,43 Å αντίστοιχα, β) για τον ανατάση 1,92-1,95 Å και 2,43 Å αντίστοιχα και γ) για το μπρουκίτη είναι 1,87-2,04 Å και 2,49 Å αντίστοιχα. Ο βαθμός των τροχιακών αλληλεπιδράσεων σε ένα δεσμό μειώνεται καθώς αυξάνεται η απόσταση μεταξύ των ατόμων. Αναμένεται, λοιπόν, η τροχιακή αλληλεπίδραση να είναι πιο ισχυρή στο ρουτίλιο, ακολουθεί ο ανατάσης και τελευταίος έρχεται ο μπρουκίτης ^[36].



Εικόνα 11. Η επιφάνεια του ανατάση

Ο μπρουκίτης έχει ορθορομβική κρυσταλλική δομή, που αποτελείται από οκτάεδρα του οποίου το άτομο του τιτανίου είναι στο κέντρο και τα άτομα του οξυγόνου στις γωνίες (L. Pauling et al., 1928)^[9].



Εικόνα 12. Οκτάεδρο της κρυσταλλικής φάσης του μπρουκίτη (αριστερά) και κρυσταλλική δομή του μπρουκίτη (δεξιά)



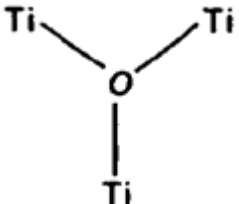
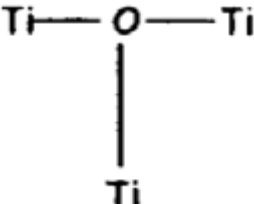
Η θεωρητική τιμή της πυκνότητας της τιτανίας κυμαίνεται μεταξύ του 3895 kg/m³ για τον ανατάση και 4250 kg/m³ για το ρουτίλιο. Το σημείο τήξης του ρουτίλιου είναι μεταξύ 1830°C και 1850°C, ενώ η μετατροπή του ανατάση σε ρουτίλιο λαμβάνει χώρα σε ένα εύρος θερμοκρασιών μεταξύ 500°C και 900°C ^[10].

Ενώ το ρουτίλιο είναι η πιο σταθερή μορφή, ο ανατάσης και ο μπρουκίτης είναι μετασταθή και μετατρέπονται εύκολα σε ρουτίλιο σε υψηλές θερμοκρασίες (A. Di Paola et al., 2013)^[11].

Το TiO₂ είναι ημιαγωγός τύπου n, με “έμμεσο” ενεργειακό χάσμα, από 3 έως 3,3 eV. Λόγω αυτού του μεγάλου εύρους το TiO₂ απορροφά μόνο ελάχιστη ορατή ακτινοβολία. Η ενέργεια Fermi (E_f) του βρίσκεται 1,6 eV κάτω από τη ζώνη αγωγιμότητας. Οι ελλείψεις ατόμων οξυγόνου, επιφανειακές ατέλειες, συντελούν στη δημιουργία ενεργειακών καταστάσεων μέσα στο ενεργειακό χάσμα, γύρω στα 1-1,4 eV κάτω από τη ζώνη αγωγιμότητας. Αυτές οι καταστάσεις προκύπτουν, όπως αναφέρθηκε, από ατέλειες και προσμίξεις του κρυσταλλικού πλέγματος του TiO₂ και επηρεάζουν την συμπεριφορά του ημιαγωγού σε διάφορες εφαρμογές ^[39].

Η μορφή του ανατάση λαμβάνεται με οξείδωση του TiCl₄ σε θερμοκρασία 925 K με 1025 K. Αν η οξείδωση γίνει παρουσία υδρατμών ή SiCl₄ τότε παίρνουμε ρουτίλιο για θερμοκρασίες μικρότερες ακόμα και των 250°C. Εν ολίγοις, η χαμηλή θερμοκρασία ευνοεί το σχηματισμό του ανατάση ενώ οι υψηλές θερμοκρασίες το σχηματισμό του ρουτίλιου το οποίο είναι θερμοδυναμικά σταθερό. Ο ανατάσης, όπως συμπεραίνουμε, είναι θερμοδυναμικά μετασταθής φάση κι αυτό είναι που εμποδίζει το σχηματισμό μονοκρυστάλλων τέτοιας φάσης σε μεγάλες ποσότητες ^[37].

Πίνακας 2. Βασικές φυσικοχημικές ιδιότητες του TiO₂

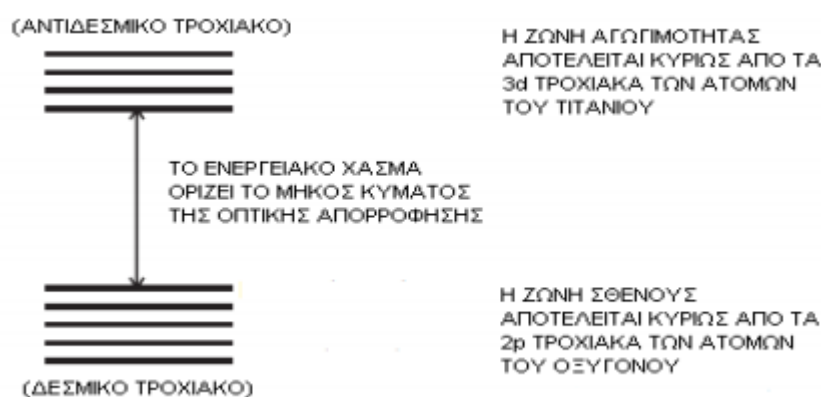
	Ρουτίλιο	Ανατάσης
Ενεργειακό χάσμα	3.02 eV	3.23 eV
ΔG_f^ο	-212.6 kcal/mol	-211.4 kcal/mol
Ισοηλεκτρικό σημείο (pI)	-	4.9-5.2 (μέθοδος sol-gel)
Πυκνότητα ε(ρ)	4.250 g cm ⁻³	3.895 g cm ⁻³
‘Ενεργός’ μάζα m[*]/m_ο	20-40	1
‘Ενεργός’ μάζα οπής	-	(0.8±0.2) m _c
Δομή πλήρωσης χώρου		
		

Παρατηρούμε ότι η μορφή του ανατάσης έχει μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα που μπορεί να συνδυαστεί και με την μικρότερη πυκνότητα, δηλαδή τα άτομα είναι πιο απομακρυσμένα από ότι στο ρουτίλιο. Όπως παρατηρούμε και στα σχήματα που παρατέθηκαν πιο πάνω, κάθε άτομο οξυγόνου έχει τρία κοντινά συνεπίπεδα κατιόντα τιτανίου. Στη μορφή του ρουτιλίου, η δομή είναι οκταεδρική με τρεις γωνίες Ti-O-Ti περίπου 120°. Στη μορφή της ανατάσης που έχει δομή παραμορφωμένου οκτάεδρου, η μία γωνία Ti-O-Ti είναι σχεδόν 180° και οι άλλες δύο είναι 90°. Το πλέγμα του ρουτιλίου είναι παρόμοιο με πλέγμα bcc, όπου για την διατήρηση της στοιχειομετρίας της δομής, μόνο οι μισές τριγωνικές οπές είναι κατειλημμένες από ανιόντα. Αντίθετα, το πλέγμα του ανατάσης είναι παρόμοιο με πλέγμα fcc όπου οι μισές θέσεις του είναι κατειλημμένες από κατιόντα Ti⁴⁺.

2.1.2 Ηλεκτρονιακή δομή

Το ρουτίλιο χαρακτηρίζεται ως ημιαγωγός άμεσου χάσματος με ενεργειακό χάσμα 3 eV, ενώ ο ανατάσης ως μη άμεσου χάσματος με ενεργειακό χάσμα 3,2 eV [38].

Το κάτω μέρος της ζώνης σθένους αποτελείται από O_{2s} τροχιακά, ενώ το άνω μέρος αποτελείται από O_{2p} τροχιακά και έχει συνολικό εύρος 6,22 eV. Οι χαμηλότερες ενεργειακές στάθμες της ζώνης αγωγιμότητας αποτελούνται από δύο ζώνες από Ti_{3d} τροχιακά, με εύρος 5,9 eV (Εικόνα 12) [38].



Εικόνα 13. Ζώνη σθένους και ζώνη αγωγιμότητας διοξειδίου του τιτανίου

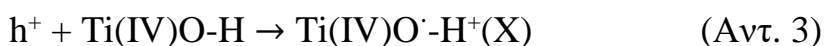
2.1.2 Φωτοκαταλυτικές ιδιότητες τιτανίας

Όταν το TiO_2 ακτινοβολείται με ενέργεια μεγαλύτερη από το χάσμα απαγορευμένης ενέργειας (> 3.0 eV), το ηλεκτρόνιο μεταπηδά από τη ζώνη σθένους (VB) στη ζώνη αγωγιμότητας (CB), με αποτέλεσμα μια θετική οπή στη ζώνη σθένους (οπή h^+) και ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο (e^-) στη ζώνη αγωγιμότητας. Αυτοί οι φορείς φόρτισης μπορούν να ανασυνδυαστούν ή να παγιδευτούν και να αντιδράσουν με δότες ή δέκτες ηλεκτρονίων που απορροφούνται στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Αυτή η θεμελιώδης διαδικασία μπορεί να περιγραφεί από τις ακόλουθες αντιδράσεις [1]:

Οι αντίδραση 1 παριστά τη διαδικασία απορρόφησης φωτονίων.



Οι αντιδράσεις 2 έως 6 παρουσιάζουν τις φωτοκαταλυτικές οξειδοαναγωγικές οδούς.

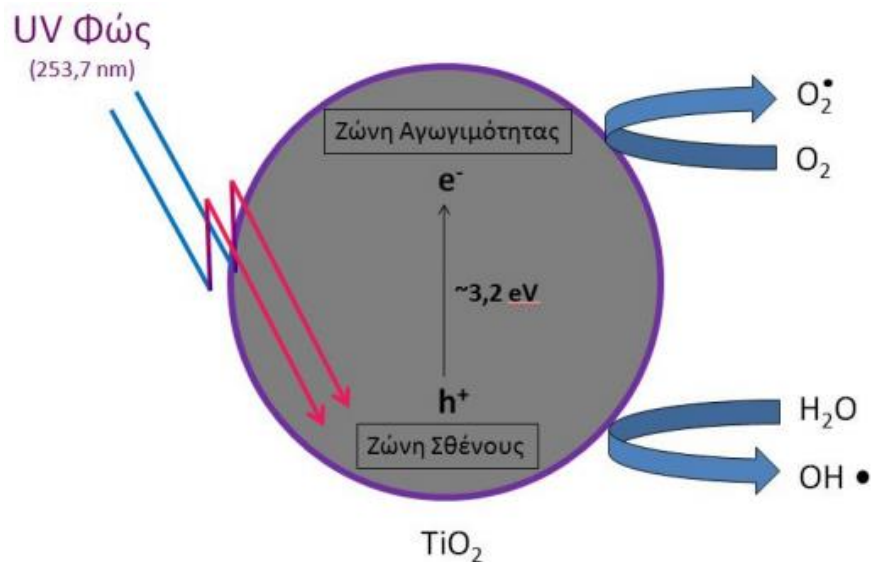
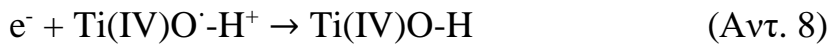
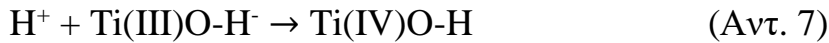




Το ηλεκτρόνιο στη ζώνη αγωγιμότητας μειώνει το οξυγόνο στο ιόν υπεροξειδίου: O_2 (Αντ. 5). Αυτή η αντίδραση εμποδίζει τον ανασυνδυασμό e^-/h^+ , στην απουσία άλλων δεκτών ηλεκτρονίων.



Οι αντιδράσεις 7 έως 9 είναι αντιδράσεις ανασυνδυασμού.



Σχήμα 5. Φωτοκατάλυση πάνω σε ένα μόριο τιτανίας

2.2 Αντιβακτηριακές ιδιότητες τιτανίας

2.2.1 Ανάπτυξη βακτηρίων

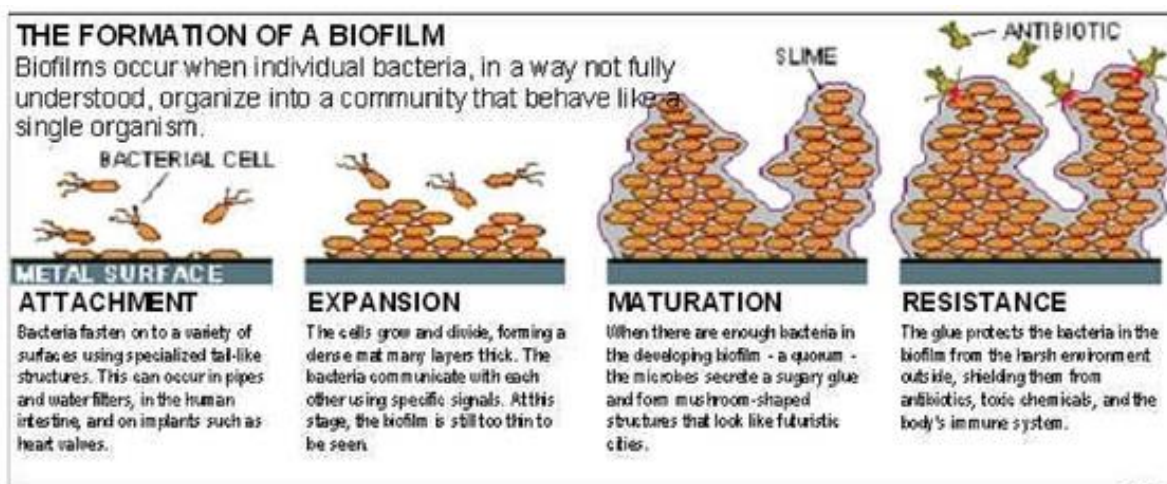
Όταν ένα τεχνητό υλικό εμφυτεύεται στον ιστό ξενιστή, πρωτεΐνες όπως κολλαγόνο, ινωδογόνο και φιβρονεκτίνη, προσροφούνται στην επιφάνεια του υλικού και σχηματίζεται μια στιβάδα πυκνής πρωτεΐνης, η οποία είναι επιρρεπής στην προσκόλληση πλαγκτονικών βακτηριδίων.

Τα προσαρτημένα βακτήρια πολλαπλασιάζονται γρήγορα, προσλαμβάνουν άλλα κύτταρα και παράγουν μια κολλώδη έκκριση που κορυφώνεται σε μια τρισδιάστατη αποικία συνδεδεμένων

κυττάρων, που αναφέρεται ως βιοφίλμ [2]. Είναι σχεδόν αδύνατο να απομακρυνθεί πλήρως το βιοφίλμ μέσω της χρήσης ενός αντι-βιοφίλμ. Ως αποτέλεσμα τα αποκολλημένα βακτήρια μπορεί να εισέλθουν στη ροή του αίματος προκαλώντας σοβαρές λοιμώξεις[3]. Η ενσωμάτωση αντιβιοτικού παράγοντα σε πολυμερικά υλικά υιοθετείται επί του παρόντος για την πρόληψη του σχηματισμού βιοφίλμ[4].

Τα ελαστομερή σιλικόνης που περιέχουν τιτανία αποδεικνύονται αποτελεσματικά ενάντια στο σχηματισμό βιοφίλμ [5] και λοιμώξεων που προκαλούνται από τον *Escherichia coli*. Ωστόσο, η ενσωμάτωση του αντιβακτηριακού παράγοντα στη σιλικόνη μειώνει την αποτελεσματικότητα του αντιβιοτικού κυρίως λόγω της χαμηλής, ελεγχόμενης από διάχυση, δραστηριότητας του αντιβακτηριακού παράγοντα [6].

Μια βιώσιμη και καινοτόμος προσέγγιση για τη μείωση της πιθανότητας σχηματισμού βιοφίλμ σε σιλικονούχα υλικά είναι η ενσωμάτωση της αντιβακτηριακής και νανοκρυσταλλικής τιτανίας ως αναπόσπαστου μέρους του δικτύου σιλικόνης. Αυτή η προσέγγιση έχει ένα επιπλέον πλεονέκτημα της αύξησης της αντοχής εφελκυσμού της σιλικόνης χωρίς να υπονομεύεται η επιμήκυνση [7]. Αυτό το πρόσθετο όφελος αποκτά ιδιαίτερη σημασία επειδή ένας από τους λόγους για την πρόωρη αποτυχία της σιλικόνης σχετίζεται με τη χαμηλή αντοχή σε εφελκυσμό.



Εικόνα 14. Σχηματισμός βακτηριακού βιοφίλμ

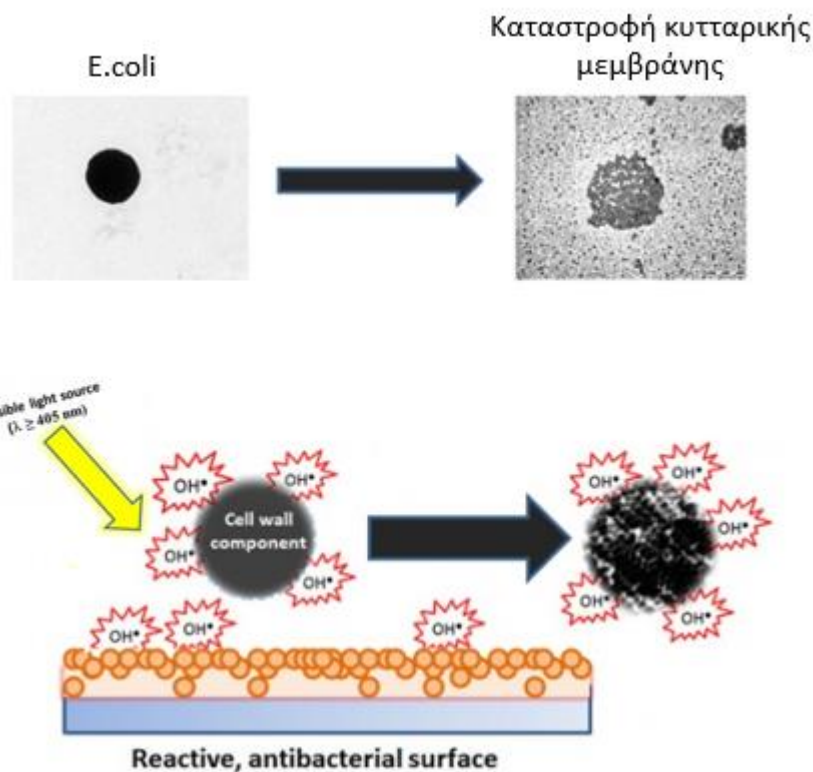
2.2.2 Αντιβακτηριακές ιδιότητες δοκιμίων TiO₂/PDMS μετά την UV ακτινοβολήσή τους

Σύμφωνα με τον Matsunaga [13], τα βακτηριακά κύτταρα θα μπορούν να θανατωθούν με επαφή με TiO₂. Το εξωτερικό στρώμα του κυτταρικού τοιχώματος αποτελείται από φωσφολιπίδια, πρωτεΐνες και λιποπολυσακχαρίτες (LPS) ως κύρια συστατικά. Η συγκέντρωση του LPS μειώνεται κατά την επαφή με νανοσωματίδια τιτανίας. Το TiO₂ μπορεί να καταστρέψει την εξωτερική μεμβράνη και να επιδείξει ένα έντονο φαινόμενο θανάτωσης των κυττάρων E.coli. Ο μηχανισμός αυτός περιλαμβάνει

αρχικά την αποσύνθεση κυτταρικής μεμβράνης και επιτρέπει τη διαπερατότητα των δραστικών ειδών (OH⁻) να φτάσουν εύκολα στην κυτταροπλασματική μεμβράνη, οδηγώντας στην υπεροξείδωση των φωσφολιπιδίων της μεμβράνης E.coli, που οδηγεί στην απώλεια της κυτταρικής βιωσιμότητας. Επομένως, σύμφωνα με τους Saito et al. [15], η μεμβράνη και το κυτταρικό τοίχωμα των μικροοργανισμών υφίστανται διάσπαση παρουσία ακτινοβολημένου TiO₂, όπως φαίνεται από διαρροή ενδοκυτταρικού K⁺. Ο Matsunaga [13,14] ανέφερε, επίσης, ότι η άμεση φωτοχημική οξείδωση προς τη διμερή μορφή του ήταν η κύρια αιτία μείωσης της δραστηριότητας αναπνοής των κυττάρων που οδήγησε σε κυτταρικό θάνατο. Μετά την κατανάλωση των οξειδωτικών ριζών, συμβαίνει αύξηση του βακτηριακού πληθυσμού, καθώς ο αντιβακτηριακός παράγοντας δεν είναι πλέον παρόν στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων.

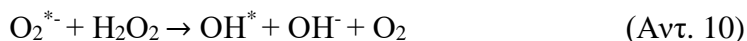
Οι βακτηριακές μολύνσεις δεν εμφανίζονται μόνο στο νερό ή τον αέρα, αλλά και στις πολυμερικές επιφάνειες. Πολλά βακτήρια μπορούν να αλληλεπιδρούν με στερεά υλικά και να ενεργοποιούν φυσιολογικές αποκρίσεις που περιλαμβάνουν αποικισμό της επιφάνειας του υλικού. Αυτή η αρχική μόλυνση μπορεί στη συνέχεια να εξελιχθεί σε ένα εξαιρετικά οργανωμένο στρώμα ενός βακτηριακού πληθυσμού [16, 17].

Η αντιβακτηριακή δράση του UV/TiO₂ έχει δοκιμαστεί σε αρκετά βακτήρια, συμπεριλαμβανομένης της *Escherichia coli* [18,20,21], *Lactobacillus acidophilus* [19], *Serratia marcescens* [18,20], *Pseudomonas aeruginosa* [21]. Επιπλέον, η PDMS είναι επίσης ευάλωτη στην UV-ακτινοβολία. Αυτή η ακτινοβολία έχει πρόσβαση στις φωτοενεργές θέσεις TiO₂ που είναι ενσωματωμένες στη μήτρα PDMS [22]. Επομένως, οι εξαιρετικά δραστικές ρίζες -OH[•] που απελευθερώνονται κατά την ακτινοβολία της επιφάνειας του TiO₂/PDMS, αυξήθηκαν λόγω του μηχανισμού αναγέννησης των οξειδωτικών ριζών λόγω οξείδωσης κατά την έκθεση των δοκιμίων στην ακτινοβολία UV και οδηγούν στην εμφάνιση βακτηριοκτόνου δράσης ενάντια στα κύτταρα των E. Coli. Η συνολική παραγωγή υπολειμμάτων από τις αντιδράσεις προκαλεί την απώλεια ενεργών κέντρων λόγω συσσώρευσης στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη ενώ είναι πιθανό να έχουν απορροφηθεί χημικά κάποια ενδιάμεσα προϊόντα, καθυστερώντας σταδιακά την φωτοκαταλυτική αντίδραση μέχρι να σταματήσει λόγω έλλειψης οξειδωτικών ριζών [23].



Εικόνα 15. Διερεύνηση των αντιβακτηριακών επιδράσεων του TiO_2

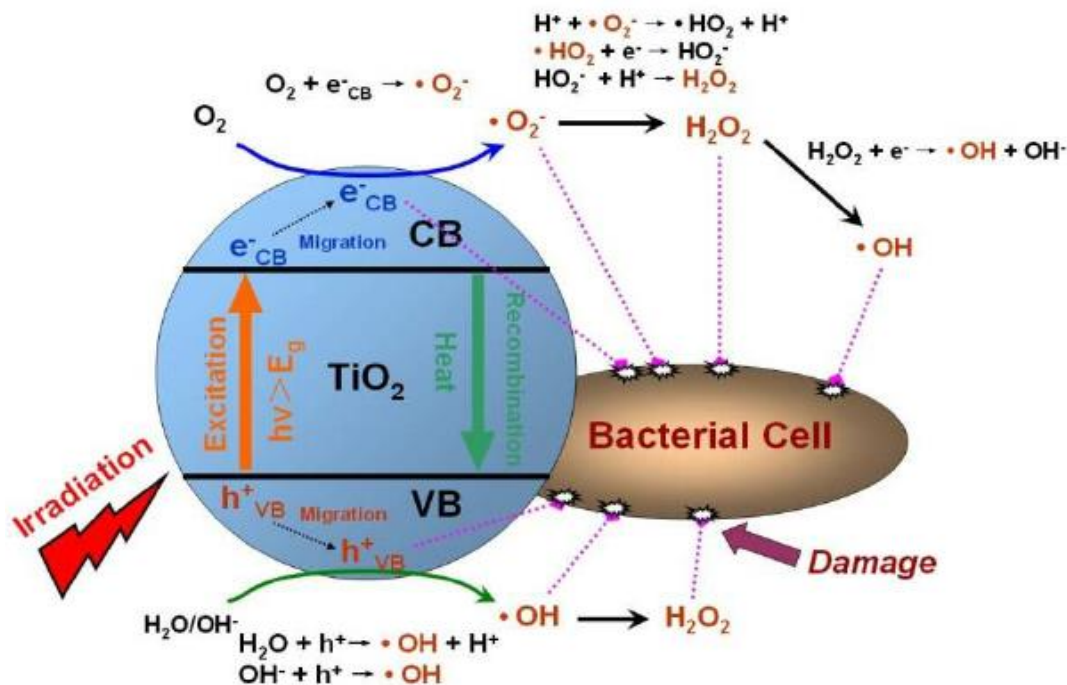
Έχει επίσης αποδειχθεί ότι η προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου μπορεί να αυξήσει την ταχύτητα φωτοαποικοδόμησης υπό ορισμένες συνθήκες ^[24], πιθανώς με το σχηματισμό ριζών OH^\bullet μέσω της αντίδρασης Harber-Weiss (Αντ. 10) ή με τη μείωση του H_2O_2 με το CB e^- (Αντ. 11) ^[24-26]:



Από την άλλη πλευρά, ο ανασυνδυασμός των ριζών OH^\bullet μπορεί να οδηγήσει και πάλι στην παραγωγή υπεροξειδίου του υδρογόνου (Αντ. 12).



Μεταξύ όλων των ROS που παράγονται, σύμφωνα με τις αντιδράσεις που περιγράφηκαν παραπάνω, η ρίζα OH^\bullet είναι το πιο σημαντικό οξειδωτικό είδος που είναι υπεύθυνο για απενεργοποίηση βακτηριδίων^[25].



Σχήμα 6. Μηχανισμός φωτοκαταλυτικής απολύμανσης με TiO_2 ακτινοβολημένο από υπεριώδες φως.

2.3 Επίδραση της τιτανίας στις μηχανικές ιδιότητες των δοκιμίων τιτανίας/πολυσιλοξάνης

Σύμφωνα με τους Lewis και Castleberry^[27], τα χαρακτηριστικά και η απόδοση ενός δοκιμίου PDMS στο οποίο έχουν ενσωματωθεί νανοσωματίδια παρουσιάζει υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό, ανθεκτικότητα και αντοχή σε σχισμό, αλλά χαμηλές τιμές σκληρότητας.

Τα περισσότερα γναθοπροσωπικά ελαστομερή, που χρησιμοποιούνται σήμερα, έχουν καλή απόδοση. Ωστόσο, με την πάροδο του χρόνου εμφανίζεται φθορά είτε με υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων, είτε με μεταβολές στην εμφάνιση^[28].

Λαμβάνοντας υπόψη τα ψυχολογικά και κοινωνικά αποτελέσματα από έρευνες που έχουν γίνει σε ασθενείς, είναι απαραίτητο να βελτιωθούν οι μηχανικές ιδιότητες καθώς και η σταθερότητα του χρώματος των γναθοπροσωπικών προσθέτων.

Στη χημική βιομηχανία, τα τελευταία 10 χρόνια, η έρευνα έχει αφιερωθεί στην ανάπτυξη μιας νέας βιομηχανικής διαδικασίας που να ενσωματώνει τα νανοσωματίδια σε ένα πολυμερικό πλέγμα, παρέχοντας μια νέα τάξη πολυμερικών υλικών που προσφέρει την αντοχή μέσω της προσθήκης της τιτανίας αλλά και την ευελιξία που προσφέρει η πολυμερική μήτρα^[29,30]. Τα νανοσωματίδια τιτανίας είναι άκαμπτα και έχουν υψηλότερο συντελεστή διάτμησης από την καθαρή πολυσιλοξάνη^[31]. Οι ενισχυμένες ιδιότητες που προέκυψαν κατά την προσθήκη νανοσωματιδίων στην πολυμερική μήτρα

μπορεί να αποδοθούν στην υψηλότερη επιφανειακή ενέργεια και στη χημική δραστηριότητα των σωματιδίων που αλληλεπιδρούν με την πολυμερική μήτρα και σχηματίζουν τρισδιάστατο δίκτυο ^[32].

Η κρυσταλλική μορφή του ρουτιλίου είναι γνωστό ότι έχει υψηλό αποτέλεσμα σκέδασης που έχει ως αποτέλεσμα την προστασία από την υπεριώδη ακτινοβολία ^[33]. Τα νανοσωματίδια τιτανίας χαρακτηρίζονται από το μικρό τους μέγεθος, τη μεγάλη ειδική επιφάνεια, και την ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ αυτών και της πολυμερικής μήτρας. Ως εκ τούτου, μπορούν να βελτιώσουν τις φυσικές ιδιότητες του πολυμερούς, καθώς επίσης και να παράσχουν αντίσταση στις επιπτώσεις από τις περιβαλλοντικές συνθήκες, που μπορεί να προκαλέσει υποβάθμιση και γήρανση του πολυμερούς.

Σύμφωνα με την έρευνα των Han et al. ^[34], η σύνθεση και η συγκέντρωση των νανοσωματιδίων τιτανίας, που ενσωματώνεται στην πολυσιλοξάνη είναι σημαντικοί παράγοντες που επιδρούν στη σκληρότητα των δοκιμίων τιτανίας / πολυσιλοξάνης. Τα αποτελέσματα της έρευνας έδειξαν πως όσο το ποσοστό της τιτανίας αυξανόταν, ανάλογη αύξηση ακολουθούσε και η τιμή της σκληρότητας, ωστόσο σε χαμηλές συγκεντρώσεις τιτανίας παρατηρήθηκε μικρή τάση αύξησης της σκληρότητας. Όσον αφορά την αντοχή σε σχισμό, παρατηρήθηκε πως με προσθήκη μικρής ποσότητας τιτανίας η τιμή της αντοχής σε σχισμό παρουσίασε σημαντική βελτίωση. Επίσης βελτίωση παρουσίασαν και οι τιμές της αντοχής σε εφελκυσμό. Ωστόσο, από τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης έρευνας η επιμήκυνση μειώθηκε ^[34].

Αν και τα νανοσωματίδια τιτανίας μπορούν να ενισχύσουν τη μήτρα του ελαστομερούς σιλικόνης, είναι σημαντικό να μην προστεθεί ποσότητα που είναι δύσκολο να ενσωματωθεί στην πολυσιλοξάνη, γιατί λόγω της υψηλής επιφανειακής τους ενέργειας αλλά και της χημικής δραστηριότητας, μπορεί να δημιουργηθούν συσσωματώματα. Όταν το ελαστομερές βρίσκεται υπό την επίδραση εξωτερικών δυνάμεων, οι τάσεις συγκεντρώνονται στα συσσωματώματα, μειώνοντας τη μηχανική αντοχή του δοκίμιου. Το γεγονός αυτό μπορεί να εξηγήσει παρατηρούμενη μείωση της αντοχής σε εφελκυσμό, της επιμήκυνσης και της αντοχής σε σχισμό^[34].

Βιβλιογραφία 2^ο κεφαλαίου

- [1] M. Stucchi. <<TiO₂ Photocatalysis for Improving the Air Quality: from Molecules, to Building Materials Development>>. Universita degli Studi di Milano. 2016-2017.
- [2] B.D. Ratner, A.S. Hoffman, F.J. Schoen, J.E. Lemons. <<Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine>>. Academic Press, San Diego. 2000.
- [3] E. Hart, K. Azzopardi, H. Taing, F. Graichen, J. Jeffery, R. Mayadunne, et al. <<Efficacy of Antimicrobial Polymer Coatings in an Animal Model of Bacterial Infection Associated with Foreign Body Implants>>. Journal of Antimicrobial Chemotherapy. 2010; 65: 974–980.
- [4] P.N. Danese. <<Antibiofilm approaches: prevention of catheter colonization>>. Chem. Biol. 2002; 9: 873–880.
- [5] P.A. Cadieux, B.H. Chew, B.E. Knudsen, K. Dejong, E. Rowe, G. Reid, et al. <<Triclosan loaded ureteral stents decrease proteus mirabilis 296 infection in a rabbit urinary tract infection model>>. J. Urol. 2006; 175: 2331–2335.
- [6] G.L.I. Jones, C.T. Muller, M. O'Reilly, D.J. Stickler. <<Effect of triclosan on the development of bacterial biofilms by urinary tract pathogens on urinary catheters>>. J. Antimicrob. Chemother. 2006; 57: 266–272.
- [7] J. Shah, B. Girase, R.D.K. Misra. <<Structure-process-property relationship of the polar graphene oxide-mediated cellular response and stimulated growth of osteoblasts on hybrid chitosan network structure nanocomposite scaffolds>>. Adv. Eng. Mater. 2011; 13: 234–245.
- [8] A. Linsebigler, G. Lu, J.T. Jr. Yates. <<Photocatalysis on TiO₂ surfaces – Principles, mechanisms, and selected results>>. Chem. Rev. 1995; 95: 735-758.
- [9] L. Pauling, J.H. Sturdivant. <<The crystal structure of brookite>>. Z. Kristall. 1928; 68: 239-256.
- [10] Kirk-othmer. <<Encyclopedia of chemical technology, titanium compounds, inorganic>>. In Wiley. 2000; 1-58.
- [11] A. Di Paola, M. Bellardita, L. Palmisano. <<Brookite the least known TiO₂ catalyst>>. Catalysts. 2013; 3: 36-73.
- [12] The supplier, Degussa (Evonik) does not report the crystalline composition of P25. Many papers claiming the crystalline composition referred to papers which had not shown the method of determination.
- [13] T. Matsunaga, R. Tomada, T. Nakajima, H. Wake. <<Photochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders>>. FEMS Microbiol. Lett. 1985; 29: 211.
- [14] T. Matsunaga, R. Tomoda, Y. Nakajima, N. Nakamura, T. Komine. <<Continuous-sterilization system that uses photosemiconductor powders>>. Appl. Environ. Microbiol. 1988; 54: 1330.

- [15] T. Saito, T. Iwase, T. Morioka. <<Mode of photocatalytic bactericidal action of powdered semiconductor TiO₂ on mutans streptococci>>. *J. Photochem. Photobiol., B*. 1992; 14: 369.
- [16] P.-C. Maness, S. Smolinski, D.M. Blake, Z. Huang, E.J. Wolfrum, W.A. Jacobi. <<Bactericidal Activity of Photocatalytic TiO₂ Reaction: toward an Understanding of Its Killing Mechanism>>. *Appl. Environ. Microbiol.* 1999; 65(9): 4094-4098.
- [17] P. Lejeune. <<Contamination of abiotic surfaces: what a colonizing bacterium sees and how to blur it>>. *Trends Microbiol.* 2003; 11: 179.
- [18] S.S. Block, D.W. Goswami. <<Chemically enhanced sunlight for killing bacteria>>. *Sol. Eng.* 1995; 1: 431.
- [19] T. Matsunaga, R. Tomoda, T. Nakajima, H. Wake. <<Photochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders>>. *FEMS Microbiol. Lett.* 1985; 29: 211.
- [20] R. Armon, N. Laot, N. Narkis. <<Photocatalytic inactivation of different bacteria and bacteriophages in drinking water at different TiO₂ concentration with or without exposure to O₂>>. *J. Adv. Oxid. Technol.* 1998; 3: 145.
- [21] A.T. Cooper, D.Y. Goswami, S.S. Block. <<Solar Photochemical Detoxification and Disinfection for Water Treatment in Tropical Developing Countries>>. *J. Adv. Oxid. Technol.* 1998; 3: 151.
- [22] Y. Gao, H. Liu. <<Preparation and catalytic property study of a novel kind of suspended photocatalyst of TiO₂-activated carbon immobilized on silicone rubber film >>. *Mater. Chem. Phys.* 2005; 92: 604–608.
- [23] J. Zhao και X. Yang. «Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review». *Build Environ.* 2003; 38: 645–654.
- [24] P. Pichat, C. Guillard, A. Laurence, A.-C. Renard, O. Plaidy, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 1995; 38: 391.
- [25] A. Rincon, C. Pulgarin. <<Photocatalytical inactivation of E. coli: effect of (continuous–intermittent) light intensity and of (suspended–fixed) TiO₂ concentration>>. *Appl. Catal. B Environmental.* 2003; 44: 263.
- [26] E.J. Wolfrum, D.F. Ollis, in: G.R. Helz, R.G. Zepp, D.G. Crosby (Eds.). <<Aquatic and Surface Photochemistry>>. Lewis, Boca Raton. 1994. p. 451.
- [27] D.H. Lewis, D.J. Castleberry. <<An assessment of recent advances in external maxillofacial materials>>. *J Prosthet Dent* 1980; 43: 426-32.
- [28] A.J. Goldberg, R.G. Craig, F.E. Filisko. <<Polyurethane elastomers as maxillofacial prosthetic materials>>. *J Dent Res* 1978; 57: 563-9.
- [29] A.A. Khan, M.M. Alam. <<Synthesis, characterization and analytical applications of a new and novel ‘organic-inorganic’ composite material as a cation exchanger and Cd(II) ion-selective membrane electrode: polyaniline Sn(IV) tungstoarsenate>>. *React Funct Polym* 2003; 55: 277-90.

- [30] S Hayashi, K Fujiki, N Tsubokawa. <<Grafting of hyperbranched polymers onto ultrafine silica: postgraft polymerization of vinyl monomers initiated by pendant initiating groups of polymer chains grafted onto the surface>>. *React Funct Polym* 2000; 46: 193-201.
- [31] M.D. Frogley, D. Ravich, H.D. Wagner. <<Mechanical properties of carbon nanoparticle reinforced elastomers>>. *Comp Sci Technol* 2003; 63: 1647-54.
- [32] S. Watson, D. Beydoun, J. Scott. <<Preparation of nanosized crystalline TiO₂ particles at low temperature for photocatalysis>>. *J Nano Res* 2004; 6: 193-207.
- [33] P.K. Khanna, S. Singh, S. Charan. <<Synthesis of nano-particles of anatase-TiO₂ and preparation of its optically transparent film in PVA>>. *Mater Lett* 2007; 61: 4725-30.
- [34] Y. Han, S. Kiat-amnuay, J. M. Powers, Y. Zhao. <<Effect of nano-oxide concentration on the mechanical properties of a maxillofacial silicone elastomer>>. School of Stomatology, Fourth Military Medical University, Xi'an, China; University of Texas Dental Branch at Houston, Houston, Tex.
- [35] R.I Bickely, T. Gonales – Carreno, J.S. Lees, L. Palmisano, R.D. Tilley. <<A structural investigation of titanium-dioxide photocatalysts>>. *J. Solid State Chem.* 1992; 92: 178-190.
- [36] Φ. Σπηλιοπούλου. «Φωτοβολταϊκά στοιχεία οξειδία του ψευδαργύρου Znο ευαισθητοποιημένα με οργανικές ενώσεις». Μεταπτυχιακή εργασία ειδίκευσης, Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Πατρών. 2009.
- [37] A. Koyun, E. Ahlatcioglu, Y. K. Ipek, <<Biosensors and their Principles>>. Yildiz Technical University, Science and Technology Application and research center, Tunceli University, Faculty of engineering, Department of Chemical Engineering, Turkey.
- [38] Γ. Συρροκόστας. «Μελέτη και παρασκευή ευαισθητοποιημένων ηλεκτροχημικών κυψελίδων» Οργανική Φ/Β. Μεταπτυχιακή εργασία ειδίκευσης. Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Πατρών. 2007.
- [39] Σ. Κατσιαούνης. <<Υβριδικοί Βιοαισθητήρες Διοξειδίου του τιτανίου – Χαμηλοδιάστατων Υλικών και Εφαρμογές Φωτοκατάλυσης>>. Τμήμα Επιστήμης των Υλικών, Σχολή Θετικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο Πατρών. Πάτρα 2014.

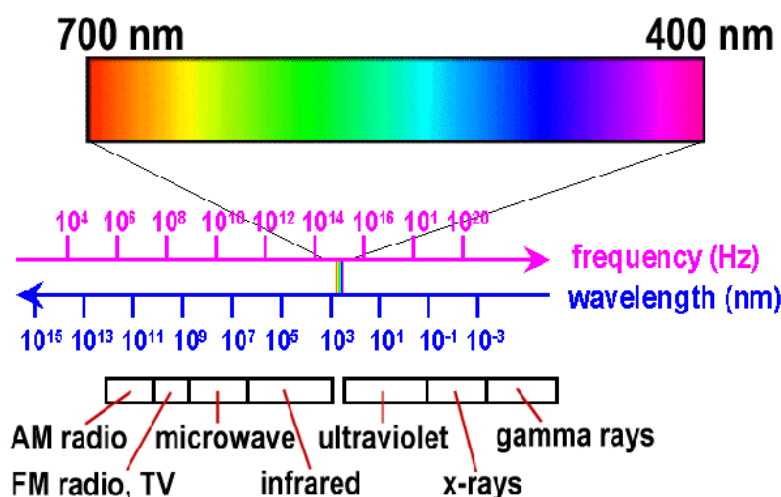
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

ΧΡΩΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ

3.1 Θεωρία περί χρώματος

Τα αντικείμενα γίνονται αντιληπτά όταν φωτίζονται, ενώ ανάλογα με τον τύπο φωτισμού τους ποικίλλει η εμφάνισή τους. Η ένταση, δηλαδή, και η κατανομή της φασματικής ενέργειας του φωτός που χρησιμοποιείται επηρεάζει την εμφάνιση του αντικειμένου.

Το ορατό φως δεν είναι παρά μια μικρή περιοχή του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Είναι το μέρος εκείνο που ανιχνεύει ο ανθρώπινος οφθαλμός. Καθορίζεται στο ηλεκτομαγνητικό φάσμα, από τη μια πλευρά από την υπέρυθη ακτινοβολία και από την άλλη από την υπεριώδη ακτινοβολία. Το ανθρώπινο μάτι αντιλαμβάνεται ενέργειες με κυματαριθμούς ανάμεσα σε 380 nm (γαλάζιο) και 750 nm (κόκκινο), γι' αυτό η περιοχή αυτή ονομάζεται ορατό φάσμα.



Εικόνα 16. Περιοχή ορατού φωτός

Η ενέργεια ενός δεδομένου κυματαριθμού αντιπροσωπεύει ένα συγκεκριμένο χρώμα. Έτσι, η πηγή που εκπέμπει ενέργεια σε κάποιο κυματαριθμό, λέγεται ότι εκπέμπει μονοχρωματική ακτινοβολία. Τα πρίσματα μπορούν να βοηθήσουν για την παραγωγή μονοχρωματικής ακτινοβολίας όταν χρησιμοποιούνται σε φασματοφωτόμετρα. Ορισμένα στοιχεία ή συστατικά μπορούν με κατάλληλη διέγερση να εκπέμψουν μονοχρωματική ακτινοβολία, πχ λάμπες Na.

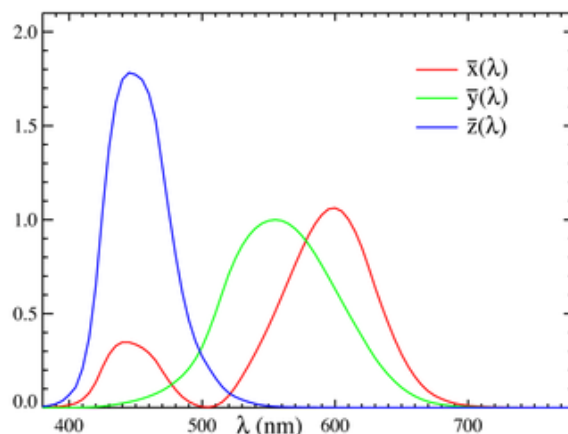
Τα περισσότερα φαινόμενα όμως που σχετίζονται με την εμφάνιση, συνδέονται με μια μεγάλη περιοχή του ορατού φάσματος, ενώ οι διάφορες πηγές φωτισμού περιέχουν ενέργεια από πολλούς κυματαριθμούς. Θα πρέπει επομένως να αντιμετωπίζονται ως καμπύλες κατανομής ενέργειας που δείχνουν την ισχύ του κάθε κυματαριθμού, παρά ως απλός αριθμός. Για να καθοριστεί συνεπώς το χρώμα του αντικειμένου πρέπει πρώτα να καθοριστούν τα χαρακτηριστικά της πηγής φωτισμού του και να ληφθούν υπόψη και οι ιδιότητες του ανθρώπινου οφθαλμού, μιας και αυτό είναι τελικά το καθοριστικό όργανο για τη μέτρηση^[12,13,14].

3.2 Ανάλυση μεθόδου

Η ανάλυση επικεντρώνεται στη χρωματομετρία τριών παραμέτρων ερεθισμού, μιας και στηρίζεται στο ότι το κάθε χρώμα μπορεί να αναπαραχθεί από τρία άλλα χρώματα σε ένα ελεγχόμενο πείραμα. Οι συνθήκες της μεθόδου είναι οι ακόλουθες: ένα συγκεκριμένο χρωματικό φως κατευθύνεται σε μια άσπρη οθόνη. Σε μια συνεχόμενη περιοχή, τρεις πηγές χρωματικού φωτός εστιάζονται έτσι ώστε να σχηματίζουν ένα σημείο. Το ποσό της κάθε ακτίνας φωτός μεταβάλλεται μέχρις ότου το σημείο του να περιέχει τις τρεις φωτεινές ακτίνες και να αποκτήσει το ίδιο χρώμα με το σημείο της μιας φωτεινής ακτίνας. Σε ορισμένες περιπτώσεις, η μια από τις τρεις φωτεινές ακτίνες πρέπει να προστεθεί στη μονή ακτίνα έτσι ώστε δύο ακτίνες να εστιάζονται σε ένα σημείο.

Στη μέθοδο αυτή χρησιμοποιήθηκαν τρία βασικά χρώματα φωτός: το πράσινο, το κίτρινο και το μπλε. Οι τρεις φωτεινές ακτίνες χρησιμοποιήθηκαν σε διάφορες ποσότητες και ταίριαζαν σε κάθε μήκος κύματος στο ορατό φάσμα. Έτσι, διαμορφώθηκαν καμπύλες οι οποίες απεικόνιζαν το ποσό της κάθε αρχικής ακτίνας φωτός που χρειαζόταν για την αναπαραγωγή ενέργειας σε κάθε μήκος κύματος, από 380 nm μέχρι 750 nm. Οι καμπύλες αυτές δεν πρέπει να θεωρηθούν ως απόλυτες μετρήσεις κάποιου φυσικού οργάνου. Πολλοί παρατηρητές χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των τιμών και το αισθητήριο όργανο ήταν πάντα το μάτι.

Οι καμπύλες εκφράζουν το ποσό της κάθε μιας αρχικής φωτεινής ακτίνας που απαιτείται για την παραγωγή του χρώματος που να ταιριάζει ικανοποιητικά με την μόνη πηγή φωτός. Διαπιστώθηκε ότι η καμπύλη της πράσινης ακτίνας συμφωνούσε αρκετά με την καμπύλη της πρότυπης φωτεινότητας και έτσι τροποποιήθηκε ώστε να ταιριάζει με αυτή. Ανάλογα τροποποιήθηκαν και οι άλλες δύο ακτίνες. Τα αρνητικά τμήματα των τριών καμπύλων αποτελούσαν εμπόδιο για την πρακτική χρωματομετρία και επομένως μετασχηματίστηκαν μαθηματικά και αφαιρέθηκαν τα αρνητικά τμήματα. Οι τρεις καμπύλες που προέκυψαν, ορίστηκαν από το CIE Color System ως καμπύλες 'πρότυπου παρατηρητή'. Αυτές οι γραμμικά μετασχηματισμένες καμπύλες επέτρεψαν την κατασκευή οργάνων που εγκατέστησαν τη λιγότερο ικανοποιητική οπτική μέθοδο^[12,13,14].



Εικόνα 17. Γραφική απεικόνιση των συναρτήσεων χρωματικής ταύτισης $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$ πρότυπου παρατηρητή

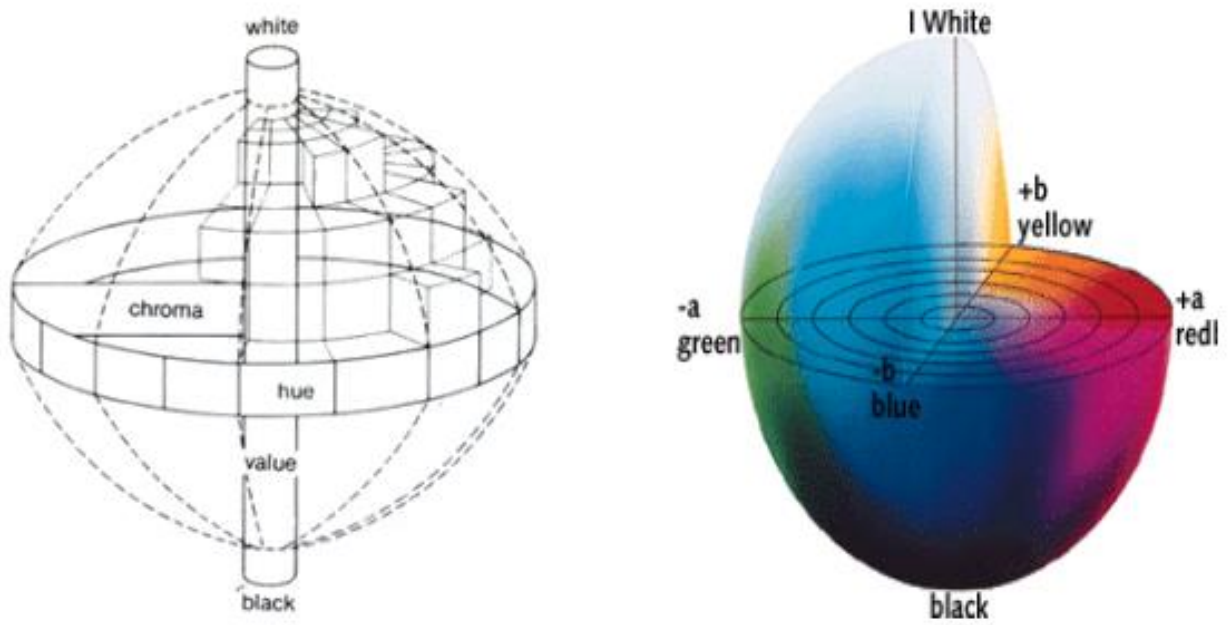
3.3 Σύστημα CIE

Το 1976, ύστερα από μελέτη επτά χρόνων, το CIE ενέκρινε τη διεθνή χρωματική κλίμακα CIELAB, η οποία είναι η κλίμακα που πραγματοποιήθηκε κατά την εκτέλεση των πειραματικών μετρήσεων. Ο βασικός λόγος ήταν η δημιουργία ενός μόνο αριθμού του ΔE_{ab} , ο οποίος να μπορεί να αντιπροσωπεύει το μέγεθος της οπτικής διαφοράς μεταξύ δύο χρωμάτων. Σύμφωνα με την κλίμακα CIELAB, κάθε χρωματικό αποτέλεσμα αποτελεί το συνδυασμό τριών στοιχείων:

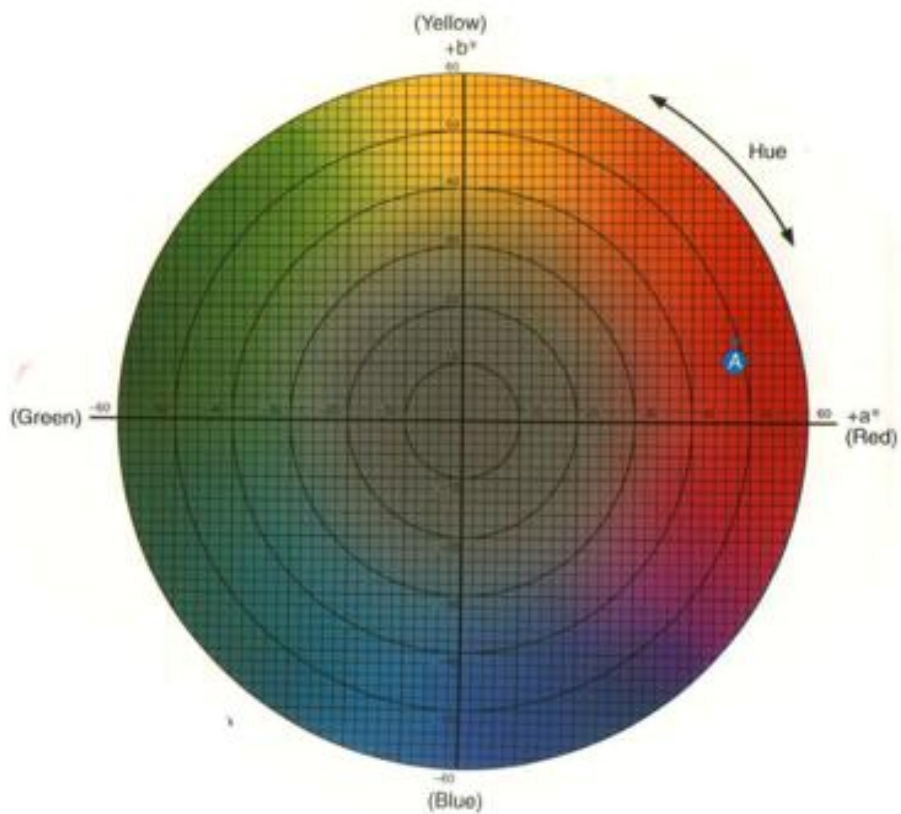
- A) της απόχρωσης
- B) του δείκτη φωτεινότητας
- Γ) του δείκτη χρωματισμού

Ο διαχωρισμός μεταξύ κόκκινου, κίτρινου, μπλε, κτλ επιτυγχάνεται με τη χρήση της ιδιότητας της απόχρωσης. Παράλληλα, υπάρχει η δυνατότητα κατάταξης των χρωμάτων σε ανοικτά και σκούρα κατόπιν σύγκρισης των αντίστοιχων δεικτών φωτεινότητας. Τέλος, ο δείκτης χρωματισμού αποτελεί μια ιδιότητα των χρωμάτων η οποία τα κατατάσσει σε ‘θαμπά’ και ‘ζωηρά’ ανάλογα με την ένταση ή τη διαύγειά της. Αυτό που μπορεί να τονιστεί είναι ότι καθεμία από τις παραπάνω ιδιότητες μπορεί να μετρηθεί ανεξάρτητα από τις υπόλοιπες.

Τα χαρακτηριστικά στοιχεία των χρωμάτων που προαναφέρθηκαν, μπορούν να παρασταθούν σε τρεις διαστάσεις, όπως φαίνεται στο τρισδιάστατο σύστημα του Σχήματος 6. Ο άξονας x, ο οποίος αποτελεί τον άξονα κόκκινου – πράσινου, ταυτίζεται με την παράμετρο a που αντιπροσωπεύει την ιδιότητα του χρώματος. Ο άξονας y, ο οποίος αποτελεί τον άξονα κίτρινου – μπλε, αντιπροσωπεύει τον άξονα L του δείκτη φωτεινότητας, ενώ ο δείκτης χρωματισμού καθορίζεται από το σημείο του κύκλου με διάμετρο τον οριζόντιο άξονα και αντιπροσωπεύει την παράμετρο b ^[12,13,14,15].



Σχήμα 7. Τρισδιάστατο σύστημα χρωμάτων

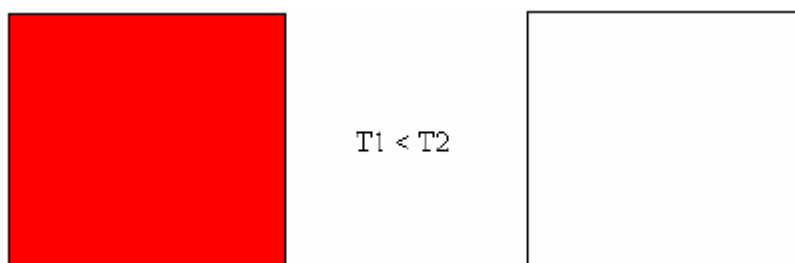


Σχήμα 8. Χρωματογράφημα $a^* b^*$ (απόχρωση a^* , δείκτης χρωματισμού b^*)

3.4 Θερμοχρωμικές χρωστικές

Ένας από τους ορισμούς των θερμοχρωμικών χρωστικών αναφέρει ότι η αλλαγή του χρώματος που παρατηρείται με διακυμάνσεις της θερμοκρασίας είναι αντιστρέψιμη ^[33]. Ένας ακριβέστερος ορισμός δόθηκε από τον Day ^[34]: ‘Ο θερμοχρωματισμός ορίζεται λειτουργικά ως μια εύκολα αντιληπτή και αντιστρέψιμη αλλαγή χρώματος στην περιοχή θερμοκρασιών που περιορίζεται από το σημείο βρασμού κάθε υγρού, το σημείο βρασμού του διαλύτη ή το σημείο τήξης των στερεών’.

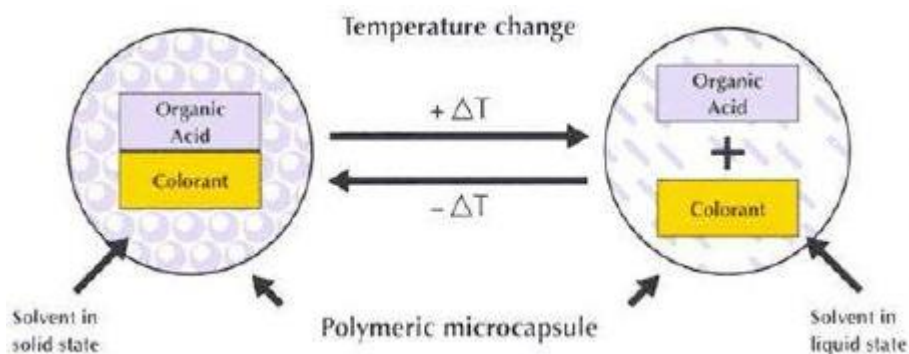
Τεχνικά πιο κατάλληλη προσέγγιση είναι η διαίρεση του θερμοχρωμικού συστήματος στο "εσωτερικό" σύστημα, όπου η θερμότητα είναι η μόνη αιτία της αλλαγής χρώματος, από ένα έμμεσο σύστημα, όπου η χρωματική μεταβολή περιλαμβάνει την αλλαγή των χρωμοφόρων γύρω από την αλλαγή της θερμοκρασίας. Η αλλαγή χρώματος που προκαλείται από τη θερμοχρωμική συμπεριφορά συμβαίνει όταν επιτευχθεί κάποια θερμοκρασία θερμοχρωμικής μετάβασης. Αυτή η θερμοκρασία μετάβασης ποικίλει ανάλογα με τις θερμοχρωμικές ενώσεις. Η αλλαγή χρώματος είναι συνήθως αργή διαδικασία. Ως εκ τούτου, μπορεί να εμφανιστεί σε κάποια περιοχή θερμοκρασιών ^[36].



Εικόνα 18. Θερμοχρωμικό σύστημα

Στο σύστημα που απεικονίζεται στην Εικόνα 1 εφαρμόζεται μόνο μία θερμοχρωμική ένωση. Κάτω από τη θερμοκρασία που παρατηρείται η αλλαγή στο χρώμα, το χρώμα του δοκιμίου είναι έγχρωμο ενώ πάνω από αυτή είναι άχρωμο. Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, αλλάζουν από χρωματιστό σε άχρωμο. Θα επιστρέψουν στην έγχρωμη κατάσταση τους όταν η θερμοκρασία μειωθεί ξανά. Μπορεί να παρατηρηθεί ένα είδος θερμικής υστερήσεως, πράγμα που σημαίνει ότι η θερμοκρασία που χρειάζεται για να επανακτηθεί το προηγούμενο χρώμα είναι σημαντικά μικρότερη από τη θερμοκρασία που απαιτείται για να επιτευχθεί η απαιτούμενη αλλαγή χρώματος ^[35].

Υπάρχουν δύο συστατικά σε θερμοχρωμικά συστήματα διασποράς: ένας διαλύτης και μία χρωστική. Εάν η θερμοκρασία είναι κάτω από το σημείο τήξης του διαλύτη, τα δύο μέρη (ασθενές οργανικό οξύ και χρωστική) κολλάνε μεταξύ τους και το σύστημα είναι χρωματισμένο λόγω των αλληλεπιδράσεων ηλεκτρονίων. Αλλά αν αυξήσουμε τη θερμοκρασία του συστήματος και η θερμοκρασία αυτή φθάσει στο σημείο τήξης του διαλύτη, αυτά τα δύο μέρη διαχωρίζονται με αποτέλεσμα τον αποχρωματισμό του συστήματος, όπως παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 9. Αρχή της αλλαγής χρώματος σε θερμοχρωμικές διασπορές

Οι ανόργανες και οργανομεταλλικές ουσίες είναι μία από τις τρεις ομάδες ουσιών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να υποδείξουν αλλαγές θερμοκρασίας. Υπάρχουν πολλοί μηχανισμοί που εξηγούν την αλλαγή χρώματος τους με διακυμάνσεις της θερμοκρασίας. Μερικοί από αυτούς αναφέρονται παρακάτω ^[37].

Μείωση του πάχους της ζώνης μετάπτωσης ημιαγωγού με την αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί κιτρίνισμα του λευκού οξειδίου του ψευδαργύρου και γίνεται κίτρινο σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Η μεταφορά μεταξύ συγκεκριμένων κρυσταλλικών φάσεων είναι υπεύθυνη για την αλλαγή χρώματος του Cu_2HgI_4 από κόκκινο στους 20°C έως μαύρο στους 70°C . Αλλαγή σε έναν αριθμό συντονισμού προκαλεί αλλαγή του ισοπροπανολικού ροζ χρώματος CoCl_2 (σε οκταεδρική διαμόρφωση 25°C γύρω από το ιόν Co^{2+}) σε μπλε (τετραεδρική διαμόρφωση στους 75°C). Μια άλλη πιθανότητα είναι να αλλάξει η γεωμετρία της ουσίας σύνδεσης (π.χ., Et_2NH_2) 2CuCl_4 που είναι πράσινο στους 20°C (κυβική διαμόρφωση) και κίτρινο στους 43°C [τετραεδρική διαμόρφωση] ^[37].

Τα διαφορετικά είδη θερμοχρωμικών χρωστικών είναι οι υγροί κρύσταλλοι, τα οξείδια μετάλλων και οι χρωστικές με βάση το πολυμερές. Οι δύο πιο χρησιμοποιούμενες για εμπορικούς σκοπούς είναι οι υγροί κρύσταλλοι (LC) και τα λευκά χρώματα (LD). Τα LCs είναι δαπανηρά και δύσκολα επεξεργάζονται ή εφαρμόζονται^[29]. Τα θερμοχρωματικά LDs αποτελούνται από μια χρωστική, ένα ασθενές οξύ και ένα διαλύτη. Συνήθως χρωματίζονται σε ψυχρή κατάσταση και το χρώμα μετασχηματίζεται σε ημιδιαφανές όταν αυξάνεται η θερμοκρασία. Τα LDs μπορούν να κατασκευαστούν σχεδόν σε οποιοδήποτε χρώμα, είναι σχετικά φθηνά και ευκολότερα επεξεργασμένα και εφαρμόσιμα από τα LCs. Τα LDs μπορούν να αναμιχθούν με πολυμερή, τα οποία προσφέρουν πολλές διαφορετικές δυνατότητες χρώματος. Τα LDs και LCs πρέπει να είναι μικροεγκλεισμένα πριν από τη χρήση^[29,30,31]. Η μικροκάψουλα έχει μέσο μέγεθος $5\ \mu\text{m}$, περιέχει χρωστική που αλλάζει χρώμα ως υλικό πυρήνα και είναι επικαλυμμένο με κέλυφος που χρησιμεύει ως μεμβράνη. Το κέλυφος γύρω από τη χρωστική ουσία και ο διαλύτης σχηματίζεται μέσω μιας διαδικασίας πολυμερισμού. Αυτή η διαδικασία μικροενθυλάκωσης είναι πολύπλοκη και κρίσιμη για την ποιότητα του θερμοχρωμικού

υλικού καθώς προστατεύει τον παράγοντα χρωματισμού πυρήνα από το περιβάλλον. Θα πρέπει επίσης να ενισχύσει τη σταθερότητα, το χρώμα και τον έλεγχο της θερμοκρασίας. Όλα τα LDs είναι ευαίσθητα στην υπεριώδη ακτινοβολία και οι UV αναστολές και σταθεροποιητές μπορούν να προστεθούν σε μία από τις στρώσεις του κελύφους.

Επομένως, ένα θερμοχρωμικό σύστημα που βασίζεται σε παράγοντες σχηματισμού χρωμάτων αποτελείται συνήθως από ένα σύνθετο τουλάχιστον τριών συστατικών, δηλαδή από τον ίδιο τον χρωματικό παράγοντα, από έναν παράγοντα ανάπτυξης χρώματος και από έναν διαλύτη [24,25]. Θεωρείται ως στερεοποιημένο σωματίδιο το οποίο είναι αδιάλυτο στο υλικό. Συνήθως, ο χρωματικός παράγοντας είναι λευκοχρώματα που δίνουν ηλεκτρόνια, τα οποία αλλάζουν χρώμα όταν αλλάζει το pH. Ο παράγοντας σχηματισμού χρώματος και η σχέση του με τον παράγοντα ανάπτυξης χρώματος ορίζει τη θέση της μεγαλύτερης απορρόφησης μήκους κύματος που προκαλεί τον χρωματισμό / αποχρωματισμό. Η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται ο αποχρωματισμός / χρωματισμός ελέγχεται από τη θερμοκρασία τήξης του διαλύτη.

Το χρώμα του συνθέτου αλλάζει σύμφωνα με τις ανταγωνιστικές αλληλεπιδράσεις, τόσο μεταξύ της χρωστικής και του παράγοντα ανάπτυξης, όσο και μεταξύ του διαλύτη και του παράγοντα ανάπτυξης. Αρχικά, σε χαμηλή θερμοκρασία, ο διαλύτης βρίσκεται σε στερεή μορφή, οδηγώντας σε ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ του παράγοντα σχηματισμού χρώματος και του παράγοντα ανάπτυξης χρώματος, που οδηγεί σε χρωματισμένο σύνθετο υλικό. Σε υψηλότερη θερμοκρασία, ο διαλύτης τήκεται και η αλληλεπίδραση μεταξύ του διαλύτη και του παράγοντα ανάπτυξης λαμβάνει κυρίαρχη θέση. Η χρωστική και ο παράγοντας ανάπτυξης δεν αλληλεπιδρούν πλέον έντονα, έτσι ώστε το σύνθετο να χάσει το χρώμα του [22, 26, 27]. Το σημείο τήξης του διαλύτη ελέγχει τη θερμοκρασία στην οποία λαμβάνει χώρα αποχρωματισμός / χρωματισμός και συνήθως υποδηλώνεται από τη θερμοκρασία ενεργοποίησης (TA) [26].

Οι αναστρέψιμες θερμοχρωματικές χρωστικές διατίθενται στο εμπόριο με διάφορες θερμοκρασίες ενεργοποίησης από -15 έως 65 °C, αλλά οι περισσότερες εφαρμογές περιορίζονται σε τρία πρότυπα θερμοκρασιακά εύρη, δηλαδή κρύο (περίπου 10 °C), θερμικά ενεργοποιημένο (περίπου 31 °C) και θερμό (περίπου 43 °C) [26,28].

3.5 Η επίδραση της θερμοκρασίας στο χρώμα δοκιμίων πολυσιλοξάνης βαμμένων με θερμοχρωμική χρωστική

Οι πολυσιλοξάνες χρησιμοποιούνται για περισσότερα από 50 χρόνια στη Γναθοπροσωπική Προσθετική για άτομα που φέρουν κρανιοπροσωπικές δυσπλασίες εξαιτίας γενετικών διαταραχών και τραυμάτων, και μπορούν να αποκαταστήσουν αυτές τις ατέλειες με κρανιοπροσωπικά εμφυτεύματα στην πλαστική χειρουργική^[1].

Τα ελαστομερή πολυσιλοξάνης χρωματίζονται κατάλληλα ώστε να λάβουν την απόχρωση του φυσικού δέρματος, χρησιμοποιώντας διάφορες τεχνικές και υλικά^[2]. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για το χρωματισμό είναι διάφορες χρωστικές, όπως ανόργανα οξείδια μετάλλων ή οργανικές χρωστικές ουσίες από ζωικές, φυτικές και συνθετικές προελεύσεις^[3].

Το χρώμα του δέρματος είναι, εκτός από σπάνιες παθολογικές περιπτώσεις, το αποτέλεσμα τριών χρωστικών ουσιών ή χρωμοφόρων: της μελανίνης, μια καφέ-μαύρης ή ερυθρό-κίτρινης χρωστικής που παράγεται από τα μελανοκύτταρα, της αιμοσφαιρίνης, η οποία υπάρχει στα ερυθρά αιμοσφαίρια στις επιφανειακές φλέβες και σε πολύ μικρότερο βαθμό, και στα καροτενοειδή, που προσδίδουν το κίτρινο χρώμα στις παλάμες^[4].

Το προαναφερθέν χρώμα εξαρτάται από ορισμένους ανθρώπινους και περιβαλλοντικούς παράγοντες, όπως η ηλικία, το φύλο, η φυλή, η φυσική δραστηριότητα, το φαγητό, τα φάρμακα, η νικοτίνη, το αλκοόλ, η εποχή του χρόνου, το φως και η θερμοκρασία περιβάλλοντος^[5]. Σύμφωνα με τους Hayashi et al,^[6] η σχέση μεταξύ του χρώματος του δέρματος και της ροής του αίματος οφείλεται στο πάχος της επιδερμίδας και τη συγκέντρωση της μελανίνης^{[6],[7]}. Τα διογκωμένα αιμοφόρα αγγεία έχουν ως αποτέλεσμα την ερυθρότητα του δέρματος που οφείλεται σε φλεγμονή ή αύξηση της θερμοκρασίας^[8]. Η θερμοδιαστολή, επίσης, οδηγεί σε διαστολή των αιμοφόρων αγγείων του δέρματος σε κρύο θερμοκρασιακά περιβάλλον, που εμφανίζεται ως ερυθρότητα σε περιοχές όπως τα αυτιά και το πρόσωπο.

Για γναθοπροσθετικά εμφυτεύματα, η αποδεκτή αλλαγή χρώματος έχει αναφερθεί να είναι περίπου, ή τουλάχιστον, μία μονάδα ($\Delta E \geq 1$)^[9]. Η κλίμακα CIELAB έχει προσαρμοστεί έτσι ώστε να μελετηθεί το χρώμα του υγιούς δέρματος, να συγκριθούν οι διαφορές σε αυτό, και να καθοριστεί η βέλτιστη χρωματική ταύτιση^[10].

Τα θερμοχρωμικά υλικά αντιδρούν σε μεταβολές της θερμοκρασίας μεταβάλλοντας το χρώμα τους^[11].

Συνήθως, σε χαμηλές θερμοκρασίες έχουν έντονο χρώμα, ενώ γίνονται σχεδόν διαφανή σε υψηλές θερμοκρασίες. Η θερμοκρασία μπορεί να κυμανθεί από -10°C έως 69°C . Οι θερμοχρωμικές χρωστικές μπορούν να προστεθούν στα πολυμερικά υλικά, και να προσδώσουν πολλές χρωματικές δυνατότητες.

Μια χρωστική δρα ως πληρωτικό υλικό, το οποίο δε συνδέεται με τη σιλικόνη. Είναι μια λεπτώς διαχωρισμένη έγχρωμη ουσία που δε διαλύεται, αλλά παραμένει διασκορπισμένη, όταν αναμειγνύεται σε υγρό μέσο. Οι χρωστικές διαλύονται στην υγρή φάση και δίνουν το χρώμα τους στο δοκίμιο (McLaren, 1986) ^[38]. Οι ανόργανες χρωστικές είναι συνήθως οξείδια μετάλλων, ενώ τα οργανικά χρωστικά είναι παράγωγα άνθρακα. Οι χρωστικές ουσίες συνήθως ταξινομούνται ανάλογα στο κύριο συστατικό τους στοιχείο (Mayer 1991) ^[39]. Κάποιες χρωστικές είναι σχεδόν χημικώς καθαρές, απλές ενώσεις, ενώ άλλες περιέχουν μικρά στοιχεία που προστίθενται κατά τη διάρκεια της κατασκευής, ώστε να τροποποιήσουν το χρώμα (McLaren 1986)^[38].

Μελέτες^[40] έχουν αποδείξει πως η απώλεια χρώματος αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Ως συνέπεια, το χρώμα του δοκιμίου γίνεται άχρωμο με ανύψωση της θερμοκρασίας, ενώ με μείωση το χρώμα γίνεται όλο και πιο έντονο. Για σταθεροποίηση του χρώματος και μείωση των χρωματικών απωλειών των δοκιμίων γίνεται προσθήκη ποσότητας προσθέτου (όπως τιτανίας), που μειώνει τη διαφάνεια των δειγμάτων, και οδηγεί σε χρωματική σταθεροποίηση. Η διαφάνεια του δοκιμίου είναι ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει τη μεταβολή του χρώματος^[40].

3.6 Η επίδραση της επιταχυνόμενης γήρανσης στο χρώμα δοκιμίων πολυσιλοξάνης βαμμένων με θερμοχρωμική χρωστική

Τα ελαστομερή σιλικόνης χρησιμοποιούνται ευρέως σε πολλές βιοϊατρικές εφαρμογές, όπως τα γναθοπροσωπικά εμφυτεύματα. Οι πολυσιλοξάνες παρουσιάζουν μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος χειρισμού, καλή οπτική καθαρότητα, χαμηλή τοξικότητα και χημική δραστικότητα. Ωστόσο, η αλλαγή των ιδιοτήτων τους, ως αποτέλεσμα της γήρανσης των ελαστομερών, καταλήγει στο γεγονός το υλικό να είναι πλέον ακατάλληλο για τη χρήση που είχε κατασκευαστεί αρχικά ^[16].

Η γήρανση των ελαστομερών πραγματοποιείται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος η οποία αν αυξηθεί θα επιταχύνει το ρυθμό των εσωτερικών διαδικασιών αποδόμησης. Επίσης, πρέπει να ληφθούν υπόψη πιθανές συνεργιστικές δράσεις. Για παράδειγμα, υλικά που είναι ανθεκτικά μόνο στη UV-ακτινοβολία ή μόνο σε περιβάλλον υγρασίας όταν βρεθούν σε συνθήκες συνδυασμού ακτινοβολίας και υγρασίας μπορεί να χάσουν τη σταθερότητά τους αυτή και, συνεπώς, τις ιδιότητές τους ^[17].

Η γήρανση των πολυμερικών υλικών είναι ένα φυσικό φαινόμενο. Οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την αποδόμηση των ελαστομερών σιλικόνης είναι η ηλιακή ακτινοβολία σε συνδυασμό με τη θερμοκρασία, την υγρασία και το οξυγόνο. Οι παράγοντες των κλιματικών συνθηκών που ευθύνονται για την υποβάθμιση των περισσότερων υλικών είναι η μη ιοντίζουσα ακτινοβολία, η ατμοσφαιρική θερμοκρασία και η υγρασία στις διάφορες μορφές της. Αν και το υπεριώδες (UV) τμήμα

της ηλιακής ακτινοβολίας είναι κυρίως υπεύθυνο για την εκκίνηση των επιπτώσεων από τις καιρικές συνθήκες, τα ορατά και σχεδόν υπέρυθρα τμήματα μπορούν επίσης να συμβάλλουν στις διεργασίες αντοχής ^[17].

Ορισμένες χρωστικές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για προστασία των ελαστομερών έναντι της ηλιακής ακτινοβολίας. Αυτές αντανακλούν την UV-ακτινοβολία και περιορίζουν τη διείσδυση στο πολυμερές. Ωστόσο, δεν προστατεύονται όλα τα πολυμερή με τον ίδιο βαθμό από μια συγκεκριμένη θερμοχρωμική χρωστική. Το διοξείδιο του τιτανίου μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετο για την προστασία από τη UV-ακτινοβολία ^[18].

Η θερμοκρασία των υλικών που εκτίθενται στην ηλιακή ακτινοβολία έχει σχετική επίδραση στην επίδραση της ακτινοβολίας. Οι καταστρεπτικές επιδράσεις του φωτός επιταχύνονται συνήθως σε υψηλές θερμοκρασίες ως αποτέλεσμα του αυξημένου ρυθμού των δευτερογενών αντιδράσεων, με διπλασιασμό των ρυθμών αντιδράσεων για κάθε αύξηση 10 ° C. Σε υψηλές θερμοκρασίες τα μόρια έχουν μεγαλύτερη κινητικότητα. Επομένως, ο ρυθμός διάχυσης οξυγόνου αυξάνεται και τα θραύσματα ελευθέρων ριζών που σχηματίζονται στις πρωτογενείς φωτοχημικές διεργασίες διαχωρίζονται ευκολότερα. Έτσι, μειώνεται η πιθανότητα ανασυνδυασμού και προωθούνται δευτερογενείς αντιδράσεις. Οι αντιδράσεις μπορούν να λάβουν χώρα σε υψηλότερες θερμοκρασίες που συμβαίνουν με πολύ χαμηλό ρυθμό ή καθόλου σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Στην περίπτωση της ηλιακής ακτινοβολίας, η θερμοκρασία της επιφάνειας ενός αντικειμένου είναι συνήθως σημαντικά υψηλότερη από τη θερμοκρασία του αέρα. Η ηλιακή απορρόφηση συνδέεται στενά με το χρώμα, κυμαινόμενη από περίπου 20% για λευκά υλικά έως 90% για μαύρα υλικά. Έτσι, τα δείγματα διαφορετικών χρωμάτων θα φτάσουν σε διαφορετικές θερμοκρασίες κατά την έκθεση τους σε UV-ακτινοβολία. Επειδή η θερμική αγωγιμότητα και η θερμική ικανότητα των πολυμερικών υλικών είναι γενικά χαμηλές, μπορούν να ληφθούν πολύ υψηλότερες θερμοκρασίες στην επιφάνεια από ότι στον όγκο του υλικού. Συνεπώς, τόσο η θερμοκρασία επιφάνειας των δειγμάτων, που παράγεται σε μεγάλο βαθμό από την απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας η οποία ποικίλει ανάλογα με το χρώμα του υλικού, όσο και η θερμοκρασία του αέρα του περιβάλλοντος και οι διακυμάνσεις του κατά την έκθεση, παίζουν καθοριστικό ρόλο.

Η υγρασία, σε συνδυασμό με την ηλιακή ακτινοβολία, συμβάλλει σημαντικά στην αποδόμηση πολλών υλικών. Αυτό οφείλεται τόσο στις μηχανικές καταπονήσεις που επιβάλλονται όταν απορροφάται η υγρασία όσο και στη χημική εξέλιξη μετά την απορρόφησή της.

Οι χημικές επιδράσεις της υγρασίας μπορούν να παρατηρηθούν στην κροκίδωση χρωματισμένων επικαλύψεων και πολυμερών που περιέχουν διοξείδιο του τιτανίου (TiO₂). Η μορφή του ανατάση είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη στα μήκη κύματος κάτω από περίπου 405 nm ενώ οι μορφές ρουτιλίου

απορροφούν ενέργεια πάνω από αυτό το μήκος κύματος. Η συσσωμάτωση προκύπτει από την αποικοδόμηση του συνδετικού υλικού με αποτέλεσμα την απελευθέρωση των σωματιδίων TiO_2 . Αυτά τα σωματίδια σχηματίζουν ένα θαμπό στρώμα στην επιφάνεια που μπορεί να σκουπιστεί. Το TiO_2 είναι ένας ημιαγωγός στον οποίο τα ηλεκτρόνια μεταβαίνουν από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας που προκύπτουν από την απορρόφηση του φωτός σε μήκος κύματος στο εγγύς εύρος UV, κάτω από 400 nm. Η υπεριώδης ακτινοβολία προκαλεί τη δημιουργία ζευγών ηλεκτρονίων-οπών στο πλέγμα TiO_2 . Αυτά αντιδρούν με τις ομάδες υδροξειδίου στην επιφάνεια και τα Ti^{4+} ιόντα. Οι υδροξυλικές και υπερυδροξυλικές ρίζες σχηματίζονται μέσω της μετατροπής του οξυγόνου και ενός μορίου νερού, με το οποίο η επιφάνεια του TiO_2 ξαναρχίζει από την αρχική μορφή και δρα ως καταλύτης για τη συνέχιση της δραστηριότητας, επαναλαμβάνοντας έτσι τον κύκλο κροκίδωσης. Η ρίζα υδροξειδίου και υπερυδροξυλίου στη συνέχεια προκαλεί οξειδωτική αποσύνθεση του συνδετικού με την επακόλουθη απελευθέρωση σωματιδίων TiO_2 .

Η έκθεση των δοκιμίων σε κύκλους υπεριώδους ακτινοβολίας/υγρασίας εξασθενεί το χρώμα τους και γίνεται διαφανές. Η προσθήκη εκτός της χρωστικής και διοξειδίου του τιτανίου σταθεροποιεί το χρώμα των δοκιμίων και προστατεύει την αποδόμησή τους. Η αστάθεια των χρωστικών τύπου σκόνης οφείλεται (ενδεχομένως) στη χημική σύστασή τους (οξειδία του σιδήρου) η οποία μεταβάλλεται κατά την έκθεση σε περιβάλλον υψηλής ενέργειας της UV-B ακτινοβολίας και του συμπυκνώματος των υδρατμών.

Βιβλιογραφία 3ου κεφαλαίου

- [1] P.C. Montgomery, S. Kiat-Amnuay. <<Survey of currently used materials for extraoral maxillofacial prostheses in North America, Europe, Asia and Australia>>. J Prosthodont 2010; 19:482-90.
- [2] R. Seelaus, R.J. Troppmann. <<Facial prosthesis fabrication: Coloration techniques>>. In: Taylor TD ed. Clinical maxillofacial prosthetics. Chicago: Quintessence Publishing Co. Inc; 2000. p. 245-64.
- [3] J.J. Gary, CT Smith. <<Pigments and their application in maxillofacial elastomers: A literature review>>. J Prosthet Dent 1998;80:204-8.
- [4] J. L. Rees. <<Genetics of hair and skin color>>. Annu. Rev. Genet. 2003; 37:67-90
- [5] M. Fullerton, M. Stücker, K.-P. Wilhelm, K. Wårdell, C. Anderson, T. Fischer, et al. J Serup. <<Guidelines for visualization of cutaneous blood flow by laser Doppler perfusion imaging. A report from the Standardization Group of the European Society of Contact Dermatitis based upon the HIRELADO European community project>>. Contact Dermatitis 2002;46:129-40.
- [6] N. Hayashi, Y. Fuse, T. Kamiyana, H. Inden, S. Koura. <<A study on the causal relationship between skin color and skin temperature of palm>>. Tokyo University of Agriculture: IAALD AFITA WCCA 2008; World Conference on Agricultural Information and IT. p.1027-34.
- [7] J. de Rigal, I. Des Mazis, S. Diridollou, B. Queleux, G. Yang, F. Leroy, et al. <<The effect of age on skin color and color heterogeneity in four ethnic groups>>. Skin Res and Technol 2010;16:168-78.
- [8] E. Angelopoulou. <<Understanding the color of human skin. Proceedings of the SPIE on human vision and electronic imaging VI (SPIE)>>. SPIE press. 2001; 4299: 243-51.
- [9] R.D. Paravina, G. Majkic, M. Del Mar Perez, S. Kiat-Amnuay. <<Color difference thresholds of maxillofacial skin replications>>. J Prosthodont 2009;18:618-25.
- [10] K. Ngo, D. Goldstein, P. Neligan, R. Gilbert. <<Colorimetric evaluation of facial skin and free flap donor sites in various ethnic populations>>. J Otolaryng 2006;35:249-54.
- [11] A. Seeboth, D. Löttsch. <<Thermochromic phenomena in polymers>>. Shawbury: Smithers Rapra Technology Limited; 2008.
- [12] Μ. Όξενκιουν Πετροπούλου. <<Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης>>. Εργαστηριακές Ασκήσεις. 2^η Έκδοση. Αθήνα 2003.
- [13] Π. Α. Ταραντίλης, Μ. Γ. Πολυσίου. <<Ενόργανη Ανάλυση>>. Πανεπιστημιακές σημειώσεις. Αθήνα 2008.
- [14] Α. Παππά. <<Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης: Χρωματογραφικές, Θερμικές, Ηλεκτρομετρικές, Φασματομετρία Μάζας>>. Αθήνα 2004.
- [15] Appearance, Physical Testing, Viscosity. Sheen Catalogue. 2009.

- [16] R. Yoda. <<Elastomers for biomedical applications>>. J. Biomat. Applic.. Polymer. Ed. 9. 1998; 561-626.
- [17] R. Brown. <<Physical testing of Rubber>>. RAPRA Review Reports 10. 2000.
- [18] G. Liu, Y.F. Li, F.Y. Yan, Z.X. Zhao, L.C. Zhou, Q.J. Xue. <<Effect of nanoscale SiO₂ and TiO₂ as the fillers on the mechanical properties and aging behavior of linear low-density polyethylene/low-density polyethylene blends>>. J Polym Environ 2005; 13:339-48.
- [19] R. Kantola, L.V.J. Lassila, M. Tolvanen, P. K. Valittu. <<Color stability of thermochromic pigment in maxillofacial silicone>>. J Adv Prosthodont 2013; 5: 75-83.
- [20] B. S. Bangera, S. S. Guttal. <<Evaluation of varying concentrations of nano-oxides as ultraviolet protective agents when incorporated in maxillofacial silicones: An in vitro study>>. College of Dental Sciences and Hospital. India.
- [21] K. Stathi, P. A. Tarantili, G. Polyzois. <<The effect of accelerated ageing on performance properties of addition type silicone biomaterials>>. J Mater Sci: Mater Med. 2010; 21:1403–1411.
- [22] D. Aitken, S. M. Burkinshaw, J. Griffiths, A. D. Towns. <<Textile Applications on thermochromic pigments>>. Rev. Prog. Coloration. 1996; 26: 1.
- [23] X. Tao (Ed.). <<Smart Textiles. Fabrics and Clothing >>(Cambridge:Woodhead Publishing, 2001).
- [24] M. A. White, M. LeBlanc. <<Realistic thermodynamic curves describing a second-order phase transition>>. J. Chem. Edu. 1997; 76: 1201.
- [25] A. Seeboth, D. Leotzsh. <<Thermochromic Phenomena in Polymers>>. Smithers Rapra Technology Limited. 2008; 17.
- [26] R. Kulcar, M. Friskovec, N. Hauptman, A. Vesel, M. K. Gunde. <<Colorimetric properties of reversible thermochromic printing inks>>. Dyes Pigm. 2010; 86: 271.
- [27] A. Seeboth, A. Klukowska, R. Ruhmann, D. Leotzsch. Chin. J. Polym. Sci. 2007; 25: 123.
- [28] R. Kulcar, M. Friškovec, M. Klanjšek Gunde, N. Knešaureka. Color. Technol. 2011; 127: 411.
- [29] W. Ogrodnik. <<Use of color-changing pigment to detect wire and cable hazards>>. Wire J Int 2008; 41: 150-5.
- [30] Hallcrest Inc. Handbook of thermochromic liquid crystal technology. Glenview: Hallcrest; 1991.
- [31] S. Lakio, J. Heinämäki, J. Yliruusi. <<Colorful dyeing>>. AAPS PharmSciTech 2010; 11: 46-53.
- [32] A. Seeboth, D. Löttsch, E. Potechius, R. Vetter. <<Thermochromic effects of leuco dyes studied in polypropylene>>. Chin J Polym Sci 2006; 24: 363-8.
- [33] J.C. Crano, R.J. Guglielmetti. <<Organic Photochromic and Thermochromic Compounds, Volume 2>>. Physicochemical Studies, Biological Applications, and Thermochromism, Kluwer Academic/Plenum Publishers. New York 1999.
- [34] J. H. Day, Chem. Rev. 1963; 63: 65-68. ISSN: 0009-2665.

[35] Principle of thermochromism, last update: 1st November 2005.

Available from: <http://www.chromazone.co.uk/Thermochromism.htm>

[36] P. Slanska. APPLICATION OF THERMOCHROMIC COMPOUNDS IN POLYMERIC MATERIALS. 2008; 1: 7-9.

[37] P. Slanska. <<APPLICATION OF THERMOCHROMIC COMPOUNDS IN POLYMERIC MATERIALS>>. 2008; 3: 11.

[38] K. McLaren.<< The colour science of dyes and pigments>>. 2nd ed. Bristol: Adam Hilger Ltd; 1986. p. 1-20.

[39] R. Mayer. The artist's handbook of materials and techniques. 5th ed. New York: Viking Penguin; 1991. p. 29-64.

[40] P. N. Eleni, I. Katsavou, M. K. Krokida, G. L. Polyzois. <<Color Stability of Facial Silicone Prosthetic Elastomers after Artificial Weathering>>. Dent Res J. 2008; 5(2): 71-79.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

4.1 Εισαγωγή

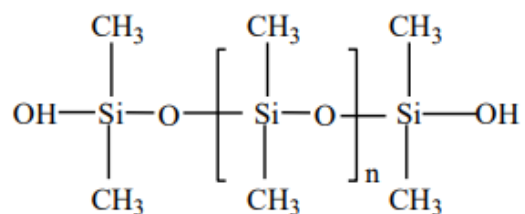
Στα πλαίσια αυτού του κεφαλαίου, γίνεται αναφορά στις πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και στην πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε, έτσι ώστε να γίνει χαρακτηρισμός των ιδιοτήτων των νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε μήτρα πολυσιλοξάνης με ακραίες υδροξυλικές ομάδες (πολυσιλοξάνη συμπύκνωσης) χαμηλού μοριακού βάρους (LMW) και διάφορες συγκεντρώσεις νανοσωματιδίων TiO_2 (Aeroxide TiO_2 P25) και κόκκινης θερμοχρωμικής χρωστικής (Chromazone).

Μελετήθηκαν οι μηχανικές και θερμικές ιδιότητες των συνθέτων. Επίσης, μελετήθηκαν οι αντιβακτηριακές ιδιότητες των νανοσυνθέτων 10 wt.% TiO_2 /PDMS, η συμπεριφορά της σιλικόνης συμπύκνωσης χαμηλού μοριακού βάρους, σε περιβάλλον επιταχυνόμενης γήρανσης με παραμέτρους τη θερμοκρασία και την υγρασία καθώς και η μεταβολή του χρώματος των δοκιμίων συναρτήσει της θερμοκρασίας.

4.2 Πρώτες ύλες

4.2.1 Πολυδιμεθυλοσιλοξάνη συμπύκνωσης

Ο τύπος πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης που χρησιμοποιήθηκε φέρει ομάδες υδροξυλίου (-OH) στο άκρο κάθε αλυσίδας και ο βουλκανισμός λαμβάνει χώρα με μηχανισμό συμπύκνωσης. Ειδικότερα, χρησιμοποιήθηκε πολυσιλοξάνη συμπύκνωσης χαμηλού μοριακού βάρους.



Σχήμα 10. Χημική δομή πολυδιμεθυλοσιλοξάνη συμπύκνωσης

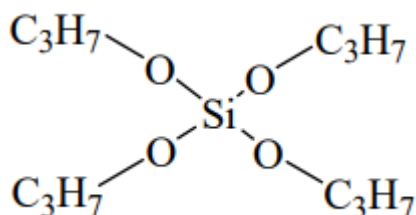
Οι φυσικές ιδιότητες της πολυδιμεθυλοσιλοξάνης συμπύκνωσης αναφέρονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 3).

Πίνακας 3. Φυσικές ιδιότητες πολυδιμεθυλοσιλοξάνης συμπύκνωσης

Πολυδιμεθυλοσιλοξάνη συμπύκνωσης	
Σημείο βρασμού	> 205°C
Ειδικό βάρος	0.97 kg/m ³
Μοριακό βάρος	2600 g/mol
Σημείο τήξης	< -60°C
Ιξώδες	1000 cSt
Χρώμα	Διαφανές
Κατάσταση	Υγρό

4.2.2 Μέσο διασταύρωσης, τετραπροπόξυ σιλάνιο (TPOS)

Ως μέσο διασταύρωσης (crosslinker) χρησιμοποιήθηκε το TPOS. Η μοριακή δομή και οι ιδιότητες φαίνονται παρακάτω.



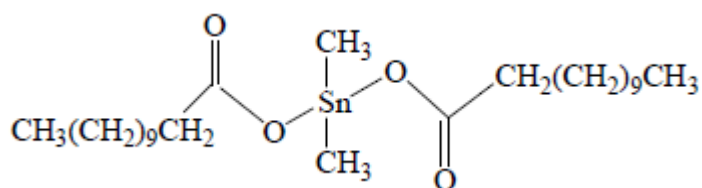
Σχήμα 11. Χημική δομή του TPOS

Πίνακας 4. Ιδιότητες του TPOS

TPOS	
Μοριακός τύπος	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{Si}$
Μοριακό βάρος	264.437 g/mol
Πυκνότητα ατμού	>1
Μορφή	Υγρό
Πυκνότητα	0,196 g/ml στους 25°C
Θερμοκρασία flash	95 °C

4.2.3 Καταλύτης, διβουτυλικό-διλαυρικό άλας κασσιτέρου

Για να επιταχυνθεί ο βουλκανισμός του ελαστομερούς σιλικόνης, εκτός από το μέσο διασταύρωσης TPOS, προστέθηκε διβουτυλικό-διλαυρικό άλας κασσιτέρου ως καταλύτης.



Σχήμα 12. Χημική δομή του διβουτυλικού διλαυρικού άλατος κασσιτέρου

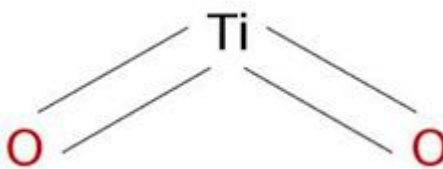
Πίνακας 5. Ιδιότητες διβουτυλικού διλαυρικού άλατος κασσιτέρου

Διβουτυλικό διλαυρικό άλας κασσιτέρου	
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 g/mol
Πυκνότητα ατμού	0.2mmHg (160°C)
Μορφή	Υγρό
Πυκνότητα	1.066 g/mL στους 25°C
Θερμοκρασία flash	113 °C

4.2.4 Πρόσθετα

4.2.4.1 Διοξείδιο του τιτανίου (τιτανία), TiO_2

Το διοξείδιο του τιτανίου, ή αλλιώς τιτανία, χρησιμοποιήθηκε ως πρόσθετο σε συγκεντρώσεις 2, 5 και 10% κ.β.. Λόγω των ιδιοτήτων της, η τιτανία προσφέρει θερμική σταθεροποίηση, βελτίωση των ιδιοτήτων γήρανσης, σε υψηλές θερμοκρασίες και είναι συνήθως δραστικό σε UV-B ακτινοβολία, αλλά διαθέτει και σημαντικές αντιβακτηριακές ιδιότητες.



Σχήμα 13. Χημική δομή διοξειδίου του τιτανίου

Πίνακας 6. Ιδιότητες TiO₂ (Aeroxide P25)

Aeroxide TiO ₂ P25	
Ειδική επιφάνεια	35-65 m ² /g
pH σε διασπορά 4%	3.5-4.5
Απώλεια μετά από ξήρανση 2 ώρες στους 105°C	≤ 1.5%
Πυκνότητα	100-180 g/l
Περιεχόμενο Al ₂ O ₃	≤ 0.3 %
Περιεχόμενο SiO ₂	≤ 0.2 %
Περιεχόμενο Fe ₂ O ₃	≤ 0.1 %
Περιεχόμενο HCl	≤ 0.3 %
Υπόλειμμα μετά από κοσκίνισμα (45 μm)	≤ 0.05 %

Το P25 (Degussa) είναι ένας φωτοκαταλύτης που χρησιμοποιείται ευρέως λόγω των σχετικά υψηλών επιπέδων δραστηριότητας σε πολλά συστήματα φωτοκαταλυτικής αντίδρασης. Αποτελείται από ανατάση και ρουτίλιο, σε αναλογία συνήθως 80:20 ^[13]. Ο ανατάσης και το ρουτίλιο υπάρχουν ξεχωριστά στη σκόνη P25. Η παρουσία και των δύο μορφών μπορεί να είναι κρίσιμη για μερικές φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις.

Το P25 παρασκευάζεται μέσω της μεθόδου Aerosil, με την οποία το τετραχλωριούχο τιτάνιο (TiCl₄) υδρολύεται στη φάση ατμού σε υψηλές θερμοκρασίες (R.I. Bickeley et al., 1991) ^[14]. Φαίνεται πως ο ανατάσης και το ρουτίλιο δημιουργούνται και αυξάνονται σε διαφορετικούς πυρήνες.

4.2.4.2 Θερμοχρωμική χρωστική

Ως πρόσθετο χρησιμοποιήθηκε, επίσης, θερμοχρωμική χρωστική, σε μορφή σκόνης κόκκινου χρώματος, είτε σε συνδυασμό με την τιτανία είτε μόνη της σε συγκεντρώσεις 0.2 wt.% και 0.6 wt.%. Είναι ευαίσθητη σε αλλαγές της θερμοκρασίας και στη UV ακτινοβολία. Η μακρά έκθεση σε UV ακτινοβολία αλλά και σε υψηλές θερμοκρασίες (>50°C) προκαλεί αλλοίωση του χρώματος.

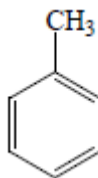
Στον επόμενο πίνακα παρατίθενται οι ιδιότητες των θερμοχρωμικών χρωστικών Chromazone που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των δοκιμίων που αφορούν τη μελέτη των χρωματικών μεταβολών των δοκιμίων πολυσιλοξάνης συναρτήσει της θερμοκρασίας, καθώς τη μελέτη της επιταχυνόμενης γήρανσης.

Πίνακας 7. Πληροφορίες για τη θερμοχρωμική χρωστική (Chromazone)

Chromazone	
Θερμοκρασίες ενεργοποίησης	-10°C έως 69°C
Χρώμα	Κόκκινο
Μέγεθος σωματιδίων	97% <6μm
Σταθερότητα χρώματος (blue wool scale)	1 - 2
Διάρκεια ζωής	12 μήνες
Θερμοκρασία επεξεργασίας	Δεν πρέπει να ξεπερνά τους 230°C
Συγκέντρωση χρωστικής	50 %
Στερεά	99% ±1%

4.2.5 Διαλύτης Τολουένιο

Οι ιδιότητες πλέγματος της σιλικόνης και των νανοσυνθέτων της έλαβε χώρα μέσω της μελέτης διόγκωσης σε διαλύτη τολουένιο. Ο χημικός τύπος καθώς και οι ιδιότητες του τολουενίου φαίνονται παρακάτω.



Σχήμα 14. Χημική δομή τολουενίου

Πίνακας 8. Ιδιότητες τολουενίου

Τολουένιο	
Μοριακός τύπος	C ₇ H ₈ (C ₆ H ₅ CH ₃)
Μοριακό βάρος	92.14 g/mol
Πυκνότητα	0.8669 g/mL
Μορφή	Υγρό
Σημείο τήξης	-93°C
Σημείο βρασμού	110.6 °C
Διαλυτότητα στο H₂O	0.47 g/l (20-25°C)
Ιξώδες	0.590 cP στους 20°C

4.3 Παρασκευή δοκιμίων

4.3.1 Παρασκευή δοκιμίων TiO₂/PDMS

Για την παρασκευή των δοκιμίων πολυσιλοξάνης, με πρόσθετο TiO₂, που χρησιμοποιήθηκε ζυγίστηκαν 60 g σιλικόνης σε ποτήρι ζέσεως με τη βοήθεια ζυγού ακριβείας. Κατόπιν, προστέθηκε κατάλληλη ποσότητα τιτανίας και ακολούθησε ανάδευση με γυάλινη ράβδο ώστε να ομογενοποιηθεί μηχανικά το μίγμα. Η ποσότητα του TiO₂ που εισήχθη προκειμένου να κατασκευαστούν νανοσύνθετα περιεκτικότητας 2, 5, 10 wt.% παρουσιάζονται στον Πίνακα 9. Στη συνέχεια, εφαρμόστηκαν υπέρηχοι για 6 min, ώστε να επιτευχθεί η διασπορά του μέσου ενίσχυσης στη μάζα του ελαστομερούς. Ανά λεπτό, οι υπέρηχοι σταματούσαν ώστε το μίγμα να ψυχθεί και να μην παρατηρηθεί αποδόμησή του. Μετά το πέρας των υπερήχων, στα συστήματα συμπύκνωσης προστέθηκαν 0.4 g καταλύτη και 9g μέσο διασταύρωσης. Στη συνέχεια, ακολούθησε ανάδευση για ομογενοποίηση του καταλύτη και του μέσου διασταύρωσης στη μάζα του πολυμερούς. Τέλος, ακολούθησε χύτευση σε ειδικά καλούπια αλουμινίου για μορφοποίηση και επίτευξη του επιθυμητού σχήματος.

Πίνακας 9. Παρουσίαση της προστιθέμενης ποσότητας TiO₂ για όλες τις εξεταζόμενες αναλογίες

TiO ₂ /PDMS (wt.%)	Προστιθέμενη ποσότητα TiO ₂ σε 60 g PDMS
0	0 g
2	1.22 g
5	3.16 g
10	6.67 g

4.3.2 Παρασκευή δοκιμίων TCP/PDMS

Για την παρασκευή των δοκιμίων πολυσιλοξάνης, με πρόσθετο θερμοχρωμική χρωστική (Chromazone, TMC), που χρησιμοποιήθηκαν ζυγίστηκαν 60 g σιλικόνης σε ποτήρι ζέσεως με τη βοήθεια ζυγού ακριβείας. Κατόπιν, προστέθηκε κατάλληλη ποσότητα θερμοχρωμικής χρωστικής και ακολούθησε ανάδευση με γυάλινη ράβδο ώστε να ομογενοποιηθεί το μίγμα. Η ποσότητα της θερμοχρωμικής χρωστικής που εισήχθη προκειμένου να κατασκευαστούν νανοσύνθετα περιεκτικότητας 0.2, 0.6 wt.% είναι 0.12 g και 0.30 g Μετά το πέρας της ανάδευσης, στα συστήματα συμπύκνωσης προστέθηκαν 0.4 g καταλύτη και 9g μέσο διασταύρωσης. Στη συνέχεια, ακολούθησε ανάδευση για ομογενοποίηση του καταλύτη και του μέσου διασταύρωσης στη μάζα του πολυμερούς. Τέλος, ακολούθησε χύτευση σε ειδικά καλούπια αλουμινίου για μορφοποίηση και επίτευξη του επιθυμητού σχήματος.

4.3.3 Παρασκευή δοκιμίων TCP & TiO₂ / PDMS

Για την παρασκευή των δοκιμίων πολυσιλοξάνης, με πρόσθετα TiO₂ και θερμοχρωμική χρωστική, που χρησιμοποιήθηκαν ζυγίστηκαν 60 g σιλικόνης σε ποτήρι ζέσεως με τη βοήθεια ζυγού ακριβείας. Κατόπιν, προστέθηκε κατάλληλη ποσότητα θερμοχρωμικής χρωστικής και TiO₂, και ακολούθησε ανάδευση με γυάλινη ράβδο ώστε να ομογενοποιηθεί το μίγμα. Η ποσότητα των προσθέτων που εισήχθησαν προκειμένου να κατασκευαστούν νανοσύνθετα περιεκτικότητας 0.2 wt% TCP & 2 wt.% TiO₂, 0.6 wt.% TCP & 2 wt. TiO₂ παρουσιάζονται στον Πίνακα 10. Στη συνέχεια, εφαρμόστηκαν υπέρηχοι για 6 min, ώστε να επιτευχθεί η διασπορά του μέσου ενίσχυσης στη μάζα του ελαστομερούς. Ανά λεπτό, οι υπέρηχοι σταματούσαν ώστε το μίγμα να ψυχθεί και να μην παρατηρηθεί αποδόμησή του. Μετά το πέρας των υπερήχων, στα συστήματα συμπύκνωσης προστέθηκαν 0.4 g καταλύτη και

9g μέσο διασταύρωσης. Στη συνέχεια, ακολούθησε ανάδευση για ομογενοποίηση του καταλύτη και του μέσου διασταύρωσης στη μάζα του πολυμερούς. Τέλος, ακολούθησε χύτευση σε ειδικά καλούπια αλουμινίου για μορφοποίηση και επίτευξη του επιθυμητού σχήματος.

Πίνακας 10. Παρουσίαση της προστιθέμενης ποσότητας TCP & TiO₂ για όλες τις εξεταζόμενες αναλογίες

TCP & TiO ₂ /PDMS	Προστιθέμενη ποσότητα TiO ₂ & TCP σε 60 g PDMS
0.2 wt.% TCP & 2 wt.% TiO ₂ /PDMS	0.12 g TCP & 1.22 g TiO ₂
0.6 wt.% TCP & 2 wt.% TiO ₂ /PDMS	0.30 g TCP & 1.22 g TiO ₂

4.4 Εξοπλισμός και μέθοδοι

4.4.1 Περίθλαση ακτίνων X

4.4.1.1 Αρχή της μεθόδου

Η ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X, γνωστού μήκους κύματος λ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στη συνέχεια στον προσδιορισμό μέσω της αντίστοιχης γωνίας θ , των εσωτερικών διαστημάτων d των επιπέδων με εφαρμογή του τύπου Bragg (Εξ. 1):

$$n \lambda = 2 d \eta \mu \theta \quad (n= 1,2,3 \dots \eta \text{ τάξη περίθλασης}) \quad (\text{Εξ. 1})$$

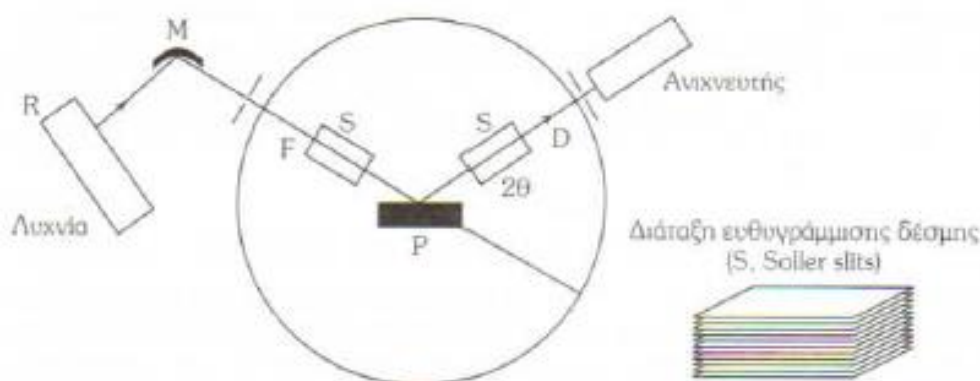
Τα προσδιορισθέντα d είναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλική ένωση και με τον προσδιορισμό τους γίνεται αναγνώριση της ένωσης ή των ενώσεων που συνιστούν την εξεταζόμενη ουσία.

Η ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε κάθε γωνία θ είναι συνάρτηση της ποσότητας της κρυσταλλικής ένωσης. Έτσι, μπορεί να γίνει ποσοτική ανάλυση μιας ένωσης με κατάλληλη μέτρηση της έντασης της ακτινοβολίας σε επιλεγμένη γωνία θ .

Η ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X δίνει πληροφορίες για την τρισδιάστατη διάταξη των ατόμων ή μορίων σ' ένα υλικό.

Στο σχήμα απεικονίζεται ένα περιθλασίμετρο ακτίνων X. Η πηγή (R) είναι ένας σωλήνας ακτίνων X (συνήθως χρησιμοποιείται λυχνία Cu) και με τη βοήθεια ενός μονοχρωμάτορα (M) προκύπτει μονοχρωματική ακτινοβολία, η οποία διέρχεται από διάφορες διατάξεις εστιασμού (F) και ευθυγράμμισης της δέσμης (S) πριν πέσει στο δείγμα (P). Το δείγμα είναι δοκίμιο διαστάσεων 3x3

mm και πάχους 2 mm. Ο υποδοχέας του δείγματος μπορεί να περιστρέφεται με σκοπό τη δημιουργία τυχαίων προσανατολισμών. Η περιθλώμενη ακτινοβολία μετά την ευθυγράμμισή της πέφτει πάνω στον ανιχνευτή (D), ο οποίος περιστρέφεται σε σχέση με το δείγμα με τη διπλή γωνιακή ταχύτητα 2θ .



Εικόνα 19. Περιθλασίμετρο ακτίνων X με γεωμετρία Bragg Brentano

Αποτέλεσμα της ανάλυσης με περίθλαση ακτίνων X είναι το ακτινογράφημα περίθλασης ακτίνων X που ελήφθη με σάρωση γωνιών 2θ .

4.4.1.2 Πειραματική διαδικασία

Αφού ολοκληρώθηκε η κατασκευή των δοκιμίων TiO_2/PDMS , τεμαχίστηκαν από αυτά δοκίμια διαστάσεων 3x3 cm και πάχους περίπου 2 mm. Έπειτα, τα δοκίμια τοποθετήθηκαν στη διάταξη XRD (Εικόνα 20). Η περίθλαση των ακτίνων X εφαρμόστηκε στα συστήματα 0, 2, 5, 10 wt.% TiO_2/PDMS .



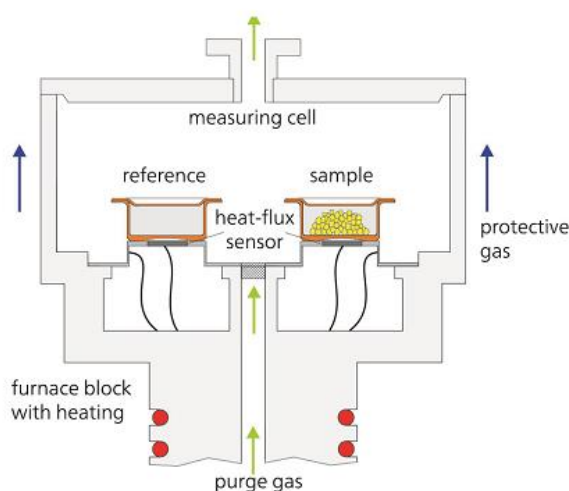
Εικόνα 20. Διάταξη περίθλασης ακτίνων X (XRD)

4.4.2 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

4.4.2.1 Αρχή της μεθόδου

Η αρχή της DSC βασίζεται στη μέτρηση των διαφορών ροής θερμότητας μεταξύ ενός δείγματος και μιας ουσίας αναφοράς σε σχέση με τη θερμοκρασία του δείγματος, ενώ υποβάλλονται σε καθορισμένο θερμοκρασιακό πρόγραμμα. Το υπό εξέταση δείγμα και το δείγμα αναφοράς θερμαίνονται σε ελεγχόμενες συνθήκες και καταγράφεται συνεχώς η θερμοκρασία, ο χρόνος της ανάλυσης και το θερμιδικό περιεχόμενο που απαιτείται ώστε για να κρατηθούν τα δύο δείγματα 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 πως αποκρίνεται το δείγμα όταν θερμαίνεται. Δύο καψίδια αλουμινίου, όπου το ένα περιέχει το υπό εξέταση δείγμα και το άλλο είναι κενό, τοποθετούνται σε δύο θερμαινόμενους υποδοχείς. 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°C ανά λεπτό. Η θερμοκρασία στους δύο υποδοχείς μετράται με μεγάλη ακρίβεια με τη βοήθεια θερμοζυγών. Το καψίδιο που περιέχει το δείγμα απαιτεί περισσότερη θερμότητα για να κρατήσει το ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας ίσο με τον αντίστοιχο ρυθμό στο αναφοράς. Το υπό εξέταση δείγμα και το δείγμα αναφοράς θερμαίνονται με διαφορετικά θερμαντικά στοιχεία.



Εικόνα 21. Σχηματική αναπαράσταση θαλάμου DSC

Σε κάθε πείραμα DSC μετράται το επιπλέον ποσό θερμότητας που απαιτεί το καψίδιο που περιέχει το δοκίμιο σε σχέση με το καψίδιο αναφοράς. Ως αποτέλεσμα από μια μέτρηση DSC είναι ένα διάγραμμα της ροής θερμότητας ως προς τη θερμοκρασία. Στη συνέχεια, υπολογίζεται το ποσό θερμότητας, που απορροφάται από το δείγμα, αφού οριστεί η εξεταζόμενη περιοχή. Η περιοχή αυτή βρίσκεται μεταξύ των θερμοκρασιών, στις οποίες η καμπύλη παρουσιάζει απότομη μεταβολή της ροής θερμότητας.

4.4.2.2 Πειραματική διαδικασία

Από τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν, όπως αναφέρθηκαν στο κεφάλαιο 4.3.1, παρελήφθησαν και ζυγίστηκαν 8-10 mg του κάθε νανοσύνθετου και κατόπιν τοποθετήθηκαν σε ειδικά καψίδια. Τα δοκίμια τοποθετήθηκαν στο φούρνο του οργάνου (Εικόνα 22), τοποθετώντας και ένα κενό καψίδιο στη θέση αναφοράς. Ακολούθησε 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.



Εικόνα 22. Όργανο DSC

4.4.3 Θερμοβαρουμετρική ανάλυση (TGA)

4.4.3.1 Αρχή μεθόδου

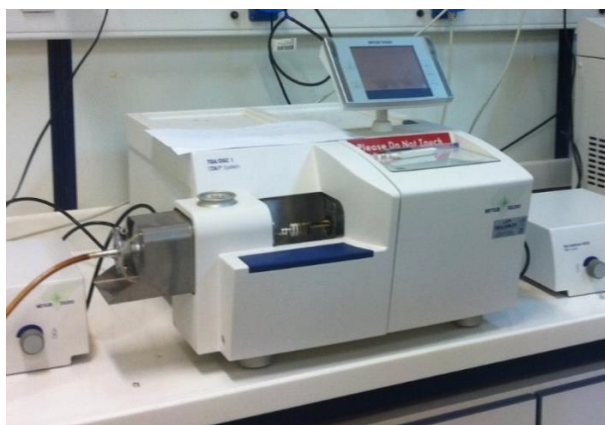
Η θερμοβαρουμετρική μέθοδος ανάλυσης, TGA (thermogravimetric analysis) είναι μια μέθοδος ανάλυσης που χρησιμοποιείται για την παρακολούθηση της θερμικής αποδόμησης από τη μεταβολή βάρους κατά τη θέρμανση των δοκιμίων.

Στην επιστήμη των πολυμερών χρησιμοποιείται σε μελέτες θερμικής γήρανσης πολυμερών, τροποποίησης και σταθεροποίησης πολυμερών για την ταυτοποίηση πολυμερών και τον προσδιορισμό προσμίξεων τους. Επίσης, η TGA μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση της καθαρότητας ανόργανων αλάτων.

Κατά την θερμοβαρουμετρική ανάλυση το υπό εξέταση δείγμα βρίσκεται σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα με τη βοήθεια φέροντος αερίου, το οποίο απομακρύνει τα παραπροϊόντα. Αποτέλεσμα της ανάλυσης TGA αποτελεί το γράφημα βάρους – θερμοκρασίας, το οποίο παρουσιάζει την % απώλεια μάζας του δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας. Η καμπύλη αυτή ονομάζεται TGA-θερμογράφημα ή καμπύλη θερμικής διάσπασης.

4.4.3.2 Πειραματική διαδικασία

Από τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν, όπως αναφέρθηκαν στο κεφάλαιο 4.3.1, παρελήφθησαν και ζυγίστηκαν 8-10 mg του κάθε νανοσύνθετου και κατόπιν τοποθετήθηκαν σε ειδικά καψίδια. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία 25-700°C, με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 10°C/min με διαβίβαση αζώτου, σε όργανο της εταιρίας Mettler-Toledo (Εικόνα 23). Σε κάθε νανοσύνθετο πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις για δύο δείγματα, έτσι ώστε να διαπιστωθεί η επαναληψιμότητα της μέτρησης.



Εικόνα 23. Όργανο TGA

4.4.4 Δοκιμή εφελκυσμού

4.4.4.1 Αρχή της μεθόδου

Μια από τις πιο συνηθισμένες μηχανικές δοκιμές για το χαρακτηρισμό των υλικών είναι ο εφελκυσμός. Από τη δοκιμή αυτή λαμβάνονται κρίσιμες πληροφορίες για τη μηχανική συμπεριφορά των υλικών, κατά τη διαδικασία σχεδιασμού νέων προϊόντων. 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 καλύπτει αρκετά λεπτά της ώρας και είναι καταστρεπτική, καθώς το δοκίμιο υπόκειται σε μόνιμη παραμόρφωση ή επέρχεται θραύση του.

Τα δεδομένα μιας δοκιμής εφελκυσμού καταγράφονται 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.

Όλα τα διαγράμματα τάσης – παραμόρφωσης έχουν το κοινό γνώρισμα, πως στην περιοχή των μικρών παραμορφώσεων, 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, και είναι γραμμική και ανεξάρτητη 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: $\sigma = E\varepsilon$, 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 $\sigma - \varepsilon$. Το το σημείο πέρα από το οποίο δεν ισχύει πια ο νομός του Hooke και 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.

Από τη δοκιμή αυτή μπορεί να μετρηθεί το μέτρο ελαστικότητας (E), το όριο θραύσης, η μέγιστη παραμόρφωση καθώς και το όριο διαρροής. Ο προσδιορισμός των προηγούμενων μεγεθών, στηρίζεται στην καταγραφή της δύναμης που εξασκείται σε ένα δοκίμιο, όταν αυτό επιμηκύνεται με σταθερό ρυθμό. Η μέθοδος απαιτεί δοκίμια συγκεκριμένων διαστάσεων, τα οποία εξετάζονται κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες, όπως σταθερή ταχύτητα της μηχανής των δοκιμών και απόστασης μεταξύ των αρπάγων.

4.4.4.2 Πειραματική διαδικασία

Από τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν, σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν στο κεφάλαιο 4.3.1, κόπηκαν με ειδικό κοπτικό μηχάνημα και παρελήφθησαν τέσσερα δοκίμια, από το κάθε νανοσύνθετο, που προορίζονται για τη δοκιμή εφελκυσμού. Οι διαστάσεις του κάθε δοκιμίου διακρίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 11. Διαστάσεις δοκιμίων για δοκιμή εφελκυσμού

Διάσταση	Σύμβολο	Τιμή (mm)
Πάχος δοκιμίου	T	3.0 ± 0.2
Πλάτος δοκιμίου	W	5.7 ± 0.1
Αρχική απόσταση αρπάγων	D	64 ± 5.0

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 δοκιμών που προέρχονται από το ίδιο υλικό. Εν τέλει, παίρνουμε από τον υπολογιστή τις καμπύλες τάσης – παραμόρφωσης και μέσες τιμές για τα μηχανικά χαρακτηριστικά της δοκιμής.



Εικόνα 24. Μηχάνημα κοπής δοκιμίων εφελκυσμού (αριστερά), διάταξη δοκιμής σε εφελκυσμό (δεξιά)

Στις πειραματικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν, η ταχύτητα εφελκυσμού ήταν 100 mm/min.

4.4.5 Διόγκωση σε τολουένιο

4.4.5.1 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. 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.

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:

α) η αντίσταση του πλέγματος στο διαλύτη

β) 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 ^[1].

Ο μηχανισμός της διόγκωσης εξηγείται με τον εξής τρόπο: Στην αρχή 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 πύργου. 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.

4.4.5.2 Πειραματική διαδικασία

Αρχικά, παρελήφθησαν τρία μικρά δισκία από τα δοκίμια των 0, 2, 5 και 10 wt.% $TiO_2/PDMS$. Τα δισκία παχυμετρήθηκαν και ζυγίστηκαν σε αναλυτικό ζυγό τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων. Το πάχος των δοκιμίων κυμαινόταν από 2-3 mm και το βάρος τους από 1-2 g. Κατόπιν, εμβαπτίστηκαν σε ποτήρια ζέσεως που περιείχαν 200 mL τολουενίου. Στον πυθμένα τους τοποθετήθηκε μικρό κομμάτι μεταλλικού πλέγματος, ώστε να είναι δυνατή η προσρόφηση του διαλύτη και από τις δύο πλευρές του δισκίου.

Στη συνέχεια, ανά τακτά χρονικά διαστήματα το εκάστοτε δισκίο απομακρύνονταν από το ποτήρι ζέσεως, σκουπιζόταν ελαφρά, για να απομακρυνθεί ο διαλύτης που δεν είχε ροφηθεί, και ζυγίζόταν. Η πρώτη μέτρηση έγινε 30 λεπτά μετά την εμβάπτιση των δοκιμίων στο τολουένιο. Όταν το βάρος των δοκιμίων άρχισε να σταθεροποιείται, οι μετρήσεις διεξάγονταν σε πιο αραιά διαστήματα. Η διόγκωση έλαβε χώρα σε θερμοκρασία δωματίου στους 20°C.



Εικόνα 25. Εμβαπτισμένα δοκίμια σιλικόνης (PDMS, 2, 5, 10 wt.% TiO₂/PDMS)

4.4.6 Μελέτη αντιβακτηριακών ιδιοτήτων

4.4.6.1. Μικροοργανισμός

Χρησιμοποιήθηκε το βακτήριο *Escherichia coli*. Ο μικροοργανισμός συντηρήθηκε σε γλυκερόλη 10 % w/w στους -80°C.

4.4.6.2. Θρεπτικά Υποστρώματα

4.4.6.2.1. Μέσο ανάπτυξης για υγρές καλλιέργειες

Το θρεπτικό μέσο που χρησιμοποιήθηκε για την ανάπτυξη βακτηρίου *E. coli* είναι το Luria-Bertani (LB) η σύσταση του οποίου είναι η εξής (Πίνακας 12):

Πίνακας 12. Θρεπτικό μέσο LB (Luria-Bertani)

Συστατικό	Ποσότητα (ανά λίτρο)
Τρυπτόνη	10 g
NaCl	10 g
Εκχύλισμα ζύμης	5 g

Το pH του μέσου ρυθμιζόταν στην τιμή 7.0 με χρήση διαλύματος NaOH 5N.

4.4.6.2.2. Μέσο ανάπτυξης για στερεές καλλιέργειες (τρυβλία)

Για την ανάπτυξη του βακτηρίου *E. coli* σε στερεό υπόστρωμα (τρυβλία) χρησιμοποιήθηκε το θρεπτικό μέσο Luria-Bertani (LB) η σύσταση του οποίου παρουσιάζεται στον Πίνακα 13.

Πίνακας 13. Στερεό θρεπτικό μέσο LB (Luria-Bertani)

Συστατικό	Ποσότητα (ανά λίτρο)
Τρυπτόνη	10 g
NaCl	10 g
Εκχύλισμα ζύμης	5 g
Άγαρ	15 g

Το pH του μέσου ρυθμιζόταν στην τιμή 7.0 με χρήση διαλύματος NaOH 5N.

4.4.6.3. Καλλιέργειες

Πραγματοποιήθηκαν καλλιέργειες σε κωνικές φιάλες Erlenmeyer (100mL). Η σύσταση του θρεπτικού μέσου ανάπτυξης παρουσιάζεται στον Πίνακα 12. Μετά την αποστείρωση του θρεπτικού μέσου (121°C, 20 min) ακολούθησε εμβολιασμός της καλλιέργειας. Ως εμβόλιο χρησιμοποιήθηκε *E. coli* αποθηκευμένο σε 10% w/w γλυκερόλη (1mL) και η επώαση πραγματοποιήθηκε σε θερμοστατούμενο αναδευτήρα (180 rpm) για 4 ώρες στους 37 °C.

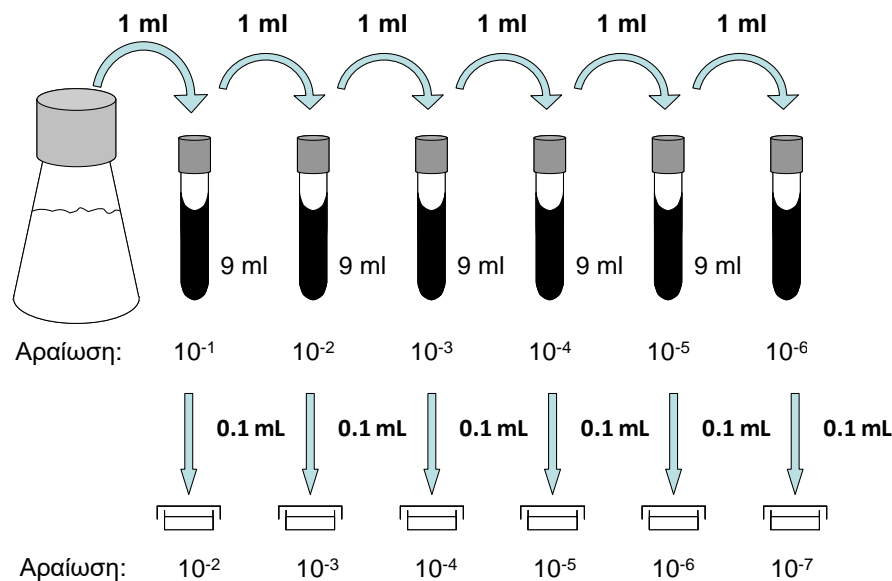
4.4.6.4. Αντιβακτηριακή δράση

Η εκτίμηση της αντιβακτηριακής δράσης των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της αρίθμησης ζωντανών κυττάρων (viable cell count method). Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η κάτωθι (Rhim et al., 2006)^[11]:

(α) Τα προς εξέταση δοκίμια διαμέτρου 4 mm αποστειρώθηκαν με τοποθέτησή τους για 10 min σε 75% αιθανόλη. Ακολούθησε έκπλυση των δοκιμίων με PBS (Phosphate-buffered saline) για 5 min.

(β) Τα αποστειρωμένα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε αποστειρωμένες φιάλες.

(γ) Σε αποστειρωμένα δοχεία τοποθετήθηκαν 30 mL βακτηριακής καλλιέργειας. Ακολούθησε φυγοκέντρωση (5 min, 7000xg, 4°C), απόχυση του υπερκείμενου υγρού, προσθήκη PBS (για την έκπλυση των κυττάρων) και εκ νέου φυγοκέντρωση (5 min, 7000xg, 4°C). Ακολούθησε απόχυση του υπερκείμενου υγρού και το ίζημα (κύτταρα) παρελήφθει με 100 mL θρεπτικού μέσου LB και αραιώθηκε σε τελικό όγκο 1L με προσθήκη 900 mL αποστειρωμένου νερού. Ακολούθως 100 mL του προαναφερθέντος κυτταρικού αιωρήματος μεταφέρθηκαν στις φιάλες που περιείχαν τα δοκίμια. Ως δοκίμιο ελέγχου χρησιμοποιήθηκε το PDMS. Οι φιάλες τοποθετήθηκαν σε θερμοστατούμενο αναδευτήρα (180 rpm) στους 37 °C. Δείγματα όγκου 0.1 mL λαμβάνονταν σε τακτά χρονικά διαστήματα (1, 3, 6 h) και μετά από διαδοχικές αραιώσεις (Σχήμα 15) με PBS, όγκος 0.1 mL κυτταρικού αιωρήματος επιστρώνονταν σε τρυβλία που περιείχαν το στερεό θρεπτικό μέσο LB. Τα τρυβλία επώαζονταν για 24 h στους 37 °C. Πραγματοποιήθηκε αρίθμηση των αποικιών. Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν εις διπλούν.



Σχήμα 15. Μέτρηση του αριθμού ζωντανών βακτηρίων με διαδοχικές αραιώσεις και επίστρωση σε τρυβλία

4.4.7 Μελέτη χρωματικής μεταβολής των συστημάτων TiO₂ & TCP/PDMS & TCP/PDMS συναρτήσει της θερμοκρασίας

Αρχικά, παρασκευάστηκαν τα δοκίμια, όπως αναφέρθηκε στα κεφάλαια 4.3.2 και 4.3.3. Μετά από 24 ώρες λήφθηκαν οι μετρήσεις για το δείγμα αναφοράς, με τη βοήθεια ενός χρωματομέτρου και τη χρήση λευκού φόντου, σε θερμοκρασία δωματίου 20°C. Κατόπιν, τοποθετήθηκαν σε καταψύκτη στους -19°C και μετά το πέρας 50 min, μετρήθηκαν οι συνιστώσες L, a*, και b*. Τέλος, τα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε φούρνο στους 40°C για 50 min και ακολούθησε ξανά μέτρηση με χρωματομέτρο.

4.4.8 Μελέτη επιταχυνόμενης γήρανσης των ελαστομερών πολυσιλοξάνης

4.4.8.1 Η επίδραση της επιταχυνόμενης γήρανσης στο χρώμα δοκιμίων πολυσιλοξάνης βαμμένων με θερμοχρωμική χρωστική

Μετά την παρασκευή των δοκιμίων βαμμένων με θερμοχρωμική χρωστική και των νανοσυνθέτων τους, μετρήθηκαν οι συνιστώσες L, a*, και b*, με τη βοήθεια χρωματομέτρου και τη χρήση λευκού φόντου, σε θερμοκρασία δωματίου στους 20°C. Έπειτα, μετά από έκθεση των δοκιμίων σε UV ακτινοβολία καταγράφηκε η μεταβολή των τιμών των συνιστωσών, μέσω της χρωματομετρίας, για διάφορα χρονικά διαστήματα και παρατηρήθηκε η μεταβολή του χρώματος.

Τα δείγματα ήταν εκτεθειμένα σε εναλλασσόμενους κύκλους των 4 h UV – ακτινοβολίας έντασης 0.67 W/m² και 4 h υγρασίας 50°C σε θερμαινόμενο περιβάλλον. Για την υπεριώδη ακτινοβολία χρησιμοποιήθηκαν λάμπες τύπου UVB-313, ενώ η υγρασία δημιουργήθηκε με θερμαινόμενο υδρόλουτρο δημιουργώντας συμπύκνωμα.

Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιήθηκε θάλαμος επιταχυνόμενης γήρανσης τύπου QUV-Weathering Testers της εταιρίας Q-Panel, Lab Products. Το χρωματόμετρο που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση των πειραματικών μετρήσεων είναι το Micromatch plus, Sheen Instruments. Πρόκειται για ένα φορητό χρωματόμετρο που λειτουργεί με μπαταρία και αποτελείται από μια λαβή στο άκρο της οποίας βρίσκεται η κεφαλή μέτρησης, καθώς επίσης και από έναν επεξεργαστή δεδομένων. Έχει μνήμη αποθήκευσης των μετρήσεων αλλά και τη δυνατότητα εκτύπωσής τους. Στο σύστημα περιλαμβάνονται επιπλέον πρότυπα δείγματα χρωματικών πλακετών βαθμονόμησης (calibration).



Εικόνα 26. Συσκευή εκπομπής UV ακτινοβολίας (αριστερά), όργανο μέτρησης παραμέτρων L a* b* (δεξιά)

4.4.8.2 Η επίδραση της επιταχυνόμενης γήρανσης στη θερμική μετάπτωση δοκιμίων πολυσιλοξάνης βαμμένων με θερμοχρωμική χρωστική

Μετά την παρασκευή των δοκιμίων βαμμένων με θερμοχρωμική χρωστική και των νανοσυνθέτων τους, παρελήφθησαν και ζυγίστηκαν 8-10 mg του κάθε νανοσύνθετου και κατόπιν τοποθετήθηκαν σε ειδικά καψίδια. Τα δοκίμια τοποθετήθηκαν στο φούρνο του οργάνου (Εικόνα 27), τοποθετώντας και ένα κενό καψίδιο στη θέση αναφοράς. Ακολούθησε 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.



Εικόνα 27. Όργανο DSC

Βιβλιογραφία 4^ο κεφαλαίου

- [1] Μ. Καμπούρης, Κ. Παπασπυρίδης. Τεχνολογία πολυμερών, δομή και ιδιότητες. Αθήνα 1998.
- [2] Μ. Όξενκιουν – Πετροπούλου. <<Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης – Φασματομετρικές Μέθοδοι>>. Εκδόσεις Συμμετρία. Αθήνα 2006. σελ. 322-3.
- [3] Μ. Βουγιούκα, Γ. Μπούσουλας, Β. Παυλίδου, Κ. Πρωϊκάκης, Π. Ταραντίλη. <<Σημειώσεις του Μαθήματος: Τεχνική των Πολυμερών>>. Αθήνα 2005.
- [4] Γ. Στεργιούδης. Ακτίνες Χ (XRD). ΑΠΘ. 2007-2008.
- [5] 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.
- [6] <<Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης – Εργαστηριακές ασκήσεις>>. Συλλογική Έκδοση. Εκδόσεις Ε.Μ.Π.. 2^η Έκδοση. Αθήνα 2003. σελ. 39.
- [7] T. Kokubo, H. Takadama. <<How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?>>. Biomaterials. 2006; 27(15): 2907-2915.
- [8] C. Hanks, S. Strawn, J. Wataha, R. Craig. <<Cytotoxic effects of resin components on cultured mammalian fibroblasts>>. J Dent Res 1996; 70(11): 1450-1455.
- [9] J. Wataha. <<Principles of biocompatibility for dental practitioners>>. J Prostht Dent 2001; 86(2), 203-209.
- [10] W. Geurtsen, G. Leyhausen. <<Chemical-Biological interactions of the resin monomer triethynglycol-dimethacrylate (TEGDMA)>>. J Dent Res 2003; 80(12), 2046-2050.
- [11] Rhim et al. <<Preparation and Characterization of Chitosan-Based Nanocomposite Films With Antimicrobial Activity>>. J. Agric. Food Chem. 2006; 54(16): 5814-5822.
- [12] Fonseca et al. <<Poly(lactic acid)/TiO₂ nanocomposites as alternative biocidal and antifungal materials>>. Materials Science and Engineering C. 2015; 57, 314–320.
- [13] The supplier, Degussa (Evonik) does not report the crystalline composition of P25. Many papers claiming the crystalline composition referred to papers which had not shown the method of determination.
- [14] R.I Bickely, T. Gonales – Carreno, J.S. Lees, L. Palmisano, R.D. Tilley. <<A structural investigation of titanium-dioxide photocatalysts>>. J. Solid State Chem. 1992; 92: 178-190.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΠΟΛΥΣΙΛΟΞΑΝΗΣ ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗΣ

5.1 Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο παρατίθενται τα αποτελέσματα της έρευνας με ενδιαφέρον στην επίδραση ανόργανων νανοσωματιδίων στη δομή και στα θερμικά χαρακτηριστικά των νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης. Σκοπός του κεφαλαίου αυτού είναι να γίνει συσχέτιση των μετρούμενων ιδιοτήτων με το χαρακτηρισμό της δομής του βουλκανισμένου ελαστικού. Από τη μελέτη αυτή με κατάλληλο έλεγχο των παραμέτρων του συστήματος: τύπος και μοριακό βάρος σιλκόνης, ποσοστό νανοσωματιδίων τιτανίας, θα καταστεί εφικτός ο σχεδιασμός νανοσυνθέτων με κατάλληλες για τις διάφορες εφαρμογές ιδιότητες.

Παρατίθενται, επίσης, τα αποτελέσματα της έρευνας με ενδιαφέρον στην επίδραση νανοσωματιδίων TiO_2 στις μηχανικές ιδιότητες των νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης. Σκοπός του κεφαλαίου αυτού είναι να μελετηθούν κρίσιμες μηχανικές ιδιότητες και να συσχετισθούν με τη δομή του βουλκανισμένου ελαστομερούς.

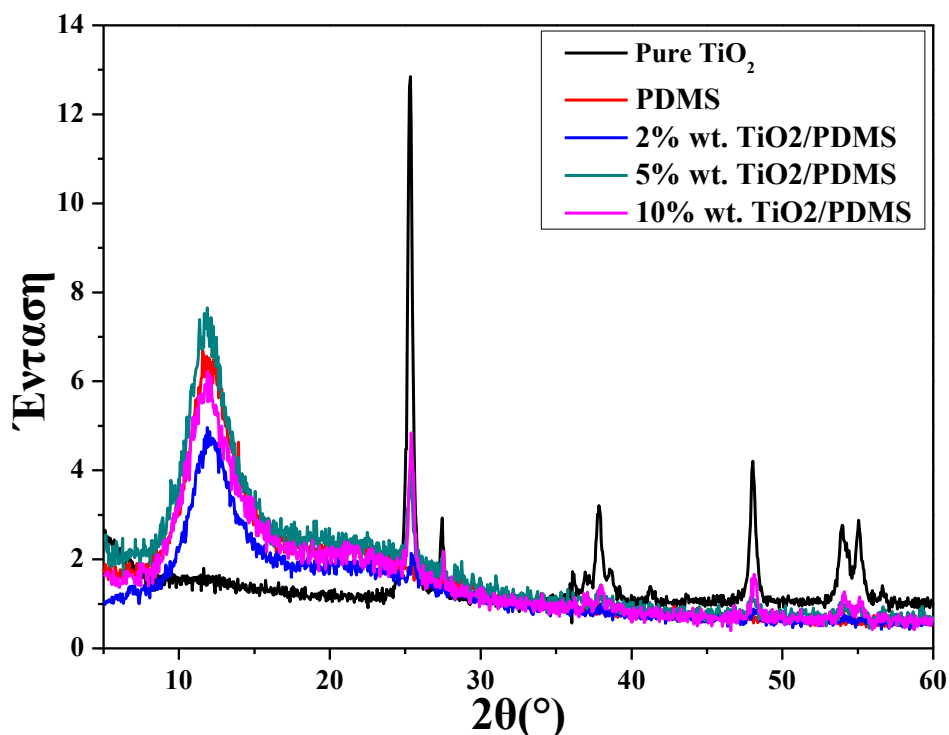
Χρησιμοποιήθηκαν πολυσιλοξάνη συμπύκνωσης χαμηλού μοριακού βάρους και νανοσωματίδια TiO_2 (Aeroxide P25). Η μελέτη της δομής των νανοσυνθέτων πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια της περίθλασης ακτινών X. Ακολούθησε μελέτη των θερμικών ιδιοτήτων με τη βοήθεια της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (TGA) και μελετήθηκε η κινητική της καύσης των νανοσυνθέτων και εξετάστηκε η επίδραση των διαφορετικών τύπων νανοσωματιδίων στο μηχανισμό θερμικής αποδόμησης της πολυσιλοξάνης. Στη συνέχεια, μελετήθηκαν οι θερμικές μεταπτώσεις μέσω της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC). Τέλος, μελετήθηκαν οι μηχανικές ιδιότητες των νανοσυνθέτων 2, 5, 10 wt.% TiO_2 /PDMS με πειράματα αντοχής σε εφελκυσμό. Επίσης, μελετήθηκε η πυκνότητα πλέγματος με τη βοήθεια της διόγκωσης σε τολουένιο.

5.2 Ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X

Μέσω της ανάλυσης με περίθλαση ακτίνων X (XRD) υπολογίζεται το πάχος, d , του ενδιάμεσου στρώματος μέσω της σχέσης του Bragg:

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

Όπου: n ακέραιος αριθμός, λ είναι το μήκος κύματος των ακτίνων X και θ η γωνία περίθλασης



Σχήμα 16. Φάσματα XRD TiO₂, PDMS, 2, 5 και 10 wt.% TiO₂/PDMS

Τα νανοσωματίδια του διοξειδίου του τιτανίου, παρουσιάζουν τις εξής κορυφές που αντιστοιχούν σε γωνίες 2θ 25.3°, 27.4°, 37.0°, 48.0°, 54.0° και 55.0° και ένταση 12.8, 2.9, 1.6, 4.2, 2.8 και 2.8. Η κορυφή που εμφανίζεται σε γωνία 2θ ίση με 12.0° αντιστοιχεί στο PDMS. Η κορυφή στα $2\theta = 25.3^\circ$ είναι η κύρια κορυφή περίθλασης της ανατάσης ^[17,19]. Επίσης, οι κορυφές περίθλασης στις 37.0° και στις 48°, στις 54.0° και στις 55.0° υποδεικνύουν τη φάση της ανατάσης ^[18,19]. Γίνεται εύκολα αντιληπτό πως στην κορυφή που είναι τοποθετημένη στις 27.4°, γίνεται μερικώς μετασχηματισμός της ανατάσης σε ρουτίλιο.

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται τα χαρακτηριστικά των κορυφών XRD για τους εξεταζόμενους τύπους νανοσυνθέτων.

Πίνακας 14. Χαρακτηριστικά κορυφών XRD για την TiO_2 και τους εξεταζόμενους τύπους νανοσυνθέτων PDMS, 5,10,15 wt.% TiO_2 /PDMS

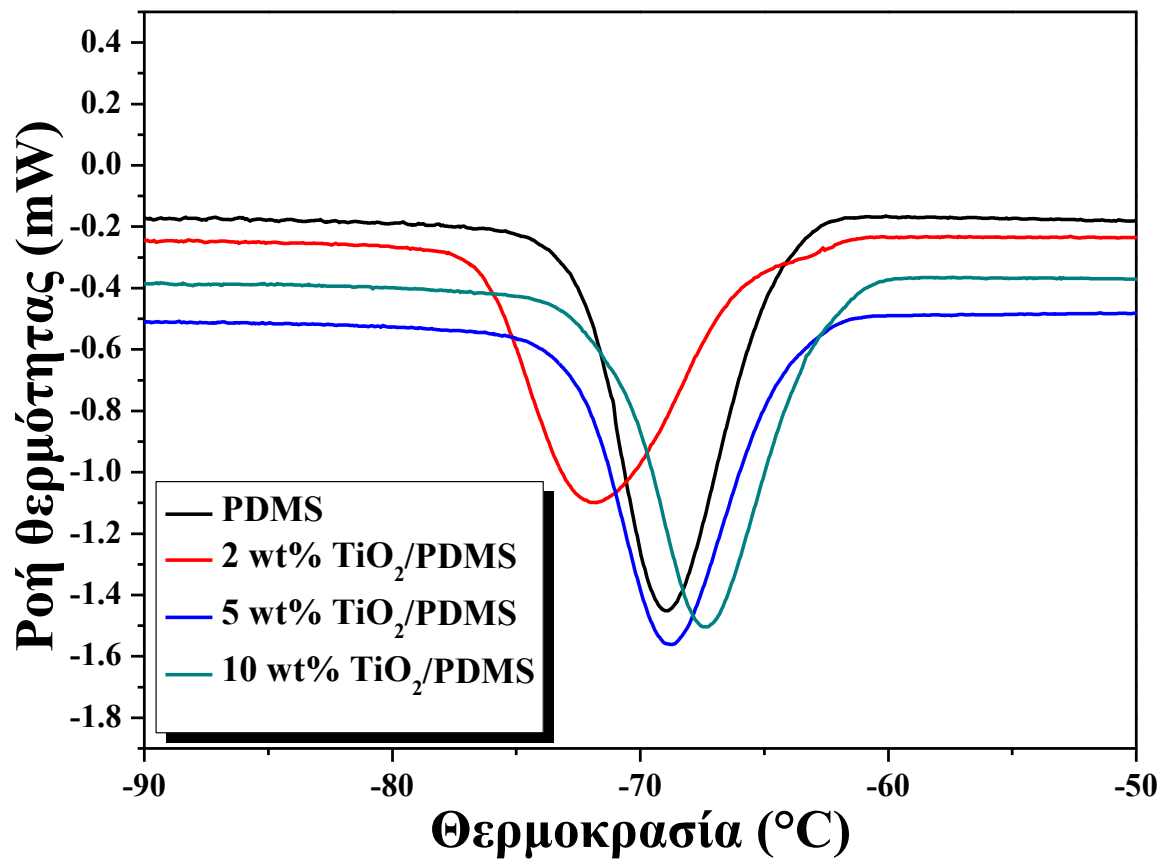
	2θ (°)	Ένταση
TiO₂	25.3	12.8
	27.4	2.9
	37.0	1.6
	48.0	4.2
	54.0	2.8
	55.0	2.8
PDMS	12.0	6.5
2 wt.% TiO₂/PDMS	12.0	7.4
	25.3	3.5
	48.0	0.9
5 wt.% TiO₂/PDMS	12.0	7.5
	25.3	3.5
	37.0	2.4
	48.0	1.9
10 wt.% TiO₂/PDMS	12.0	7.4
	25.3	3.5
	27.4	3.2
	37.0	2.4
	48.0	1.9
	54.0	1.7
	55.0	1.7

Στα δοκίμια με τις χαμηλότερες περιεκτικότητες σε τιτανία, ορισμένες κορυφές περίθλασης δεν μπορούν να αποτυπωθούν, ενώ σε υψηλότερες αναλογίες διαπιστώνεται μετατόπιση της κορυφής σε γωνίες με μικρότερη ένταση.

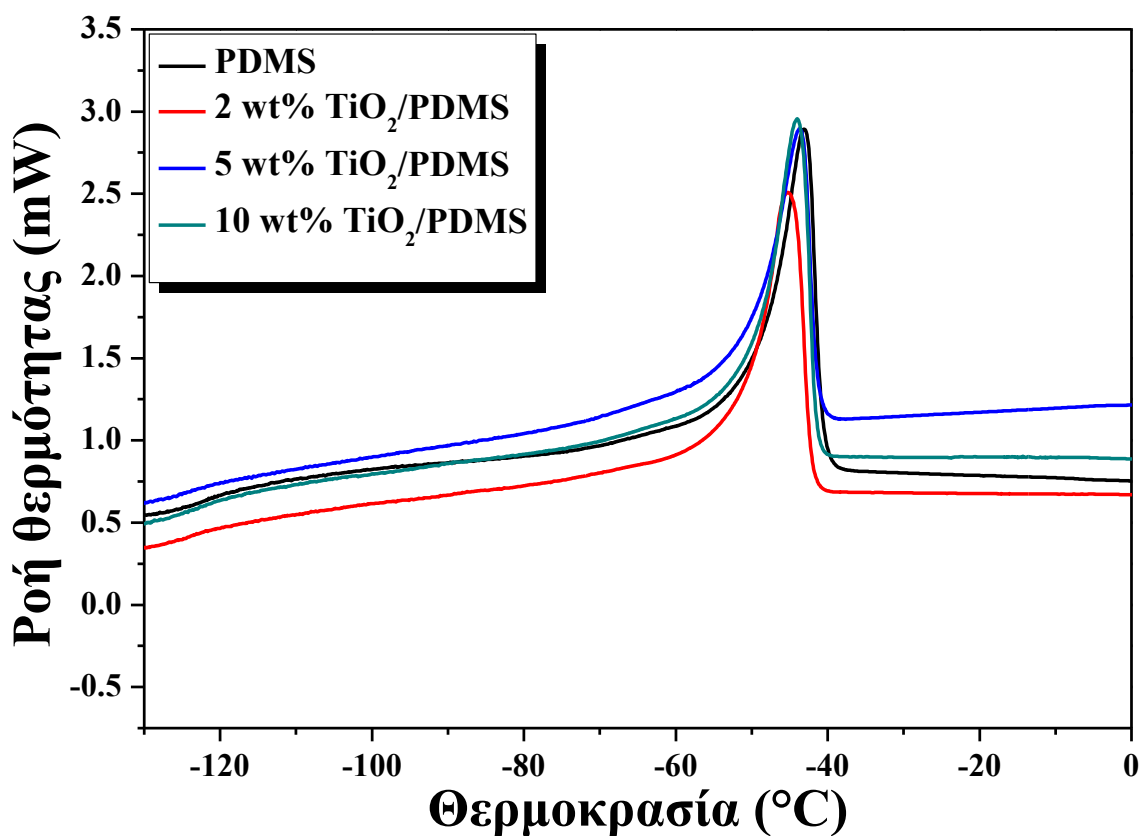
5.3 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) εφαρμόζεται για τον προσδιορισμό των θερμικών μεταπτώσεων των πολυμερών. Κατά τη διεξαγωγή των μετρήσεων, γίνεται καταγραφή της διαφοράς ροής θερμότητας μεταξύ του υπό εξέταση δείγματος και της αναφοράς, καθώς το δείγμα και η αναφορά θερμαίνονται και/ή ψύχονται με γραμμικό τρόπο σε ενιαίο χώρο. Στα γραφήματα, τα οποία ελήφθησαν, παρατηρείται η υαλώδης μετάπτωση ως βηματική αλλαγή στη γραμμή βάσης, η κρυστάλλωση ως εξώθερμη κορυφή και η τήξη ως ενδόθερμη κορυφή. Από τα διαγράμματα αυτά είναι δυνατή η εύρεση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης T_g , της θερμοκρασίας μέγιστου ρυθμού κρυστάλλωσης T_c , της ενθαλπίας κρυστάλλωσης ΔH_c , της θερμοκρασίας μέγιστου ρυθμού τήξης T_m και της ενθαλπίας τήξης ΔH_m .

Οι διαφορές, που εμφανίζονται στις θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης, σε σύγκριση με την καθαρή πολυσιλοξάνη, ερμηνεύονται ποικιλοτρόπως, καθώς αποτελούν απόρροια της δράσης πολλών παραγόντων. Αρχικά, η πυκνότητα του πλέγματος, όπως αυτή διαμορφώνεται μετά την ολοκλήρωση του βουλκανισμού των νανοσυνθέτων, οδηγεί σε αποκλίσεις από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης. Συγκεκριμένα, η αύξηση της πυκνότητας του πλέγματος δρα περιοριστικά στην κίνηση των πολυμερικών αλυσίδων, γεγονός, που δικαιολογεί την τάση αύξησης της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης.



Σχήμα 17. Καμπύλες DSC των PDMS, 2, 5, 10 wt.% TiO₂/PDMS κατά την ψύξη



Σχήμα 18. Καμπύλες DSC των PDMS, 2, 5, 10 wt.% TiO₂/PDMS κατά τη θέρμανση

Είναι εμφανές στα Σχήματα 17 και 18 ότι η θέση και το εμβαδόν των κορυφών κρυστάλλωσης και τήξης των νανοσυνθέτων δεν παρουσιάζει σημαντικές διαφορές από αυτά της καθαρής πολυσιλοξάνης.

Στο Σχήμα 17 διακρίνεται πως η προσθήκη ποσοστού 2wt.% TiO₂, οδηγεί σε τάση μετατόπισης της καμπύλης κρυστάλλωσης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, συγκριτικά με την καθαρή πολυσιλοξάνη, ενώ σε ποσοστό 5wt.% δεν υπάρχει μετατόπιση και σε 10 wt.% μετατοπίζεται προς υψηλότερες θερμοκρασίες.

Πίνακας 15. Αποτελέσματα θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης δοκιμίων PDMS, 2, 5 και 10 wt.% TiO₂/PDMS

	T _g (°C)
PDMS	-125.1 ±0.8
2 wt.% TiO₂/PDMS	-124.2 ±0.8
5 wt.% TiO₂/PDMS	-123.3 ±0.5
10 wt.% TiO₂/PDMS	-124.3 ±0.1

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 15, η υαλώδης μετάπτωση των νανοσυνθέτων παρατηρείται στις θερμοκρασίες μεταξύ των -123.6°C και -124.2°C συγκριτικά με της καθαρής πολυσιλοξάνης που παρατηρείται στους -125.1°C . Η ενσωμάτωση της τιτανίας επέφερε μια μικρή τάση μείωσης στην T_g του ελαστομερούς, σε σύγκριση με το μη ενισχυμένο ελαστομερές.

Πίνακας 16. Αποτελέσματα θερμοκρασίας κρυσταλλώσεως και ενθαλπίας κρυσταλλώσεως των PDMS, 2,5 και 10 wt.% TiO_2 /PDMS

	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_c (J/g)
PDMS	-69.0 ± 0.3	-23.54 ± 0.15
2 wt.% TiO_2/PDMS	-71.8 ± 0.3	-24.24 ± 0.08
5 wt.% TiO_2/PDMS	-68.7 ± 0.4	-23.91 ± 0.04
10 wt.% TiO_2/PDMS	-67.5 ± 0.1	-24.58 ± 0.31

Η ενσωμάτωση της τιτανίας σε ποσοστό 2 wt.% οδηγεί σε μείωση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης, ενώ σε ποσοστό 5 και 10 wt.% παρουσιάζει μικρή αύξηση. Η ενσωμάτωση του διοξειδίου του τιτανίου σε ποσοστό μικρότερο του 10 wt.%, στην πολυσιλοξάνη φαίνεται να μη διαφοροποιεί αισθητά τις θερμοκρασίες κρυστάλλωσης και τήξης.

Πίνακας 17. Αποτελέσματα θερμοκρασίας τήξης και ενθαλπίας τήξης δοκιμίων PDMS, 2,5 και 10 wt.% TiO_2 /PDMS

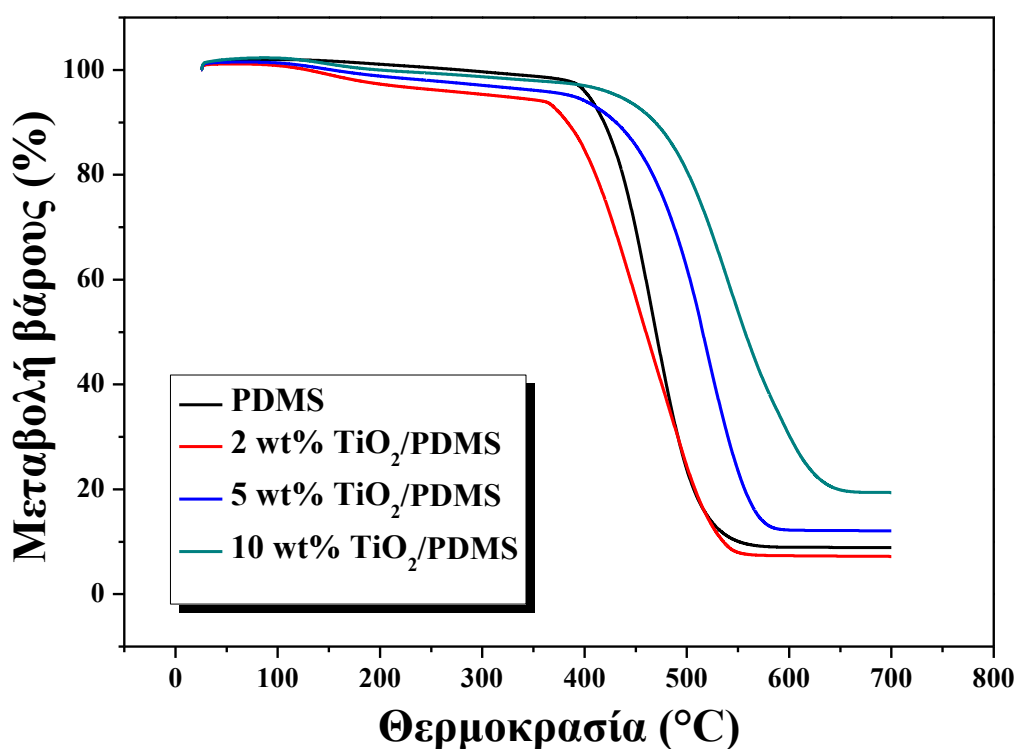
	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_m (J/g)
PDMS	-43.4 ± 0.5	26.50 ± 0.64
2 wt.% TiO_2/PDMS	-44.6 ± 0.9	25.09 ± 0.97
5 wt.% TiO_2/PDMS	-43.6 ± 0.2	28.71 ± 0.51
10 wt.% TiO_2/PDMS	-43.8 ± 0.4	27.03 ± 0.43

Δεδομένου των τιμών του παραπάνω πίνακα, οι τιμές της ενθαλπίας τήξης παρουσιάζουν μικρή αύξηση με την προσθήκη τιτανίας σε αναλογίες 5 και 10 wt.%, γεγονός που δηλώνει την αύξηση στην κρυσταλλικότητα του ελαστομερούς.

5.4 Θερμοβαρμετρική ανάλυση (TGA)

Η θερμοβαρμετρική ανάλυση (TGA) εφαρμόστηκε για τη μελέτη τόσο του μηχανισμού θερμικής διάσπασης όσο και της θερμικής σταθερότητας της πολυσιλοξάνης και των νανοσυνθέτων της. Κατά τη διεξαγωγή των μετρήσεων, γίνεται θέρμανση υπό ελεγχόμενες συνθήκες του υπό εξέταση δείγματος και συνεχής καταγραφή της μεταβολής του βάρους του συναρτήσει της θερμοκρασίας. Στην καμπύλη μεταβολής του βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας φέρονται οι εφαπτόμενες γραμμές στο σημείο πριν την έναρξη της αποδόμησης και στο σημείο όπου επιτυγχάνεται ο μέγιστος ρυθμός αποδόμησης. Η τομή των εφαπτόμενων αυτών γραμμών ορίζει τη θερμοκρασία έναρξης αποδόμησης, T_{onset} . Στη συνέχεια, χαράσσεται η πρώτη παράγωγος της καμπύλης βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας του, που αντιστοιχεί στο ρυθμό μεταβολής του βάρους του δείγματος κατά τη θέρμανσή του. Το ακρότατο της καμπύλης αυτής αντιστοιχεί στη θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αποδόμησης T_{peak} . Παράλληλα με τα παραπάνω μεγέθη, γίνεται προσδιορισμός του υπολείμματος της καύσης της καθαρής σιλικόνης καθώς και των μεταβολών, που τους επιφέρει η εισαγωγή, σε διαφορετικές αναλογίες, τιτανίας.

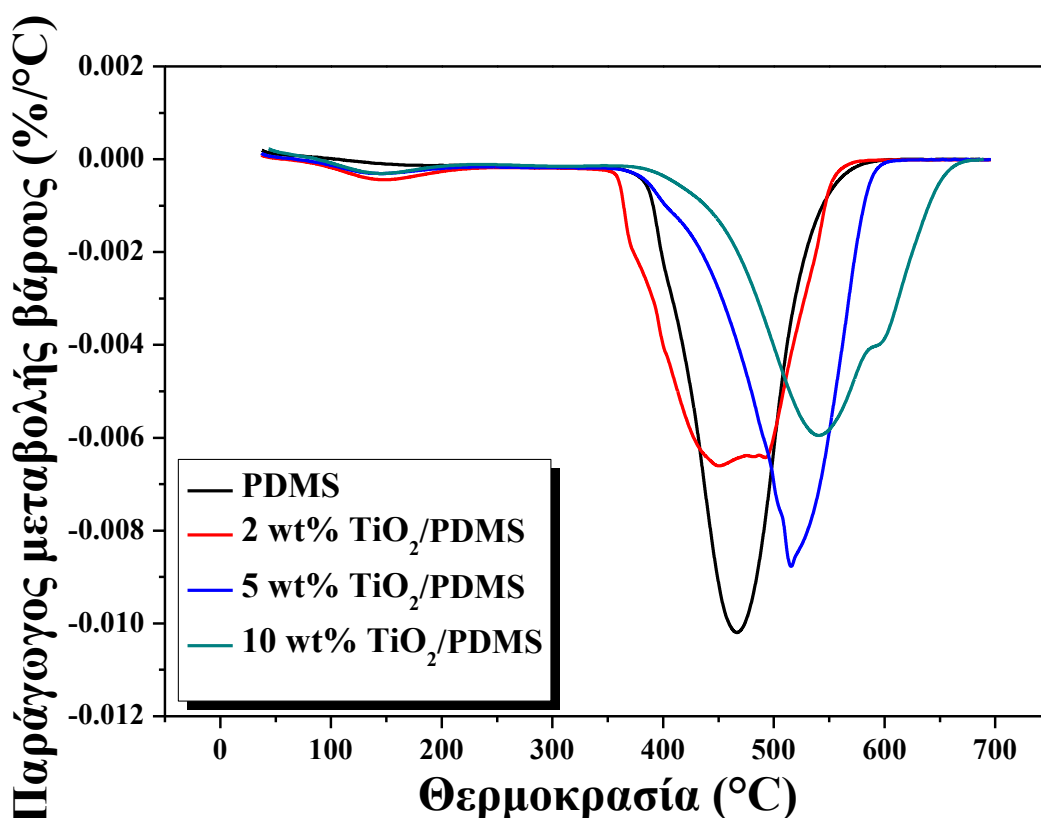
Με τη μέθοδο αυτή εξετάστηκαν τα παρακάτω δοκίμια: PDMS, 2, 5 και 10 wt.% TiO_2 /PDMS.



Σχήμα 19. Η μεταβολή του βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη δοκιμή TGA

Η εισαγωγή των νανοσωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου στην ελαστομερική μήτρα σε αναλογία 2 wt.% TiO_2 /PDMS επιφέρει μείωση της θερμικής σταθερότητας της πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης.

Σε υψηλότερες όμως αναλογίες (5 και 10 wt.%) διαπιστώνεται ανάκτηση και σημαντική βελτίωση των θερμικών της ιδιοτήτων.



Σχήμα 20. Η παράγωγος μεταβολής βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη δοκιμή TGA

Από την επεξεργασία των φασμάτων TGA προκύπτουν τα ακόλουθα αποτελέσματα:

Πίνακας 18. Αποτελέσματα θερμοκρασία έναρξης αποδόμησης, θερμοκρασίας μέγιστου ρυθμού αποδόμησης και υπολείμματος καύσης δοκιμίων PDMS, 2, 5, 10 wt.% TiO₂/PDMS

	T_{onset} (°C)	T_{peak} (°C)	Υπόλειμμα (%)
PDMS	428.1 ±0.4	474.4 ±2.2	10.2 ±0.7
2 wt.% TiO₂/PDMS	405.5 ±0.6	505.7 ±0.6	9.5 ±1.5
5 wt.% TiO₂/PDMS	471.5 ±2.8	532.0 ±1.4	13.6 ±1.0
10 wt.% TiO₂/PDMS	491.5 ±0.6	554.8 ±1.2	19.5 ±0.1

Σύμφωνα με τα δεδομένα του παραπάνω πίνακα, τα νανოსύνθετα παρουσιάζουν αύξηση της θερμοκρασίας έναρξης αποδόμησης και μέγιστου ρυθμού αποδόμησης, αναλογική με την αύξηση της περιεκτικότητας της τιτανίας.

Συγκριτικά με το δοκίμιο της PDMS, το νανοςύνθετο που περιέχει 2 wt.% TiO_2 , παρουσιάζει μείωση της θερμοκρασίας έναρξης αποδόμησης, ενώ τα υπόλοιπα δείγματα (5,10 wt. TiO_2 /PDMS) παρουσιάζουν σημαντική αύξηση. Όσον αφορά, τη θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αποδόμησης, αυτή παρουσιάζει αύξηση για όλες τις περιεκτικότητες νανοσυνθέτων σε σύγκριση με το αρχικό δείγμα, το οποίο δεν περιέχει τιτανία.

Συνεπώς, η εισαγωγή νανοσωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου συμβάλει στη βελτίωση της θερμικής σταθερότητας, με αύξηση της περιεκτικότητας σε αυτά, εκτός από το δοκίμιο 2 wt.% TiO_2 /PDMS. Τα δοκίμια 5, 10 wt.% TiO_2 /PDMS επανακτούν τη θερμική τους σταθερότητα έναντι του δείγματος της PDMS.

Σύμφωνα με τις καμπύλες του Σχήματος 20 παρατηρείται μετατόπιση της θερμικής αποδόμησης των νανοσυνθέτων στην περιοχή των υψηλότερων θερμοκρασιών, σε σύγκριση με την καμπύλη του μη ενισχυμένου πολυμερούς.

Οι τιμές του υπολείμματος καύσης αυξάνονται αναλογικά με την περιεκτικότητα του TiO_2 , γεγονός αναμενόμενο αφού το ανόργανο μέσο ενίσχυσης δεν αποδομείται θερμικά στην εξεταζόμενη θερμοκρασιακή περιοχή.

Η επίδραση της διασταύρωσης κατά τη διάρκεια της θερμικής αποικοδόμησης της PDMS μπορεί να αγνοηθεί λόγω της πολύ χαμηλής πυκνότητας διασύνδεσης. Σε προηγούμενες μελέτες^[14], έχει βρεθεί ότι η εμφάνιση ενδο-και διαμοριακών αναδιατάξεων, μέσω της κυκλικής μεταβατικής κατάστασης, μπορεί να εξηγήσει την απομάκρυνση της κυκλικής διμεθυλοσιλοξάνης και τη συντόμευση του μήκους υπολειμματικής αλυσίδας μέχρι να είναι πολύ βραχεία για να κυκλοφορήσει. Αυτή η διαδικασία μπορεί να συσχετιστεί με το πρώτο βήμα της διαδικασίας αποικοδόμησης της σκέτης PDMS, με τη μέγιστη θερμοκρασία απώλειας βάρους (T_{peak}) στους 474.4 °C. Μπορεί, επίσης, να σχετίζεται με την εξάτμιση των υπολειμματικών γραμμικών τμημάτων των PDMS αλυσίδων. Αυτή η υποβάθμιση μπορεί επίσης να σχετίζεται με την υποβάθμιση του PDMS με υψηλότερη πυκνότητα διασύνδεσης, η οποία περιορίζει την κινητικότητα των αλυσίδων PDMS και δυσκολεύουν την ανάπτυξη ενδο- και διαμοριακών αναδιατάξεων^[15].

Η παρουσία του TiO_2 στην μήτρα PDMS οδήγησε σε πολλαπλά στάδια αποικοδόμησης. Αυτή η συμπεριφορά σχετίζεται με μια μεταβολή του μηχανισμού θερμικής αποικοδόμησης του PDMS παρουσία TiO_2 . Επιπλέον, το φαινόμενο φραγμού των σωματιδίων TiO_2 στη διάχυση των πτητικών έχει προωθήσει τη μετατόπιση των κύριων διαδικασιών απώλειας βάρους σε υψηλότερες

θερμοκρασίες σε σύγκριση με τη σκέτη PDMS. Για τα ελαστομερή με TiO_2 , η ποσότητα του υπολείμματος ήταν υψηλότερη από την ποσότητα TiO_2 προστέθηκε στη μήτρα PDMS^[16].

5.5 Δοκιμή σε εφελκυσμό

Στις μηχανικές ιδιότητες, η συμπεριφορά των νανοσυνθέτων είναι συνδεδεμένη με την καλή διασπορά του μέσου ενίσχυσης στην ελαστομερική μήτρα και τη διεπιφάνεια, που σχηματίζεται μεταξύ νανοσωματιδίων και ελαστομερούς.

Η ενσωμάτωση νανοσωματιδίων TiO_2 στην ελαστομερική μήτρα οδηγεί σε βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες, που μπορούν να αποδοθούν σε υψηλότερη επιφανειακή ενέργεια και στη χημική δραστηριότητα των νανοσωματιδίων, επιτρέποντάς τους να αλληλεπιδράσουν φυσικά και χημικά με την ελαστομερική μήτρα και να ενισχύσουν το τρισδιάστατο δίκτυο.

Πίνακας 19. Αποτελέσματα αντοχής σε εφελκυσμό, μέτρου ελαστικότητας και επιμήκυνσης σε θραύση νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης

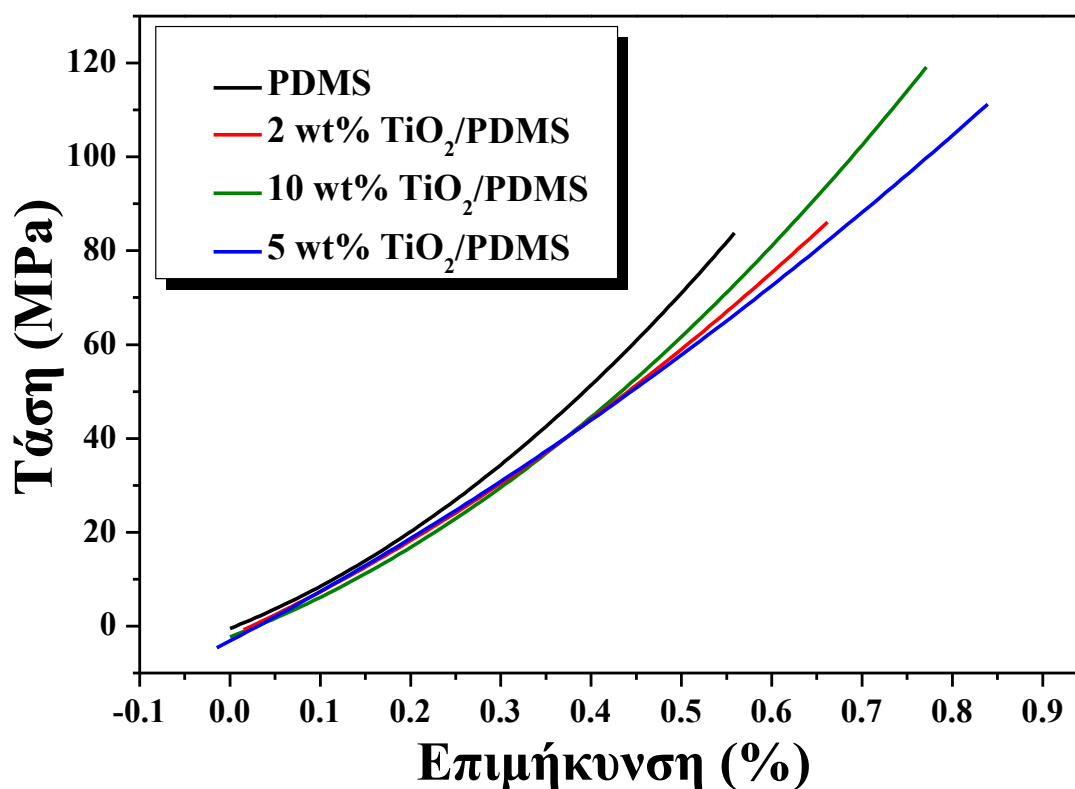
	Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	Μέτρο ελαστικότητας (MPa)	Επιμήκυνση σε θραύση (%)
PDMS	0.55 ±0.10	1.10 ±0.02	93.6 ±5.25
2 wt.% TiO_2/PDMS	0.65 ±0.01	1.15 ±0.02	107.5 ±4.64
5 wt.% TiO_2/PDMS	0.82 ±0.02	1.28 ±0.08	114.7 ±3.25
10 wt.% TiO_2/PDMS	0.89 ±0.08	1.39 ±0.08	127.1 ±0.52

Από τις τιμές του Πίνακα 19 διακρίνεται η αυξητική τάση της αντοχής σε εφελκυσμό αυξανόμενης της περιεκτικότητας της TiO_2 . Η τάση αυτή δεν είναι τόσο έντονη στην υψηλότερη συγκέντρωση (10 wt.% TiO_2) γιατί είναι πιθανόν να σχηματίζονται συσσωματώματα, και σε αυτά συσσωρεύονται τάσεις που οδηγούν τελικά στην αστοχία του νανοσυνθέτου. Παρατηρείται, επομένως, αύξηση 18.2, 49.1 και 61.8% αντίστοιχα με προσθήκη 2, 5 και 10 wt.% TiO_2 . Επομένως, στις μηχανικές ιδιότητες η συμπεριφορά των συνθέτων εξαρτάται από τη συγκέντρωση της τιτανίας σε συνδυασμό με την καλή διασπορά.

Η αύξηση του μέσου ελαστικότητας, που διαπιστώνεται από τα δεδομένα του παραπάνω πίνακα, συνεπάγεται αύξηση της ακαμψίας, της αντίστασης στην παραμόρφωση, που οφείλεται στην εισαγωγή του διοξειδίου του τιτανίου. Επίσης, αύξηση της περιεκτικότητας της τιτανίας οδηγεί σε σχεδόν αναλογική αύξηση του μέτρου ελαστικότητας.

Η επιμήκυνση στη θραύση αυξάνεται αναλογικά με την αύξηση του ποσοστού της τιτανίας. Μέγιστη επιμήκυνση παρατηρείται στο δοκίμιο 10wt.% TiO_2 /PDMS με ποσοστό 127.1%, σε σύγκριση με την καθαρή PDMS που μετρήθηκε ίση με 93.6%.

Από την πραγματοποίηση των δοκιμών εφελκυσμού προέκυψε το παρακάτω διάγραμμα.



Σχήμα 21. Καμπύλες τάσης παραμόρφωσης κατά τη δοκιμή εφελκυσμού για τα δοκίμια PDMS, 2, 5, 10 wt.% TiO_2 /PDMS

Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τη δοκιμή του εφελκυσμού συμφωνούν με αυτά της βιβλιογραφίας. Όπως αναφέρει ο Han ^[13], αν και τα νανοσωματίδια τιτανίας ενισχύουν την ελαστομερική μήτρα, είναι σημαντική η ομοιόμορφη διασπορά τους στη μήτρα, γιατί σε διαφορετική περίπτωση μπορούν να παρατηρηθούν συσσωματώματα που επηρεάζουν τις μηχανικές ιδιότητες. Όταν το ελαστομερές σιλικόνης ευρίσκεται κάτω από την επίδραση εξωτερικών δυνάμεων, τα

συσσωματώματα δρουν ως κέντρα όπου συγκεντρώνονται οι τάσεις, μειώνοντας τη μηχανική αντοχή του ελαστομερούς σιλικόνης [13].

Το γεγονός αυτό, σύμφωνα με τους Han και Kiat-amnuay [13], συμβάλλει στην εξήγηση τυχόν παρατηρούμενης μείωσης της αντοχής σε εφελκυσμό και του ποσοστού επιμήκυνσης. Ωστόσο, με την προσθήκη νανοσωματιδίων παρατηρήθηκε βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων, μέσω της αντοχής σε εφελκυσμό και της επιμήκυνσης σε θραύση [13].

5.6 Διόγκωση σε τολουένιο

Προκειμένου να μελετηθούν οι ιδιότητες πλέγματος των ελαστομερών σιλικόνης, και η επίδραση των ανόργανων σωματιδίων, έγιναν πειράματα διόγκωσης σε τολουένιο σε θερμοκρασία δωματίου. Η διόγκωση υπολογίζεται από το 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 των σταροδεσμών (M_c), χρησιμοποιείται η σχέση των Flory-Huggins (Εξ. 2):

$$\frac{\rho_c}{M_c} = - \frac{[\ln(1-u_2) + u_2 + \chi \cdot u_2^2]}{v_1 \left(u_2^{\frac{1}{2}} - \frac{u_2}{2} \right)} \quad (\text{Εξ. 2})$$

όπου

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

V_0 : ο αρχικός όγκος του πολυμερούς πριν τη διόγκωση

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

χ : η παράμετρος αλληλεπίδρασης του Flory για το σύστημα πολυμερούς-διαλύτη

v_1 : ο γραμμομοριακός όγκος του διαλύτη (για το τολουένιο: $v_1 = 106.8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)

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

Γίνεται παραδοχή ότι δεν υπάρχουν απώλειες πλέγματος.

Ο υπολογισμός της παραμέτρου αλληλεπίδρασης πολυμερούς – διαλύτη, χ , για το τολουένιο (καλός διαλύτης) γίνεται από την (Εξ. 3):

$$\chi = \chi_1 + \chi_2 \cdot u_2 \quad (\text{Εξ. 3})$$

όπου από τη βιβλιογραφία λαμβάνουμε τιμές: $\chi_1=0.48$ και $\chi_2=0.38$ (για $T=20^\circ\text{C}$)

Το κλάσμα όγκου του πολυμερούς, u_2 , δίνεται από την (Εξ.4):

$$u_2 = \frac{V_0}{V} = \frac{M_p/\rho_p}{(M_p/\rho_p + M_s/\rho_s)} \quad (\text{Εξ. 4})$$

όπου

M_p : η μάζα του πολυμερούς πριν τη διόγκωση (g),

ρ_p : η πυκνότητα του πολυμερούς (g cm^3),

M_s : η μάζα του προσροφημένου διαλύτη στην κατάσταση ισορροπίας (g),

ρ_s : η πυκνότητα του διαλύτη (για τολουένιο: $\rho_s=871 \text{ kg/m}^3$)

Για τον υπολογισμό, από τον εφελκυσμό, του μοριακού βάρους ανάμεσα στις συνδέσεις διασταύρωσης, M_c , χρησιμοποιείται η (Εξ. 5):

$$E = \frac{3 \cdot R \cdot T \cdot \rho}{M_c} \quad (\text{Εξ. 5})$$

όπου

E: το μέτρο ελαστικότητας (MPa)

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

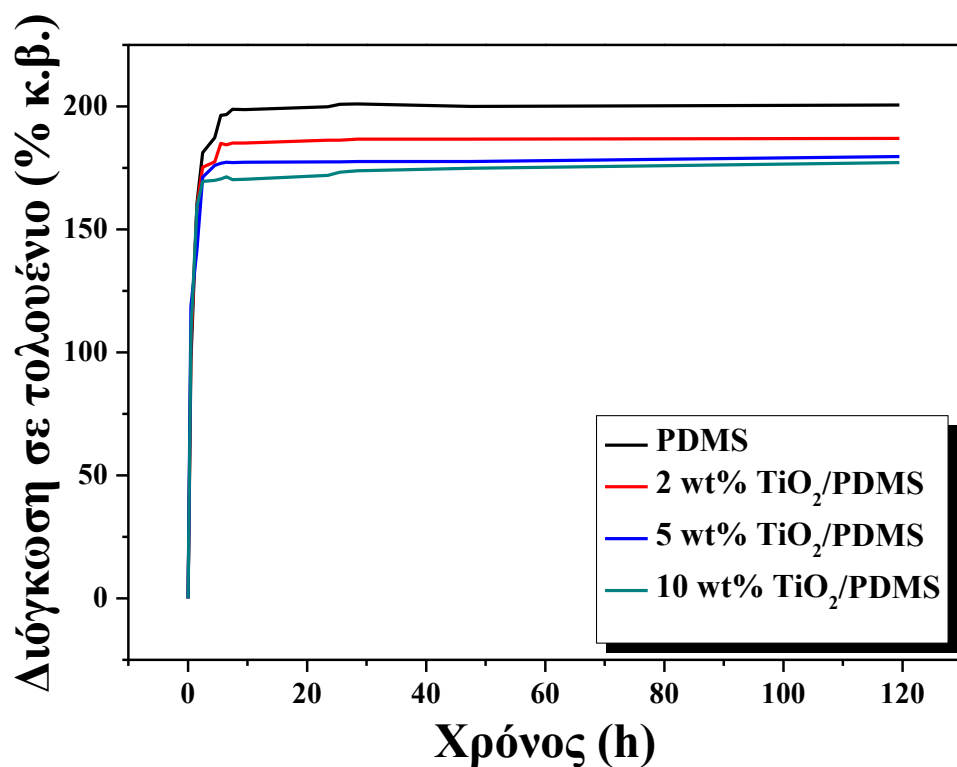
T = 293K

ρ : η πυκνότητα της πολυσιλοξάνης

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

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

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 22, η εισαγωγή της τιτανίας επηρεάζει τη διόγκωση του νανοσυνθέτου.



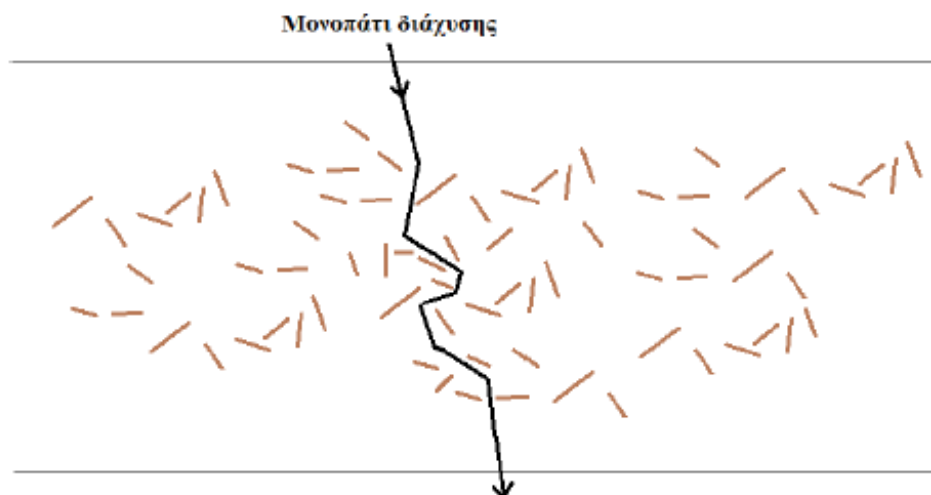
Σχήμα 22. Διόγκωση σε τολουένιο των δοκιμών PDMS, 2, 5, 10 wt.% TiO₂/PDMS

Πίνακας 20. Αποτελέσματα πυκνότητας πλέγματος (M_c) από τη διόγκωση σε τολουένιο νανοσυνθέτων TiO₂/PDMS

LMW PDMS	Διόγκωση (% κ.β.)
PDMS	200.59 ±0.19
2 wt.% TiO ₂ /PDMS	186.74 ±0.56
5 wt.% TiO ₂ /PDMS	177.68 ±0.17
10 wt.% TiO ₂ /PDMS	177.21 ±0.15

LMW PDMS	M_c (g/mol) (Από διόγκωση)	M_c (Από μέτρο ελαστικότητας)
PDMS	6763.25 ±400.48	6411.11 ±0.02
2 wt.% TiO ₂ /PDMS	6689.84 ±395.67	6132.37 ±0.02
5 wt.% TiO ₂ /PDMS	6605.55 ±188.58	5509.55 ±0.08
10 wt.% TiO ₂ /PDMS	5543.76 ±148.82	5073.54 ±0.08

Με την παρουσία των νανοσωματιδίων, το <<δαίδαλώδες>> της διαδρομής που πρέπει να ακολουθήσουν τα μόρια του διαλύτη προκειμένου να εισχωρήσουν μέσα στο δοκίμιο, αυξάνεται.



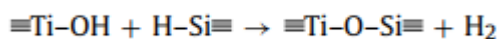
Εικόνα 28. Σχηματική αναπαράσταση του μονοπατιού διάχυσης

Ταυτόχρονα, τόσο οι φυσικές όσο και οι χημικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αλυσίδων του πολυμερούς με τα νανοσωματίδια ενισχύουν περαιτέρω τη δυσκολία του διαλύτη να εισέλθει εσωτερικά του νανοσυνθέτου ^[20]. Διαπιστώνεται σε όλα τα υπό μελέτη συστήματα, μικρότερη διόγκωση σε τολουένιο όσο η περιεκτικότητα σε τιτανία αυξάνεται. Συγκρίνοντας όλους τους τύπους νανοσυνθέτων, συμπεραίνεται ότι μικρότερη διόγκωση παρουσιάζει το νανοσύνθετο 10 wt.% TiO₂/PDMS, ενώ μεγαλύτερη το δοκίμιο της PDMS. Από τον υπολογισμό του μοριακού βάρους μεταξύ των διαδοχικών σταυροδεσμών M_c , φαίνεται ότι η PDMS δημιουργεί αραιότερο πλέγμα συγκριτικά με τα δοκίμια που περιέχουν και τιτανία.

Η συσχέτιση μεταξύ των τιμών του M_c που υπολογίζονται με τις δύο διαφορετικές μεθόδους οδηγεί στον εντοπισμό των αποκλίσεων. Οι αποκλίσεις αυτές είναι δικαιολογημένες καθώς οι υπολογιζόμενες τιμές του M_c έχουν προέλθει μετά από κάποιες παραδοχές. Ειδικότερα, η θεωρία της ελαστικότητας θεωρεί τέλει το πλέγμα του ελαστομερούς που δημιουργείται κατά το βουλκανισμό, το οποίο είναι δύσκολο να επιτευχθεί πειραματικά^[12]. Παρόλα αυτά, και με τους δύο τρόπους προσδιορισμού καταγράφεται μείωση του M_c , όσο η περιεκτικότητα σε τιτανία αυξάνεται, και επομένως αυξάνεται η πυκνότητα του πλέγματος των νανοσυνθέτων σε σχέση με το αντίστοιχο της μη ενισχυμένης σιλικόνης. Οι τιμές του M_c που υπολογίζονται από τη μελέτη της διόγκωσης συγκρίνονται με βιβλιογραφικά αποτελέσματα ^[16]. Από τη σύγκριση αυτή, προκύπτει ότι οι τιμές του μοριακού βάρους μεταξύ των διαδοχικών σταυροδεσμών για τα διαφορετικά νανοσύνθετα ακολουθούν σχεδόν αναλογική φθίνουσα πορεία, όσο η ποσότητα της τιτανίας αυξάνεται.

Η ποσότητα ισορροπίας του τολουενίου ωθεί τις πολυμερικές αλυσίδες να λάβουν μια επιμήκη διαμόρφωση. Έτσι, όσο μικρότερο είναι το μοριακό βάρος μεταξύ των διαδοχικών σταυροδεσμών, M_c , τόσο χαμηλότερη είναι η διόγκωση.

Σύμφωνα με αυτά τα αποτελέσματα, μια αύξηση στην ποσότητα του TiO_2 η οποία συνέβαλε στην μείωση της τιμής M_c . Σύμφωνα με τον Silva ^[21], το φαινόμενο αυτό μπορεί να εξηγηθεί από την εμφάνιση αντιδράσεων συμπύκνωσης μεταξύ των ομάδων Ti-OH στην επιφάνεια της TiO_2 και των ομάδων Si-H στους σταυροδεσμούς, όπως περιγράφεται στην αντίδραση που απεικονίζεται παρακάτω, η οποία μειώνει τη διαθεσιμότητα των ομάδων Si-H.



Βιβλιογραφία 5^ο κεφαλαίου

- [1] Μ. Όξενκιουν – Πετροπούλου. <<Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης – Φασματομετρικές Μέθοδοι>>. Εκδόσεις Συμμετρία. Αθήνα 2006. σελ. 322-3.
- [2] Γ. Στεργιούδης. Ακτίνες Χ (XRD). ΑΠΘ. 2007-2008.
- [3] 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.
- [4] <<Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης – Εργαστηριακές ασκήσεις>>. Συλλογική Έκδοση, Εκδόσεις Ε.Μ.Π. 2^η Έκδοση. Αθήνα 2003. σελ. 39
- [5] R. Zong, Y. Hu, S. Wang, L. Song. <<Thermogravimetric evaluation of PC/ABS/montmorillonite nanocomposite>>. Polymer Degradation and Stability 2004; 83(3): 423–428.
- [6] D. Fragiadakis, P. Pissis. <<Glass transition and segmental dynamics in poly(dimethylsiloxane)/silica nanocomposites studied by various techniques>>. Journal of Non-Crystalline Solids. 2007; 353(47-51): 4344–4352.
- [7] M. Soutzidou, A. Panas, K. Viras. <<Differential scanning calorimetry (DSC) and Raman spectroscopy study of poly(dimethylsiloxane)>>. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. 1998; 36(15): 2805-2810.
- [8] P. Flory. Principles of Polymer Chemistry. Cornell Univ. Press, 9th Ed. 1975. p. 579.
- [9] D. Schmidt, E. Giannelis. <<Silicate Dispersion and Mechanical Reinforcement in Polysiloxane/Layered Silicate Nanocomposites>>. Chem. Mater. 2010; 22(1): 167-174.
- [10] ALEX C. M. KUO. <<Poly(dimethylsiloxane)>>. Polymer Data Handbook. Oxford University Press, Inc. 1999. p. 1-25.
- [11] Iqbal Ahmed, Nasrul Fikry Che Pa, Mohd Ghazali Mohd Nawawi, Wan Aizan Wan Abd Rahman. <<Modified Polydimethylsiloxane/Polystyrene Blended IPN Pervaporation Membrane for Ethanol/Water Separation>>. Wiley Online Library. 2011.
- [12] Μ. Καμπούρης, Κ. Παπασπυρίδη. <<ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ>>. Αθήνα 1998.
- [13] Y. Han, S. Kiat-amnuay, J. M. Powers, Y. Zhao. <<Effect of nano-oxide concentration on the mechanical properties of a maxillofacial silicone elastomer>>. School of Stomatology, Fourth Military Medical University, China; University of Texas Dental Branch at Houston, Houston, Tex.
- [14] G. Camino, S.M. Lomakin, M. Laguard. <<Thermal polydimethylsiloxane degradation. Part 2. The degradation mechanisms>>. Polymer. 2002; 43: 2011–2015.
- [15] M.A. Schiavon, S.U.A. Redondo, S.R.O. Pina, I.V.P. Yoshida. <<Investigation on kinetics of thermal decomposition in polysiloxane networks used as precursors of silicon oxycarbide glasses>>. J. Non-Cryst. Solids. 2002; 304: 92–100.

- [16] E. Radovanovic, M.F. Gozzi, M.C. Goncalves, I.V.P. Yoshida. <<Silicon oxycarbide glasses from silicone networks>>. J. Non-Cryst. Solids. 1999; 248: 37–48.
- [17] M. Ba-Abbad, A.H. Kadhum, A. Mohamad, M.S. Takriff, K. Sopian. <<Synthesis and Catalytic Activity of TiO₂ Nanoparticles for Photochemical Oxidation of Concentrated Chlorophenols under Direct Solar Radiation>>. Int.J.Electrochem.Sci. 2012; 7: 4871-4888.
- [18] K. Thamaphat, P. Limsuwan, B. Ngotawornchai. <<Phase Characterization of TiO₂ Powder by XRD and TEM>>. Kasetsart.J.(Nat. Sci.). 2008; 42: 357-361.
- [19] M. Stucchi. <<TiO₂ Photocatalysis for Improving the Air Quality: from Molecules, to Building Materials Development>>. Universita degli Studi di Milano. 2016-2017.
- [20] Σ. Βασιλάκος. Σχεδιασμός, Παρασκευή και Μελέτη Νανοσυνθέτων Υλικών Πολυσιλοξάνης για Βιοϊατρικές Εφαρμογές. Διδακτορική Διατριβή. Αθήνα 2013.
- [21] V.P. Silva, M.P. Paschoalino, M.C. Goncalves, M.I. Felisberti, W.F. Jardim, I.V.P. Yoshida. <<Silicone rubbers filled with TiO₂: Characterization and photocatalytic activity>>. Materials Chemistry and Physics. 2009; 113: 395–400.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο

ΜΕΛΕΤΗ ΑΝΤΙΒΑΚΤΗΡΙΑΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ

6.1 Εισαγωγή

Τα βιοϊατρικά υλικά με βάση τη σιλικόνη είναι επιρρεπή σε προσκόλληση βακτηρίων, η οποία αποτελεί την κύρια αιτία ανησυχίας για τη λειτουργία του τεχνητού υλικού. Τα νανοσωματίδια τιτανίας ενσωματώθηκαν στη σιλικόνη, με στόχο τη μείωση του βακτηριακού πληθυσμού. Στο κεφάλαιο αυτό, μελετώνται τα αποτελέσματα σχετικά με τη βιωσιμότητα του E.coli μετά την ενσωμάτωση του TiO₂. Η σημαντική μείωση του βακτηριακού πληθυσμού επιβεβαιώθηκε από την πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε.

Συγκεκριμένα στα πλαίσια του κεφαλαίου αυτού, παρατίθενται τα αποτελέσματα της μελέτης των αντιβακτηριακών ιδιοτήτων των δοκιμών 10 wt.% TiO₂/PDMS έναντι των δοκιμών της σκέτης PDMS. Τα δείγματα αφού ακτινοβοληθούν εμβαπτίζονται σε βακτηριακές καλλιέργειες E.coli, αφήνονται προς επώαση και λαμβάνονται δείγματα ανά τακτά χρονικά διαστήματα και επιστρώνονται σε τρυβλία. Μετρώντας τον αριθμό των αποικιών υπολογίζεται ο αριθμός των βακτηρίων στο αρχικό δείγμα (CFU/ mL) όπως επίσης και το ποσοστό μείωσης των αποικιών (%R).

6.2 Υπολογισμός παραμέτρων για την μελέτη της αντιβακτηριακής δράσης

Ο υπολογισμός του αριθμού των βακτηρίων στο αρχικό δείγμα γίνεται με την εφαρμογή της (Εξ. 6)^[1]:

$$\text{CFU/mL} = \frac{\text{Αριθμός αποικιών στο τρυβλίο} \times \text{Συντελεστής αραιώσης}}{\text{Όγκος δείγματος που επιστρώθηκε (mL)}} \quad (\text{Εξ. 6})$$

Η αντιβακτηριακή δράση εκτιμήθηκε με βάση το ποσοστό μείωσης των αποικιών (percent reduction of the colonies) (%R). Το ποσοστό μείωσης των αποικιών υπολογίστηκε σύμφωνα με την (Εξ. 7)

$$\%R = \frac{(\text{CFU}_{\text{PDMS}} - \text{CFU}_{\text{TiO}_2/\text{PDMS}})}{\text{CFU}_{\text{PDMS}}} \quad (\text{Εξ. 7})$$

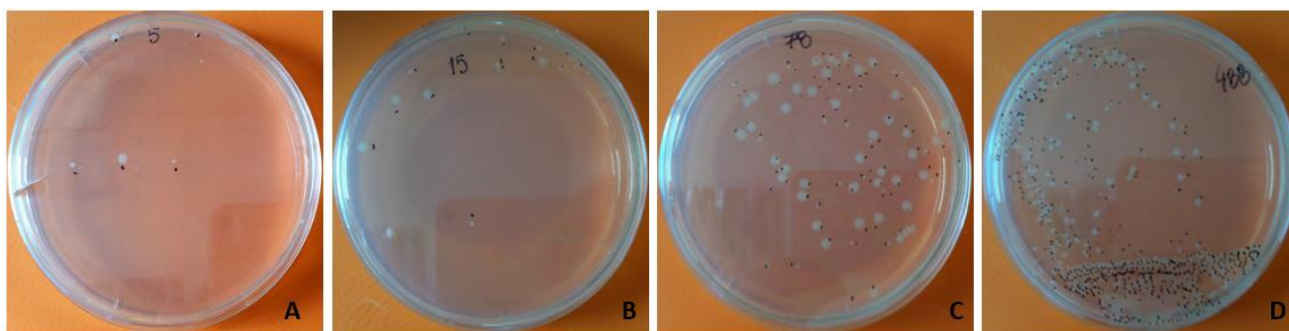
η οποία συσχετίζει τον αριθμό των αποικιών μετά την επώαση του βακτηρίου E. coli παρουσία του πολυμερούς (PDMS) (CFU_{PDMS}) με τον αριθμό των αποικιών μετά την επώαση του βακτηρίου παρουσία των δοκιμίων $TiO_2/PDMS$ ($CFU_{TiO_2/PDMS}$) (Fonseca et al., 2015)^[2].

Τα αποτελέσματα της αντιβακτηριακής δράσης των δοκιμίων 10% wt $TiO_2/PDMS$ τα οποία έχουν ακτινοβοληθεί με UV, για διαφορετικούς χρόνους έκθεσης του βακτηρίου στο δοκίμιο παρουσιάζονται στον Πίνακα 21.

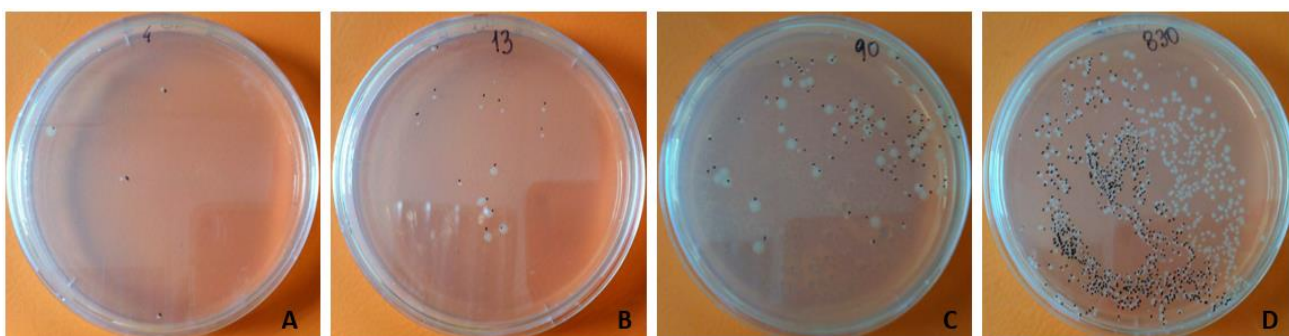
Πίνακας 21. Ποσοστό μείωσης των αποικιών του βακτηρίου E. coli

Χρόνος έκθεσης του βακτηρίου (h)	% R
1	68.28 ±2.31
3	72.82 ±11.84
6	71.52 ±4.04

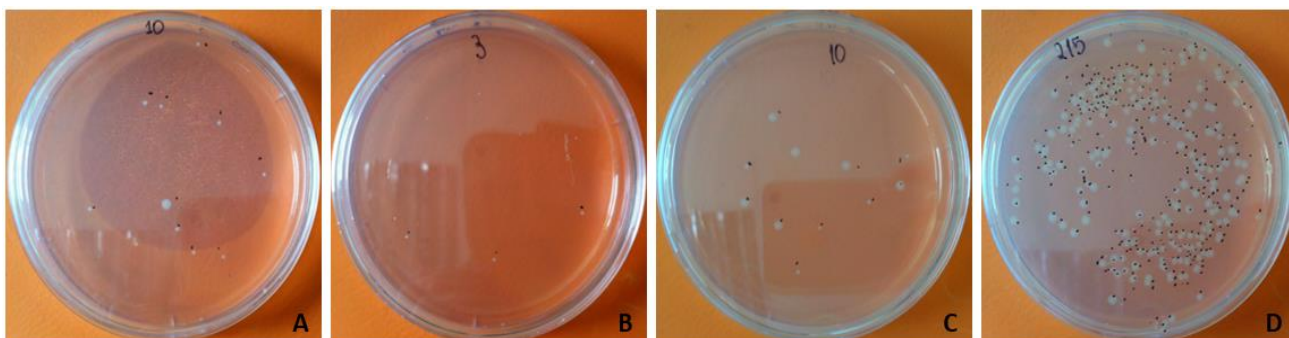
Στις παρακάτω εικόνες διακρίνεται ο αριθμός των αποικιών μετά από 0, 1, 3, 6 ώρες επώασης της καλλιέργειας με την προσθήκη του αντίστοιχου δοκιμίου (PDMS, 10 wt.% TiO₂/PDMS).



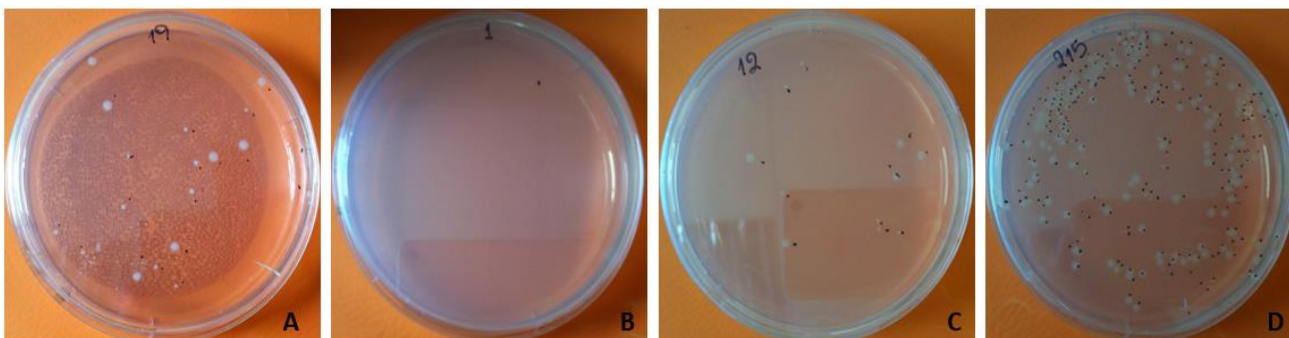
Εικόνα 29. Αριθμός αποικιών μετά από A) 0, B) 1, C) 3, D) 6 ώρες επώασης για τα δείγματα PDMS (α' δείγμα)



Εικόνα 30. Αριθμός αποικιών μετά από A) 0, B) 1, C) 3, D) 6 ώρες επώασης για τα δείγματα PDMS (β' δείγμα)



Εικόνα 31. Αριθμός αποικιών μετά από A) 0, B) 1, C) 3, D) 6 ώρες επώασης για τα δείγματα 10 wt.% TiO₂/PDMS (α' δείγμα)



Εικόνα 32. Αριθμός αποικιών μετά από A) 0, B) 1, C) 3, D) 6 ώρες επώασης για τα δείγματα 10 wt.% TiO₂/PDMS (β' δείγμα)

Σύμφωνα με τον Πίνακα 21 και των Εικόνων 29, 30, 31, 32 παρατηρείται αντιβακτηριακή δράση. Η διαπίστωση αυτή έγινε τόσο οπτικά από την αρίθμηση των βακτηριακών αποικιών στα τρυβλία με άγαρ, όσο και ποσοτικά μέσω του ποσοστού μείωσης των αποικιών του βακτηρίου E.coli. Συμπεραίνεται πως η μείωση του αριθμού των βακτηρίων, χρησιμοποιώντας δοκίμια τιτανίας (10 wt.% TiO₂/PDMS) που έχουν ακτινοβοληθεί, ήταν αρκετά σημαντική. Συγκεκριμένα, τα νανοσύνθετα αυτά εμφάνισαν βακτηριοκτόνο δράση μειώνοντας τον αριθμό των αποικιών. Η παρουσία νανοσωματιδίων TiO₂ προκαλεί οξειδωτικό στρες στα βακτήρια και κυτταρικό θάνατο.

Στον Πίνακα 21 φαίνεται η αντιβακτηριακή δράση των νανοσυνθέτων τιτανίας, 10 wt.% TiO₂/PDMS, που έχουν προηγουμένως ενεργοποιηθεί μετά από ακτινοβολήση με UV. Ο αριθμός των αποικιών μειώθηκε κατά 68.28, 72.82, 71.52 % για τις 1, 3, 6 πρώτες ώρες. Επομένως, παρατηρείται σημαντική καταστολή της βακτηριακής ανάπτυξης. Στα δοκίμια 10 wt.% TiO₂/PDMS παρατηρήθηκε μείωση του αριθμού των αποικιών την πρώτη ώρα σε σχέση με τις αρχικές βακτηριακές αποικίες. Στη συνέχεια, ο αριθμός του βακτηριακού πληθυσμού παρουσιάζει μικρή αύξηση γεγονός που σημαίνει ότι υπάρχει κατανάλωση των οξειδωτικών ριζών. Παρά την μικρή αύξηση του αριθμού των αποικιών στα δείγματα τιτανίας/PDMS, παρατηρούνται λιγότερες βακτηριακές αποικίες σε σύγκριση με τα δείγματα της μη ενισχυμένης PDMS.

Το φαινόμενο αυτό μπορεί να εξηγηθεί μέσω του σχηματισμού των οξειδωτικών ριζών, που μπορούν να καταστρέψουν την κυτταρική μεμβράνη των E.coli^[4]. Η παραγωγή των ριζών αυτών είναι αποτέλεσμα της φωτοενεργοποίησης της τιτανίας. Όταν το διοξείδιο τιτανίου απορροφά το υπεριώδες φως, ξεκινά μια αλυσίδα συμβάντων που οδηγεί στην παραγωγή οξειδωτικών ριζών. Αυτές οι ρίζες 'επιτίθενται' στο περιβάλλον του δοκιμίου. Οι δραστικές ρίζες -OH* που απελευθερώνονται κατά την ακτινοβολήση της επιφάνειας του TiO₂/PDMS, αυξήθηκαν λόγω του μηχανισμού αναγέννησης των οξειδωτικών ριζών, λόγω οξείδωσης κατά την έκθεση των δοκιμίων στην ακτινοβολία UV, και οδηγεί, σύμφωνα με τον Fenoglio^[3] στην καταστροφή λιπιδίων και νουκλεϊκών οξέων που απαρτίζουν την κυτταρική μεμβράνη. Αυτό οδηγεί στον κυτταρικό θάνατο, που παρατηρείται την πρώτη ώρα της επώασης. Μετά την κατανάλωση των οξειδωτικών ριζών, διαπιστώνεται αύξηση του βακτηριακού πληθυσμού, καθώς ο αντιβακτηριακός παράγοντας δεν ήταν πλέον παρόν στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων.

Συγκεκριμένα, σύμφωνα με τους Chen και Mao^[5], ο θάνατος του βακτηριακού πληθυσμού πραγματοποιείται μέσω των νανοσωματιδίων της ενεργοποιημένης τιτανίας των νανοσυνθέτων. Τα νανοσωματίδια της τιτανίας οδηγούν στην παραγωγή οξειδωτικών ριζών που παράγονται κατά την φωτοενεργοποίηση. Ο αντιβακτηριακός παράγοντας προκαλεί οξείδωση της πολυακόρεστης φωσφολιπιδιακής κυτταρικής μεμβράνης των βακτηρίων, οδηγώντας σε απώλεια της αναπνευστικής τους δραστηριότητας και κατόπιν σε κυτταρικό θάνατο ^[5].

Ταυτόχρονα με τη μελέτη των δοκιμίων 10 wt.% TiO₂/PDMS μελετώνται και τα δοκίμια της σκέτης PDMS ως προς την αντιβακτηριακή τους δράση. Όπως παρατηρείται στις Εικόνες 31, 32 από τα αποτελέσματα της μελέτης, ο αριθμός των αποικιών αυξάνεται καθώς αυξάνεται και ο χρόνος επώασης. Δεν παρατηρήθηκε αντιβακτηριακή δράση, αλλά αύξηση του ρυθμού ανάπτυξης του βακτηριακού πληθυσμού. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί μιας και το δοκίμιο της PDMS δεν περιέχει ενσωματωμένο αντιβακτηριακό παράγοντα, που θα οδηγήσει σε θάνατο των βακτηρίων.

Συμπεραίνουμε πως η ενσωμάτωση τιτανίας στη μάζα της πολυσιλοξάνης, εκτός των άλλων ιδιοτήτων που διαπιστώθηκε ότι επηρεάζει, προσδίδει και αντιβακτηριακή δράση στα νανοσύνθετά τους. Επομένως, τα δοκίμια 10 wt.% TiO₂/PDMS, που μελετήθηκαν στην εργασία αυτή κρίνονται κατάλληλα ως εμφυτεύματα για χρήση στη γναθοπροσωπική προσθετική.

Βιβλιογραφία 6^ο κεφαλαίου

- [1] Rhim et al. <<Preparation and Characterization of Chitosan-Based Nanocomposite Films With Antimicrobial Activity>>. J. Agric. Food Chem. 2006; 54(16): 5814-5822.
- [2] Fonseca et al. <<Poly(lactic acid)/TiO₂ nanocomposites as alternative biocidal and antifungal materials>>. Materials Science and Engineering C. 2015; 57: 314–320.
- [3] I. Fenoglio, G. Greco, S. Livraghi, B. Fubini. «Non-UV-Induced Radical Reactions at the Surface of TiO₂ Nanoparticles That May Trigger Toxic Responses,». Chem. Eur. J. 2009; 15: 4614–4621.
- [4] D. Depan, R.D.K. Misra. <<On the determining role of network structure titania in silicone against bacterial colonization: Mechanism and disruption of biofilm>>. Materials Science and Engineering C. 2014; 34: 221–228.
- [5] X. Chen , S. S. Mao. «Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications and applications». Chemical Reviews. 2007; 107(7): 2891–2959.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΣΤΙΣ ΧΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΠΟΛΥΣΙΛΟΞΑΝΗΣ ΒΑΜΜΕΝΩΝ ΜΕ ΘΕΡΜΟΧΡΩΜΙΚΗ ΧΡΩΣΤΙΚΗ

7.1 Εισαγωγή

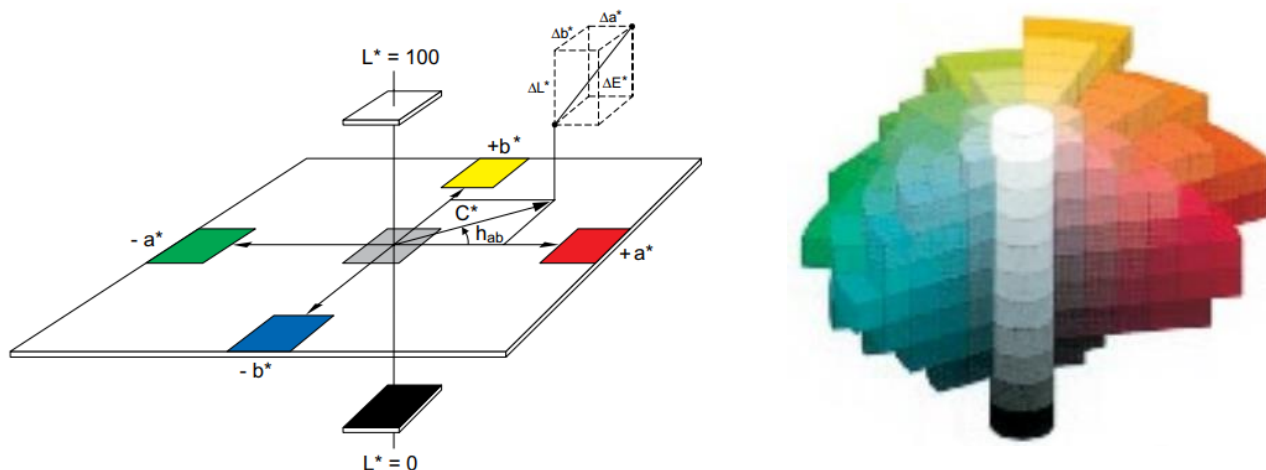
Τα ελαστομερή σιλικόνης χρησιμοποιούνται για την κατασκευή εξωτερικών εμφυτευμάτων και είναι χρωματισμένα ώστε να ταιριάζει με το παρακείμενο δέρμα του προσώπου. Το χειμώνα, σε ορισμένα άτομα, το χρώμα του δέρματος αλλάζει προς το κόκκινο, πράγμα που οδηγεί σε διαφορά χρώματος μεταξύ των προσθέτων και του περιβάλλοντος ιστού. Ο σκοπός αυτής της μελέτης ήταν να μελετηθεί η χρήση θερμοχρωμικής χρωστικής, μια χρωστική ουσία που αλλάζει χρώμα για να μιμηθεί την αλλαγή του χρώματος του δέρματος σε κρύες καιρικές συνθήκες.

Συγκεκριμένα, συγκρίνεται η επίδραση των διαφόρων συγκεντρώσεων θερμοχρωμικής χρωστικής (0.2 wt.% TCP/PDMS και 0.6 wt.% TCP/PDMS) καθώς και η ενσωμάτωση ποσοστού τιτανίας (2 wt.% TiO₂/PDMS) στη μάζα της σιλικόνης. Οι διαφορές στο χρώμα υπολογίστηκαν σύμφωνα με το σύστημα CIELAB, και οι μεταβολές στις τιμές των συντεταγμένων του χρώματος L*, a*, και b* αναλύθηκαν με γενική γραμμική μοντελοποίηση για επαναλαμβανόμενες μετρήσεις. Το χρώμα των δειγμάτων σε θερμοκρασία δωματίου συγκρίθηκε με το χρώμα των δοκιμίων μετά από αποθήκευση σε καταψύκτη στους -19°C και για 50 λεπτά.

7.2 Κλίμακα CIELAB

Χρωματομετρία είναι η επιστήμη που ασχολείται με τον ποσοτικό προσδιορισμό και τη φυσική περιγραφή της ανθρώπινης αντίληψης του χρώματος. Από τις διάφορες μεθόδους που υπάρχουν ώστε να υπολογιστεί η μεταβολή του χρώματος, η πιο κοινή είναι το σύστημα CIELAB. Σύμφωνα με αυτή την κλίμακα, κάθε χρωματικό αποτέλεσμα αποτελεί συνδυασμό τριών στοιχείων:

- A) της απόχρωσης
- B) του δείκτη φωτεινότητας
- Γ) του δείκτη χρωματισμού



Εικόνα 33. Απεικόνιση σε τρισδιάστατο σύστημα συντεταγμένων

Το κάθε χρώμα περιγράφεται από 3 χρωματικές συντεταγμένες (L^* , a^* , b^*). Ο άξονας L^* αποθηκεύει την πληροφορία φωτεινότητας της εικόνας (Τιμές: 0 (μέλαν) - 100 (λευκό)), ενώ οι a^* και b^* αποθηκεύουν τις πληροφορίες χρώματος (δεν υπάρχουν αριθμητικά όρια).

$a^* > 0$ Αποχρώσεις του ερυθρού

$a^* < 0$ Αποχρώσεις του πράσινου

$b^* > 0$ Αποχρώσεις του κίτρινου

$b^* < 0$ Αποχρώσεις του κυανού

Η τιμή μηδέν για τους άξονες a^* και b^* αντιπροσωπεύει την ουδέτερη περιοχή των φαιών αποχρώσεων.

Αυτό το ενιαίο σύστημα προσφέρει επίσης τον αποτελεσματικό υπολογισμό των διαφορών χρώματος μεταξύ δείγματος και αναφοράς: ΔL , Δa^* , Δb^* και ΔE . Επιπλέον παράμετροι που μπορούν να προσδιοριστούν είναι οι ΔC και ΔH , μέσω των οποίων προσδιορίζονται ο κορεσμός και η απόχρωση.

Ο κορεσμός καθορίζει σε ποιο βαθμό το εμφανιζόμενο χρώμα είναι καθαρό ή είναι μαζί με λευκό, φαιό ή μέλαν, δηλαδή με όλα τα μήκη κύματος του φωτός. Δίνει την αίσθηση του πόσο «καθαρό» είναι ένα χρώμα. Ένα πλήρως κορεσμένο χρώμα αποτελείται από μόνο μία συχνότητα. Ένα χρώμα μπορεί να είναι «βαθύ» ή απαλό. Ο κορεσμός ενός χρώματος εξαρτάται από την ποσότητα λευκού φωτός που περιέχει. Όσο περισσότερο λευκό φως περιέχει ένα χρώμα τόσο μικρότερος είναι ο κορεσμός του (π.χ. το κόκκινο και το ροζ).

Η απόχρωση είναι το διαφορετικό χρώμα των επιφανειών. Οι διαφορετικές αποχρώσεις οφείλονται στα διαφορετικά μήκη κύματος φωτός. Αντικειμενικά χαρακτηρίζεται από το επικρατέστερο μήκος κύματος, το οποίο ανακλώμενο από το σώμα ή διερχόμενο μέσα από αυτό φθάνει στον παρατηρητή.

Οι χρωματικές μεταβολές και οι διαφορές στον κορεσμό και την απόχρωση των δοκιμίων υπολογίστηκαν από τους κάτωθι τύπους (εξισώσεις, 8 έως 11):

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (\text{Εξ. 8})$$

$$\text{Όπου } \Delta L^* = L^*_{\text{δείγματος}} - L^*_{\text{αναφοράς}} \quad (\text{Εξ. 9})$$

$$\Delta a^* = a^*_{\text{δείγματος}} - a^*_{\text{αναφοράς}} \quad (\text{Εξ. 10})$$

$$\Delta b^* = b^*_{\text{δείγματος}} - b^*_{\text{αναφοράς}} \quad (\text{Εξ. 11})$$

Η μεταβολή του χρώματος των δοκιμίων για να είναι αντιληπτή από ανθρώπινο μάτι πρέπει να ισχύει $\Delta E \geq 1$.

Ο κορεσμός υπολογίζεται από τον τύπο $C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}}$ (Εξ. 12), ενώ η απόχρωση επιλέγοντας την κατάλληλη από τις επόμενες σχέσεις (εξισώσεις 13 έως 18):

$$h = \tan^{-1}(b^*/a^*) \text{ όταν } a^* > 0 \text{ και } b^* \geq 0 \quad (\text{Εξ. 13})$$

$$h = 0^\circ \text{ όταν } a^* = 0 \text{ και } b^* = 0 \quad (\text{Εξ. 14})$$

$$h = 90^\circ \text{ όταν } a^* = 0 \text{ και } b^* > 0 \quad (\text{Εξ. 15})$$

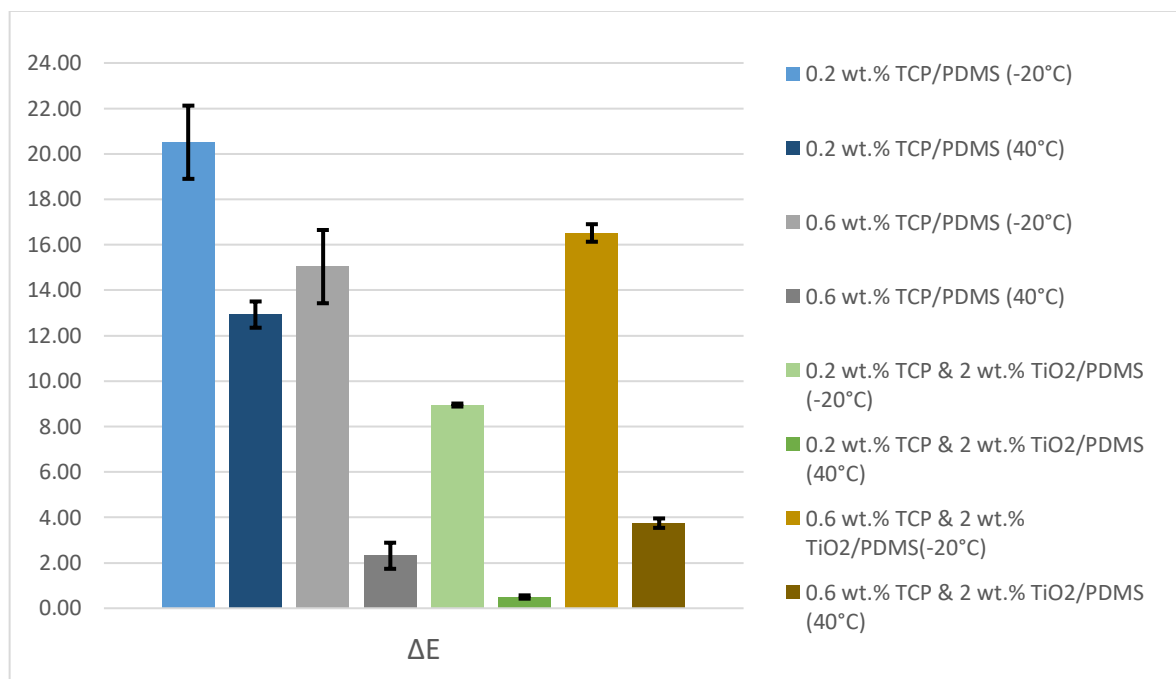
$$h = 180^\circ + \tan^{-1}(b/a) \text{ όταν } a^* < 0 \quad (\text{Εξ. 16})$$

$$h = 270^\circ \text{ όταν } a^* = 0 \text{ και } b^* < 0 \quad (\text{Εξ. 17})$$

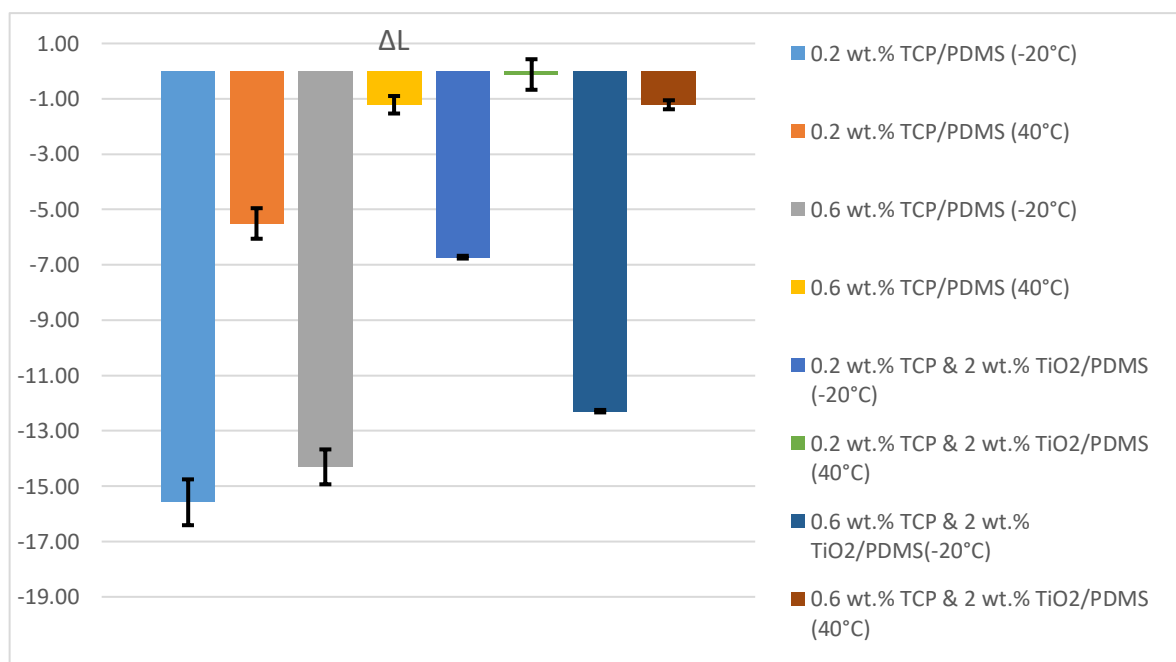
$$h = 360^\circ + \tan^{-1}(b/a) \text{ όταν } a^* > 0 \text{ και } b^* < 0 \quad (\text{Εξ. 18})$$

7.3 Αποτελέσματα πειραματικής μελέτης

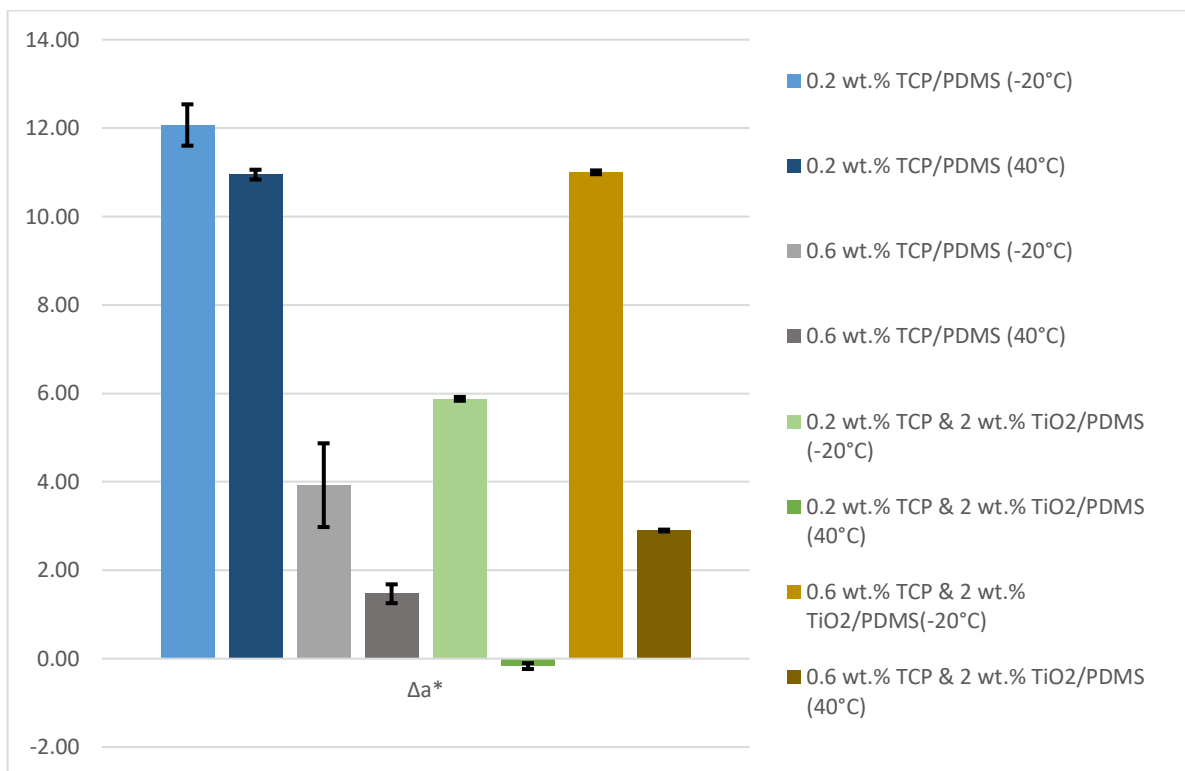
Από την επεξεργασία των πειραματικών μετρήσεων για τα δοκίμια 0.2 & 0.6 wt. % TCP/PDMS και 0.2 wt. % TCP & 2 wt. % TiO₂/PDMS, 0.6 wt. % TCP & 2 wt. % TiO₂/PDMS, προκύπτουν οι παρακάτω πίνακες για τις τιμές του ΔΕ, ΔL, Δa* και Δb*.



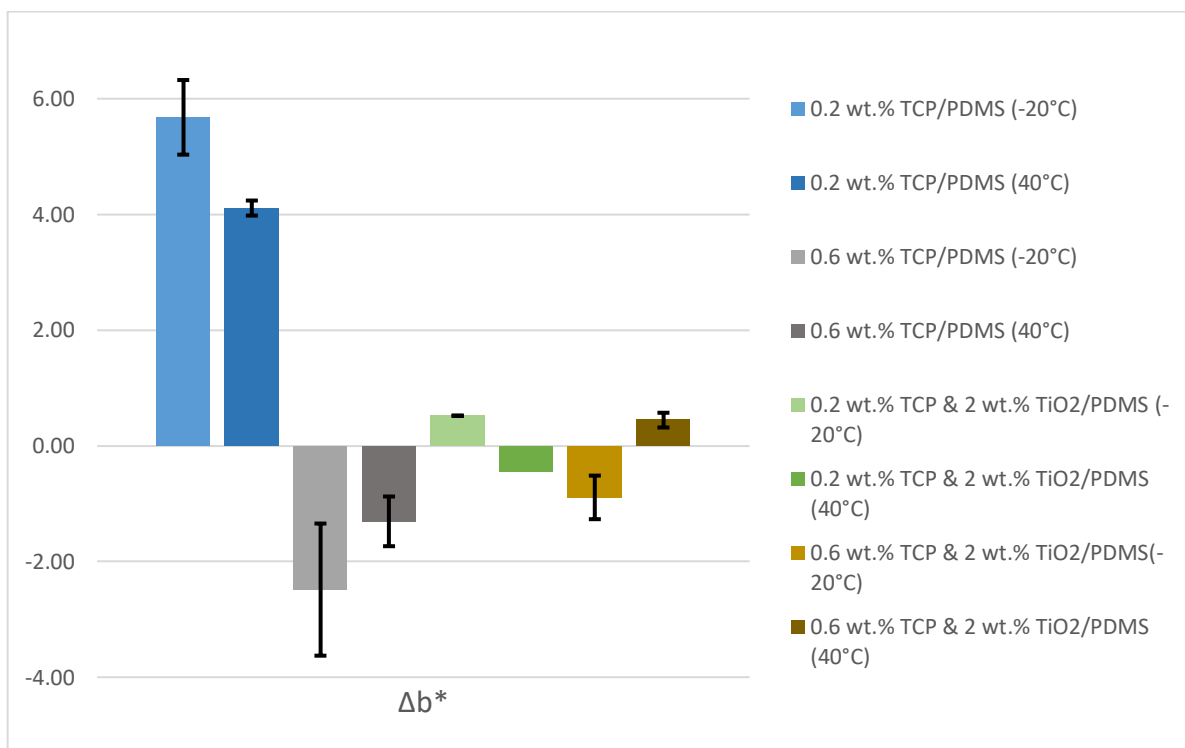
Σχήμα 23. Μεταβολές του χρώματος σε θερμοκρασίες -20°C & 40°C για δοκίμια PDMS και 2 wt. % TiO₂/PDMS, βαμμένων με θερμοχρωμική χρωστική



Σχήμα 24. Μεταβολές της συνιστώσας L σε θερμοκρασίες -20°C & 40°C για PDMS και 2 wt. % TiO₂/PDMS, βαμμένων με θερμοχρωμική χρωστική



Σχήμα 25. Μεταβολές της συνιστώσας a* σε θερμοκρασίες -20°C & 40°C για δοκίμια PDMS και 2 wt. % TiO₂/PDMS, βαμμένων με θεμοχρωμική χρωστική



Σχήμα 26. Μεταβολές της συνιστώσας b* σε θερμοκρασίες -20°C & 40°C για δοκίμια PDMS και 2 wt. % TiO₂/PDMS, βαμμένων με θεμοχρωμική χρωστική

Από το Σχήμα 23 παρατηρείται ότι η συνολική μεταβολή στο χρώμα των δοκιμίων είναι πιο έντονη στους -20°C από ότι στους 40°C . Η συνιστώσα a^* καθορίζει την ερυθρότητα του δοκιμίου, ενώ το Δa^* τη διαφορά στην ερυθρότητα του δοκιμίου αναφοράς από το εξεταζόμενο. Η μεταβολή αυτή είναι σημαντική για χρωστικές σιλικονών που χρησιμοποιούνται στη γναθοπροσωπική προσθετική με δεδομένο ότι το δέρμα αποκτά ελαφρά κόκκινο χρώμα όταν μειώνεται η θερμοκρασία. Δεν υπάρχει αντίστοιχη απαίτηση για υψηλότερες θερμοκρασίες.

Η χρωματική μεταβολή για το δοκίμιο 0.2 wt.% TCP/PDMS είναι μεγαλύτερη από του δοκιμίου 0.6 wt.% TCP/PDMS στη θερμοκρασία των -20°C (μεταβολή στο a^* από 13.67 στο 25.74 για το δοκίμιο 0.2 wt.% TCP/PDMS και από 35.87 στο 39.79 για το 0.6 wt.% TCP/PDMS) και η συνολική μεταβολή του ΔE είναι 20.51 για το 0.2 wt.% TCP/PDMS και 15.04 για το 0.6 wt.% TCP/PDMS, που εξηγείται από το Σχήμα 25, αφού η μεταβολή στο Δa^* για το πρώτο δοκίμιο είναι μεγαλύτερο από ότι στο δεύτερο. Αντίστοιχα, κάτι παρόμοιο συμβαίνει και στη θερμοκρασία των 40°C . Οι αναλυτικές πειραματικές τιμές διακρίνονται στον Πίνακα 22.

Επίσης, από τον υπολογισμό του κορεσμού (Πίνακας 22) παρατηρείται ότι αυξάνεται σε σχέση με το δείγμα αναφοράς και για τις δύο υπό εξέταση θερμοκρασίες, και για τα δύο δείγματα. Μεγαλύτερη αύξηση διακρίνεται στην τιμή του κορεσμού, για όλα τα δείγματα, στη θερμοκρασία -20°C . Το ίδιο συμβαίνει και με την απόχρωση. Αυτό σημαίνει πως το χρώμα των δοκιμίων στη θερμοκρασία των -20°C είναι πιο έντονα ερυθρό από ότι στη θερμοκρασία των 40°C .

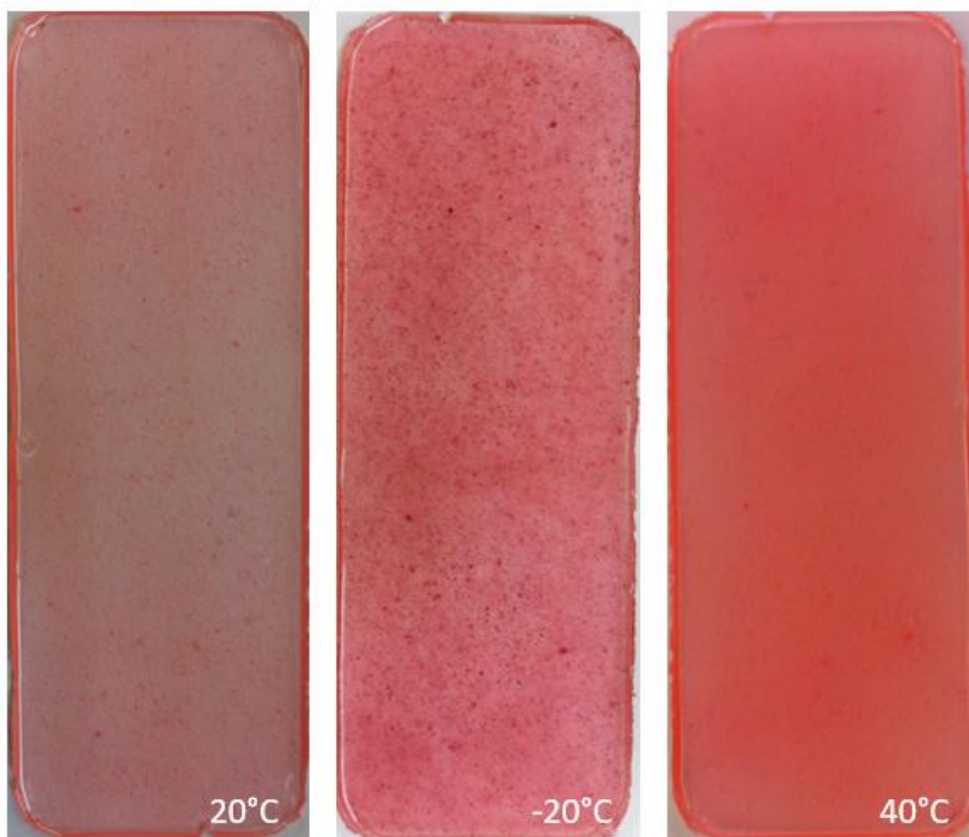
Πίνακας 22. Πειραματικές μετρήσεις των ΔE , a^* , b^* , L , C , h για το δείγμα 0.2 wt.% TCP/PDMS

0.2 wt.% TCP/PDMS			
	Αναφοράς (20°C)	-20°C	40°C
ΔE		20.51 \pm 1.15	12.93 \pm 0.58
a^*	13.67 \pm 0.28	25.74 \pm 0.75	24.61 \pm 0.39
b^*	4.37 \pm 0.14	10.05 \pm 0.79	8.48 \pm 0.27
L	75.73 \pm 0.41	60.14 \pm 1.24	70.22 \pm 0.96
C (κορεσμός)	14.35 \pm 0.31	27.63 \pm 1.08	26.03 \pm 0.47
h (απόχρωση)	17.73 \pm 0.27	21.33 \pm 0.47	19.01 \pm 0.40

Πίνακας 23. Πειραματικές μετρήσεις των ΔΕ, a*, b*, L, C, h για το δείγμα 0.6 wt.% TCP/PDMS

0.6 wt.% TCP/PDMS			
	Αναφοράς (20°C)	-20°C	40°C
ΔΕ		15.04 ±1.61	2.31 ±0.57
a*	35.87 ±0.51	39.79 ±1.46	37.34 ±0.30
b*	33.66 ±1.03	31.18 ±2.17	32.36 ±0.60
L	54.30 ±0.74	40.00 ±1.37	53.08 ±1.06
C (κορεσμός)	49.19 ±1.15	50.55 ±2.62	49.41 ±0.67
h (απόχρωση)	43.18 ±0.64	38.08 ±0.56	40.91 ±0.63

Στις παρακάτω εικόνες διακρίνεται η διαφορά του χρώματος μεταξύ του αρχικού δοκιμίου αναφοράς που μετρήθηκε στους 20°C, στους -20°C και στους 40°C για κάθε δείγμα.



Εικόνα 34. Δοκίμιο 0.2 wt.% TCP/PDMS σε διάφορες θερμοκρασίες



Εικόνα 35. Δοκίμιο 0.6 wt.% TCP/PDMS σε διάφορες θερμοκρασίες

Η προσθήκη ποσοστού 2 wt.% TiO₂ φαίνεται να μειώνει τη χρωματική διαφορά, αφού ο παράγοντας a*, από τις πειραματικές μετρήσεις, φαίνεται να μειώνεται περίπου στο μισό (Πίνακας 24). Το δοκίμιο 0.2 wt.% TCP & 2 wt.% TiO₂/PDMS έχει μικρότερη τιμή ΔΕ από το 0.6 wt.% TCP & 2 wt.% TiO₂/PDMS, που εξηγείται επίσης από την τιμή του παράγοντα a*. Η συμπεριφορά αυτή είναι αναμενόμενη με δεδομένο ότι η τιτανία προσδίδει λευκό χρώμα κι ο συνδυασμός της με την ερυθρή χρωστική έχει ως αποτέλεσμα την "αραίωση" στον τόνο της κόκκινης χρωστικής και κατά συνέπεια μειώνονται οι χρωματικές μεταβολές που προκαλούνται σε αυτή με την μεταβολή της θερμοκρασίας. Από την παρατήρηση της τιμής του κορεσμού, που αρχικά αυξάνεται με στους -20°C και έπειτα μειώνεται στους 40°C, μπορεί να εξηγηθεί ποσοτικά η πιο έντονη ερυθρότητα που παρατηρείται με μείωση της θερμοκρασίας.

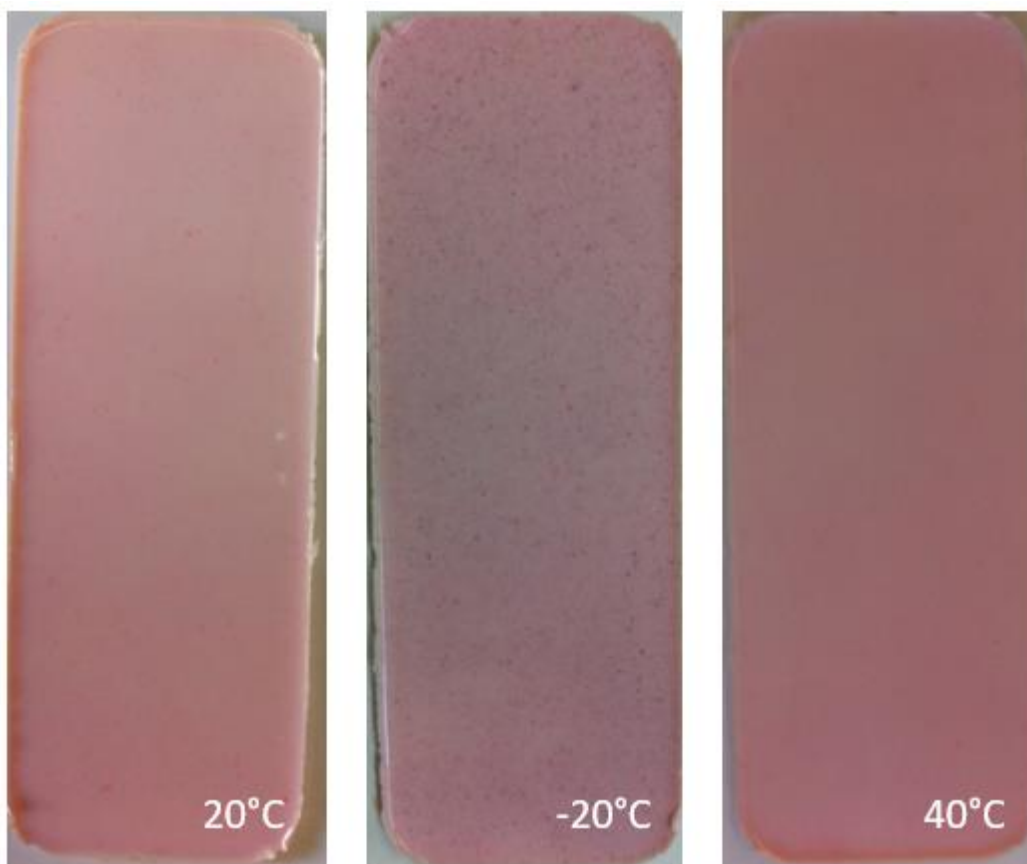
Πίνακας 24. Πειραματικές μετρήσεις των ΔΕ, a*, b*, L, C, h για το δείγμα 0.2 wt.% TCP & 2 wt.% TiO₂/PDMS

0.2 wt.% TCP & 2 wt. TiO₂/PDMS			
	Αναφοράς (20°C)	-20°C	40°C
ΔΕ		8.94 ±0.07	0.50 ±0.07
a*	13.85 ±0.35	19.72 ±0.31	13.68 ±0.29
b*	-1.32 ±0.09	-0.80 ±0.10	-1.77 ±0.07
L	87.93 ±0.12	81.21 ±0.17	87.81 ±0.11
C (κορεσμός)	13.91 ±0.37	19.74 ±0.33	13.79 ±0.30
h (απόχρωση)	354.56 ±0.14	359.95 ±0.18	359.87 ±0.24

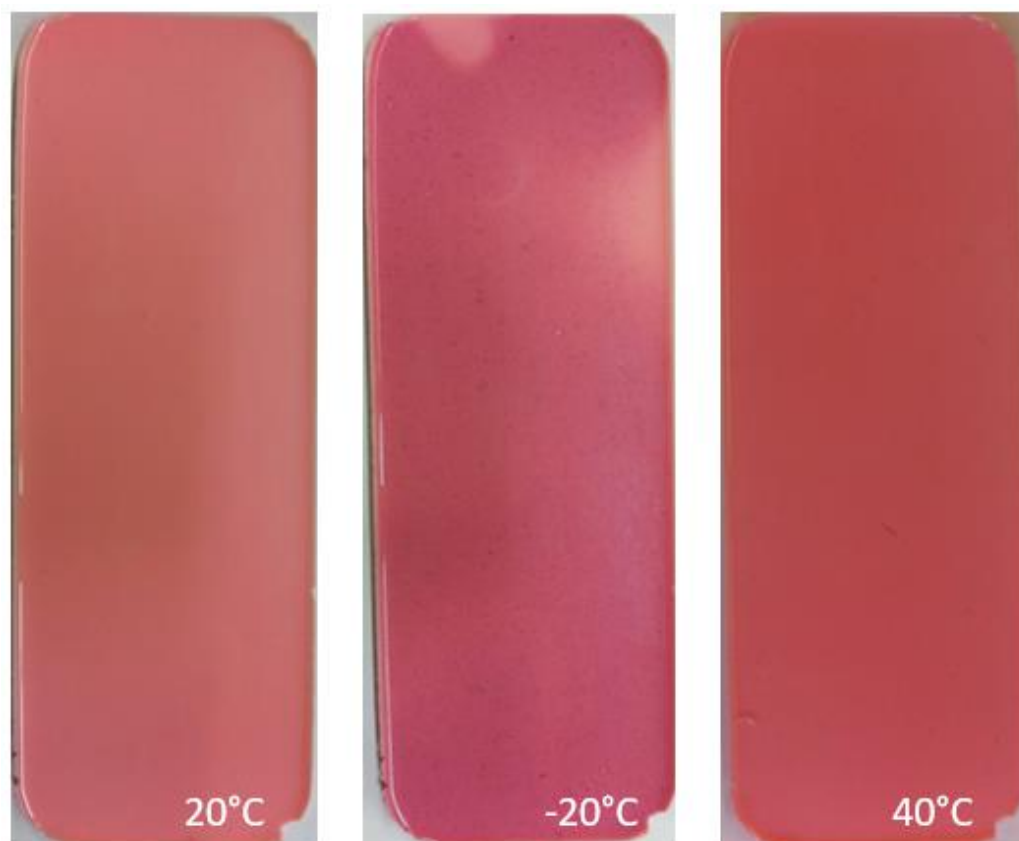
Πίνακας 25. Πειραματικές μετρήσεις των ΔΕ, a*, b*, L, C, h για το δείγμα 0.6 wt.% TCP & 2 wt.% TiO₂/PDMS

0.6 wt.% TCP & 2 wt. TiO₂/PDMS			
	Αναφοράς (20°C)	-20°C	40°C
ΔΕ		16.52 ±0.39	3.75 ±0.21
a*	27.30 ±0.33	38.30 ±0.41	30.20 ±0.36
b*	9.09 ±0.23	8.20 ±0.60	9.54 ±0.35
L	80.32 ±0.10	68.03±0.15	77.99 ±0.26
C (κορεσμός)	28.78 ±0.40	39.17 ±0.73	31.67 ±0.5
h (απόχρωση)	18.42 ±0.35	12.08 ±1.46	17.53 ±0.44

Οι παρακάτω φωτογραφίες απεικονίζουν τις διαφορές που παρουσιάζουν στο χρώμα τα δοκίμια μετά από ψύξη στους -20°C και μετά από θέρμανση στους 40°C.



Εικόνα 36. Δοκίμιο 0.2 wt.% TCP & 2 wt.% TiO₂/PDMS σε διάφορες θερμοκρασίες



Εικόνα 37. Δοκίμιο 0.6 wt.% TCP & 2 wt.% TiO₂/PDMS σε διάφορες θερμοκρασίες

Το χρώμα του δοκιμίου 0.6 wt.% TCP/PDMS, όπως και του 0.6 wt.% TCP & 2 wt.% TiO₂/PDMS, στη θερμοκρασία -20°C διακρίθηκε με ευκρίνεια, ωστόσο είναι πολύ έντονα κόκκινο για να χρησιμοποιηθεί ως εμφύτευμα στο πρόσωπο. Το χρώμα του 0.2 wt.% TCP/PDMS, όπως και το 0.2 wt.% TCP & 2 wt.% TiO₂/PDMS, κρίνεται κατάλληλο στην Γναθοπροσωπική Προσθετική, αφού το χρώμα αυτό φαίνεται να είναι μάλλον φυσικό, πλησιάζοντας τις χρωματικές μεταβολές στο δέρμα των αυτιών, της μύτης και στα μάγουλα που υπό ψυχρές καιρικές συνθήκες γίνεται πιο ερυθρό. Αυτή η μεταβλητότητα στο χρώμα είναι που μελετήθηκε σε αυτό το κεφάλαιο.

Βιβλιογραφία 7^ο κεφαλαίου

[1] Appearance, Physical Testing, Viscosity. Sheen Catalogue. 2009.

[2] Ε. Μπαραμπούτη. Σημειώσεις Εργαστηρίου Βιολογικές Πρώτες Ύλες Οργανικών Βιομηχανιών. <<Εφαρμογή Ανανεώσιμων Βαφών στη Χαρτόμαζα>>. Αθήνα 2016.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8^ο

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΠΙΤΑΧΥΝΟΜΕΝΗΣ ΓΗΡΑΝΣΗΣ ΠΟΛΥΣΙΛΟΞΑΝΩΝ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΜΕ ΤΙΤΑΝΙΑ ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΧΡΩΜΙΚΗ ΧΡΩΣΤΙΚΗ

8.1 Εισαγωγή

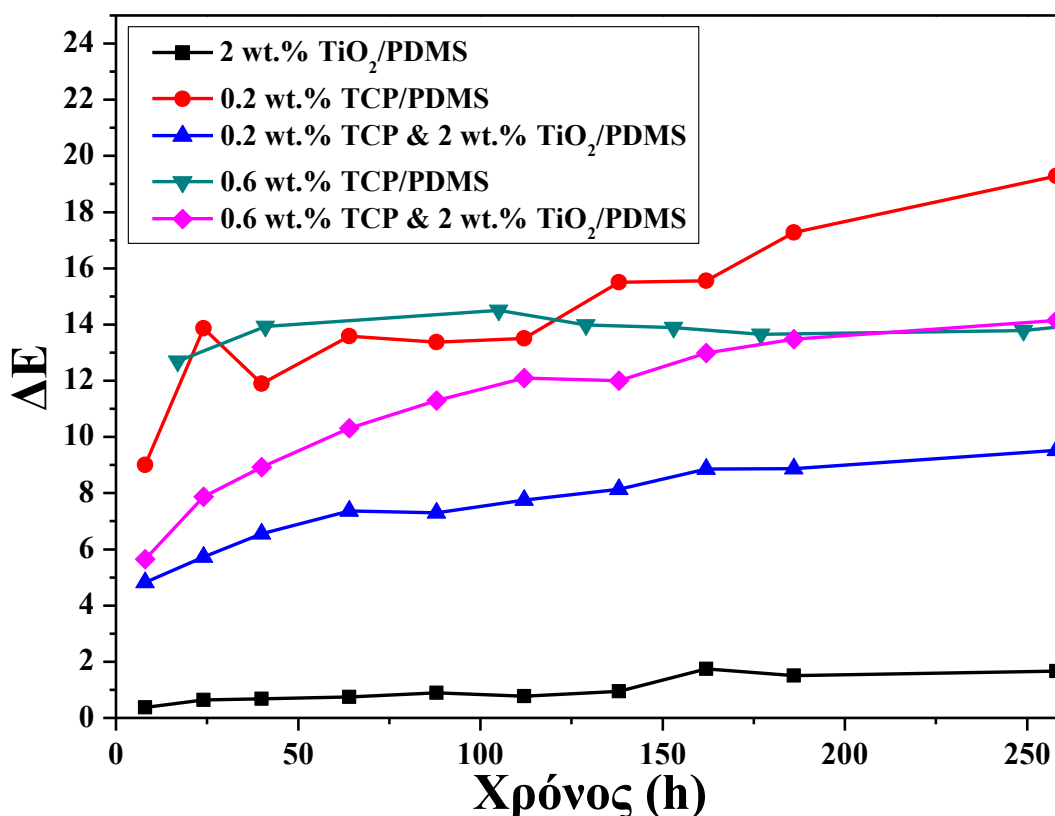
Τα εμφυτεύματα πολυσιλοξάνης εξωτερικής χρήσης που χρωματίζονται με θερμοχρωμική χρωστική, αλλά και αυτά στα οποία ενσωματώνεται ποσοστό τιτανίας, είναι ευαίσθητα σε ορισμένους περιβαλλοντικούς παράγοντες όπως η ηλιακή ακτινοβολία σε συνδυασμό με τη θερμοκρασία, την υγρασία και το οξυγόνο και επηρεάζουν την αποδόμηση των ελαστομερών σιλικόνης.

Συγκεκριμένα, σε αυτό το κεφάλαιο τα δοκίμια που έχουν κατασκευαστεί τοποθετούνται σε ειδικό όργανο και εφαρμόζονται συνθήκες γήρανσης με επαναλαμβανόμενους κύκλους UV ακτινοβολίας/υγρασίας. Σε καθορισμένα χρονικά διαστήματα τα δοκίμια μελετώνται ως προς τη μεταβολή του χρώματος, σύμφωνα με το σύστημα CIELAB και τον προσδιορισμό των συνιστωσών L, a* και b*. Συγκρίνεται η επίδραση των διαφόρων συγκεντρώσεων θερμοχρωμικής χρωστικής (0.2 wt.% TCP/PDMS και 0.6 wt.% TCP/PDMS) καθώς και η ενσωμάτωση ποσοστού τιτανίας (2 wt.% TiO₂/PDMS) στη μάζα της σιλικόνης. Η προσθήκη των νανοσωματιδίων TiO₂ βοηθά στη σταθεροποίηση της χρωματικής μεταβολής. Επίσης, στα δείγματα που έχουν αφεθεί σε περιβάλλον επιταχυνόμενης γήρανσης διεξάγεται μελέτη των θερμικών μεταπτώσεων της πολυσιλοξάνης μέσω της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC) και παρατηρείται κάποια υποβάθμιση της ποιότητας της κρυσταλλικής δομής, που φαίνεται να είναι απόρροια της έκθεσης.

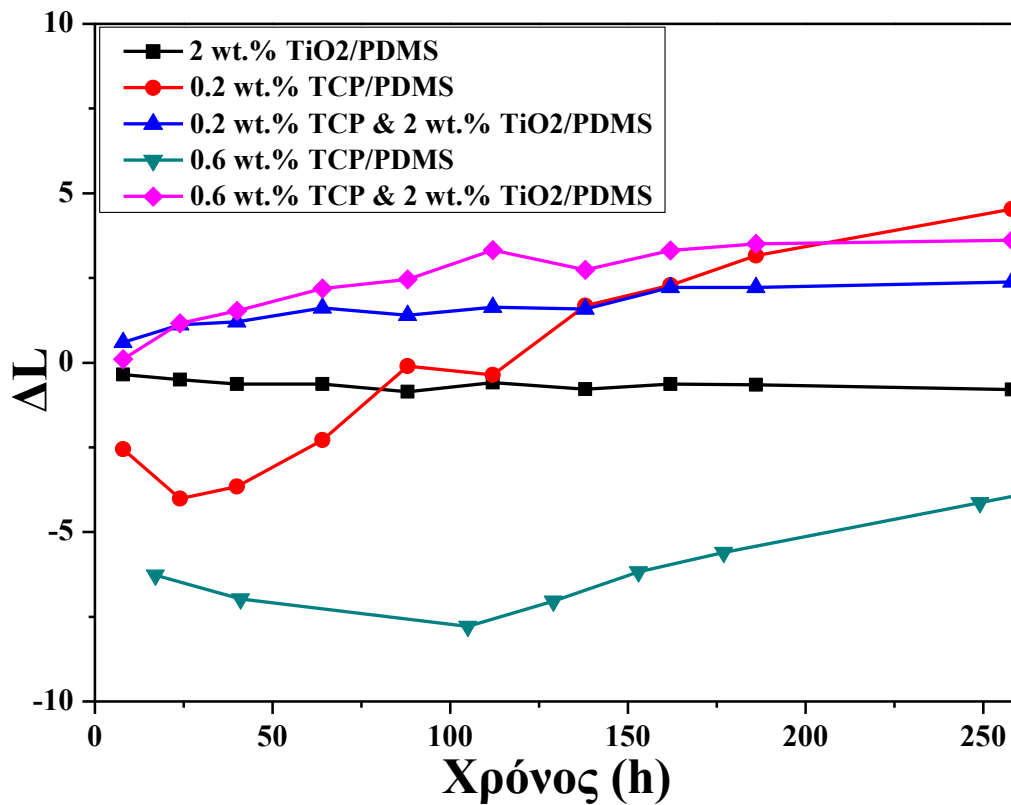
8.2 Η επίδραση της επιταχυνόμενης γήρανσης στο χρώμα δοκιμίων

Η προσθήκη του διοξειδίου του τιτανίου στα δοκίμια της πολυσιλοξάνης είχε ωφέλιμη επίδραση και ενίσχυσε τη σταθερότητα της χρωστικής. Τα δοκίμια 0.2 wt.% TCP & 2 wt.% TiO₂/PDMS φάνηκαν να ενισχύονται λιγότερο σε σύγκριση με τα δοκίμια 0.6 wt.% TCP & 2 wt.% TiO₂/PDMS. Συμπεραίνουμε, πως όσο η ποσότητα της τιτανίας αυξάνεται τόσο η σταθεροποίηση του χρώματος της τιτανίας είναι μεγαλύτερη. Η βελτίωση αυτή οφείλεται στην ενσωμάτωση της σκόνης τιτανίας, που είναι υπό μορφή νανοσωματιδίων, και συμβάλλει στην καλή διασπορά στη μάζα της πολυσιλοξάνης.

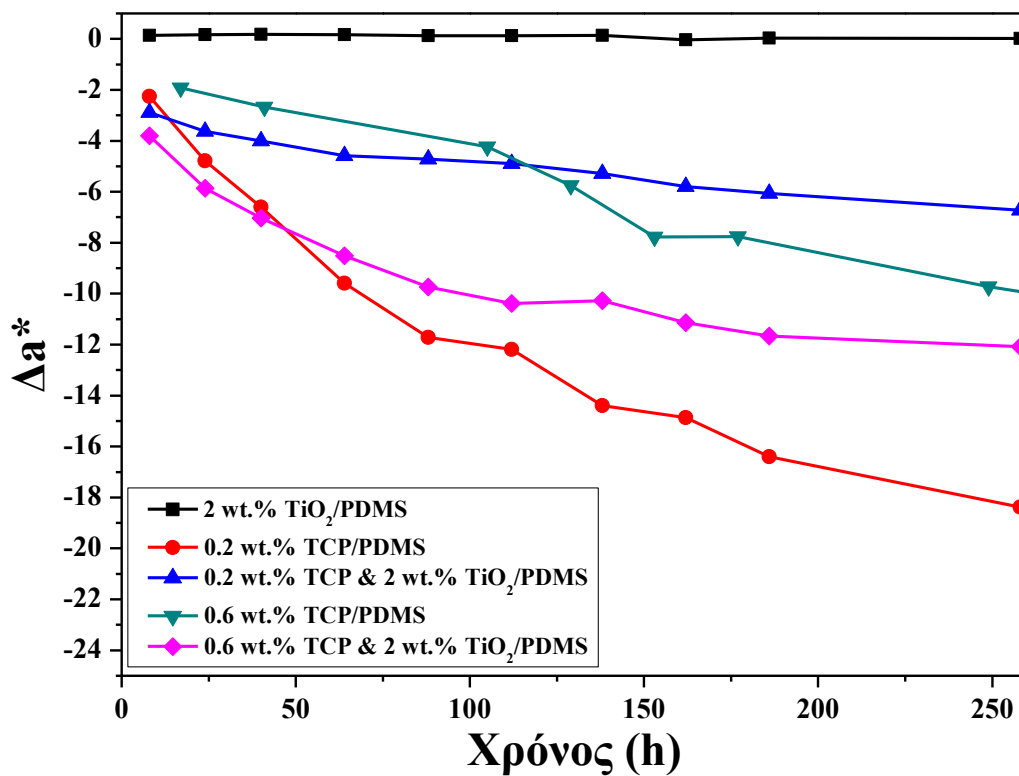
Στο κεφάλαιο αυτό χρησιμοποιούνται οι έννοιες και οι τύποι που προαναφέρθηκαν στο 8^ο κεφάλαιο για την κλίμακα CIELAB και το σχολιασμό των αποτελεσμάτων για την μεταβολή του χρώματος των δοκιμίων.



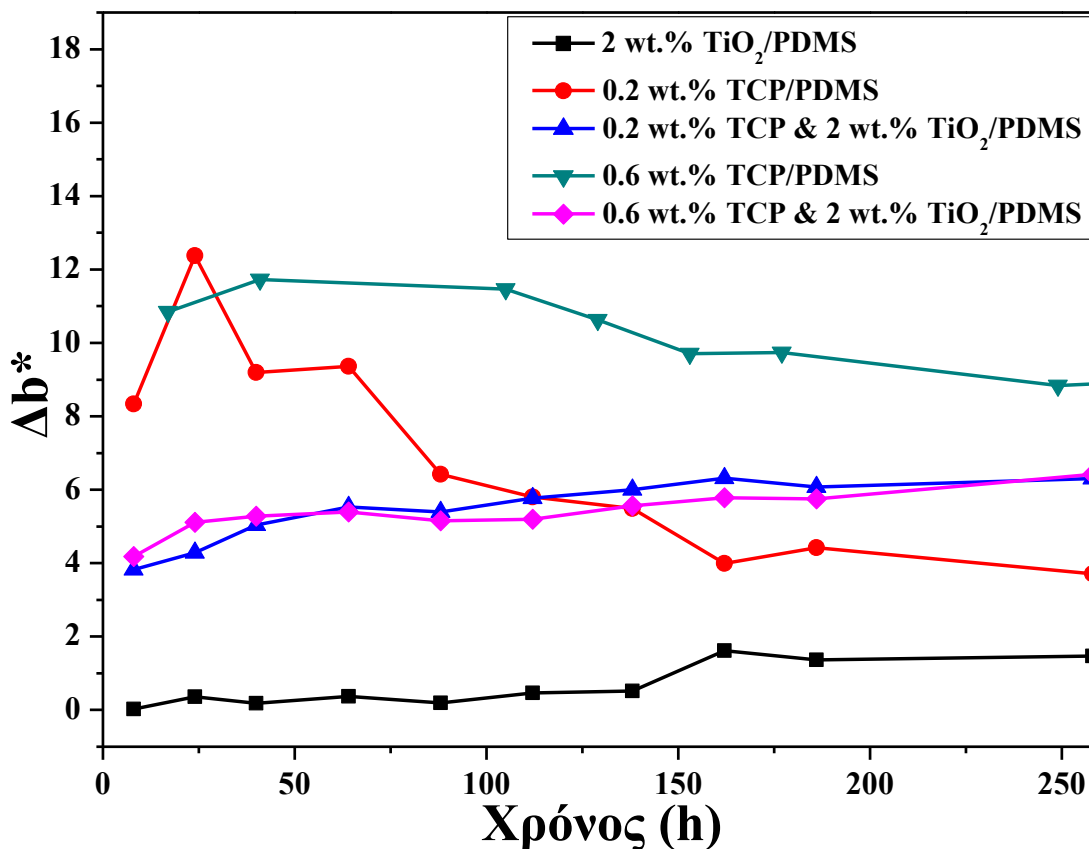
Σχήμα 27. Διαφορά στο συνολικό χρώμα (ΔE) δοκιμίων PDMS, και 2 wt.% TiO₂/PDMS, βαμμένων με θερμοχρωμική χρωστική



Σχήμα 28. Η μεταβολή του δείκτη φωτεινότητας ΔL σε συνάρτηση με το χρόνο έκθεσης σε επιταχυνόμενη γήρανση, δοκιμίων PDMS, και 2 wt.% TiO₂/PDMS, βαμμένων με θερμοχρωμική χρωστική



Σχήμα 29. Η μεταβολή της συνιστώσας Δa^* σε συνάρτηση με το χρόνο έκθεσης σε επιταχυνόμενη γήρανση, δοκιμίων PDMS, και 2 wt.% TiO₂/PDMS, βαμμένων με θερμοχρωμική χρωστική

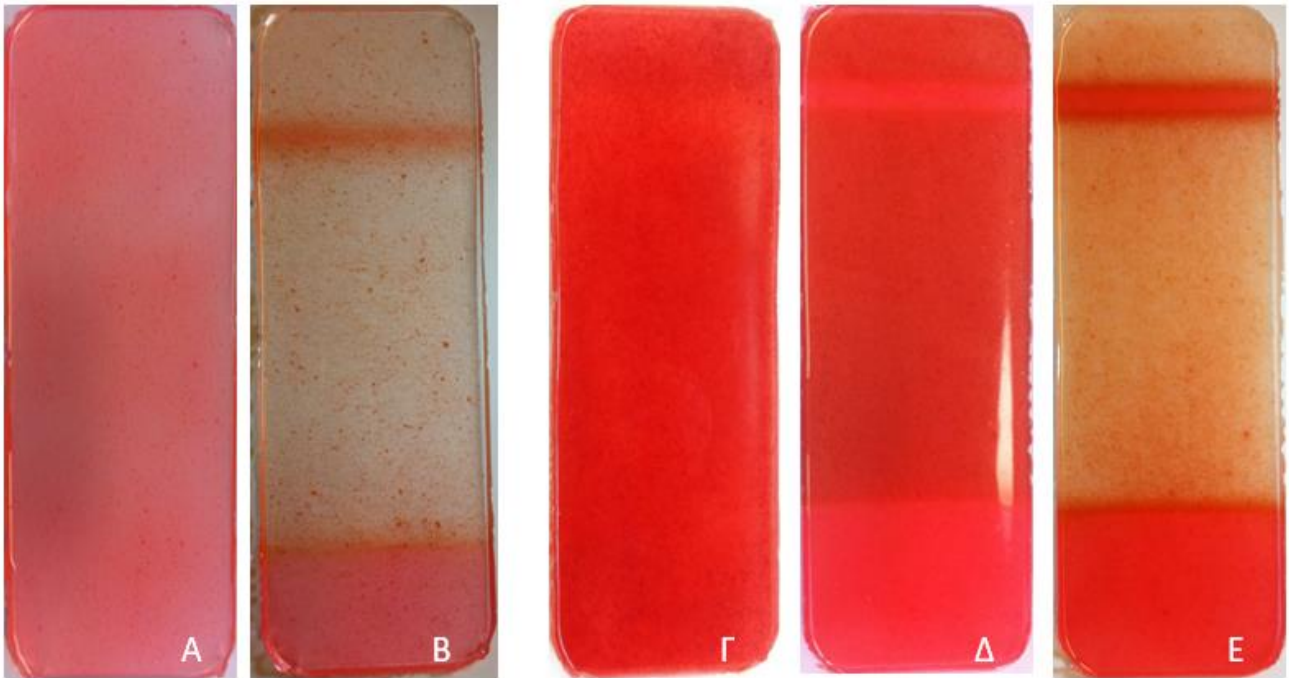


Σχήμα 30. Η μεταβολή της συνιστώσας Δb^* σε συνάρτηση με το χρόνο έκθεσης σε επιταχυνόμενη γήρανση, δοκιμίων PDMS, και 2 wt.% TiO₂/PDMS, βαμμένων με θερμοχρωμική χρωστική

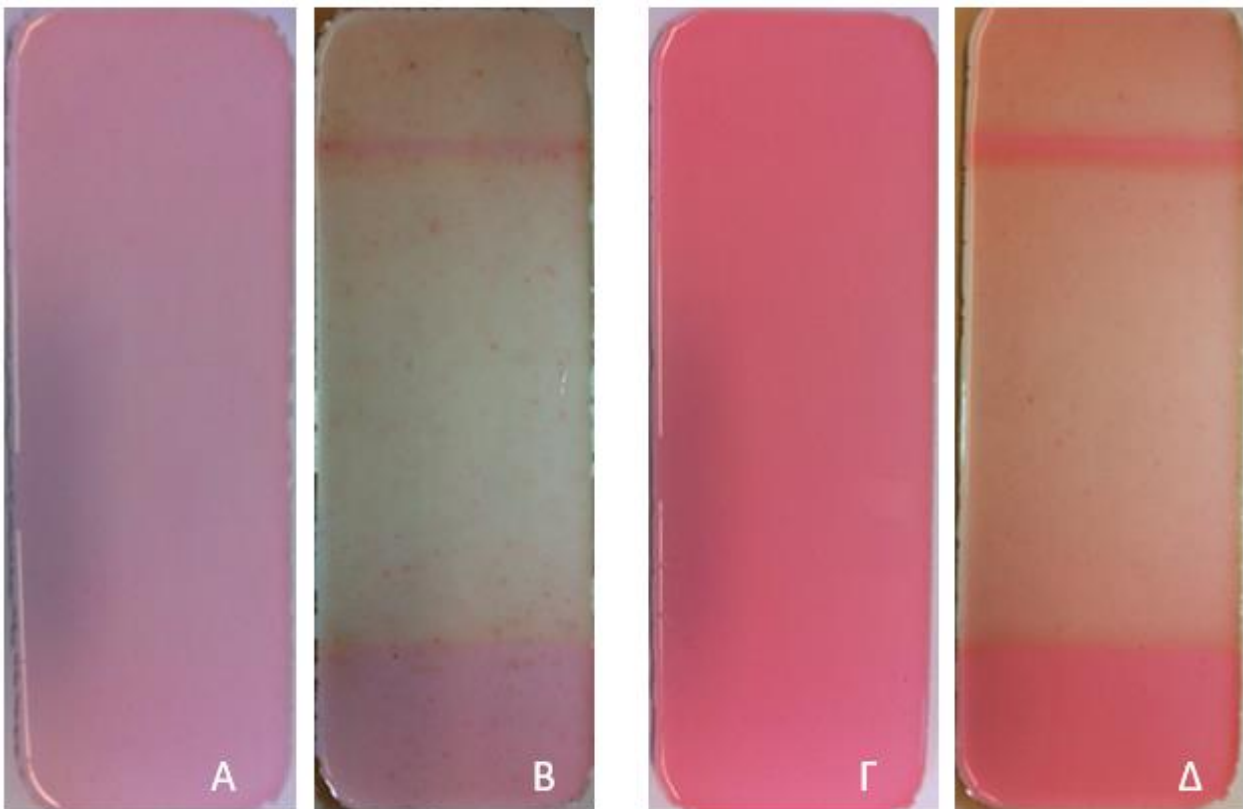
Μεγαλύτερη μεταβολή παρατηρείται στην τιμή της συνιστώσας a^* που οφείλεται στο κόκκινο χρώμα. Με την εισαγωγή ποσοστού διοξειδίου του τιτανίου, η τιμή αυτή σταθεροποιείται, όπως και η τιμή της μεταβολής του χρώματος, ΔE . Τα δοκίμια 0.2 wt.% TCP & 2 wt.% TiO₂/PDMS και 0.6 wt.% TCP & 2 wt.% TiO₂/PDMS παρουσίασαν αξιοσημείωτη διαφορά σε σύγκριση με τα δοκίμια 0.2 wt.% TCP/PDMS και 0.6 wt.% TCP/PDMS, τα οποία δεν περιέχουν τιτανία.

Η μέγιστη διαφορά στη συνιστώσα απόχρωσης Δa^* διαπιστώνεται στο δοκίμιο 0.6 wt.% TCP/PDMS, το οποίο περιέχει τη μέγιστη συγκέντρωση θερμοχρωμικής χρωστικής. Το δοκίμιο αυτό, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 38, παρουσιάζει τη μεγαλύτερη απόκλιση από όλα κατά το σύνολο της έκθεσης στις συνθήκες επιταχυνόμενης γήρανσης.

Συμπερασματικά, τα δοκίμια που περιείχαν μόνο τη θερμοχρωστική χρωστική φάνηκαν ιδιαίτερα ευαίσθητα στις συνθήκες γήρανσης, με έντονη τη μεταβολή του κόκκινου χρώματος, σε μεγάλο βαθμό από τις πρώτες κιόλας ώρες του κύκλου έκθεσης σε UV ακτινοβολία και υγρασία.



Εικόνα 38. Δοκίμια (Α) 0.2 wt.% TCP/PDMS, (Β) 0.2 wt.% TCP/PDMS μετά από 258 ώρες, (Γ) 0.6 wt.% TCP/PDMS, (Δ) 0.6 wt.% TCP/PDMS μετά από 129 ώρες, (Ε) 0.6 wt.% TCP/PDMS μετά από 635 ώρες έκθεσης σε UV ακτινοβολία



Εικόνα 39. Δοκίμια (Α) 0.2 wt.% TCP/PDMS & 2 wt.% TiO₂, (Β) 0.2 wt.% TCP & 2 wt.% TiO₂/PDMS μετά από 258 ώρες, (Γ) 0.6 wt.% TCP & 2 wt.% TiO₂/PDMS, (Δ) 0.6 wt.% TCP & 2 wt.% TiO₂/PDMS μετά από 258 ώρες έκθεσης σε UV ακτινοβολία

Όλα τα δοκίμια της σιλικόνης παρουσίασαν αλλαγές στο χρώμα, μετά την έκθεση σε UV ακτινοβολία, ορατές με γυμνό μάτι. Τα δείγματα που περιείχαν μόνο θερμοχρωμική χρωστική ως πρόσθετο, από τις πρώτες κιόλας ώρες παρουσίασαν έντονη χρωματική αστάθεια, ενώ με την πάροδο του χρόνου το ξεθώριασμα μεγάλωσε και στο τέλος κατέληξε συνολικά διάφανο με αχνή ροζ-καφέ απόχρωση. Τα δοκίμια που περιέχουν εκτός της θερμοχρωμικής χρωστικής και τιτανία, είχαν περίπου ίδια οπτική πορεία καθυστερώντας κάποιες ώρες να χάσουν την αρχική τους απόχρωση. Το 0.6 wt.% TCP & 2 wt.% TiO₂/PDMS επιδεικνύει μετά από τα μέσα του κύκλου έκθεσης σε συνθήκες γήρανσης ακριβώς ίδια κατάληξη με το δοκίμιο 0.6 wt.% TCP/PDMS.

Στο συγκεντρωτικό πίνακα που ακολουθεί δίνονται οι διαφορές των τιμών για κάθε συνιστώσα του συνολικού χρώματος στο τέλος του χρόνου έκθεσης από την αρχή της διεξαγωγής των μετρήσεων.

Πίνακας 26. Αποτελέσματα χρωματομετρίας δοκιμίων πολυσιλοξάνης βαμμένων με θερμοχρωμική χρωστική, μετά από έκθεση σε συνθήκες επιταχυνόμενης γήρανσης

	Ώρες έκθεσης	ΔL	Δa^*	Δb^*	ΔE
TiO₂/PDMS	138	-0.79	0.02	1.47	1.67
0.2 wt.% TCP/PDMS	138	4.53	-18.38	3.71	19.29
0.6 wt.% TCP/PDMS	129	-7.46	-4.60	11.05	14.11
	635	6.15	-22.69	3.52	23.77
0.2 wt.% TCP & 2 wt. % TiO₂/PDMS	138	2.38	-6.72	6.30	9.52
0.6 wt.% TCP & 2 wt. % TiO₂/PDMS	138	3.61	-12.08	6.42	14.15

Από τις τελικές τιμές του Πίνακα 26 διαπιστώνουμε συνολικά ότι η εξεταζόμενη θερμοχρωμική χρωστική είναι ευπρόσβλητη από τη UV ακτινοβολία. Η τιτανία έχει αξιοσημείωτα αποτελέσματα στο τέλος της έκθεσης, όπου προσδίδει σταθεροποίηση στη χρωματική μεταβολή του αντίστοιχου δοκιμίου κατά περίπου 10 μονάδες. Περισσότερο ευαίσθητο ήταν το δοκίμιο που περιείχε τη μεγαλύτερη συγκέντρωση σε θερμοχρωμική χρωστική, 0.6 wt.% TCP/PDMS, με μεγαλύτερη ευαισθησία στο Δa^* που ποσοτικοποιεί τις μεταβολές του ερυθρού χρώματος.

Αναλύοντας τις τιμές του Πίνακα 26, μεγαλύτερη χρωματική μεταβολή παρουσιάζει το δοκίμιο 0.6 wt.% TCP/PDMS και έπειτα το 0.2 wt.% TCP/PDMS. Επομένως, η αύξηση της συγκέντρωσης της θερμοχρωμικής χρωστικής οδηγεί σε αύξηση της μεταβολής του χρώματος. Την ίδια τάση ακολουθούν και οι μεταβολές Δa^* , Δb^* και ΔL . Μεγαλύτερη μεταβολή παρατηρείται στη μεταβολή της συνιστώσας a^* που εκφράζει την ερυθρότητα του δοκιμίου. Όπως παρατηρείται και στο Σχήμα

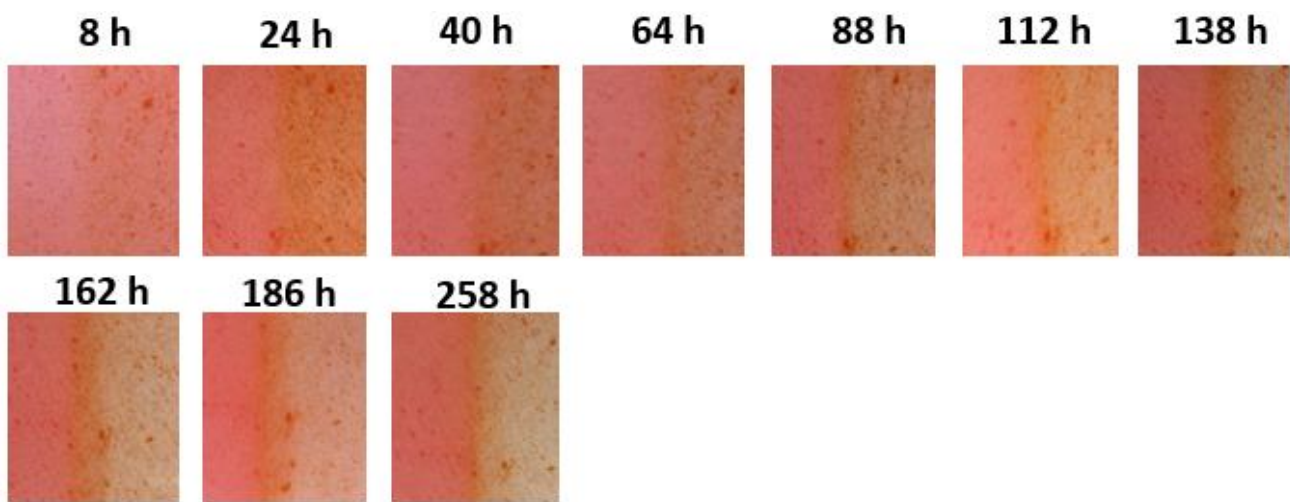
29, η μεγαλύτερη και απότομη μεταβολή στο a^* παρατηρείται για τα δοκίμια 0.2 wt.% TCP/PDMS και 0.6 wt.% TCP/PDMS για τις πρώτες 150 ώρες. Η προσθήκη τιτανίας περιορίζει τις χρωματικές μεταβολές πιθανά λόγω της ανάπτυξης μηχανισμών προστασίας στη γήρανση των δοκιμίων του ελαστομερούς και στην υποβάθμιση των χρωστικών. Επίσης πρέπει να ληφθεί υπόψη και η "αραίωση" που επέρχεται στο χρωματικό τόνο των εξεταζομένων χρωστικών.

Στη μελέτη της επιταχυνόμενης γήρανσης χρησιμοποιήθηκε δοκίμιο αναφοράς 2wt.% TiO_2 /PDMS για το οποίο δεν παρατηρήθηκε, ούτε οπτικά αλλά ούτε και μέσω της χρωματομετρίας ($\Delta E < 1$), μεταβολή του χρώματος.

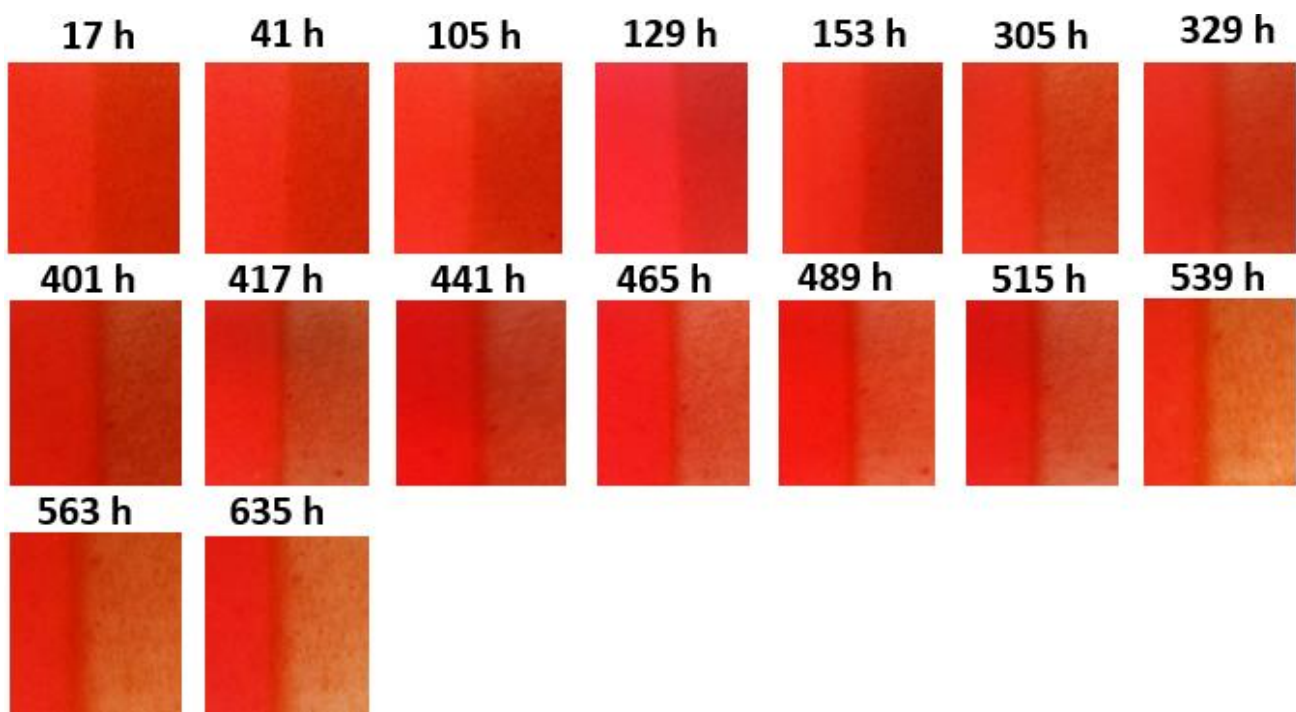


Εικόνα 40. Δοκίμιο 2 wt.% TiO_2 /PDMS (A) αναφοράς, (B) μετά από 258 h έκθεσης σε UV ακτινοβολία

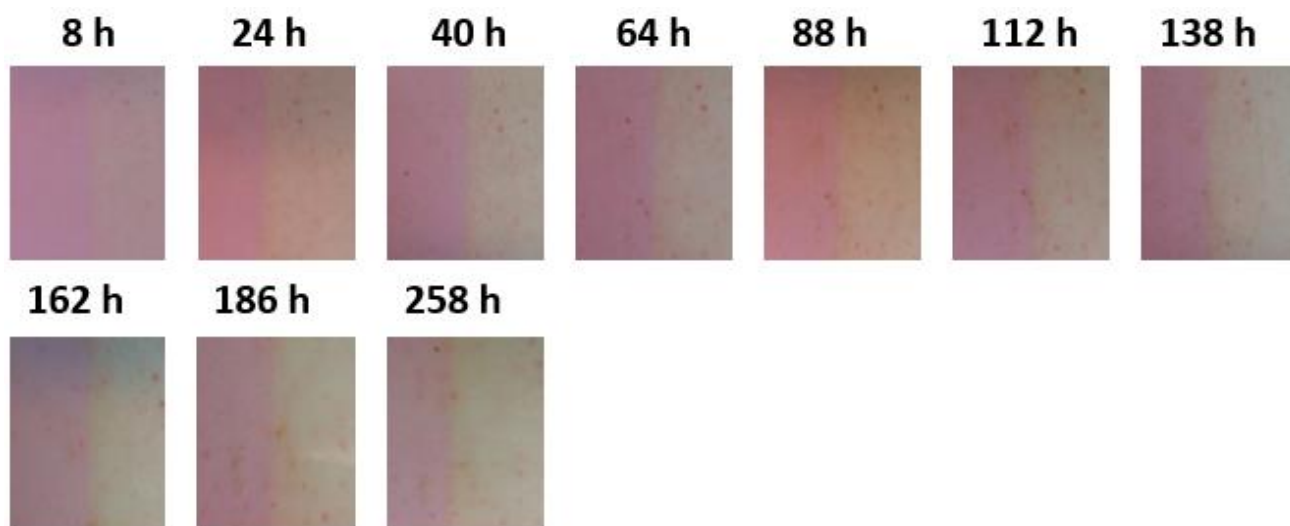
Στις παρακάτω εικόνες φαίνεται η μεταβολή του χρώματος του εκάστοτε δοκιμίου.



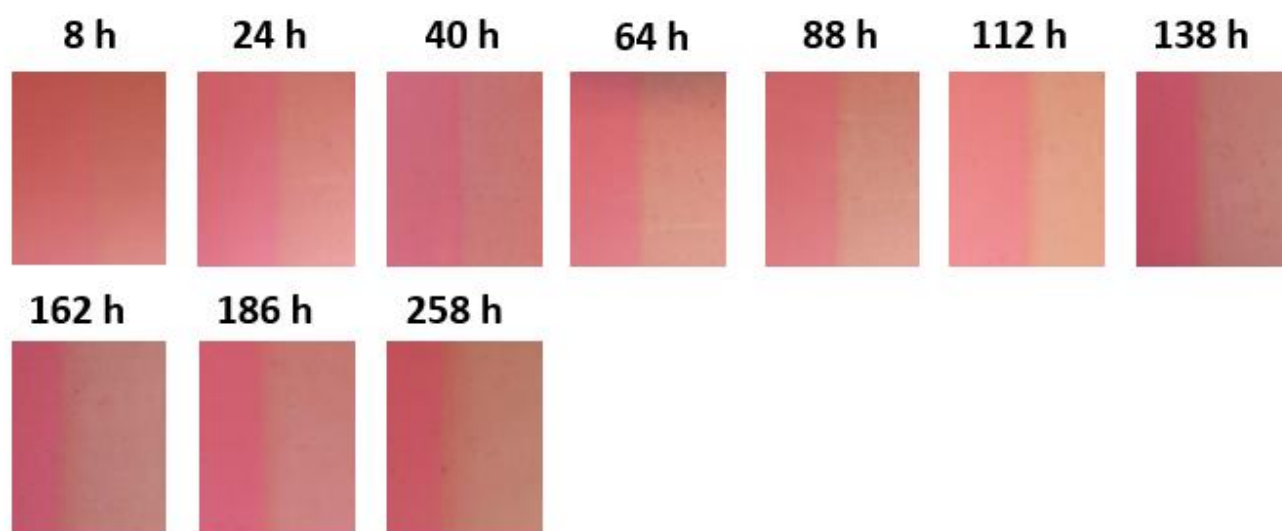
Εικόνα 41. Δοκίμια 0.2 wt.% TCP/PDMS μετά από έκθεση σε UV ακτινοβολία



Εικόνα 42. Δοκίμια 0.6 wt.% TCP/PDMS μετά από έκθεση σε UV ακτινοβολία



Εικόνα 43. Δοκίμια 0.2 wt.% TCP & 2 wt.% TiO₂/PDMS μετά από έκθεση σε UV ακτινοβολία



Εικόνα 44. Δοκίμια 0.6 wt.% TCP & 2 wt.% TiO₂/PDMS μετά από έκθεση σε UV ακτινοβολία

8.3 Η επίδραση της επιταχυνόμενης γήρανσης στις θερμικές μεταπτώσεις δοκιμίων

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης πραγματοποιήθηκε σε δοκίμια τιτανίας/σιλικόνης (2 wt.% TiO₂/PDMS) για να δώσει πληροφορίες για τη θερμική σταθερότητα του πολυμερούς ενάντια στη γήρανση, εφόσον οι δομικές αλλαγές που λαμβάνουν χώρα στο πολυμερές το καθιστούν ευπαθές στην θερμική αποδόμηση. Ωστόσο, η προσθήκη της τιτανίας στη μήτρα του ελαστομερούς αναμένεται να έχει θετική επίδραση στη διαδικασία της γήρανσης.

Το DSC πραγματοποιήθηκε σε δοκίμια που περιέχουν τιτανία, που χρησιμοποιείται ως σταθεροποιητής, και έχουν εκτεθεί σε συνθήκες επιταχυνόμενης γήρανσης για 258 ώρες. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις ληφθείσες μετρήσεις φαίνονται στον Πίνακα 27 και στα Σχήματα 31 και 32.

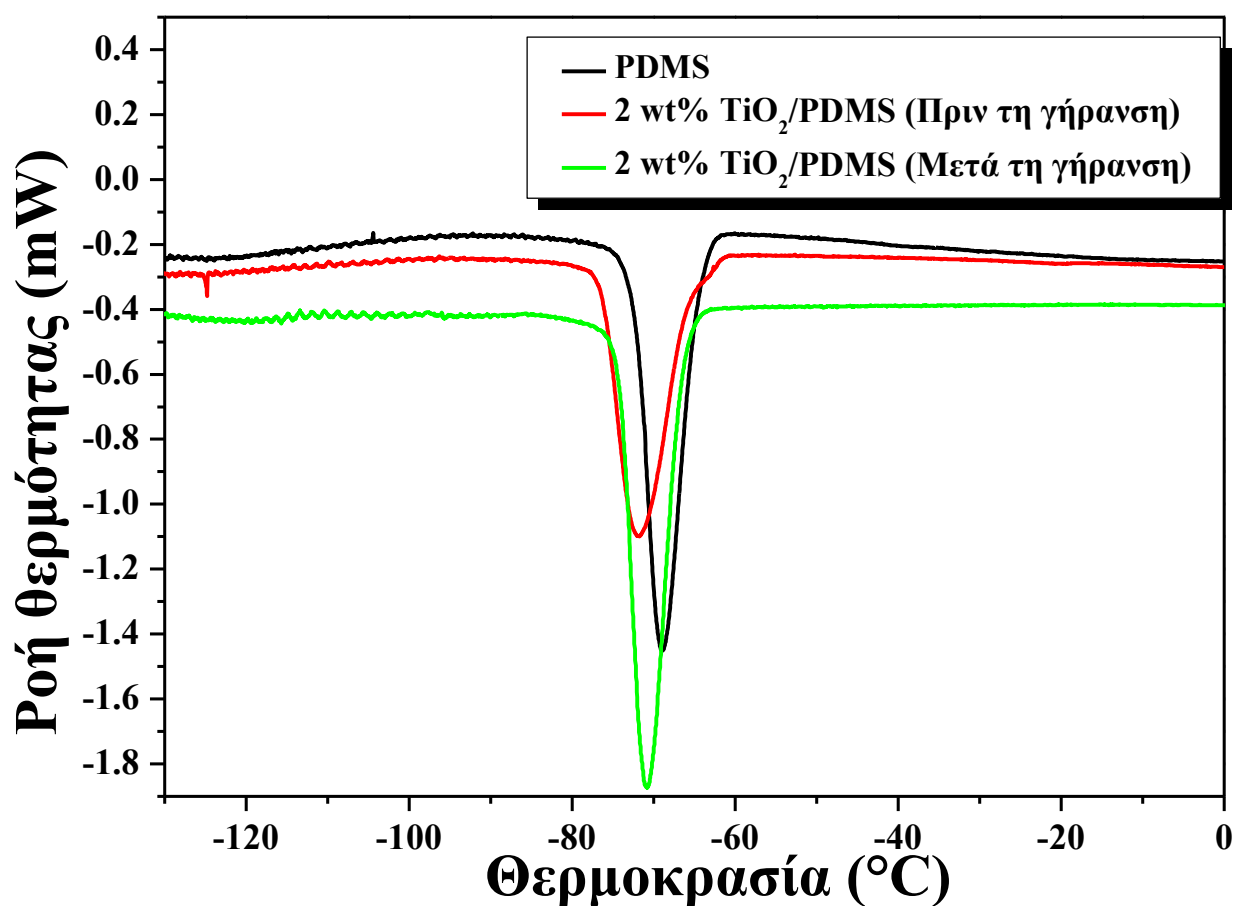
Πίνακας 27. Αποτελέσματα δοκιμής DSC δοκιμίων (PDMS και 2, wt.% TiO₂/PDMS, (πριν και μετά την επιταχυνόμενη γήρανση))

	PDMS	TiO ₂ /PDMS (ΠΡΙΝ ΤΗ ΓΗΡΑΝΣΗ)	TiO ₂ /PDMS (ΜΕΤΑ ΤΗ ΓΗΡΑΝΣΗ)
T _g	-125.1 ±0.8	-124.2 ±0.8	-121.9 ±0.5
T _c	-69.0 ±0.3	-71.8 ±0.3	-70.3 ±0.6
ΔH _c	-23.5 ±0.15	-24.2 ±0.08	-22.8 ±0.4
T _m	-43.4 ±0.5	-44.6 ±0.9	-50.1 ±0.0
ΔH _m	26.5 ±0.64	25.1 ±0.97	24.5 ±0.4

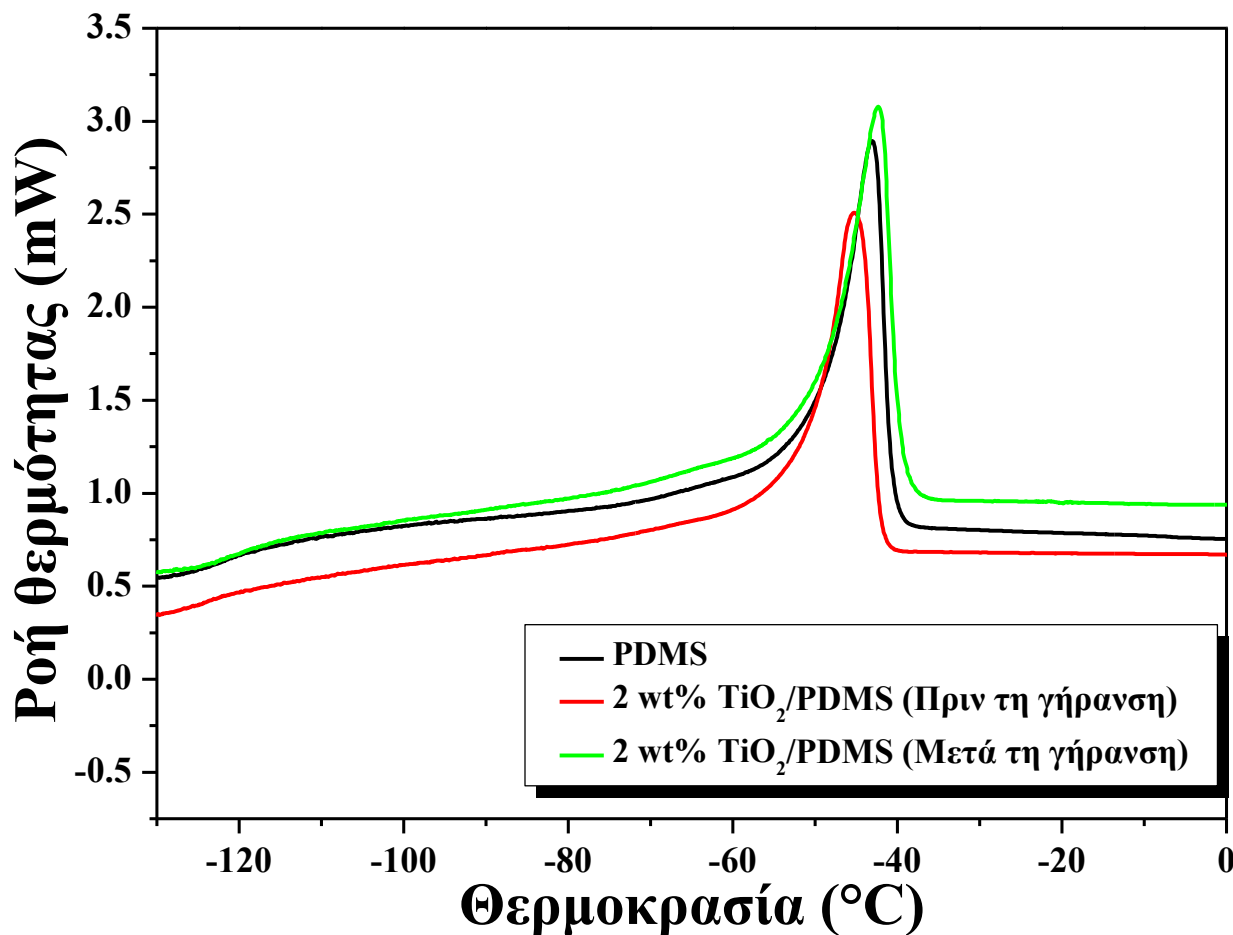
Από τα αποτελέσματα του παραπάνω πίνακα όπως αναφέρθηκε και στο Κεφ. 5, διαπιστώνεται πως ότι με την ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων τιτανίας η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) παρουσιάζει αυξητική τάση, πιθανόν λόγω του περιορισμού της κινητικότητας των αλυσίδων από την επίδραση των νανοσωματιδίων στο πλέγμα της ελαστομερικής μήτρας [9]. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης (T_g) του νανοσυνθέτου, μετά την έκθεση σε περιβάλλον επιταχυνόμενης γήρανσης, συμπεριφορά που πιθανά οφείλεται στην αλλαγή της δομής που προκαλείται από την έκθεση στη UV ακτινοβολία. Η αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης μπορεί να συνδέεται με τη δημιουργία νέων σταυροδεσμών στο πλέγμα του

ελαστομερούς, λόγω ενεργοποίησης του συστήματος από την έκθεση στη UV ακτινοβολία, γεγονός που περιορίζει την κινητικότητα των αλυσίδων πολυσιλοξάνης.

Η προσθήκη νανοσωματιδίων τιτανίας στη μήτρα του ελαστομερούς επιφέρει μικρή μείωση της θερμοκρασίας και της ενθαλπίας τήξης. Αντίστοιχα, μειωτική τάση παρουσιάζουν και η θερμοκρασία και η ενθαλπία κρυστάλλωσης. Μετά τη γήρανση, η θερμοκρασία κρυστάλλωσης (T_c) του νανοσυνθέτου παρουσιάζει αυξητική τάση, ενώ η θερμοκρασία τήξης (T_m) μειώνεται. Αντίστοιχα, η ενθαλπία κρυστάλλωσης αυξάνεται, ενώ η ενθαλπία τήξης εμφανίζει μικρή μείωση. Η μείωση στη θερμοκρασία τήξης υποδεικνύει κάποια υποβάθμιση της ποιότητας της κρυσταλλικής δομής, που φαίνεται να είναι απόρροια της επιταχυνόμενης γήρανσης. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να συνδέεται με τον περαιτέρω βουλκανισμό που μπορεί να ενεργοποιείται με την έκθεση της ελαστομερικής μήτρας στη UV ακτινοβολία, με αποτέλεσμα να δημιουργείται παρεμπόδιση στην κρυσταλλική διαμόρφωση του πολυμερούς.



Σχήμα 31. Καμπύλες DSC δοκιμίων PDMS, 2 wt.% TiO₂/PDMS (πριν και μετά τη γήρανση) κατά την ψύξη



Σχήμα 32. Καμπύλες DSC PDMS, 2 wt.% TiO₂/PDMS (πριν και μετά τη γήρανση) κατά τη θέρμανση

Στο Σχήμα 31 είναι εμφανές ότι η θερμοκρασιακή περιοχή της κρυστάλλωσης κατά την ψύξη τοποθετείται στο διάστημα από τους -69°C έως τους -71.8°C περίπου. Η αύξηση της % κ.β. περιεκτικότητας σε νανοσωματίδια TiO₂ φαίνεται να εμποδίζει τη διαδικασία της κρυστάλλωσης, αφού αυξανόμενου του ποσοστού νανοσωματιδίων η καμπύλη της κρυστάλλωσης μικραίνει σε εμβαδό, και ταυτόχρονα η θερμοκρασία κρυστάλλωσης T_c μετατοπίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Το εμβαδόν της καμπύλης του δοκιμίου που έχει υποστεί γήρανση είναι μεγαλύτερο σε σχέση με της καμπύλης του δείγματος που δεν έχει υποστεί γήρανση. Αυτό ίσως οφείλεται στον περαιτέρω βουλκανισμό που μπορεί να υφίστανται τα δοκίμια κατά τη γήρανση.

Στο Σχήμα 32 παρατηρούνται οι καμπύλες τήξης των κρυσταλλιτών. Το ολοκλήρωμα της καμπύλης (ενθαλπία τήξης) αντιπροσωπεύει την αντικειμενική ποσότητα κρυσταλλιτών που τήκονται κατά τη θέρμανση. Παρατηρείται μείωση της ενθαλπίας τήξης με προσθήκη ποσοστού νανοσωματιδίων. Η θερμοκρασία τήξης T_m τοποθετείται περίπου στην περιοχή από -43.4°C έως -50.1°C. Τα δοκίμια PDMS και 2 wt.% TiO₂/PDMS (πριν τη γήρανση) παρουσιάζουν μειωτική τιμή για την T_m σε σχέση

με το δείγμα 2 wt.% TiO₂/PDMS (μετά τη γήρανση). Αυτό υποδεικνύει είτε την χειρότερη ποιότητα, είτε το μεγαλύτερο μέγεθος των κρυσταλλιτών που έχουν δημιουργηθεί. Συνεπώς, τόσο η εισαγωγή ποσότητας νανοσωματιδίων τιτανίας όσο και η γήρανση του νανოსυνθέτου προκαλεί τη δημιουργία είτε χειρότερης ποιότητας κρυσταλλιτών, είτε μικρότερων σε μέγεθος.

Οι Delor-Jestin et al. ^[10], κατέγραψαν μεταβολή στην κρυσταλλικότητα της πολυσιλοξάνης κατά τη διάρκεια της έκθεσης σε γήρανση μέσω της μελέτης DSC. Από τα αποτελέσματα της μελέτης σε δοκίμια με υψηλή κρυσταλλικότητα (50%) διαπιστώθηκε μείωση της κρυσταλλικότητας και απεδόθη σε επιπλέον σταυροδεσμούς που δημιουργήθηκαν. Αντίθετα, σε δοκίμια χαμηλής κρυσταλλικότητας διαπιστώθηκε αύξηση της κρυσταλλικότητας πιθανόν λόγω του σχισμού αλυσίδων από την έκθεση στο περιβάλλον γήρανσης.

Σύμφωνα με τους Stevenson et al. ^[11], παρατηρήθηκε αύξηση της πυκνότητας πλέγματος του ελαστομερούς μετά από έκθεση σε ακτινοβολία. Το φαινόμενο αυτό έγινε εντονότερο με την παρουσία σωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου στη μάζα του ελαστομερούς, λόγω των περαιτέρω αλληλεπιδράσεων και δεσμών μεταξύ της μήτρας και του μέσου ενίσχυσης. Η αύξηση της πυκνότητας πλέγματος οδηγεί σε μείωση της κρυσταλλικότητας. Επίσης, διαπιστώθηκε αύξηση του εύρους της μεταβολής της υαλώδους μετάπτωσης λόγω της μεγαλύτερης ποσότητας άμορφης φάσης που προέρχεται από τη μείωση της κρυσταλλικότητας. Η μείωση της θερμοκρασίας τήξης που καταγράφεται μετά την ακτινοβολία οφείλεται στη μείωση του πάχους των κρυστάλλων που δημιουργούνται λόγω των επιπλέον σταυροδεσμών που δημιουργούνται.

Από άλλη βιβλιογραφική πηγή ^[12], όπου μελετήθηκαν τα δοκίμια τιτανίας/πολυσιλοξάνης, από τα αποτελέσματα του DSC, προέκυψε ότι ο βαθμός κρυσταλλικότητας και ο ρυθμός κρυστάλλωσης μειώνονται με την προσθήκη νανοσωματιδίων τιτανίας, λόγω των περιορισμών που επιβάλλουν τα τελευταία στην κινητικότητα των αλυσίδων. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στην επιταχυνόμενη γήρανση.

Βιβλιογραφία 8^ο κεφαλαίου

- [1] M.W. Beatty, G.K. Mahanna, K. Dick, W. Jia. <<Color changes in dry-pigmented maxillofacial elastomer resulting from ultraviolet light exposure>>. J Prosthet Dent 74.493-8.1995.
- [2] S. P. Haug, C. J. Andres, B. K. Moore. <<Color stability and colorant effect on maxillofacial elastomers. Part III: Weathering effect on color.>>. J Prosthet Dent 81.431-8.1999.
- [3] M.W. Beatty, G.K. Mahanna, K. Dick, W. Jia. <<Color changes in facial elastomers pigmented with dye-precipitated clays.>>. Abstract No 324. 2007.
- [4] T. Takamata, B. Keith Moore, V.A. Chalian. <<An evaluation of color changes of silicone maxillofacial materials after exposure to sun light.>>. Dental Materials Journal 8(2). 260-270. 1989.
- [5] Y. Han, Y. Zhao, C. Xie, J. M. Powers, S. Kiat-amnuay. <<Color stability of pigmented maxillofacial silicone elastomer: Effects of nano-oxides as opacifiers>>. Journal of Dentistry. 2010; 38: 100–105.
- [6] K. Stathi, P. A. Tarantili, G. Polyzois. <<The effect of accelerated ageing on performance properties of addition type silicone biomaterials>>. J Mater Sci: Mater Med. 2010; 21:1403–1411.
- [7] R. Kantola, L. V.J. Lassila, M. Tolvanen, P. K. Valittu. <<Color stability of thermochromic pigment in maxillofacial silicone>>. J Adv Prosthodont 2013; 5: 75-83.
- [8] B. S. Bangera, S. S. Guttal. <<Evaluation of varying concentrations of nano-oxides as ultraviolet protective agents when incorporated in maxillofacial silicones: An in vitro study>>. College of Dental Sciences and Hospital. India.
- [9] S. Burnside, E. Giannelis. <<Nanostructure and Properties of Polysiloxane-Layered Silicate Nanocomposites>>. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics. 2000; 38(12): 1595-1604.
- [10] F. Delor-Jestin, N. Tomer, R. Singh, J. Lacoste. <<Durability of crosslinked polydimethylsiloxanes: the case of composite insulators>>. Sci. Technol. Adv. Mater. 2008;9(2):1-6.
- [11] I. Stevenson, L. David, C. Gauthier, L. Arambourg, J. Davenas, G. Vigier. <<Influence of SiO₂ fillers on the irradiation ageing of silicone rubbers>>. Polymer. 2001; 42(22): 9287-9292.
- [12] Α. Παναγοπούλου. <<Μελέτη Μοριακής Δυναμικής και Ιδιοτήτων σε Νανοσύνθετα πολυδιμεθυλοσιλοξανίου/τιτανίας>>. Αθήνα 2008.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9^ο

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

9.1 Χαρακτηρισμός νανοσυνθέτων τιτανίας/πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης

9.1.1 Ανάλυση με περίθλαση ακτινών X

Με την ανάλυση με περίθλαση ακτινών X πραγματοποιήθηκε μελέτη της δομής των νανοσυνθέτων τιτανίας/πολυσιλοξάνης και η επίδραση που είχε σε αυτή η μεταβολή της ποσότητας του μέσου ενίσχυσης που ενσωματώθηκε.

Από τη μελέτη των φασμάτων XRD των νανοσυνθέτων εντοπίζονται η κορυφή της PDMS και στη συνέχεια οι κορυφές των διαφόρων μορφών της τιτανίας: του ανατάση και του ρουτιλίου. Οι κορυφές που αντιστοιχούν στην τιτανία έχουν μικρότερη ένταση η οποία αυξάνεται με την αύξηση της παρουσίας της τιτανίας στα δοκίμια. Επομένως, για το λόγο αυτό στα δοκίμια με τις χαμηλές περιεκτικότητες σε τιτανία, ορισμένες κορυφές περίθλασης δεν μπορούν να εντοπισθούν.

Το εμβαδόν της κορυφής του αντιστοιχεί στην κρυσταλλική διαμόρφωση της PDMS, στα νανοσύνθετα δείχνει να επηρεάζεται από την παρουσία της τιτανίας αλλά όχι με σταθερή διακύμανση.

9.1.2 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)

Με τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης μελετώνται οι θερμικές μεταπτώσεις των υλικών και στην περίπτωση των νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης οι τιμές των θερμοκρασιών υαλώδους μετάπτωσης (T_g), κρυστάλλωσης (T_c) και τήξης (T_m) καθώς και οι μεταβολές των τιμών των ενθαλπιών κρυστάλλωσης και τήξης. Η T_g των νανοσυνθέτων, παρατηρείται στις θερμοκρασίες μεταξύ των -123.6°C και -124.2°C , ενώ της καθαρής πολυσιλοξάνης στους -125.1°C . Η ενσωμάτωση της τιτανίας διατήρησε την T_g στα ίδια περίπου επίπεδα με την καθαρή πολυσιλοξάνη, εμφανίζοντας μια μικρή τάση αύξησης που ερμηνεύεται από τον περιορισμό στην κινητικότητα των αλυσίδων του ελαστομερούς λόγω της παρουσίας της τιτανίας αλλά και σε φυσικοχημικές αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσει με αυτές. Η ενσωμάτωση της τιτανίας στην πολυσιλοξάνη φαίνεται να επιφέρει μικρή αύξηση στη θερμοκρασία ψυχρής κρυστάλλωσης ενώ δεν διαφοροποιεί τις τιμές της θερμοκρασίας τήξης. Όσον αφορά την ενθαλπία ψυχρής κρυστάλλωσης, παραμένει ανεπηρέαστη ενώ αύξηση παρουσιάζει η ενθαλπία τήξης του ελαστομερούς, στις υψηλότερες εξεταζόμενες αναλογίες τιτανίας (5 & 10 wt%).

9.1.3 Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA)

Η θερμική υποβάθμιση της PDMS σε αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου συμβαίνει με αποδόμηση του πολυμερούς στην περιοχή των 400-650 °C, με τη σταδιακή παραγωγή προϊόντων αποδόμησης όπως κυκλικών ολιγομερών. Μέσω της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης γίνεται παρακολούθηση της θερμικής αποδόμησης από τη μεταβολή του βάρους κατά τη θέρμανση των δοκιμίων. Το TiO₂ επηρεάζει τη θερμική σταθερότητα του πολυμερούς που ενσωματώνεται. Συγκεκριμένα, τα εξεταζόμενα νανοσύνθετα, όσο η περιεκτικότητα της τιτανίας αυξάνεται, παρουσιάζουν σημαντική αύξηση της θερμοκρασίας έναρξης (T_{onset}) και μέγιστου ρυθμού (T_{peak}) αποδόμησης.

Επίσης, από τις καμπύλες του ρυθμού μεταβολής βάρους σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία, παρατηρείται μετατόπιση της θερμικής αποδόμησης των νανοσυνθέτων στην περιοχή των υψηλότερων θερμοκρασιών, σε σύγκριση με την καμπύλη του μη ενισχυμένου πολυμερούς.

Οι τιμές του υπολείμματος καύσης αυξάνονται αναλογικά με την περιεκτικότητα του TiO₂, γεγονός αναμενόμενο αφού το ανόργανο μέσο ενίσχυσης δεν αποδομείται θερμικά στην εξεταζόμενη θερμοκρασιακή περιοχή.

Η παρουσία του TiO₂ στην μήτρα PDMS οδήγησε σε πολλαπλά στάδια αποικοδόμησης. Αυτή η συμπεριφορά σχετίζεται με μια μεταβολή του μηχανισμού θερμικής αποικοδόμησης του PDMS παρουσία TiO₂. Επιπλέον, το φαινόμενο φραγμού των σωματιδίων TiO₂ στη διάχυση των πτητικών έχει προωθήσει τη μετατόπιση των κύριων διαδικασιών απώλειας βάρους σε υψηλότερες θερμοκρασίες σε σύγκριση με τη σκέτη PDMS.

Επομένως, συμπεραίνεται ότι η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων τιτανίας στην πολυσιλοξάνη οδήγησε στη δημιουργία μηχανισμών θερμικής προστασίας των υβριδικών συστημάτων, καθώς η ανάπτυξη αλληλεπιδράσεων μεταξύ των διεσπαρμένων νανοσωματιδίων και των μορίων της πολυσιλοξάνης ήταν ικανή να οδηγήσει στη δημιουργία νανοσυνθέτων με σταθερότερη δομή και επομένως δυσκολότερη θερμική αποδόμηση.

9.1.4 Δοκιμή σε εφελκυσμό

Στη δοκιμή του εφελκυσμού μελετήθηκε η επίδραση των νανοσωματιδίων της τιτανίας στις ιδιότητες του νανοσυνθέτου όπως η αντοχή, το μέτρο ελαστικότητας και η επιμήκυνση στα θραύση.

Κατά τη δοκιμή αυτή παρατηρήθηκε αύξηση της αντοχής και της παραμόρφωσης στη θραύση, όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα του νανοσυνθέτου σε TiO_2 . Επίσης, παρατηρείται αύξηση του μέτρου ελαστικότητας, που οφείλεται στην ακαμψία που προσδίδει το διοξείδιο του τιτανίου, αλλά και στις φυσικοχημικές αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσει με τις αλυσίδες της πολυσιλοξάνης που αυξάνουν την πυκνότητα πλέγματος του ελαστομερούς.

Η βελτίωση των ιδιοτήτων κατά τη δοκιμή εφελκυσμού αποτελεί ένδειξη ομοιόμορφης διασποράς του TiO_2 στη μήτρα, γιατί σε διαφορετική περίπτωση μπορούν να παρατηρηθούν συσσωματώματα. Όταν το ελαστομερές πολυσιλοξάνης βρίσκεται υπό την επίδραση εξωτερικών δυνάμεων, τα συσσωματώματα δρουν ως κέντρα όπου συγκεντρώνονται οι τάσεις, μειώνοντας τη μηχανική αντοχή της σιλικόνης.

9.1.5 Διόγκωση σε τολουένιο

Η μελέτη της διόγκωσης των νανοσυνθέτων που εμβαπτίζονται σε τολουένιο είναι χρήσιμη και μας προσφέρει πληροφορίες για την πυκνότητα του πλέγματος και δίνει τη δυνατότητα υπολογισμού του μοριακού βάρους μεταξύ διαδοχικών σταυροδεσμών (M_c). Από τα αποτελέσματα της εργασίας αυτής παρατηρείται μείωση της διόγκωσης των εμβαπτισμένων σε τολουένιο νανοσυνθέτων, με την αύξηση της περιεκτικότητάς τους σε τιτανία. Η παρουσία των νανοσωματιδίων τιτανίας εμποδίζει τη διάχυση του διαλύτη μέσα από τη μάζα της πολυμερικής μήτρας αυξάνοντας τη διαδρομή που πρέπει να διανύσουν τα μόριά του. Οι μειωμένες τιμές του M_c στην περίπτωση των νανοσυνθέτων, υποδηλώνουν επίσης την αύξηση της πυκνότητας του πλέγματος της πολυσιλοξάνης μέσω φυσικοχημικών αλληλεπιδράσεων που αναπτύσσει η τιτανία με τις αλυσίδες του ελαστομερούς δημιουργώντας νέους σταυροδεσμούς μεταξύ τους.

Επίσης το M_c μπορεί να υπολογισθεί και από τις τιμές του μέτρου ελαστικότητας, από τη θεωρία της ελαστικότητας ελαστομερούς. Οι τιμές που προσδιορίστηκαν και με αυτό τον τρόπο παρουσιάζουν την ίδια τάση.

Η συσχέτιση των τιμών του M_c που υπολογίζονται με τις δύο αυτές μεθόδους, παρουσιάζει αποκλίσεις που συνδέονται με τις διαφορετικές παραδοχές που έχουν γίνει σε κάθε περίπτωση. Ειδικότερα, η θεωρία της ελαστικότητας θεωρεί τέλει το πλέγμα του ελαστομερούς που δημιουργείται κατά το βουλκανισμό, το οποίο είναι δύσκολο να επιτευχθεί πειραματικά^[14].

9.2 Αντιβακτηριακές ιδιότητες (E. coli)

Συνεχίστηκε ο χαρακτηρισμός των νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης με τη μελέτη των αντιβακτηριακών ιδιοτήτων χρησιμοποιώντας στέλεχος του E. coli. Τα ελαστομερή σιλικόνης σε πολλές εφαρμογές, όπως καθετήρες, εμφυτεύματα στη γναθοπροσωπική προσθετική, μετά από κάποιο χρόνο εφαρμογής εμφανίζουν επιμολύνσεις στη διεπιφάνεια με γειτονικούς ιστούς γεγονός που επιβάλλει στην αντικατάστασή τους. Από τα αποτελέσματα της έρευνας αυτής παρατηρήθηκε μείωση του βακτηριακού πληθυσμού του E.coli στα νανοσύνθετα 10 wt% TiO₂/PDMS. Ο μηχανισμός που έχει προταθεί στη βιβλιογραφία για τη συμπεριφορά αυτή είναι ότι κατά τη φωτοενεργοποίηση της τιτανίας, με ακτινοβολία των δοκιμών με UV ακτινοβολία, παράγονται οξειδωτικές ρίζες που έχουν ως συνέπεια την καταστροφή της κυτταρικής μεμβράνης των βακτηρίων που οδηγεί στο 'θάνατό' τους.

Κατά τη διάρκεια της πρώτης ώρας, λόγω της παραγωγής των οξειδωτικών ριζών, ο αριθμός των αποικιών του βακτηρίου E. coli μειώνεται, και έτσι επιβεβαιώθηκε η βακτηριοκτόνος δράση των νανοσωματιδίων τιτανίας που είναι ενσωματωμένα στη μάζα της πολυσιλοξάνης. Στη συνέχεια, ο αριθμός του βακτηριακού πληθυσμού παρουσιάζει μικρή αύξηση γεγονός που σημαίνει ότι υπάρχει κατανάλωση των οξειδωτικών ριζών. Παρά την μικρή αύξηση του αριθμού των αποικιών στα δείγματα τιτανίας/PDMS, παρατηρούνται λιγότερες βακτηριακές αποικίες σε σύγκριση με τα δείγματα της μη ενισχυμένης PDMS.

Τα δείγματα της μη ενισχυμένης PDMS δεν εμφάνισαν αντιβακτηριακή δράση. Ο αριθμός των βακτηριακών αποικιών του στελέχους E. coli συνεχώς αυξανόταν κατά τη διάρκεια του πειράματος, στο σύνολο των έξι ωρών. Στα δοκίμια αυτά, παρότι ακολουθήθηκε η ίδια πορεία για την προετοιμασία τους όπως και για τα νανοσύνθετα δηλαδή ακτινοβολία για φωτοενεργοποίηση, δεν εμφανίζεται η παραγωγή κάποιων οξειδωτικών ριζών που να μπορούν να οδηγήσουν σε μείωση του βακτηριακού πληθυσμού.

Συμπεραίνουμε πως η ενσωμάτωση τιτανίας στη μάζα της πολυσιλοξάνης, εκτός των άλλων ιδιοτήτων που διαπιστώθηκε ότι επηρεάζει και προσδίδει αντιβακτηριακή δράση στα νανοσύνθετά τους. Επομένως, τα δοκίμια 10 wt.% TiO₂/PDMS, που μελετήθηκαν στην εργασία αυτή κρίνονται κατάλληλα ως εμφυτεύματα για χρήση στη γναθοπροσωπική προσθετική, αφού δε θα είναι ευάλωτα σε μολύνσεις από βακτήρια που μπορούν να εξελιχθούν σε ένα οργανωμένο στρώμα βακτηριακού πληθυσμού.

9.3 Η επίδραση της θερμοκρασίας στο χρώμα δοκιμίων πολυσιλοξάνης βαμμένων με θερμοχρωμική χρωστική

Μια απαίτηση που έχει δημιουργηθεί κατά τη χρήση των ελαστομερών πολυσιλοξάνης ως εξωτερικά εμφυτεύματα στη γναθοπροσωπική προσθετική, είναι μεταβολή του χρώματός τους με τη θερμοκρασία. Ειδικά όταν χαμηλώνει η θερμοκρασία, ο χρωματισμός της εξωτερικής επιφάνειας να μεταβάλλεται προς ερυθρή απόχρωση. Στην εργασία αυτή, σε πολυσιλοξάνη βουλκανισμού συμπύκνωσης ενσωματώθηκε ερυθρή θερμοχρωμική χρωστική, το χρώμα της οποίας μεταβάλλεται αντιστρεπτά και ανάλογα με τη μείωση ή την αύξηση της θερμοκρασίας γίνεται πιο αχνό ή έντονο αντίστοιχα. Επίσης, η προσθήκη νανοσωματιδίων τιτανίας στο σύστημα θερμοχρωμικής χρωστικής/σιλικόνης, επηρεάζει το τελικό χρώμα που αποκτά το δοκίμιο. Το λευκό χρώμα που προσδίδει η τιτανία “αραιώνει” τον τόνο του ερυθρού που προσδίδει η θερμοχρωμική χρωστική στην πολυσιλοξάνη. Επομένως, η ένταση του χρώματος που αποκτά το ελαστομερές επηρεάζεται και από τη συγκέντρωση της τιτανίας που ενσωματώνεται σε αυτό.

Στην εργασία αυτή χρησιμοποιήθηκαν δύο συγκεντρώσεις θερμοχρωμικής χρωστικής (TCP): 0.2 και 0.6 wt.%, σε δοκίμια μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης (PDMS) και ενισχυμένης με 2 wt% TiO₂. Η μεταβολή του χρώματος εξετάστηκε σε χαμηλή θερμοκρασία (-20 °C) και σε υψηλότερη (40 °C), έχοντας ως αναφορά τη θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Η ποσοτικοποίηση των δεδομένων έγινε μέσω του συστήματος CIELAB, και μέσω του υπολογισμού του ΔΕ (Πίνακας 28) που δείχνει τη χρωματική διαφορά. Όσο αυξάνεται η τιμή του ΔΕ, τόσο η χρωματική μεταβολή γίνεται πιο εμφανής με γυμνό οφθαλμό.

Πίνακας 28. Τιμές συνολικής μεταβολής χρώματος (ΔΕ) στους -20 και 40 °C, δοκιμίων PDMS και 2 wt.% TiO₂/PDMS βαμμένων με κόκκινη θερμοχρωμική χρωστική

Τύπος δοκιμίων	ΔΕ	
	-20°C	40°C
0.2 wt.% TCP/PDMS	20.51 ±1.15	12.93 ±0.58
0.6 wt.% TCP/PDMS	15.04 ±1.61	2.31 ±0.57
0.2 wt.% TCP & 2 wt. TiO₂/PDMS	8.94 ±0.07	0.50 ±0.07
0.6 wt.% TCP & 2 wt. TiO₂/PDMS	16.52 ±0.39	3.75 ±0.21

Για όλα τα εξεταζόμενα δοκίμια, η συνολική μεταβολή χρώματος ΔΕ παίρνει μεγαλύτερες τιμές στη χαμηλή θερμοκρασία των -20 °C σε σύγκριση με τους 40 °C. Η προσθήκη της τιτανίας μειώνει τη μεταβολή του χρώματος στο δοκίμιο με μικρότερη συγκέντρωση θερμοχρωμικής χρωστικής, και στις δύο εξεταζόμενες θερμοκρασίες. Στα δοκίμια PDMS με υψηλότερη συγκέντρωση θερμοχρωμικής

χρωστικής (0.6 wt.%), η προσθήκη της τιτανίας δεν επιφέρει σημαντική διαφοροποίηση στη χρωματική απόκλιση όπως καταγράφεται στις τιμές του ΔΕ.

Μεγαλύτερη εμφανή χρωματική μεταβολή παρατηρήθηκε για το δοκίμιο 0.2 wt.% TCP/PDMS από ότι για το 0.6 wt.% TCP/PDMS τόσο κατά τη χαμηλή (-20 °C) όσο και στην υψηλότερη θερμοκρασία (40 °C). Ο κορεσμός του χρώματος παρατηρείται ότι αυξάνεται σε σχέση με το δείγμα αναφοράς και για τις δύο υπό εξέταση θερμοκρασίες, και για τα δύο δείγματα. Μεγαλύτερη αύξηση διακρίνεται στην τιμή του κορεσμού, για όλα τα δείγματα, στη θερμοκρασία -20°C. Το ίδιο συμβαίνει και με την απόχρωση. Αυτό σημαίνει πως το χρώμα των δοκιμίων στη θερμοκρασία των -20°C είναι πιο έντονα ερυθρό από ότι στη θερμοκρασία των 40°C .

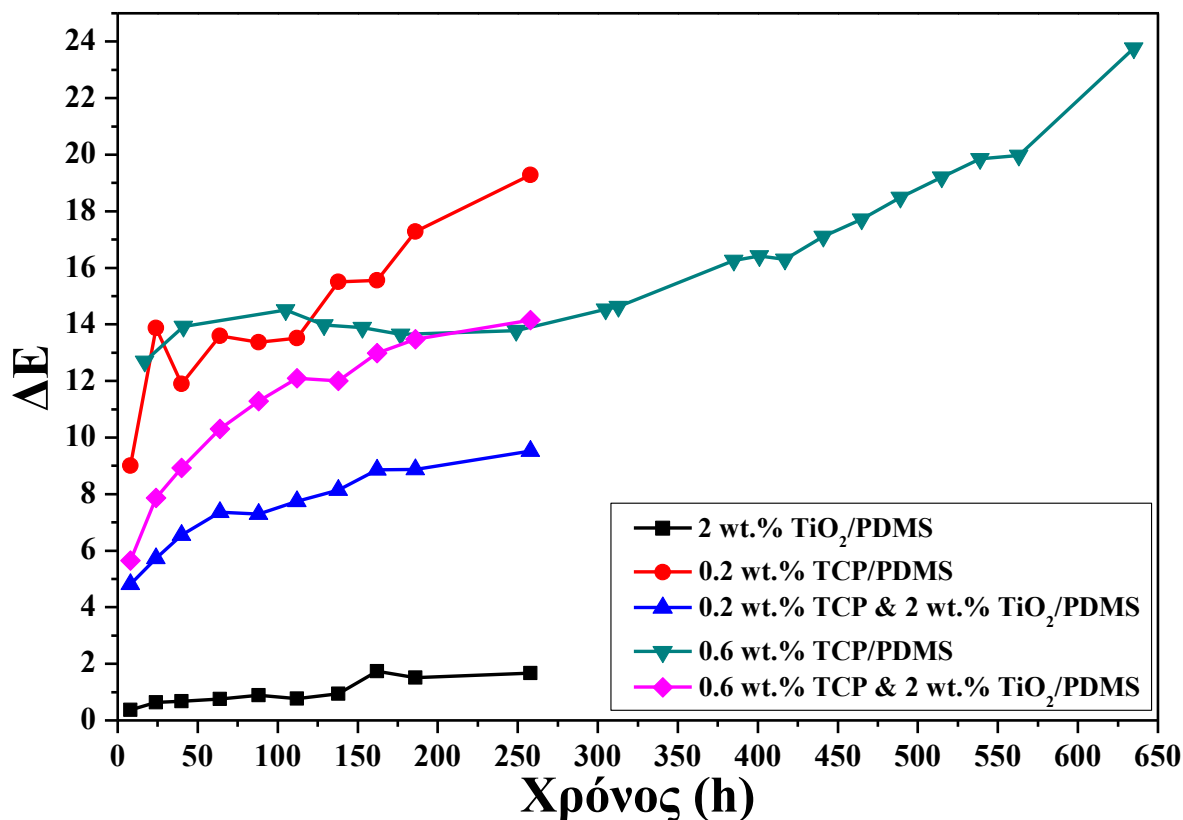
Το δοκίμιο που παρουσιάζει τη μικρότερη χρωματική μεταβολή είναι το νανοσύνθετο τιτανίας (2 wt.% TiO₂/PDMS) με 0.2 % θερμοχρωμική χρωστική. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να συνδέεται με την αραίωση που έχει επιφέρει το λευκό χρώμα της τιτανίας στον, λόγω της χαμηλής της συγκέντρωσης, ήδη αγνό τόνο της ερυθρής χρωστικής, με αποτέλεσμα οι χρωματικές μεταβολές του τελικού χρώματος να είναι πολύ μικρές.

Το χρώμα του δοκιμίου 0.6 wt.% TCP/PDMS, όπως και του 0.6 wt.% TCP & 2 wt.% TiO₂/PDMS, στις θερμοκρασίες -20°C και 40°C, είναι πολύ κόκκινο για να χρησιμοποιηθεί ως έχει ως γναθοπροσωπικό εμφύτευμα. Το χρώμα του δείγματος 0.2 wt.% TCP/PDMS, όπως και το νανοσύνθετό του (0.2 wt.% TCP & 2 wt.% TiO₂/PDMS), κρίνονται περισσότερο κατάλληλα πλησιάζοντας τις χρωματικές μεταβολές του δέρματος που υπό ψυχρές καιρικές συνθήκες γίνεται περισσότερο ερυθρό.

9.4 Η επίδραση της επιταχυνόμενης γήρανσης σε δοκίμια πολυσιλοξάνης βαμμένων με θερμοχρωμική χρωστική

Τα βαμμένα ελαστομερή πολυσιλοξάνης με συνδυασμό κατάλληλων χρωστικών, ώστε να προσομοιάζουν όσο το δυνατό περισσότερο στο φυσικό δέρμα, είναι ευάλωτα σε διάφορους περιβαλλοντικούς παράγοντες, όπως θερμοκρασία, ηλιακή ακτινοβολία και διάφορες μορφές υγρασίας. Στη συγκεκριμένη εργασία μελετήθηκαν δοκίμια μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης και νανοσύνθετά της με 2 wt.% τιτανία, στα οποία ενσωματώθηκε ερυθρή θερμοχρωμική χρωστική σε αναλογία 0.2 και 0.6 wt.%. Μετά την έκθεση των δειγμάτων σε επαναλαμβανόμενους κύκλους UVB ακτινοβολίας (4 ώρες) και υγρασίας στους 50°C (4 ώρες), διαπιστώθηκε ότι μετά από παρατεταμένη έκθεση στις παραπάνω συνθήκες το χρώμα τους μεταβάλλεται και γίνεται διαφανές με απαλή καφέ-ροζ απόχρωση.

Η ποσοτικοποίηση των μεταβολών στο χρώμα των βαμμένων δοκιμίων πολυσιλοξάνης κατά την έκθεσή τους σε συνθήκες επιταχυνόμενης γήρανσης έγινε με τη χρήση της κλίμακας CIELAB. Όλα τα δείγματα παρουσίασαν χρωματική μεταβολή ορατή με γυμνό μάτι ($\Delta E > 1$) (Σχήμα 33). Από τις εξεταζόμενες συνιστώσες της κλίμακας αυτής τη μεγαλύτερη μεταβολή, όπως ήταν φυσικό, σημείωσαν οι τιμές της a^* που συνδέεται με το κόκκινο χρώμα.



Σχήμα 33. Η εξέλιξη του συνολικού χρώματος (ΔE) σε συνάρτηση με το χρόνο έκθεσης σε συνθήκες επιταχυνόμενης γήρανσης, βαμμένων δοκιμίων (0.2 & 0.6 wt.% TCP) /PDMS και νανοσυνθέτων τους (2 wt.% TiO₂/PDMS).

Τα δείγματα που περιείχαν μόνο θερμοχρωμική χρωστική ως πρόσθετο (0.2 wt.% TCP/PDMS και 0.6 wt.% TCP/PDMS), παρουσίασαν έντονη χρωματική αστάθεια από τις πρώτες ώρες έκθεσης, ενώ με την πάροδο του χρόνου επέρχεται αποχρωματισμός και τελικά έγιναν σχεδόν διάφανα με αχνή ροζ-καφέ απόχρωση. Το καφέ χρώμα αποτελεί ένδειξη της παρουσίας προϊόντων οξειδωσης, που κατά πάσα πιθανότητα προέρχονται από τη χρωστική.

Τα δείγματα που περιέχουν εκτός της θερμοχρωμικής χρωστικής και τιτανία (0.2 wt.% TCP & 2 wt.% TiO₂/PDMS και 0.6 wt.% TCP & 2 wt.% TiO₂/PDMS), καθυστέρησαν να χάσουν την αρχική τους απόχρωση. Ο αποχρωματισμός της κόκκινης θερμοχρωμικής χρωστικής για τα δοκίμια των

νανοσυνθέτων είχε ως αποτέλεσμα να αποκτήσουν το λευκό χρώμα που προσδίδει η τιτανία και το οποίο δεν παρουσιάζει κάποια ευπάθεια στις εξεταζόμενες συνθήκες.

Η προσθήκη του διοξειδίου του τιτανίου στα δοκίμια της πολυσιλοξάνης είχε ωφέλιμη επίδραση και ενίσχυσε τη σταθερότητα της θερμοχρωμικής χρωστικής, ειδικά όταν αυτή χρησιμοποιήθηκε σε χαμηλή συγκέντρωση (0.2 wt.%).

Μέσω της μελέτης DSC μελετώνται οι θερμικές μεταπτώσεις των δοκιμίων βαμμένων με ερυθρή θερμοχρωμική χρωστική καθώς και των νανοσυνθέτων τους. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η αύξηση της θερμοκρασίας ναλώδους μετάπτωσης (T_g) του νανοσυνθέτου, μετά την έκθεση σε περιβάλλον επιταχυνόμενης γήρανσης, συμπεριφορά που πιθανά οφείλεται στην αλλαγή της δομής που προκαλείται από την έκθεση στη UV ακτινοβολία με τη δημιουργία νέων σταυροδεσμών στο πλέγμα του ελαστομερούς, λόγω ενεργοποίησης του συστήματος από την έκθεση στη UV ακτινοβολία, γεγονός που περιορίζει την κινητικότητα των αλυσίδων πολυσιλοξάνης. Η μείωση στη θερμοκρασία τήξης υποδεικνύει υποβάθμιση της ποιότητας της κρυσταλλικής δομής, που φαίνεται να είναι απόρροια της επιταχυνόμενης γήρανσης. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να συνδέεται με τον περαιτέρω βουλκανισμό που ενεργοποιείται με την έκθεση της ελαστομερικής μήτρας στη UV ακτινοβολία, την ενεργοποίηση της TiO_2 , ή την αντίδραση ποσότητας μέσου διασταύρωσης (crosslinker) που δεν είχε αντιδράσει αρχικά, με αποτέλεσμα να προκαλείται παρεμπόδιση στην κρυσταλλική διαμόρφωση του πολυμερούς.

Συνοψίζοντας, η τιτανία βελτιώνει τη θερμική σταθερότητα και τις ιδιότητες σε εφελκυσμό ελαστομερών πολυσιλοξάνης, αυξάνει την αντίσταση των νανοσυνθέτων στη διόγκωση από τολουένιο και δεν επηρεάζει σημαντικά τις θερμικές μεταπτώσεις της πολυμερικής μήτρας. Δοκίμια με περιεκτικότητα 10 wt.% σε τιτανία παρουσίασαν βελτιωμένες αντιβακτηριακές ιδιότητες απέναντι στο βακτήριο *E. Coli*. Η παρουσία τιτανίας (2 wt.%) σε δοκίμια πολυσιλοξάνης βαμμένα με κόκκινη θερμοχρωμική χρωστική σε μικρή περιεκτικότητα (0.2 wt.%), περιορίζει τη συνολική χρωματική μεταβολή (ΔE) και επιμηκύνει το χρόνο αποχρωματισμού τους, κατά την επιταχυνόμενη γήρανση με επαναλαμβανόμενους κύκλους έκθεσης σε UVB ακτινοβολίας και υγρασίας.

9.5 Προτάσεις για μελλοντική εργασία

Με βάση τα αποτελέσματα αυτής της διπλωματικής εργασίας προτείνεται περαιτέρω διερεύνηση των μηχανικών και των θερμικών ιδιοτήτων των βαμμένων δοκιμίων (0.2 & 0.6 wt.% TCP)/PDMS και νανοσυνθέτων τους (2 wt.% TiO₂/PDMS), αφού προηγουμένως έχουν αφεθεί για μεγάλο χρονικό διάστημα σε συνθήκες επιταχυνόμενης γήρανσης. Σκόπιμο είναι, επομένως, να μελετηθεί η υποβάθμιση του υλικού μετά τη γήρανση του ελαστομερούς, αλλά και η επίδραση του TiO₂ στις μεταβολές των ιδιοτήτων των δοκιμίων. Επίσης, θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί έρευνα για την ανεύρεση των αιτιών των χρωματικών αποκλίσεων των δοκιμίων που υπέστησαν επιταχυνόμενη γήρανση.

Όσον αφορά την ενότητα των θερμοχρωμικών χρωστικών θα μπορούσε να μελετηθούν επιπλέον χρώματα θερμοχρωμικών χρωστικών (πέραν του ερυθρού) ή και ο συνδυασμός τους για να επιτευχθεί ο κατάλληλος που θα πλησιάζει περισσότερο το χρώμα και την απόχρωση του φυσικού δέρματος.

Αναφορικά με τη μελέτη των αντιβακτηριακών ιδιοτήτων, θα μπορούσαν να μελετηθούν περισσότερες (μεγαλύτερες ή και μικρότερες) συγκεντρώσεις τιτανίας στα ελαστομερή πολυσιλοξάνης. Να διερευνηθεί επομένως η συμπεριφορά, ο μηχανισμός και η βακτηριοκτόνος δράση των εκάστοτε δοκιμίων. Επιπλέον, θα μπορούσαν να μελετηθούν οι αντιβακτηριακές ιδιότητες των δοκιμίων τιτανίας/πολυσιλοξάνης απέναντι σε βακτήρια όπως *Pseudomonas aeruginosa* (*P. aeruginosa*) και *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) που έχουν αναγνωριστεί ως τα κυρίαρχα παθογόνα που ευθύνονται για λοιμώξεις του ουροποιητικού συστήματος και απαντώνται σε καθετήρες που είναι κατασκευασμένοι από ελαστομερή πολυσιλοξάνης.

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

ΑΝΑΡΤΗΜΕΝΗ ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΗ (POSTER) ΣΕ ΔΙΕΘΝΕΣ ΣΥΝΕΔΡΙΟ

Athanasoulia I.-G., Papachristou E., Tarantili P.A., Mamma D., Kekos D., Polyzois G.
“Polysiloxane/titanium dioxide nanocomposites with antimicrobial properties for biomedical applications”, 28th Annual Conference of the European Society on Biomaterials (ESB), 4th - 8th September 2017, Athens, Greece

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Πίνακας Π1. Πειραματικές μετρήσεις L a* b* του δοκιμίου 0.2 wt.% TCP/PDMS σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία

	0.2 wt.% TCP/PDMS		
	L	a*	b*
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 20°C (ΤΙΜΕΣ ΑΝΑΦΟΡΑΣ)	76.44	13.72	4.55
	75.43	13.51	4.37
	75.63	13.27	4.16
	75.47	13.94	4.36
	75.66	13.89	4.42
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ -20°C	61.04	25.74	10.48
	59.91	25.91	10.43
	58.8	26.27	10.48
	59.21	26.29	10.2
	61.76	24.47	8.66
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 40°C	71.53	24.42	8.06
	70.77	24.82	8.81
	69.91	24.13	8.48
	69.00	25.15	8.57
	69.89	24.55	8.49

Πίνακας Π2. Πειραματικές μετρήσεις L a* b* του δοκιμίου 0.2 wt.% TCP & 2 wt.% TiO₂/PDMS σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία

	0.2 wt.% TCP & 2 wt.% TiO₂/PDMS		
	L	a*	b*
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 20°C (ΤΙΜΕΣ ΑΝΑΦΟΡΑΣ)	88.05	13.61	-1.33
	87.92	13.57	-1.35
	87.77	14.28	-1.45
	87.86	14.19	-1.19
	88.05	13.59	-1.29
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ -20°C	81.29	19.58	-0.86
	81.46	19.3	-0.93
	81.17	19.69	-0.8
	81.06	20.08	-0.71
	81.05	19.97	-0.71
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 40°C	87.98	13.18	-1.73
	87.70	13.82	-1.68
	87.78	13.69	-1.79
	87.86	13.88	-1.85
	87.72	13.83	-1.81

Πίνακας Π3. Πειραματικές μετρήσεις L a* b* του δοκιμίου 0.6 wt.% TCP/PDMS σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία

	0.6 wt.% TCP/PDMS		
	L	a*	b*
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 20°C (ΤΙΜΕΣ ΑΝΑΦΟΡΑΣ)	55.03	35.94	33.03
	53.74	35.18	32.72
	55.18	36.25	33.78
	53.68	36.43	35.36
	53.87	35.55	33.42
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ -20°C	41.94	41.02	32.73
	39.62	38.09	29.65
	38.51	39.61	32.05
	40.79	41.51	33.27
	39.13	38.74	28.18
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 40°C	54.08	37.17	31.39
	52.25	37.12	32.2
	54.27	37.74	32.53
	51.93	37.09	32.79
	52.89	37.57	32.87

Πίνακας Π4. Πειραματικές μετρήσεις L a* b* του δοκιμίου 0.6 wt.% TCP & 2 wt.% TiO₂/PDMS σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία

	0.6 wt.% TCP & 2 wt.% TiO₂/PDMS		
	L	a*	b*
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 20°C (ΤΙΜΕΣ ΑΝΑΦΟΡΑΣ)	80.44	26.76	8.75
	80.39	27.32	9.13
	80.20	27.68	9.3
	80.24	27.38	9.28
	80.34	27.37	9.01
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ -20°C	67.83	38.66	8.69
	68.22	38.62	8.76
	68.04	38.50	8.44
	67.97	37.94	7.66
	68.10	37.79	7.46
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 40°C	78.21	29.85	9.14
	77.73	30.55	9.55
	77.86	30.22	9.70
	78.33	29.83	9.27
	77.82	30.55	10.03

Πίνακας Π5. Πειραματικές μετρήσεις L a* b* του δοκιμίου 2 wt.% TiO₂/PDMS σε συνάρτηση με την έκθεσή τους σε επιταχυνόμενη γήρανση

	2 wt.% TiO₂/PDMS		
	L	a*	b*
0 ώρες έκθεσης σε UV (ΤΙΜΕΣ ΑΝΑΦΟΡΑΣ)	95.13	-1.64	-1.57
	95.13	-1.64	-1.56
	95.14	-1.65	-1.54
	95.14	-1.65	-1.54
	95.14	-1.65	-1.54
8 ώρες έκθεσης σε UV	94.96	-1.51	-1.64
	94.74	-1.54	-1.49
	94.75	-1.50	-1.47
	94.75	-1.49	-1.49
	94.75	-1.49	-1.49
24 ώρες έκθεσης σε UV	94.81	-1.50	-1.22
	94.38	-1.46	-1.12
	94.87	-1.44	-1.38
	94.87	-1.44	-1.38
	94.26	-1.53	-0.85
40 ώρες έκθεσης σε UV	94.60	-1.53	-1.24
	94.30	-1.56	-1.13
	94.28	-1.24	-1.55
	94.78	-1.54	-1.50
	94.57	-1.46	-1.43
64 ώρες έκθεσης σε UV	94.71	-1.57	-1.08
	94.29	-1.49	-1.11
	94.56	-1.42	-1.30
	94.56	-1.42	-1.30
	94.40	-1.54	-1.11
88 ώρες έκθεσης σε UV	94.47	-1.57	-1.46
	94.11	-1.51	-1.29
	94.33	-1.55	-1.30
	94.33	-1.45	-1.47
	94.16	-1.49	-1.30
112 ώρες έκθεσης σε UV	94.67	-1.54	-1.11
	94.48	-1.48	-1.05
	94.64	-1.45	-1.29
	94.46	-1.55	-0.97
	94.47	-1.54	-0.96
138 ώρες έκθεσης σε UV	94.21	-1.55	-0.88
	94.59	-1.46	-1.23
	94.17	-1.51	-0.95
	94.36	-1.46	-1.19
	94.47	-1.55	-0.90
162 ώρες έκθεσης σε UV	94.51	-1.69	0.09
	94.51	-1.70	0.09
	94.51	-1.69	0.09
	94.60	-1.71	-0.05
	94.41	-1.63	0.13
186 ώρες έκθεσης σε UV	94.45	-1.65	-0.15
	94.50	-1.66	-0.06
	94.51	-1.55	-0.28
	94.48	-1.64	-0.13
	94.49	-1.56	-0.30
258 ώρες έκθεσης σε UV	94.30	-1.63	-0.04

	94.13	-1.57	0.21
	94.36	-1.62	-0.19
	94.50	-1.64	-0.24
	94.43	-1.67	-0.13

Πίνακας Π6. Πειραματικές μετρήσεις L a* b* του δοκιμίου 0.2 wt.% TCP/PDMS σε συνάρτηση με την έκθεσή τους σε επιταχυνόμενη γήρανση

	0.2 wt.% TCP/PDMS		
	L	a*	b*
0 ώρες έκθεσης σε UV (ΤΙΜΕΣ ΑΝΑΦΟΡΑΣ)	68.60	21.86	0.25
	65.29	25.49	0.71
	65.27	26.20	1.34
	65.66	24.98	1.48
	66.30	24.11	0.59
8 ώρες έκθεσης σε UV	63.07	22.50	9.12
	65.28	21.37	9.86
	60.84	23.79	10.36
	64.79	21.93	8.33
	64.41	21.73	8.38
24 ώρες έκθεσης σε UV	61.86	19.74	13.76
	61.34	20.47	13.26
	62.63	19.38	13.10
	62.88	19.39	12.97
	62.36	19.70	13.18
40 ώρες έκθεσης σε UV	63.08	17.47	10.27
	61.69	18.53	9.99
	63.71	17.59	9.66
	61.71	18.11	10.29
	62.65	17.92	10.09
64 ώρες έκθεσης σε UV	65.71	13.88	9.69
	63.40	15.36	10.11
	64.12	15.05	10.83
	63.04	15.39	10.29
	63.39	15.03	10.23
88 ώρες έκθεσης σε UV	69.33	10.66	5.70
	65.93	13.11	7.99
	64.98	13.46	7.38
	64.30	14.10	8.05
	66.06	12.70	7.35
112 ώρες έκθεσης σε UV	65.10	13.09	6.41
	64.65	12.72	7.04
	66.94	11.83	7.24
	67.48	11.63	5.95
	65.16	12.41	6.75
138 ώρες έκθεσης σε UV	66.41	11.03	6.47
	68.21	10.35	6.68
	68.49	9.09	6.00
	68.19	10.11	6.15
	68.24	10.07	6.50
162 ώρες έκθεσης σε UV	68.93	9.88	4.63
	67.99	9.74	4.96
	68.83	9.86	4.60
	68.57	9.28	5.11
	68.27	9.57	5.00

186 ώρες έκθεσης σε UV	69.67	8.38	5.58
	68.02	8.45	5.99
	69.38	8.57	5.00
	70.61	7.03	4.83
	69.22	8.20	5.09
258 ώρες έκθεσης σε UV	70.68	6.68	3.63
	71.16	5.83	4.87
	71.12	5.89	4.70
	69.33	6.91	5.20
	71.50	5.43	4.52

Πίνακας Π7. Πειραματικές μετρήσεις L a* b* του δοκιμίου 0.2 wt.% TCP & 2wt.% TiO₂/PDMS σε συνάρτηση με την έκθεσή τους σε επιταχυνόμενη γήρανση

	0.2 wt.% TCP & 2wt.% TiO₂/PDMS		
	L	a*	b*
0 ώρες έκθεσης σε UV (ΤΙΜΕΣ ΑΝΑΦΟΡΑΣ)	87.06	11.11	-3.61
	87.09	10.99	-3.53
	87.50	10.46	-3.44
	87.21	10.78	-3.61
	87.48	10.31	-3.37
8 ώρες έκθεσης σε UV	88.06	8.01	0.16
	87.60	7.97	0.43
	87.69	7.83	0.44
	88.01	7.33	0.36
	87.97	8.07	0.13
24 ώρες έκθεσης σε UV	88.52	7.32	0.06
	88.06	7.31	0.98
	88.56	7.06	0.90
	88.32	6.97	1.04
	88.47	6.82	0.88
40 ώρες έκθεσης σε UV	88.73	6.78	1.35
	88.74	6.67	1.40
	88.38	6.81	1.48
	88.05	6.31	2.00
	88.48	7.05	1.42
64 ώρες έκθεσης σε UV	88.97	6.30	1.90
	88.64	6.13	2.15
	89.02	6.00	1.90
	88.94	6.00	2.19
	88.80	6.33	2.00
88 ώρες έκθεσης σε UV	88.54	6.15	2.02
	88.86	5.61	1.92
	88.79	5.91	1.75
	88.73	5.88	1.93
	88.43	6.51	1.79
112 ώρες έκθεσης σε UV	89.08	5.74	2.27
	89.26	5.72	2.12
	88.24	6.63	2.32
	89.05	5.58	2.21
	88.91	5.47	2.38
138 ώρες έκθεσης σε UV	88.74	5.68	2.39
	88.72	5.16	2.56
	89.03	5.63	2.15
	88.78	5.33	2.71

	88.95	5.46	2.62
162 ώρες έκθεσης σε UV	89.40	4.90	2.70
	89.56	5.00	2.87
	89.48	4.93	2.69
	89.60	4.89	2.87
	89.40	4.95	2.92
186 ώρες έκθεσης σε UV	89.38	4.95	2.34
	89.43	4.90	2.70
	89.83	4.26	2.49
	89.49	4.49	2.30
	89.29	4.75	3.03
258 ώρες έκθεσης σε UV	90.00	3.77	2.75
	89.56	4.08	2.83
	89.83	4.29	2.84
	89.00	3.81	2.83
	89.87	4.08	2.67

Πίνακας Π8. Πειραματικές μετρήσεις L a* b* του δοκιμίου 0.6 wt.% TCP/PDMS σε συνάρτηση με την έκθεσή τους σε επιταχυνόμενη γήρανση

	0.6 wt.% TCP/PDMS		
	L	a*	b*
0 ώρες έκθεσης σε UV (ΤΙΜΕΣ ΑΝΑΦΟΡΑΣ)	48.86	35.55	9.74
	49.21	35.62	9.86
	48.94	35.22	9.13
	49.99	35.54	9.40
	49.44	35.12	9.14
17 ώρες έκθεσης σε UV	43.13	34.18	20.53
	42.57	33.42	20.07
	43.04	33.26	20.26
	43.20	33.14	20.36
	43.15	33.44	20.28
41 ώρες έκθεσης σε UV	42.36	33.17	21.50
	42.49	32.25	21.02
	42.25	33.06	21.24
	42.26	32.26	21.14
	42.23	32.92	21.04
105 ώρες έκθεσης σε UV	41.54	31.37	20.75
	41.32	30.89	20.30
	41.44	30.85	20.91
	41.51	31.00	21.09
	41.67	31.74	21.50
129 ώρες έκθεσης σε UV	41.90	30.21	20.24
	41.97	31.36	20.94
	41.89	30.54	20.28
	41.70	30.85	20.42
	41.67	31.09	20.66
153 ώρες έκθεσης σε UV	42.07	29.29	20.25
	42.19	30.11	20.58
	42.08	29.56	19.78
	42.51	29.52	19.94
	42.41	29.80	19.85
177 ώρες έκθεσης σε UV	42.56	27.98	18.61
	42.76	27.60	18.68

	43.56	27.43	19.27
	43.41	27.49	19.81
	43.27	27.68	19.44
249 ώρες έκθεσης σε UV	44.26	27.22	19.00
	43.38	27.96	19.13
	43.34	28.36	19.71
	43.62	27.67	19.08
	43.84	27.04	19.04
305 ώρες έκθεσης σε UV	45.09	25.18	18.34
	45.03	25.96	18.44
	45.29	25.38	17.83
	45.57	25.32	17.94
	44.82	26.54	18.92
313 ώρες έκθεσης σε UV	45.87	25.30	19.04
	45.97	24.93	18.70
	46.49	23.91	18.13
	46.50	24.60	18.80
	46.66	23.73	18.15
385 ώρες έκθεσης σε UV	47.43	22.92	16.84
	46.99	23.62	17.16
	47.22	22.94	17.24
	47.00	23.63	17.07
	47.47	22.42	17.16
401 ώρες έκθεσης σε UV	50.27	20.52	17.14
	49.63	20.64	17.16
	48.98	21.15	17.31
	49.74	20.83	17.19
	47.47	23.10	18.41
417 ώρες έκθεσης σε UV	50.54	20.17	17.20
	48.79	21.42	17.51
	48.10	22.54	17.84
	49.67	20.68	17.14
	49.72	20.29	17.16
441 ώρες έκθεσης σε UV	51.05	19.75	15.75
	49.67	20.26	15.87
	48.91	20.57	15.63
	49.33	21.05	15.95
	49.88	20.56	16.25
465 ώρες έκθεσης σε UV	51.06	19.43	16.11
	50.82	18.89	15.93
	49.52	19.56	16.20
	50.29	21.29	17.01
	51.40	20.05	16.96
489 ώρες έκθεσης σε UV	51.97	17.54	14.72
	50.83	18.07	14.39
	50.10	19.98	15.81
	50.10	19.63	15.35
	52.72	17.94	13.93
515 ώρες έκθεσης σε UV	52.74	17.25	14.50
	51.88	17.74	14.52
	51.43	20.39	16.31
	52.72	17.02	14.52
	53.10	17.66	14.61
539 ώρες έκθεσης σε UV	52.09	17.62	15.24
	52.91	17.82	16.33
	52.16	16.98	14.62
	52.64	16.21	14.51

	51.26	18.01	15.32
539 ώρες έκθεσης σε UV	52.30	15.70	14.03
	52.00	17.66	15.45
	52.69	15.84	14.15
	52.00	17.58	15.33
	52.93	15.92	14.94
563 ώρες έκθεσης σε UV	51.96	17.46	14.96
	52.96	17.83	15.72
	52.88	16.48	14.30
	53.59	14.97	13.36
	54.15	15.50	13.94
635 ώρες έκθεσης σε UV	54.44	13.79	13.42
	55.75	11.82	12.68
	54.91	14.59	14.12
	55.99	11.71	12.43
	56.09	11.70	12.20

Πίνακας Π9. Πειραματικές μετρήσεις L a* b* του δοκιμίου 0.6 wt.% TCP/PDMS σε συνάρτηση με την έκθεσή τους σε επιταχυνόμενη γήρανση

	0.6 wt.% TCP & 2wt.% TiO₂/PDMS		
	L	a*	b*
0 ώρες έκθεσης σε UV (ΤΙΜΕΣ ΑΝΑΦΟΡΑΣ)	77.45	25.33	-2.11
	77.44	25.36	-1.90
	77.61	25.22	-2.08
	77.70	24.92	-2.02
	77.43	25.57	-2.04
8 ώρες έκθεσης σε UV	77.64	21.34	2.17
	77.58	21.63	2.12
	77.41	21.91	2.10
	77.14	22.15	2.13
	78.36	20.36	2.22
24 ώρες έκθεσης σε UV	78.76	19.27	3.04
	78.76	19.28	3.04
	78.50	19.98	2.72
	78.90	18.72	3.34
	78.49	19.79	3.28
40 ώρες έκθεσης σε UV	79.21	17.93	3.38
	79.26	18.25	2.95
	78.30	18.72	3.85
	79.20	18.12	3.08
	79.31	18.18	3.00
64 ώρες έκθεσης σε UV	79.89	16.98	3.01
	79.97	16.29	3.42
	79.64	17.12	3.00
	79.54	16.36	3.58
	79.52	17.11	3.79
88 ώρες έκθεσης σε UV	80.31	15.29	2.98
	79.90	15.95	3.00
	79.90	15.97	3.01
	79.67	15.56	3.15
	80.17	14.92	3.47
112 ώρες έκθεσης σε UV	80.85	14.78	3.21
	80.75	14.94	3.31

	80.61	15.29	3.03
	81.07	14.63	3.11
	80.96	14.79	3.18
138 ώρες έκθεσης σε UV	80.55	14.70	3.18
	80.06	15.75	3.31
	80.21	15.32	3.37
	80.13	14.84	3.95
	80.36	14.40	3.86
162 ώρες έκθεσης σε UV	81.09	13.86	3.67
	80.97	14.00	3.67
	79.99	15.12	3.94
	80.95	13.87	3.72
	81.16	13.84	3.75
186 ώρες έκθεσης σε UV	81.10	13.49	3.70
	81.29	13.34	3.82
	81.19	13.50	3.60
	80.71	13.98	3.82
	80.90	13.72	3.66
258 ώρες έκθεσης σε UV	81.55	12.41	4.47
	81.09	13.41	4.28
	80.84	13.57	4.48
	81.52	12.64	4.21
	80.69	13.99	4.52