



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)
"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΙΓΜΑΤΩΝ
ΠΟΛΥ(ΓΑΛΑΚΤΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ) ΜΕ
ΠΟΛΥ(ΑΙΘΥΛΕΝΟΓΛΥΚΟΛΗ)

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ιωάννα-Γεωργία Ι. Αθανασούλια

Διπλωματούχος Χημικός Μηχανικός Ε.Μ.Π.

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Π.Α. ΤΑΡΑΝΤΙΛΗ

Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ, Οκτώβριος 2015



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)
"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΙΓΜΑΤΩΝ
ΠΟΛΥ(ΓΑΛΑΚΤΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ) ΜΕ
ΠΟΛΥ(ΑΙΘΥΛΕΝΟΓΛΥΚΟΛΗ)

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ιωάννα-Γεωργία Ι. Αθανασούλια

Διπλωματούχος Χημικός Μηχανικός Ε.Μ.Π.

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Κων/νος Δέρβος, Καθηγητής ΕΜΠ

Κων/να Κόλλια, Καθηγήτρια ΕΜΠ

Πετρούλα Ταραντίλη, Αναπλ. Καθηγήτρια ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ, Οκτώβριος 2015

Στις φίλες μου Ευγενία, Αγγελική,
Αλέξα και Αναστασία...

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

| | |
|--|-------|
| ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ..... | iv |
| ΠΡΟΛΟΓΟΣ..... | viii |
| ΠΕΡΙΛΗΨΗ | x |
| ABSTRACT | xiv |
| Κατάλογος Σχημάτων..... | xviii |
| Κατάλογος Πινάκων..... | xxiv |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ^ο Πολυ(γαλακτικό οξύ)..... | 1 |
| 1.1 Εισαγωγή..... | 1 |
| 1.1.1 Το πολυ-γαλακτικό οξύ (PLA) | 1 |
| 1.2 Παραγωγή & ιδιότητες του PLA..... | 3 |
| 1.2.1 Παραγωγή γαλακτικού οξέος | 3 |
| 1.2.2 Ιδιότητες PLA..... | 6 |
| 1.3 Πλαστικοποιητές | 9 |
| Κεφάλαιο 2 ^ο Θεωρητικό υπόβαθρο ερμηνείας αποτελεσμάτων | 11 |
| 2.1 Τήγματα πολυμερών | 11 |
| 2.1.1 Κρυστάλλωση τηγμάτων πολυμερών | 11 |
| 2.1.2 Δομή των σφαιρουλιτών | 13 |
| 2.1.3 Μοντέλο οφιοειδούς κίνησης (reptation model)..... | 16 |
| 2.1.4 Παράγοντες που επιδρούν στην υαλώδη μετάπτωση | 18 |
| 2.2 Διαλύματα πολυμερών..... | 19 |
| 2.2.1 Κρυστάλλωση αραιών διαλυμάτων πολυμερών | 19 |

| | | |
|-------|---|----|
| 2.2.2 | Εφελκυσμός ημικρυσταλλικών πολυμερών | 21 |
| | Κεφάλαιο 3 ^ο Βιοαποικοδόμηση πολυμερών | 23 |
| 3.1 | Εισαγωγή..... | 23 |
| 3.2 | Βιοδιασπώμενοι πολυεστέρες..... | 26 |
| 3.3 | Η έννοια της βιοαποικοδόμησης | 28 |
| 3.3.1 | Υδρο-βιοαποικοδόμηση (Hydro-biodegradation)..... | 28 |
| 3.4 | Αποικοδόμηση πλαστικών υλικών..... | 28 |
| 3.5 | Διάσπαση του PLA | 30 |
| 3.6 | Μελέτη αποδόμησης PLA..... | 32 |
| | Κεφάλαιο 4 ^ο Εφαρμογές βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών..... | 33 |
| 4.1 | Ικρίωματα..... | 33 |
| 4.2 | Μηχανική αποκατάστασης ιστών (Tissue engineering) | 35 |
| | ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ^ο Πειραματική Διαδικασία | 37 |
| 5.1 | Πρώτες Ύλες | 37 |
| 5.1.1 | Πολύ(D,L-γαλακτικό οξύ) Poly(D,L-lactide) (PDLLA)..... | 37 |
| 5.1.2 | Πολυ-L-γαλακτικό οξύ (Poly-L-lactide, PLLA) | 37 |
| 5.1.3 | Πολυαιθυλενογλυκόλη (Polyethylene glycol, PEG)..... | 38 |
| 5.1.4 | Χλωροφόρμιο | 39 |
| 5.1.5 | 1,2 - Διχλωρομεθάνιο..... | 39 |
| 5.2 | Παρασκευή μιγμάτων PLLA _{PG} | 39 |
| 5.3 | Παρασκευή μιγμάτων PDLLA _{MG} | 40 |
| 5.4 | Δημιουργία ικριωμάτων PLLA _{PG} | 42 |
| 5.5 | Ρυθμιστικό Διάλυμα Φωσφορικών/Άλατος (PBS). | 43 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 5.6 | Μελέτη αποικοδόμησης PLA..... | 43 |
| 5.7 | Μέθοδοι Χαρακτηρισμού..... | 45 |
| 5.7.1 | Ιξωδομετρία – Προσδιορισμός MB..... | 45 |
| 5.7.2 | - Περίθλαση ακτίνων Χ (X-Ray Diffraction, XRD)..... | 48 |
| 5.7.3 | - Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier..... | 51 |
| 5.7.4 | Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC) | 55 |
| 5.7.5 | Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA) | 59 |
| 5.7.6 | - Μέτρηση γωνίας επαφής (Contact angle, CA) | 61 |
| 5.7.7 | Δοκιμή Εφελκυσμού (Tensile Test)..... | 63 |
| 5.7.8 | Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) | 66 |
| 5.7.9 | Αποικοδόμηση ικριωμάτων..... | 68 |
| | Κεφάλαιο 6 ^ο Χαρακτηρισμός μιγμάτων PLA | 69 |
| 6.1 | Ιξωδομετρία | 69 |
| 6.2 | Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD)..... | 70 |
| 6.3 | Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)..... | 74 |
| 6.4 | Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC) | 81 |
| 6.4.1 | Μίγματα PDLLA | 81 |
| 6.4.2 | Μίγματα PLLA..... | 86 |
| 6.5 | Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA) | 98 |
| 6.6 | Μέτρηση γωνίας επαφής (CA)..... | 100 |
| 6.6.1 | Μίγματα PDLLA | 100 |
| 6.6.2 | Μίγματα PLLA..... | 101 |
| 6.7 | Δοκιμή Εφελκυσμού..... | 104 |

| | |
|--|-----|
| Κεφάλαιο 7 Χαρακτηρισμός ικριωμάτων PLLA..... | 109 |
| 7.1 Κατασκευή ικριωμάτων PLLA με συνδυασμό τεχνικής έκπλυσης άλατος (NaCl) και πορογενούς μέσου (PEG)..... | 109 |
| 7.1.1 Ιξωδομετρία | 109 |
| 7.1.2 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC) | 110 |
| 7.1.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) | 117 |
| 7.2 Μελέτη αποικοδόμησης PLLA | 123 |
| 7.2.1 Μελέτη μεταβολής (απώλειας) βάρους | 123 |
| 7.2.2 Έλεγχος μεταβολής του μοριακού βάρους κατά την παραμονή των ικριωμάτων στο ρυθμιστικό διάλυμα | 124 |
| 7.2.3 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC) | 127 |
| Συμπεράσματα | 131 |
| Μελλοντική Έρευνα | 139 |
| Βιβλιογραφία..... | 140 |
| Βιογραφικό Σημείωμα | 146 |
| Αναρτημένη ανακοίνωση | 148 |

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, υπό την επίβλεψη της Αναπληρώτριας Καθηγήτριας Ε.Μ.Π κ. Πετρούλας Α. Ταραντίλη. Στόχος της ήταν η παραγωγή και η μελέτη των ιδιοτήτων μιγμάτων πολυ(γαλακτικού) οξέος και πολυ(αιθυλενογλυκόλης). Ειδικότερα, έγινε μελέτη της δομής και των θερμικών ιδιοτήτων ικριωμάτων PLA με συνδυασμό τεχνικής έκπλυσης άλατος (NaCl) και πορογενούς μέσου (PEG) καθώς και μελέτη της αποικοδόμησης ικριωμάτων PLA, μέσω πειραμάτων εμφάνισής τους σε διάλυμα, που προσομοιάζει το αίμα του ανθρώπινου σώματος.

Με το πέρας της μεταπτυχιακής μου εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. κ. Πετρούλα Α. Ταραντίλη για την ευκαιρία, που μου έδωσε να συνεργαστώ μαζί της, την εμπιστοσύνη, που μου επέδειξε αναθέτοντάς μου την εκπόνηση του θέματος αυτού, καθώς και για τη συνεχή παροχή των επιστημονικών της γνώσεων κατά τη συζήτηση για την εξέλιξη των πειραμάτων και των αποτελεσμάτων, που οδήγησαν στην επιτυχή έκβαση της μεταπτυχιακής μου εργασίας.

Αισθάνομαι την ανάγκη να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον Καθηγητή Ε.Μ.Π. κ. Ανδρέα Ανδρεόπουλο για την άριστη συνεργασία, τις πολύτιμες συμβουλές και την αδιάκοπη καθοδήγησή και υποστήριξή του καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω την εξεταστική μου επιτροπή κ. Κωνσταντίνα Κόλλια, Καθηγήτρια ΕΜΠ και κ. Κωνσταντίνο Δέρβο, Καθηγητή ΕΜΠ.

Για την πραγματοποίηση ορισμένων πειραματικών μετρήσεων απαιτήθηκε η χρήση εξοπλισμού άλλων εργαστηρίων. Για το λόγο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον ερευνητή Α' κ. Δημήτριο Τσούρβα για την παραχώρηση του φασματοφωτόμετρου ATR-FTIR, όπου πραγματοποιήθηκαν οι αντίστοιχες μετρήσεις, αλλά και για την πολύτιμη συμβολή του στη διεξαγωγή των πειραμάτων αυτών και το άμεσο ενδιαφέρον για την επίλυση των όποιων προβλημάτων προέκυψαν καθώς και τον Καθηγητή κ. Πολύκαρπο Πίσση και τον υποψήφιο διδάκτορα κ. Στέφανο Κουτσουμπή για την προετοιμασία των δειγμάτων που προορίζονταν για παρατήρηση με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Αθανάσιο Παπαθανασίου και τον υποψήφιο διδάκτορα κ. Νικόλαο Χαμάκο στον Τομέα Ανάλυσης, Σχεδιασμού και Ανάπτυξης Διεργασιών και Συστημάτων της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. για τη συμβολή τους στη μελέτη της γωνίας επαφής των δειγμάτων που κατασκευάστηκαν καθώς και το Διδάκτορα κ. Νικόλαο Παναγιώτου στον Τομέα Ανάλυσης, Σχεδιασμού και Ανάπτυξης Διεργασιών και Συστημάτων για την πραγματοποίηση πειραμάτων Περίθλασης Ακτίνων Χ.

Ιδιαίτερη μνεία οφείλω τόσο στο Διδάκτορα κ. Δημήτριο Κορρέ για την αδιάκοπη πολύτιμη βοήθειά του όσο και στο Διδάκτορα κ. Πέτρο Σχοινά για τη συμβολή τους στην εκτέλεση πειραματικών μετρήσεων.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω από καρδιάς τις φίλες και τους φίλους μου για τη συνεχή μου ενθάρρυνση, τη φίλη και συνάδελφο Μαρία Κανίδα για την άψογη συνεργασία κατά τη διάρκεια της εκπόνησης των μεταπτυχιακών μας εργασιών καθώς και τους υποψήφιους διδάκτορες από το Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών της σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π Ιωάννα Γεωργουσοπούλου, Μαρία Σαπουνά και Θάνο Πορφύρη για τη συνεργασία και τη βοήθεια που μου προσέφεραν.

Ενα μεγάλο ευχαριστώ στους γονείς μου Γιάννη και Βάνα.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία έγινε μελέτη της υδροφιλικότητας και των θερμομηχανικών ιδιοτήτων μιγμάτων πολυ(γαλακτικού οξέος) και πολυ(αιθυλενογλυκόλης), με σκοπό τη μελέτη της επίδρασης της πολυ(αιθυλενογλυκόλης) στις ιδιότητες της μήτρας πολυ(γαλακτικού οξέος). Η μήτρα που χρησιμοποιήθηκε ήταν άμορφης (PDLLA_{MG}) και ημικρυσταλλικής (PLLA_{PG}) δομής. Για λόγους σύγκρισης, εξετάστηκαν δύο μοριακά βάρη πολυ(αιθυλενογλυκόλης) ($M_w=3,000$ g/mol και $M_w=10,000$ g/mol) με περιεκτικότητα στα μίγματα από 10 έως 50wt%. Ακολουθήθηκαν δύο πορείες για την παρασκευή των μιγμάτων: η τεχνική τήγματος με θέρμανση μετά από ξηρή ανάμειξη και η τεχνική διαλύματος μετά από μαγνητική ανάδευση. Στη συνέχεια, έγινε χαρακτηρισμός της πορώδους δομής και των θερμικών χαρακτηριστικών ικριωμάτων ημικρυσταλλικού πολυ(γαλακτικού οξέος) κατασκευασμένων σε θερμόπρεσσα με συνδυασμό τεχνικής έκπλυσης άλατος (NaCl) και υδατοδιαλυτού πορογενούς μέσου (PEG), για τη δυνατότητα αξιοποίησής τους στον τομέα της μηχανικής των ιστών. Τέλος, έγινε μελέτη της υδρολυτικής αποικοδόμησης ικριωμάτων PLLA εμβαπτισμένων σε ρυθμιστικό διάλυμα με pH 7.4 για διάστημα τριών μηνών.

Από το χαρακτηρισμό του μοριακού βάρους του PLLA_{PG} με ιξωδομετρία διαλύματος διαπιστώθηκε μείωση μετά την επεξεργασία του σε θερμόπρεσσα, εξ'αίτιας των συνθηκών που επικρατούν. Για την προετοιμασία των μιγμάτων και για την καλύτερη ομογενοποίηση των προς ανάμειξη πολυμερών, κατά της φάση της ξηρής ανάμειξης, κρίθηκε απαραίτητη η κονιοποίηση των κόκκων του PLA. Από τα δείγματα του παρθένου PLLA_{PG} (κόκκος) και του κονιοποιημένου, διαπιστώνεται αύξηση του μοριακού βάρους του κονιοποιημένου PLLA_{PG} γεγονός, που αποδίδεται σε φαινόμενα επανένωσης των αλυσίδων κατά τη μηχανική επεξεργασία της κονιοποίησης.

Από τη μελέτη με την τεχνική XRD των μιγμάτων PLLA_{PG}/PEG που έχουν κατασκευαστεί με τεχνική διαλύματος, παρατηρείται μία χαμηλής έντασης κορυφή περίθλασης στις 16.7°, η παρουσία της οποίας γίνεται πιο εμφανής με την αύξηση της περιεκτικότητας σε PEG.

Μέσω της φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier, και δεδομένης της ευαισθησίας της μεθόδου, δεν παρατηρήθηκε διαφοροποίηση των φασμάτων των παραπάνω μιγμάτων. Η ένταση των κορυφών μεταβαλλόταν σε συνάρτηση με τη σύσταση των μιγμάτων.

Από τα πειράματα DSC σε μίγματα PDLLA/PEG διαπιστώθηκε η εμφάνιση ενδόθερμων κορυφών που αποδίδονται κυρίως στην κορυφή τήξης της PEG αλλά και σε φαινόμενα χαλάρωσης των μακροαλυσίδων που προέρχονται από τις άμορφες περιοχές του PDLLA ή και στην εκτόνωση συσσωρευμένων τάσεων από τη διαδικασία της κατασκευής των μιγμάτων. Όσον αφορά στα μίγματα PDLLA/PEG_{3,000}, που έχουν μορφοποιηθεί μέσω τήγματος με θέρμανση υπό πίεση, αυτά παρουσίασαν σχεδόν ανεπηρέαστες τιμές $T_{g,PDLLA}$ για τις διαφορετικές εξεταζόμενες περιεκτικότητες σε PEG. Εν τούτοις, η T_g της φάσης του PDLLA στα μίγματα εμφάνισε αύξηση κατά 10 °C, σε σύγκριση με το καθαρό PDLLA_{MG}. Η T_m της PEG_{3,000} παρουσίασε τάση αύξησης αυξανόμενης της αναλογίας της στα μίγματα αλλά και πάλι διατηρήθηκε σε χαμηλότερα επίπεδα από τη θερμοκρασία τήξης της μη μορφοποιημένης και καθαρής PEG_{3,000}. Από την κανονικοποίηση των τιμών της ενθαλπίας τήξης της φάσης της PEG διαπιστώνεται ότι αυτή παραμένει στα ίδια σχεδόν επίπεδα με μία μικρή τάση μείωσης. Η T_g του PDLLA_{MG} στα μίγματά του με PEG_{10,000}

εμφανίζει την ίδια συμπεριφορά όπως με τα μίγματα με την PEG_{3,000}. Η εισαγωγή της PEG_{10,000} αύξησε την T_g της φάσης του PDLLA_{MG} κατά 12 με 14°C. Η T_m της φάσης της PEG_{10,000} παρουσιάζει επίσης την ίδια τάση με αυτή της PEG_{3,000}.

Από τη μελέτη με DSC δοκιμίων PLLA_{PG} που μορφοποιήθηκαν με τεχνική διαλύματος, διαπιστώνεται ότι η τεχνική αυτή μορφοποίησης δεν έχει επηρεάσει τις θερμικές μεταπτώσεις του πολυμερούς. Επιπλέον, στα μίγματα PLLA_{PG}/PEG, δε διαπιστώθηκε μεταβολή της θερμοκρασίας τήξης του PLLA_{PG} ανεξαρτήτως αναλογίας εισαγωγής και μοριακού βάρους της PEG. Παρόλα αυτά, η $\Delta H_{m, PLLAPG}$ της φάσης του PLLA που υπολογίσθηκε στα μίγματα εμφάνισε αύξηση έως και κατά 5 φορές, αυξανομένης της αναλογίας της PEG που ενσωματώνεται σε αυτά. Από την εξέταση των μιγμάτων παρατηρείται ότι η εισαγωγή της PEG από την αναλογία 10 wt%, οδήγησε στην εμφάνιση του φαινομένου ψυχρής κρυστάλλωσης του PLLA_{PG}. Η ενθαλπία ψυχρής κρυστάλλωσης της φάσης του PLLA δεν επηρεάζεται από την περιεκτικότητα των μιγμάτων σε PEG. Κατά τον πρώτο κύκλο θέρμανσης, η T_m της φάσης της PEG_{3,000} στα μίγματα μειώνεται κατά ~10°C και η αντίστοιχη καμπύλη τήξης παρουσιάζει αύξηση στο εύρος της και μετατόπιση στην περιοχή χαμηλότερων θερμοκρασιών σε σύγκριση με την PEG_{3,000} αναφοράς. Ανάλογη συμπεριφορά, αλλά σε μικρότερη έκταση, παρουσιάζει στα μίγματά της η PEG_{10,000}. Η ενσωμάτωση της PEG_{3,000} στη μήτρα πολυ(γαλακτικού οξέος) διατήρησε την $T_{m, PLLA}$ στα ίδια επίπεδα, ενώ μία μικρή τάση αύξησης εμφανίστηκε με αύξηση της περιεκτικότητας της PEG_{10,000} στα μίγματα.

Από τις μετρήσεις της γωνίας επαφής, διαπιστώνεται ότι η προσθήκη των εξεταζομένων τύπων PEG στο PLA μειώνει τις τιμές της και επομένως βελτιώνει την υδροφιλικότητα των μιγμάτων που προκύπτουν, συμπεριφορά πολύ σημαντική για βιοϊατρικές εφαρμογές. Η εισαγωγή της PEG_{10,000} στη μήτρα του PLA οδηγεί σε μεγαλύτερη μείωση της γωνίας επαφής απ' ό,τι η PEG_{3,000} για τις ίδιες εξεταζόμενες αναλογίες. Η συμπεριφορά αυτή εμφανίζεται τόσο στα δείγματα άμορφου και χαμηλότερου μοριακού βάρους PDLLA όσο και του ημι-κρυσταλλικού και μεγαλύτερου μοριακού βάρους PLLA.

Από την πραγματοποίηση δοκιμών εφελκυσμού έγινε καταγραφή μεγαλύτερης μείωσης του μέτρου ελαστικότητας του PLLA_{PG} των μιγμάτων με PEG_{10,000} σε σύγκριση με τα αντίστοιχα μίγματα της PEG_{3,000}. Τα όλκιμα δοκίμια που προκύπτουν από την εισαγωγή της PEG εμφανίζουν υψηλότερη επιμήκυνση σε θραύση (αυξημένη κατά 5-20 φορές σε σύγκριση με το καθαρό PLA). Διαπιστώθηκε μεγαλύτερη αύξηση της επιμήκυνσης σε θραύση, των μιγμάτων με PEG_{3,000} σε σύγκριση με τα αντίστοιχα της PEG_{10,000}.

Ακολούθησε χαρακτηρισμός του PLLA που χρησιμοποιήθηκε στην κατασκευή ικρωμάτων με τεχνική έκπλυσης άλατος (χλωριούχου νατρίου). Διαπιστώθηκε μικρή μείωση του μοριακού βάρους του μετά τη διαδικασία έκπλυσης που οφείλεται στην εισχώρηση των μορίων του νερού στον σκελετό του PLLA_{PG} και την υδρολυτική αποδόμηση των εστερικών δεσμών του πολυεστέρα.

Η μορφοποίηση με θερμή συμπίεση πλακιδίων PLLA_{PG} και χλωριούχου νατρίου και η μετέπειτα απομάκρυνση του άλατος με έκπλυση μέσω εμβάπτισης σε απεσταγμένο νερό για 6 μέρες, δε φαίνεται να έχει επίδραση στα θερμικά χαρακτηριστικά του PLLA_{PG}. Η εισαγωγή της PEG, ως πορογενές μέσο σε αναλογία 10% στο μίγμα PLLA_{PG}/NaCl φαίνεται να ενισχύει την ανάπτυξη κρυσταλλικότητας του PLA.

Κατά τον κύκλο ψύξης του εκπλυμένου και του μη-εκπλυμένου δοκιμίου 50/50 PLLA_{PG}/NaCl, δεν είναι εμφανής η καμπύλη κρυστάλλωσης του PLLA_{PG}. Επίσης, για το παραπάνω δείγμα δεν είναι εμφανής η παρουσία κορυφής ψυχρής κρυστάλλωσης κατά το στάδιο της

δεύτερης θέρμανσης. Επομένως, η παρουσία και η απομάκρυνση του NaCl από τη μήτρα πολυ(γαλακτικού οξέος) δεν επηρεάζει την ανάπτυξη κρυσταλλικότητας του PLLA_{PG}.

Όσον αφορά στη μελέτη με DSC του συστήματος 50/40/10 PLLA_{PG}/NaCl/PEG_{3,000}, όπου έγινε συνδυασμός πορογενών μέσων, παρατηρείται ότι η παρουσία της PEG στη μήτρα PLLA_{PG} κατά την κατασκευή των μίγμάτων σε θερμόπρεσσα λειτουργεί ενισχυτικά στο μηχανισμό κρυστάλλωσης του πολυμερούς. Η ίδια συμπεριφορά καταγράφεται και στο δείγμα PLLA_{PG}, που λαμβάνεται από την έκπλυση του μίγματος 50/40/10 PLLA_{PG}/NaCl/PEG_{3,000}. Με τον τρόπο αυτό επιβεβαιώνεται ότι η παρουσία της PEG κατά την κατασκευή των μίγμάτων στη θερμόπρεσσα ευνοεί την ανάπτυξη της κρυσταλλικότητας του PLLA_{PG}. Συμπληρωματικά, η μη καταγραφή κορυφής τήξης της PEG στο εκπλυμένο μίγμα 50/40/10 PLLA_{PG}/NaCl/PEG_{3,000} αποδεικνύει την αποτελεσματικότητα της μεθόδου έκπλυσης των πορογενών μέσων.

Η εξέταση της επιφάνειας και των τομών των ικριωμάτων με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης επέδειξε τη δημιουργία συνδεόμενου πορώδους κατά περιοχές και όχι σε όλη τη μάζα του πολυμερούς. Επίσης, διαπιστώθηκε ότι η προσθήκη της PEG δεν επηρέασε περαιτέρω τη διασυνδεσιμότητα του πορώδους αυτού.

Από τον «in vitro» έλεγχο της αποικοδόμησης ικριωμάτων πολυ(γαλακτικού οξέος), με εμφάνιση σε ρυθμιστικό διάλυμα με pH 7.4 στους 37°C μετά από 1, 2 και 3 μήνες, διαπιστώθηκε μείωση του βάρους των ικριωμάτων σε χαμηλά ποσοστά (0.61%, 0.96% και 1.34% αντίστοιχα). Η μείωση αυτή αποδίδεται στην απελευθέρωση στον όγκο του ρυθμιστικού διαλύματος, χαμηλού μοριακού βάρους ολιγομερών αλλά και υδατοδιαλυτού L-λακτικού οξέος, ως προϊόν της αποικοδόμησης. Παράλληλα, ιδίως κατά τους δύο πρώτους μήνες αποικοδόμησης σημειώνεται μείωση του μοριακού βάρους των αλυσίδων του PLLA_{PG} (34%). Η μείωση αυτή αποδίδεται στο μηχανισμό της αποικοδόμησης του PLA, που χαρακτηρίζεται από το τυχαίο, υδρολυτικό σπάσιμο των εστερικών συνδέσμων των μακρομοριακών αλυσίδων.

Κατά τον πρώτο κύκλο θέρμανσης των δειγμάτων αποικοδομημένου PLLA_{PG} εμφανίζονται έντονα ενδόθερμα φαινόμενα μοριακής χαλάρωσης η ένταση των οποίων φαίνεται να μειώνεται μετά το πέρας του τρίτου μήνα αποδόμησης. Οι T_g και T_m του PLLA_{PG} των ικριωμάτων καταγράφονται ανεπηρέαστες κατά τους δύο κύκλους θέρμανσης. Η ενδόθερμη καμπύλη που καταγράφεται κατά την τήξη των κρυστάλλων, εμφανίζει σημαντική αύξηση με το πέρας του χρόνου αποικοδόμησης. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στην αναμενόμενη αύξηση της κρυσταλλικότητας του PLLA_{PG} λόγω της κατά προτεραιότητα αποικοδόμησης των άμορφων περιοχών του δείγματος.

Όσον αφορά στις θερμικές μεταπτώσεις των αποικοδομημένων ικριωμάτων διαπιστώθηκε αύξηση της ενθαλπίας ψυχρής κρυστάλλωσης του PLLA_{PG} κατά τους τρεις πρώτους μήνες, γεγονός, που συνδέεται όπως προαναφέρθηκε με την αποικοδόμηση της άμορφης φάσης του PLLA, στα πρώτα στάδια της αποικοδόμησης. Παράλληλα, κατά το δεύτερο κύκλο θέρμανσης εμφανίζεται κορυφή ψυχρής κρυστάλλωσης με τάση μετατόπισης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες με το πέρας του χρόνου αποικοδόμησης. Η ΔH_{cc} αυξάνεται σημαντικά και κατά τους τρεις μήνες που παρακολουθούνται τα ικρίωματα.

ABSTRACT

In the present study, mixtures of poly(lactic acid) and poly(ethylene glycol) were prepared and studied in order to be fully characterized in terms of their hydrophilicity, thermal and mechanical properties. This evaluation of the properties achieved will provide the necessary information needed to safely predict their response in biomedical applications. The matrix of the mixtures consisted of two types of poly(lactic acid). The one was amorphous (PDLLA_{MG}) and the other semi-crystalline (PLLA_{PG}). For further comparison of the mixtures, poly(ethylene glycol) of two different molecular weights was added to the matrix. The techniques used for the preparation of the mixtures were either melt quenching or solvent casting.

In order to study the modification of the hydrophobicity of poly (lactic acid) mixtures of poly (lactic acid) and poly (ethylene glycol) were prepared. The molecular weight of poly (ethylene glycol) was either 3,000 or 10,000g/mol , and its concentration varied from 0 to 30% w/w. The mixtures were characterized concerning the hydrophilicity achieved, their bulk structure and their thermo-mechanical properties. In addition to the aforementioned characterizations, in order to be able to compare the results with prior research work, semi - crystalline poly (lactic acid) was characterized as the core material of scaffolds prepared by combining the technique of salt leaching (NaCl) and the washing-off of another water soluble porogen medium (PEG). Finally, a degradation study of scaffolds of PLLA_{PG} was conducted in order to evaluate the effect of hydrolysis on its molecular weight and any changes in its thermal transitions.

The characterization of the molecular weight of PLLA_{PG} with solution viscometry proved a reduction of its M_v after its formation with thermal pressure due to the heat treatment imposed. The molecular weight of the powdered PLLA_{PG} was found to be higher than that of virgin PLLA_{PG} (granule). This increase is attributed to phenomena of reunification of PLA chains during machining .

The study of the surface of manufactured with solvent casting technique mixtures of PLLA_{PG} / PEG with XRD experiments showed a low -intensity diffraction peak at 16.7 °. It' s presence becomes more apparent with increasing PEG content .

The surface of the samples prepared with solvent-casting technique was examined with Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Given the sensitivity of the

method and its detection limit, no differentiation in the spectra of the PLLA_{PG} / PEG mixtures was observed. The peak shifts observed are possibly attributed to the polarity of the solvent used (dichloromethane , CH₂Cl₂) and the intensity of the peaks varies according to the composition of mixtures.

Regarding the blends of amorphous poly (lactic acid) , manufactured by the melting technique in a furnace under the effect of pressure , an increase in T_g was observed at low concentration, compared to the pure PDLLA this increase was even noticed at higher concentrations . The addition of PEG_{3,000} led to an increase of T_g by 7 to 9 ° C and of PEG_{10,000} by 12 to 14 ° C. The melting temperature of PEG remained almost unaffected concerning the examined ratios. The presence of endothermic phenomena attributed to the relaxation of long polymer chains in the mixtures is attributed to the release of accumulated during the process of formatting stress.

Further examination of the thermal properties of the PLA/PEG mixtures prepared with solvent casting technique, with differential scanning calorimetry (DSC), proved the effect that the inclusion of PEG has on its blends with PLLA. It was found that the incorporation of PEG_{3,000} in the poly (lactic) acid matrix did not affect its T_m. A slight tendency of increase in the T_m of PEG_{10,000} in its mixtures was observed with increasing its content in the mixtures .

An intense appearance of endothermic transitions in nearby areas was observed, attributed to both polymers. An increase in the enthalpy of crystallization of semi - crystalline PLA was reported, probably due to the time given, during the slow removal of the solvent, for the development of its crystallinity.

The results of contact angle measurements showed that although PLA is a hydrophobic material, the creation of mixtures with all analogies of PEG leads to a decrease in contact angle values. This increase in hydrophilicity of the mixtures even higher in the PEG_{10,000} mixtures either in the lower molecular weight amorphous PLA or in the semi-crystalline PLA of higher molecular weight.

Tensile testing experiments are necessary to further understand the mechanical responses of the mixtures. Apparently, the mechanical behavior is connected with the concentration, the distribution and the molecular weight of PEG in its mixtures with PLA. The preparation of the mixtures with solvent casting technique is claimed to have led in satisfyingly homogeneous mixtures. This factor seems to have contributed in favor of the physical and chemical interactions. Examining the mixtures showed a great increase in the value of elongation at break compared to that of the brittle pure PLA. The elongation was found to be bigger in the mixtures were PEG of lower molecular weight was added. Furthermore, the Young's modulus value seems to be decreasing by the incorporation of PEG in the PLA matrix. Young's modulus value seems to be decreasing with the increase of PEG's

concentration. The highest decrease was noticed in PLA's mixtures with PEG of higher molecular weight which also proved to lead in diminished values of tensile strength compared to pure PLA and PLA's mixtures with PEG_{3,000}.

Concerning the characterization of the PLLA used in constructing scaffolds using the salt leaching technique (sodium chloride), a small decrease in its molecular weight was observed after the washing-off process due to the intrusion of water molecules in the backbone of PLLA_{PG} and the hydrolytic degradation of the ester linkages of the polyester.

Molding the PLLA_{PG}/NaCl mixtures by hot pressing technique and subsequently removing the salt by immersion in distilled water for 6 days , appears to have no effect on the thermal characteristics of PLLA_{PG}. The introduction of PEG , as a water soluble porogen medium at a ratio of 10 % in the mixture PLLA_{PG} / NaCl seems to improve the development of crystallinity of the PLA .

During the cooling cycle the leached and unleached 50/50 PLLA_{PG}/NaCl specimens, no crystallization curve of PLLA_{PG} was visible. Moreover, no cold crystallization peak was observable during their second heating. Therefore, the presence and removal of the NaCl from the matrix poly (l- lactic acid) does not seem to affect the development of crystallinity PLLA_{PG} .

Regarding the further study of the leached and unleached 50/40/10 PLLA_{PG} / NaCl / PEG_{3,000} system with DSC scans, it was observed that the presence of PEG in the PLLA_{PG} matrix during manufacturing of the mixtures, and its subsequent removal, seem to enhance the crystallization mechanism of the polymer.

Concerning the results of the «in vitro» degradation study of PLLA scaffolds in the buffer solution at pH 7.4 at 37°C after 1, 2 and 3 months, a decrease in the weight of the scaffolds was noticed (0.61%, 0.96% and 1.34% respectively). This decrease is attributed to the release in the buffer solution of low molecular weight oligomers and water-soluble L-lactic acid as a product of degradation. Moreover, especially in the first two months of degradation there is a decrease in the molecular weight of the chains of PLLA_{PG} (34%). This decrease is attributed to the mechanism of the degradation of the PLA, characterized by the random hydrolytic breakage of ester linkages of the macromolecular chains.

During the first heating cycle of degraded PLLA_{PG} samples the presence of highly endothermic molecular relaxation effects is noticed. Their intensity seems to be decreasing after the third month of degradation. The T_g and T_m of PLLA_{PG} scaffolds remains unaffected during the two heating cycles. The endothermic curve recorded during melting of crystals, shows a significant increase during the degradation of the scaffolds. This is attributed to the expected increase in the crystallinity of PLLA_{PG} due to the in advance degradation of its amorphous phases.

Regarding the thermal transitions of the degraded PLLA, its cold crystallization enthalpy seems to be increasing during the first three months. This factor is connected as aforementioned degradation of the amorphous phase of the PLLA, in the early stages of degradation. Moreover, cold crystallization peak voltage shift to lower temperatures seems to occur during the second heating cycle of the third month of degradation. The ΔH_{cc} increased significantly during the first three months of the degradation of the scaffolds.

Κατάλογος Σχημάτων

| | |
|---|----|
| Σχήμα 1.1 Η χημική αναπαράσταση του πολυ(γαλακτικού οξέος) | 1 |
| Σχήμα 1.2 Στερεοϊσομερείς δομές PLA, όπου $m, n > a, b$ | 3 |
| Σχήμα 1.3 Εναντιομερή γαλακτικού οξέος και στερεοϊσομερείς μορφές λακτιδίου | 5 |
| Σχήμα 1.4 Σύνθεση μεγάλου M.W. PLA από L- και D- γαλακτικό οξύ [6]..... | 5 |
| Σχήμα 1.5 Τύποι PLA: συμπολυμερή D- και L- γαλακτικών μονάδων [8] | 7 |
| Σχήμα 1.6 Μετασταθείς καταστάσεις υψηλού μοριακού βάρους άμορφου PLA | 7 |
| Σχήμα 1.7 Μετασταθείς καταστάσεις υψηλού μοριακού βάρους ημικρυσταλλικού PLA..... | 8 |
| Σχήμα 1.8 Οπτικά μικρογραφήματα της διαδικασίας στερεοποίησης της PEG _{10,000} ... | 10 |
| Σχήμα 2.1 Κρυστάλλωση πολυμερούς τήγματος σε ημικρυσταλλικό υλικό, αποτελούμενο από αναδιπλούμενες αλυσίδες που πακετάρονται παράλληλα σε μια μεγαλύτερη δομή κρυσταλλίτη, η οποία συνυπάρχει με άμορφες περιοχές..... | 12 |
| Σχήμα 2.2 Μορφολογία μικροκρυσταλλιτών | 12 |
| Σχήμα 2.3 Ιεράρχηση δομών: Κρυσταλλικά φυλλίδια, κρυσταλλικά συγκροτήματα, σφαιρουλίτες..... | 12 |
| Σχήμα 2.4 Σχηματική απεικόνιση ενός σφαιρουλίτη | 13 |
| Σχήμα 2.5 Η τυπική δομή με το 'σταυρό της Μάλτας' | 13 |
| Σχήμα 2.6 Η ιεραρχία των πολυμερικών κρυστάλλων. (α) Διάταξη αλυσίδων στη μοναδιαία κυψελίδα του πολυ(αιθυλενίου) (β) Κρυσταλλίτες (lamellar crystallites) (γ) Σφαιρουλίτες (δ) Σφαιρουλίτες (όπως φαίνονται στο οπτικό μικροσκόπιο)..... | 15 |
| Σχήμα 2.7 Μοντέλο οφιοειδούς κίνησης | 16 |
| Σχήμα 2.8 Το μοντέλο του θυσανωτού μικυλλίου για την κρυστάλλωση των πολυμερών. | 19 |
| Σχήμα 2.9 Φωτογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο κρυσταλλικού φυλλιδίου που προήλθε από κρυστάλλωση γραμμικού πολυαιθυλενίου από διάλυμα..... | 20 |
| Σχήμα 2.10 Πιθανές δομές αλυσίδων στο κρυσταλλικό φυλλίδιο: (α) κανονική αναδίπλωση αλυσίδων, (β) τυχαία αναδίπλωση αλυσίδων | 21 |
| Σχήμα 3.1 Βιοδιάσπαση πολυμερών μέσω φυσικοχημικών διεργασιών | 25 |
| Σχήμα 3.2 α) Αρωματικός δακτύλιος, β) Ομάδα εστέρα | 26 |
| Σχήμα 3.3 Σχηματική αναπαράσταση βιοδιασπώμενων πολυεστέρων | 27 |
| Σχήμα 3.4 Σχηματική απεικόνιση του συστήματος αποικοδόμησης των βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών: Α. διάβρωση της επιφάνειας, Β. αποικοδόμηση της μήτρας και Γ. αποικοδόμηση της μήτρας του πολυμερούς με αυτοκατάλυση..... | 29 |
| Σχήμα 3.5 Υδρόλυση PLA σε αλκαλικές συνθήκες [23] | 31 |

| | |
|--|----|
| Σχήμα 4.1 Ποικιλία αρχιτεκτονικής στον ανθρώπινο σκελετό: Παραλληλισμός δομής κυττάρων με τύπους δομικών μονάδων ικριωμάτων | 35 |
| Σχήμα 4.2 Μηχανική αποκατάστασης ιστών..... | 36 |
| Σχήμα 5.1 Χημική δομή πολυ(γαλακτικού οξέος) | 37 |
| Σχήμα 5.2 Χημική δομή χρησιμοποιούμενου PDLLA _{MG} [1]..... | 38 |
| Σχήμα 5.3 Μοριακός τύπος πολυαιθυλενογλυκόλης | 38 |
| Σχήμα 5.4 Δείγμα 70/30 PLLA _{PG} /PEG _{10,000} κατασκευασμένο με τεχνική διαλύματος . | 40 |
| Σχήμα 5.5 Δείγμα 90/10 PDLLA _{MG} /PEG _{10,000} κατασκευασμένο με τεχνική τήγματος .. | 41 |
| Σχήμα 5.6: Ιξωδόμετρο τύπου Ubbelohde A: Σωλήνας με τριχοειδές, Γ: Σωλήνας εξισορρόπησης πίεσης, Β: Σωλήνας εισόδου δείγματος, α: Υποδοχέας ένδειξης υγρού | 47 |
| Σχήμα 5.7 Παρακολουθείται πάντα το κάτω άκρο (α) του μηνίσκου του μετώπου του διαλύματος ή του διαλύτη..... | 47 |
| Σχήμα 5.8 Ανάκλαση ακτίνων Χ από παράλληλα επίπεδα..... | 48 |
| Σχήμα 5.9 Ανάκλαση ακτίνων Χ. | 49 |
| Σχήμα 5.10 5000 Diffractometer Siemens..... | 51 |
| Σχήμα 5.11 Μερικές επιτρεπτές μορφές δονήσεων και κάμψεων..... | 52 |
| Σχήμα 5.12 Εξάρτημα ATR | 54 |
| Σχήμα 5.13 Nicolet 6700 FTIR | 54 |
| Σχήμα 5.14 Το θερμιδόμετρο Q200 της TA μαζί με τη συσκευή που ελέγχει τη ροή υγρού αζώτου (LNCS)..... | 55 |
| Σχήμα 5.15 Κυψελίδα οργάνου Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης | 56 |
| Σχήμα 5.16 Τυπικό διάγραμμα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC)..... | 56 |
| Σχήμα 5.17 Στις καμπύλες 1 και 2: η θερμοκρασία T _g εμφανίζεται ως ασυνέχεια στην αύξηση του ελεύθερου όγκου. Καμπύλες 2 και 3: η θερμοκρασία T _m αντιστοιχεί σε ισόθερμη άνοδο και ταυτόχρονη απορρόφηση λανθάνουσας θερμότητας. | 58 |
| Σχήμα 5.18 Πιθανές διαμορφώσεις γύρω από τη μονάδα A μετά την ψυχρή κρυστάλλωση. | 59 |
| Σχήμα 5.19 Όργανο TGA. | 60 |
| Σχήμα 5.20 Σχέση γωνίας επαφής και διαβροχής του υλικού [30] | 61 |
| Σχήμα 5.21: Η επιφανειακή τάση σε μια σταγόνα υγρού σε επιφάνεια με χαμηλή διαβροχή και σε μια επιφάνεια με υψηλή διαβροχή [31] | 62 |
| Σχήμα 5.22 Πειραματική διάταξη μετρήσεων γωνίας επαφής..... | 62 |
| Σχήμα 5.23 Διάταξη δοκιμής σε εφελκυσμό με μηχανή εφελκυσμού τύπου Instron 1121..... | 65 |
| Σχήμα 5.24 Δοκιμή εφελκυσμού σε δείγματα PLLA _{PG} κατασκευασμένα με τεχνική διαλύματος..... | 65 |
| Σχήμα 5.25 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. | 66 |

| | |
|--|----|
| Σχήμα 5.26 Ηλεκτρονικό πεχάμετρο | 68 |
| Σχήμα 6.1 Φάσματα XRD δειγμάτων PLLA _{PG} | 70 |
| Σχήμα 6.2 Φάσματα XRD δειγμάτων PEG | 71 |
| Σχήμα 6.3 Φάσμα XRD μίγματος PLLA _{PG} /PEG _{3,000} Σχήμα 6.4 Φάσμα XRD μίγματος PLLA _{PG} /PEG _{10,000} | 71 |
| Σχήμα 6.5 Φάσμα XRD μίγματος PLLA _{PG} /PEG _{3,000} Σχήμα 6.6 Φάσμα XRD μίγματος PLLA _{PG} /PEG _{10,000} | 72 |
| Σχήμα 6.7 Φάσμα XRD μίγματος PLLA _{PG} /PEG _{3,000} Σχήμα 6.8 Φάσμα XRD μίγματος PLLA _{PG} /PEG _{10,000} με αναλογία 70/30 | 73 |
| Σχήμα 6.9 Φάσμα IR πολυγαλακτικού οξέος PLLA _{PG} επεξεργασμένου με τεχνική διαλύματος..... | 74 |
| Σχήμα 6.10 Φάσμα IR πολυ(αιθυλενογλυκόλης) PEG _{3,000} επεξεργασμένης με τεχνική διαλύματος..... | 75 |
| Σχήμα 6.11 Φάσμα IR πολυ(αιθυλενογλυκόλης) PEG _{10,000} επεξεργασμένης με τεχνική διαλύματος..... | 76 |
| Σχήμα 6.12 Χαρακτηριστικό φάσμα IR πολυ(αιθυλενογλυκόλης) PEG [38] | 76 |
| Σχήμα 6.13 Φάσμα IR μίγματος 90/10 PLLA _{PG} /PEG _{3,000} | 77 |
| Σχήμα 6.14 Φάσμα IR μίγματος 80/20 PLLA _{PG} /PEG _{3,000} | 77 |
| Σχήμα 6.15 Φάσμα IR μίγματος 70/30 PLLA _{PG} /PEG _{3,000} | 78 |
| Σχήμα 6.16 Φάσμα IR μίγματος 90/10 PLLA _{PG} /PEG _{10,000} | 78 |
| Σχήμα 6.17 Φάσμα IR μίγματος 80/20 PLLA _{PG} /PEG _{10,000} | 79 |
| Σχήμα 6.18 Φάσμα IR μίγματος 70/30 PLLA _{PG} /PEG _{10,000} | 79 |
| Σχήμα 6.19 Φάσμα Fourier transform infrared (FTIR) PLA, PEG και μίγματος PLA/PEG [33] | 80 |
| Σχήμα 6.20 Θερμογραφήματα ADSC των μιγμάτων PDLLA _{MG} /PEG _{3,000} (αντιστρεπτό φάσμα) | 81 |
| Σχήμα 6.21 Θερμογραφήματα ADSC των μιγμάτων PDLLA _{MG} /PEG _{3,000} (μη αντιστρεπτό φάσμα)..... | 82 |
| Σχήμα 6.22 Θερμογραφήματα ADSC των μιγμάτων PDLLA _{MG} /PEG _{10,000} (αντιστρεπτό φάσμα) | 83 |
| Σχήμα 6.23 Θερμογραφήματα ADSC των μιγμάτων PDLLA _{MG} /PEG _{10,000} (μη αντιστρεπτό φάσμα)..... | 84 |
| Σχήμα 6.24 Συγκριτικές καμπύλες DSC PLLA _{PG} κατά τον πρώτο και το δεύτερο κύκλο θέρμανσης..... | 86 |
| Σχήμα 6.25 Σχηματική αναπαράσταση των διαδικασιών, που πιθανώς λαμβάνουν χώρα κατά την κονιοποίηση των πολυμερικών σωματιδίων κατά την κονιοποίηση με ταυτόχρονη χρήση υγρού αζώτου [43] | 88 |

| | |
|--|-----|
| Σχήμα 6.26 Καμπύλες DSC των μιγμάτων PLLA _{PG} /PEG _{3,000} κατά τον πρώτο κύκλο θέρμανσης..... | 89 |
| Σχήμα 6.27 Καμπύλες DSC των συνθέτων PLLA _{PG} /PEG _{3,000} κατά το δεύτερο κύκλο θέρμανσης..... | 90 |
| Σχήμα 6.28 Καμπύλες DSC των συνθέτων PLLA _{PG} /PEG _{10,000} . κατά τον πρώτο κύκλο θέρμανσης..... | 93 |
| Σχήμα 6.29 Καμπύλες DSC των συνθέτων PLLA _{PG} /PEG _{10,000} . κατά το δεύτερο κύκλο θέρμανσης..... | 94 |
| Σχήμα 6.30 Η μεταβολή του βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη δοκιμή TGA των PEG _{3,000} και PEG _{10,000} | 98 |
| Σχήμα 6.31 Η παράγωγος μεταβολής βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη δοκιμή TGA των PEG _{3,000} και PEG _{10,000} | 98 |
| Σχήμα 6.32 Ιστόγραμμα γωνίας επαφής μιγμάτων PDLLA MG/PEG | 101 |
| Σχήμα 6.33 Ιστόγραμμα γωνίας επαφής μιγμάτων PLLA _{PG} /PEG..... | 102 |
| Σχήμα 6.34 Καμπύλες τάσης – παραμόρφωσης για μίγματα PLLA _{PG} /PEG _{3,000} | 104 |
| Σχήμα 6.35 Καμπύλες τάσης – παραμόρφωσης για μίγματα PLLA _{PG} /PEG _{10,000} | 105 |
| Σχήμα 6.36 Μία μικρή ποσότητα ελεύθερου όγκου, που συνδέεται με το άκρο μίας πολυμερικής αλυσίδας ονομάζεται ελεύθερος όγκος. Για μία δεδομένη ποσότητα πολυμερούς, ο ελεύθερος όγκος εξαρτάται από τον αριθμό των άκρων των αλυσίδων επομένως, από το βαθμό πολυμερισμού..... | 108 |
| Σχήμα 7.1 Μηχανισμός υδρόλυσης PLA [23] | 109 |
| Σχήμα 7.2 Συγκριτικές καμπύλες DSC δειγμάτων PLLA _{PG} κατά τον πρώτο κύκλο θέρμανσης..... | 110 |
| Σχήμα 7.3 Συγκριτικές καμπύλες DSC δειγμάτων PLLA _{PG} κατά το δεύτερο κύκλο θέρμανσης..... | 110 |
| Σχήμα 7.4 Συγκριτικές καμπύλες DSC δειγμάτων PLLA _{PG} και PEG _{3,000} κατά τον κύκλο ψύξης..... | 115 |
| Σχήμα 7.5 Μικροφωτογραφίες SEM (x200) (από την τομή) ικριωμάτων (α) PLLA _{PG} :NaCl, (50:50), (β) PLLA _{PG} :NaCl:PEG, (50:40:10) | 117 |
| Σχήμα 7.6 Φωτογραφίες SEM (x300) (από την τομή) ικριωμάτων (α) PLLA _{PG} /NaCl, (50:50), (β) PLLA _{PG} /NaCl/PEG, (50:40:10) | 118 |
| Σχήμα 7.7 Φωτογραφίες SEM (x600) (από την τομή) ικριωμάτων (α) PLLA _{PG} /NaCl, (50:50), (β) PLLA _{PG} /NaCl/PEG, (50:40:10) | 119 |
| Σχήμα 7.8 Φωτογραφίες SEM (x800) (από την τομή) ικριωμάτων (α) PLLA _{PG} /NaCl, (50:50), (β) PLLA _{PG} /NaCl/PEG, (50:40:10) | 119 |
| Σχήμα 7.9 Φωτογραφίες SEM (από την τομή) ικριωμάτων (x200) (α) PLLA _{PG} :NaCl, (50:50), (β) PLLA _{PG} :NaCl:PEG, (50:40:10) | 120 |

| | |
|--|-----|
| Σχήμα 7.10 Τοπογραφική απεικόνιση της εξέλιξης υδροφοβικότητας επιφανειών μιγμάτων (α) υδρόφιλη (συνεχής δομή), (β) ουδέτερη και (γ) υδρόφοβη επιφάνεια (ασυνεχής δομή). [59]..... | 121 |
| Σχήμα 7.11 Φωτογραφίες SEM (από την τομή) ικριωμάτων (α) PLLA _{PG} /NaCl, (50:50), (β) PLLA _{PG} /NaCl/PEG, (50:40:10) | 121 |
| Σχήμα 7.12 Ικρίωμα, που έχει προέλθει από την έκπλυση μίγματος 50/40/10 PLLA/NaCl/PEG _{3,000} | 122 |
| Σχήμα 7.13 Εικόνα SEM μίγματος PLA/PEG [1] | 122 |
| Σχήμα 7.14 Φωτογραφίες των ικριωμάτων πριν και μετά την εμφάνισή τους στο ρυθμιστικό διάλυμα με pH 7.4 | 124 |
| Σχήμα 7.15 Επίδραση της αποικοδόμησης στο μοριακό βάρος του PLLA _{PG} | 125 |
| Σχήμα 7.16 Η επιφάνεια του PLA, η επιφάνεια κατά τη διάβρωση (αποικοδόμηση) των άμορφων περιοχών κι ο θρυμματισμός των κρυσταλλικών περιοχών κατά τη διάβρωση επιφάνειας PLA..... | 126 |
| Σχήμα 7.17 Συγκριτικές καμπύλες DSC PLLA _{PG} και ικριωμάτων κατά τον πρώτο κύκλο θέρμανσης..... | 127 |
| Σχήμα 7.18 Συγκριτικές καμπύλες DSC PLLA _{PG} και ικριωμάτων κατά τον πρώτο κύκλο θέρμανσης..... | 127 |
| Σχήμα 8.1 Συγκριτικά φάσματα XRD μιγμάτων PLLA με PEG _{3,000} & PEG _{10,000} | 129 |
| Σχήμα 8.2 Συγκριτικά φάσματα IR μιγμάτων PLLA/PEG _{3,000} | 130 |
| Σχήμα 8.3 Συγκριτικά φάσματα IR μιγμάτων PLLA/PEG _{10,000} | 130 |
| Σχήμα 8.4 Συγκριτικό διάγραμμα τεχνικών μορφοποίησης μιγμάτων 80/20 PLLA/PEG _{3,000} κατά τον πρώτο και το δεύτερο κύκλο θέρμανσης..... | 135 |

Κατάλογος Πινάκων

| | |
|---|-------------------------------------|
| <i>Πίνακας 8.1 Αποτελέσματα Δεύτερου Κύκλου Θέρμανσης δειγμάτων PLLA.....</i> | <i>137</i> |
| | Error! Bookmark not defined. |
| Πίνακας 1.1 Θερμικές ιδιότητες άμορφου, κρυσταλλικού και sc-PLA..... | 8 |
| Πίνακας 3.1 Φυσικές και χημικές ιδιότητες PLA [19] | 27 |
| Πίνακας 5.1 Ιδιότητες χρησιμοποιούμενου PDLLA _{MG} | 37 |
| Πίνακας 5.2 Ιδιότητες χρησιμοποιούμενου PDLLA _{MG} | 38 |
| Πίνακας 5.3 Ιδιότητες χλωροφορμίου | 39 |
| Πίνακας 5.4 Ιδιότητες 1,2-διχλωρομεθανίου [4]..... | 39 |
| Πίνακας 5.5 Οι σταθερές των Mark–Houwink για το PLA σε επιλεγμένους διαλύτες [1] | 45 |
| Πίνακας 6.1 Αποτελέσματα ιξωδομετρίας δειγμάτων PDLLA _{MG} και PLLA _{PG} | 69 |
| Πίνακας 6.2 Φάσμα IR πολυγαλακτικού οξέος | 74 |
| Πίνακας 6.3 Αποτελέσματα θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης, τήξης κι ενθαλπίας τήξης των μιγμάτων PDLLA _{MG} /PEG _{3,000} | 82 |
| Πίνακας 6.4 Αποτελέσματα θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης, τήξης κι ενθαλπία τήξης των μιγμάτων PDLLA _{MG} /PEG _{10,000} | 85 |
| Πίνακας 6.5 Αποτελέσματα πρώτου και δεύτερου κύκλου θέρμανσης DSC δειγμάτων PLLA _{PG} | 87 |
| Πίνακας 6.6 Αποτελέσματα θερμοκρασιών τήξης του πρώτου και του δεύτερου κύκλου θέρμανσης DSC. των μιγμάτων PLLA _{PG} /PEG _{3,000} | 91 |
| Πίνακας 6.7 Αποτελέσματα ενθαλπιών τήξης του πρώτου και του δεύτερου κύκλου θέρμανσης DSC. των συνθέτων PLLA _{PG} /PEG _{3,000} | 91 |
| <i>Πίνακας 6.8 Αποτελέσματα θερμοκρασίας κρυστάλλωσης. υαλώδους μετάπτωσης. ψυχρής κρυστάλλωσης. τήξης κι ενθαλπίας κρυστάλλωσης. ψυχρής κρυστάλλωσης και τήξης των μιγμάτων PLLA_{PG}/PEG_{3,000}.....</i> | <i>92</i> |
| Πίνακας 6.9 Αποτελέσματα θερμοκρασιών τήξης του πρώτου και δεύτερου κύκλου θέρμανσης DSC. των μιγμάτων PLLA _{PG} /PEG _{10,000} | 94 |
| Πίνακας 6.10 Αποτελέσματα ενθαλπιών τήξης του πρώτου και του δεύτερου κύκλου θέρμανσης DSC. των συνθέτων PLLA _{PG} /PEG _{3,000} | 95 |
| Πίνακας 6.11 Αποτελέσματα θερμοκρασίας κρυστάλλωσης. υαλώδους μετάπτωσης. ψυχρής κρυστάλλωσης. τήξης κι ενθαλπίας κρυστάλλωσης. ψυχρής κρυστάλλωσης και τήξης των συνθέτων PLLA _{PG} /PEG _{10,000} | 95 |
| Πίνακας 6.12 Αποτελέσματα πειραμάτων TGA των PEG _{3,000} και PEG _{10,000} | 99 |

| | |
|---|-----|
| Πίνακας 6.13 Αποτελέσματα γωνίας επαφής για μίγματα PDLLA _{MG} /PEG _{3,000} και PDLLA _{MG} /PEG _{10,000} | 100 |
| Πίνακας 6.14 Αποτελέσματα γωνίας επαφής για μίγματα PLLA _{PG} /PEG _{3,000} και PLLA _{PG} /PEG _{10,000} | 101 |
| Πίνακας 6.15 Αποτελέσματα αντοχής σε εφελκυσμό και μέτρου ελαστικότητας των μιγμάτων PLLA _{PG} /PEG _{3,000} και PLLA _{PG} /PEG _{10,000} | 105 |
| Πίνακας 6.16 Αποτελέσματα επιμήκυνσης σε θραύση μιγμάτων PLLA _{PG} /PEG _{3,000} και PLLA _{PG} /PEG _{10,000} | 105 |
| Πίνακας 7.1 Αποτελέσματα ιξωδομετρίας δειγμάτων PLLA _{PG} | 109 |
| Πίνακας 7.2 Αποτελέσματα θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης, ψυχρής κρυστάλλωσης και τήξης παρθένου PLLA _{PG} και ικριωμάτων του | 111 |
| Πίνακας 7.3 Αποτελέσματα θερμοκρασίας τήξης δειγμάτων PLLA _{PG} | 112 |
| Πίνακας 7.4 Αποτελέσματα θερμοκρασίας κι ενθαλπίας ψυχρής κρυστάλλωσης δειγμάτων PLLA _{PG} | 113 |
| Πίνακας 7.5 Αποτελέσματα ενθαλπίας. τήξης παρθένου PLLA _{PG} και ικριωμάτων του | 113 |
| Πίνακας 7.6 Αποτελέσματα ενθαλπιών τήξης κατά τον πρώτο κύκλο θέρμανσης... 114 | |
| Πίνακας 7.7 Αποτελέσματα ενθαλπιών τήξης κατά το δεύτερο κύκλο θέρμανσης.. 115 | |
| Πίνακας 7.8 Αποτελέσματα ενθαλπιών κρυστάλλωσης κατά τον κύκλο ψύξης..... 116 | |
| Πίνακας 7.9 Αποτελέσματα μετρήσεων μεταβολής βάρους των εμβαπτισμένων ικριωμάτων..... 123 | |
| Πίνακας 7.10 Αποτελέσματα ιξωδομετρίας PLLA _{PG} και ικριωμάτων | 125 |
| Πίνακας 7.11 Αποτελέσματα θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης., ψυχρής κρυστάλλωσης και τήξης δειγμάτων PLLA _{PG} | 129 |
| Πίνακας 7.12 Αποτελέσματα ενθαλπίας. ψυχρής κρυστάλλωσης δειγμάτων PLLA _{PG} | 129 |
| Πίνακας 8.1 Αποτελέσματα Δεύτερου Κύκλου Θέρμανσης δειγμάτων PLLA | 138 |

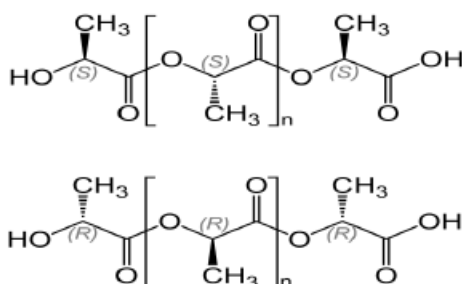
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο Πολυ(γαλακτικό οξύ)

1.1 Εισαγωγή

Μέχρι την προηγούμενη δεκαετία το πολυ(γαλακτικό οξύ) είχε περιορισμένες εφαρμογές λόγω του υψηλού του κόστους, της μικρής διαθεσιμότητας και των περιορισμένων μοριακών βαρών του. Καινούριες όμως τεχνικές, που επιτρέπουν την οικονομική παραγωγή υψηλού μοριακού βάρους PLA, έχουν συμβάλει στη διάδοση των εφαρμογών του. Η χαμηλή του τοξικότητα, σε συνδυασμό με τα περιβαλλοντικά φιλικά χαρακτηριστικά έχουν καταστήσει το PLA υλικό ιδανικό τόσο σε βιοϊατρικές εφαρμογές όπως εμφυτεύματα, ικρίσματα και ράμματα όσο και στη συσκευασία τροφίμων και την παραγωγή μεμβρανών. Το PLA είναι θερμοπλαστικό και χαρακτηρίζεται από εξαιρετικές οπτικές ιδιότητες και υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό και υψηλό μέτρο ελαστικότητας αλλά δυστυχώς είναι δύσκαμπτο και ψαθυρό σε θερμοκρασία δωματίου εξαιτίας της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσής του (T_g) που είναι περίπου 55°C. Σύμφωνα με προηγούμενες εργασίες, η ψαθυρότητα του PLA οφείλεται στη χαμηλή πυκνότητα εμπλοκής entanglement density των πολυμερικών αλυσίδων (V_e) και τη χαμηλή τιμή της χαρακτηριστικής αναλογίας C_1 , που αποτελεί μέτρο ακαμψίας των αλυσίδων, παράγοντες, που περιορίζουν τις χρήσεις του και την επεξεργασία του σε μορφή τήγματος. [1] Άλλες απαιτήσεις περιλαμβάνουν τη διαφάνεια και τη χαμηλή κρυσταλλικότητα.

1.1.1 Το πολυ-γαλακτικό οξύ (PLA)

Το πολυ(γαλακτικό οξύ) είναι ένας θερμοπλαστικός αλειφατικός πολυεστέρας που προέρχεται από ανανεώσιμους πόρους.



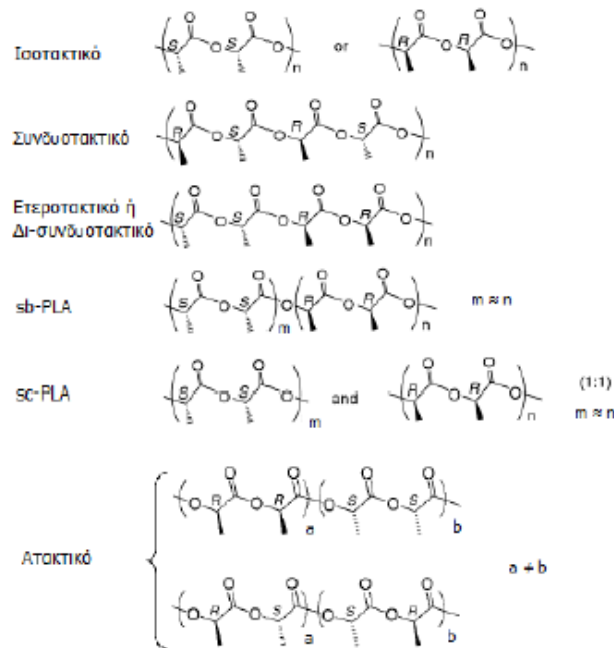
Σχήμα 1.1 Η χημική αναπαράσταση του πολυ(γαλακτικού οξέος)

1.1.1.1 Δομή Πολυ(Γαλακτικού Οξέος)

Το γαλακτικό οξύ, LA, ή 2-υδροξυπροπανικό οξύ ή α-υδροξυπροπανικό οξύ έχει χημικό τύπο $C_3H_6O_3$ και είναι το απλούστερο υδροξυξύ με ένα ασύμμετρο άτομο άνθρακα. Πρόκειται για μία χειρόμορφη ένωση, δηλαδή βρίσκεται σε δύο οπτικά ισομερείς αντίποδες (εναντιομερή), που δια-κρίνονται με τα προθέματα L-/D- ή S-/R- ή +/-, που απεικονίζονται στο Σχήμα 2.2. Το PLA αποτελεί μία ελκυστική πρώτη ύλη για την παραγωγή χημικών. Περιέχει τόσο μία υδροξυλομάδα όσο και μία καρβοξυλομάδα με αποτέλεσμα να συμμετέχει σε διαμοριακές και ενδομοριακές αντι-δράσεις εστεροποίησης, πρόκειται δηλαδή για μία ένωση με υψηλή δραστηριότητα, ενώ παράλληλα είναι ολοένα και πιο διαθέσιμο σε εμπορικές ποσότητες με χαμηλό κόστος.

Το πολυ(γαλακτικό οξύ), του οποίου η βασική επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.3, παράγεται από το γαλακτικό οξύ ή από το λακτίδιο. Το τελευταίο αποτελεί ένα κυκλικό διμερές του γαλακτικού οξέος, το οποίο απαντάται σε τρεις στερεοϊσομερείς δομές, το L-, D- και μεσο- λακτίδιο. Με βάση τις δομικές του μονάδες το PLA μπορεί να έχει πολλές διαφορετικές στερεοϊσομερείς δομές, οι οποίες παρατίθενται στην Εικόνα 1.2.

Στο ισοτακτικό PLA τα διαδοχικά μονομερή που προστίθενται στην πολυανθρακική αλυσίδα έχουν την ίδια οπτική διαμόρφωση, άρα η σύνθεσή του γίνεται από καθαρό L- ή D-λακτίδιο και καλείται PLLA ή PDLA αντίστοιχα. Τα πιο συνηθισμένα εμπορικά πολυμερή πολυ(γαλακτικού οξέος) είναι οπτικά συμπολυμερή κυρίως L-λακτιδίου, με μικρές ποσότητες D- ή/και μεσο-λακτιδίου. Παρασκευάζονται με τεχνική πολυμερισμού μάζας μέσω πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου (ROP), ο οποίος αναλύεται στη συνέχεια, και με συνήθη τη χρήση οκτανοϊκού κασσίτερου σαν καταλύτη. Τα πολυμερή αυτής της κατηγορίας περιγράφονται ικανοποιητικά από την οπτική καθαρότητα (OK) η οποία ποικίλει ανάλογα με την εφαρμογή. Ωστόσο στις περισσότερες εφαρμογές χρησιμοποιείται PLLA με όσο το δυνατόν υψηλότερη οπτική καθαρότητα. Η προσθήκη D- και μεσο-λακτιδίου δημιουργεί "ατέλειες" στην κρυσταλλική δομή του PLA και διαταράσσει την φυσική ελικοειδή διαμόρφωσή του, με αποτέλεσμα να μειώνεται η οπτική καθαρότητα



Σχήμα 1.2 Στερεοϊσομερείς δομές PLA, όπου $m, n \gg a, b$

Το PLA, ανήκει στην οικογένεια των αλειφατικών πολυεστέρων προερχόμενο από τα α-υδροξυοξέα (α-hydroxy acids) και έχει ημικρυσταλλική ή άμορφη δομή, ανάλογα με τη στερεοκαθαρότητά του. Η δομική του μονάδα (μονομερές) είναι το γαλακτικό οξύ, ή διαφορετικά 2-υδροξυ-προπιονικό-οξύ (2-hydroxy-propionic acid), το οποίο μπορεί να υπάρχει σε οπτικώς ενεργά D- ή L-εναντιομερή (optically active D- or L enantiomers) και με βάση την αναλογία τους στη παραγωγή, προκύπτουν πολυμερή PLA μεταβλητών ιδιοτήτων. [2]

1.2 Παραγωγή & ιδιότητες του PLA

Η σύνθεση ενός πολυμερούς ξεκινά από το μονομερές του. Το μονομερές του υψηλού μοριακού βάρους PLA, το λακτίδιο ή αλλιώς κυκλικός εστέρας, προέρχεται από το γαλακτικό οξύ. **Παραγωγή γαλακτικού οξέος**

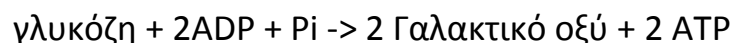
Το γαλακτικό οξύ (2-υδροξυ-προπιονικό οξύ), παράγεται μέσω ζύμωσης ή χημικής σύνθεσης και έχει δύο οπτικά ενεργές μορφές, τα L(+) και D(-)στερεοϊσομερή. Η παραγωγή του σε μεγάλες ποσότητες (περίπου 200kT ανά χρόνο) γίνεται κυρίως μέσω της βακτηριακής ζύμωσης υδατανθράκων. Στη βιομηχανική παραγωγή γαλακτικού οξέος χρησιμοποιείται η γαλακτική ζύμωση αντί της χημικής σύνθεσης, διότι οι συνθετικοί τρόποι έχουν πολλούς περιορισμούς, όπως περιορισμένη δυναμικότητα λόγω της εξάρτησης από ένα υποπροϊόν μίας άλλης διαδικασίας, αδυναμία να κάνει μόνο το επιθυμητό στερεοϊσομερές (L-γαλακτικό

οξύ) και το υψηλό κόστος παραγωγής (Datta και Henry 2006). Αυτές οι διεργασίες ζύμωσης μπορούν να ταξινομηθούν ανάλογα με το είδος των βακτηρίων που χρησιμοποιείται:

(i) η ετερο-ζυμωτική μέθοδος, η οποία παράγει λιγότερο από 1,8 mol γαλακτικού οξέος ανά mol εξόζης, μαζί με άλλους μεταβολίτες σε σημαντικές ποσότητες, όπως οξικό οξύ, αιθανόλη, γλυκερόλη, μαννιτόλη και διοξειδίο του άνθρακα

(ii) η ομο-ζυμωτική μέθοδος, η οποία οδηγεί σε μεγαλύτερες αποδόσεις του γαλακτικού οξέος και χαμηλότερα ποσοστά παραπροϊόντων, χρησιμοποιείται κυρίως σε βιομηχανικές διεργασίες. Η γενική μέθοδος συνίσταται στη χρήση ειδών του *Lactobacillus*, όπως *Lactobacillus delbrueckii*, *L. amylophilus*, *L. bulgaricus*, και *L. leichmanii*, σε μία περιοχή pH από 5.4 έως 6.4, θερμοκρασία από 38 έως 42 °C και χαμηλή συγκέντρωση οξυγόνου. Γενικώς, το L-γαλακτικό οξύ χρησιμοποιείται για την παραγωγή PLA (Mehta και άλλοι 2005).

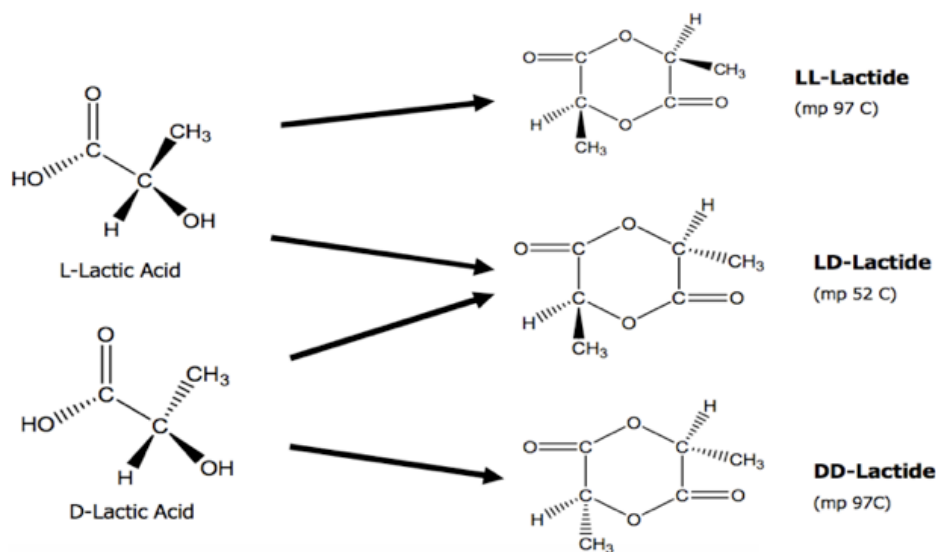
Η απόδοση μετατροπής γλυκόζης σε γαλακτικό οξύ είναι μεγαλύτερη από 90%. [3] Η εξαγωγή σακχάρων ή αμύλου είναι το αρχικό στάδιο στη παραγωγή του γαλακτικού οξέος και γίνεται, είτε σε μύλους ζάχαρης (ζαχαροκάλαμων ή τεύτλων), είτε σε μύλους καλαμποκιού ή ταπιόκας. Στη περίπτωση του καλαμποκιού και της ταπιόκας το άμυλο μετατρέπεται σε σάκχαρα μέσω ενζυμικής υδρόλυσης ή υδρόλυσης οξέος και στη συνέχεια το διάλυμα αυτό ζυμώνεται από μικροοργανισμούς. Το γαλακτικό οξύ παράγεται από τη γλυκόζη κάτω από συνθήκες περιορισμένου οξυγόνου, μέσω του ενζύμου της γαλακτικής αφυδρογονάσης σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:



με ADP: διφωσφορική αδενοσίνη, ATP: τριφωσφορική αδενοσίνη και P_i: ανόργανο φωσφορικό άλας (Chahal & Starr, 2006). Δεδομένου ότι οι περισσότεροι μικροοργανισμοί δεν αντέχουν συνθήκες με χαμηλό pH, η ζύμωση εξουδετερώνεται με προσθήκη ασβεστίου. Στη συνέχεια ακολουθούν τα στάδια της επεξεργασίας του ακατέργαστου γαλακτικού οξέος που παράγεται, με το καθαρισμό και τη συγκέντρωσή του.

Συνοπτικά τα στάδια παραγωγής του γαλακτικού οξέος είναι: εξαγωγή πρώτης ύλης, βακτηριακή ζύμωση, απομάκρυνση παραπροϊόντων, επεξεργασία ακατέργαστου γαλακτικού οξέος, καθαρισμός και συγκέντρωση, τελικό προϊόν.

Το γαλακτικό οξύ που προέρχεται από ζύμωση αποτελείται κατά 99.5% από L(+) ισομερές. Η παραγωγή ενδιάμεσα διμερούς κυκλικού εστέρα λακτιδίου. έχει σαν αποτέλεσμα τρεις πιθανές μορφές. Οι D και L μορφές είναι οπτικά ενεργές, ενώ η DL μορφή και μέσο μορφή είναι οπτικά ανενεργές.

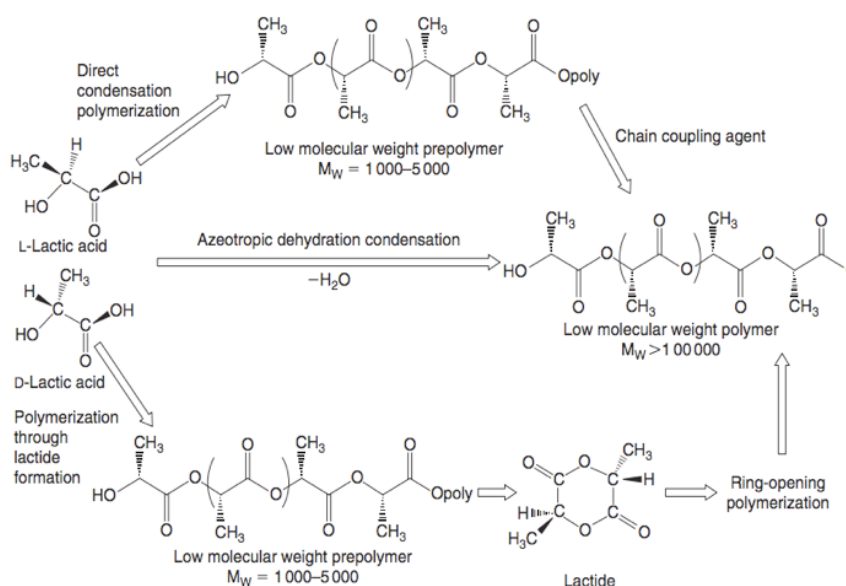


Σχήμα 1.3 Εναντιομερή γαλακτικού οξέος και στερεοϊσομερείς μορφές λακτιδίου [4]

Η σύνθεση του PLA είναι μια διαδικασία πολλών σταδίων που ξεκινά από την παραγωγή γαλακτικού οξέος και τελειώνει με τον πολυμερισμό του. Ένα ενδιαμέσο βήμα είναι συχνά ο σχηματισμός του λακτιδίου. Η εικόνα, που ακολουθεί δείχνει ότι η σύνθεση του PLA μπορεί να ακολουθήσει τρεις κύριες διαδρομές.

Στην πρώτη το γαλακτικό οξύ με πολυμερισμό συμπύκνωσης αποδίδει ένα χαμηλού μοριακού βάρους ($M_w=1000-5000$), εύθραυστο πολυμερές, το οποίο για τις περισσότερες εφαρμογές, είναι ακατάλληλο προς χρήση, εκτός εάν εξωτερικοί παράγοντες σύζευξης χρησιμοποιηθούν για την αύξηση του μήκους της αλυσίδας του.

Στη δεύτερη οδό είναι η αζεοτροπική αφυδατική συμπύκνωση του γαλακτικού οξέος.



Σχήμα 1.4 Σύνθεση μεγάλου $M.B.$ PLA από L- και D- γαλακτικό οξύ [5]

Αυτή η μέθοδος μπορεί να αποδώσει υψηλού μοριακού βάρους PLA, χωρίς τη χρήση επέκτασης αλυσίδας ή ειδικές βοηθητικές ουσίες. Στην τρίτη και κύρια διαδικασία, είναι ο πολυμερισμός ανοίγματος δακτυλίου (Ring Opening Polymerization-ROP) του λακτιδίου, που αποδίδει υψηλού μοριακού βάρους (MW=100 000) PLA και είναι κατοχυρωμένη με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας από την Cargill των ΗΠΑ το 1992. Τέλος, μονάδες γαλακτικού οξέος μπορεί να είναι μέρος μίας πιο σύνθετης μακρομοριακής δομής, όπως τα συμπολυμερή. Με το πολυμερισμό του γαλακτικού οξέος προκύπτουν όπως είδαμε τρεις πιθανές μορφές, τα ισομερή του λακτιδίου, που είναι τα μέσο- L- και D- λακτίδια. Το ποσοστό του κάθε ισομερούς στο μείγμα που προκύπτει εξαρτάται από τη θερμοκρασία και τη παρουσία καταλυτών.

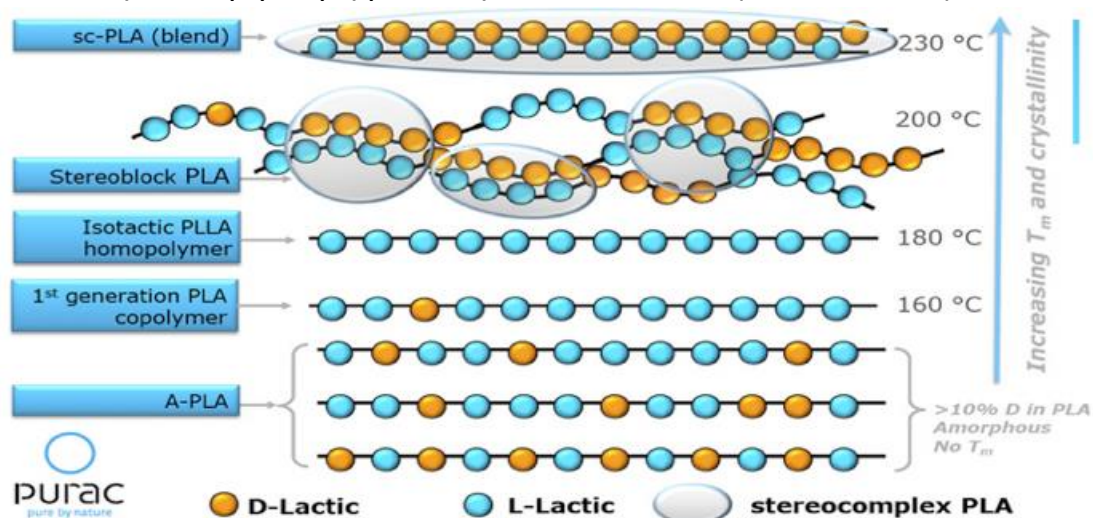
1.2.2 Ιδιότητες PLA

Στα φυσικά χαρακτηριστικά του PLA περιλαμβάνεται το υψηλό μοριακό βάρος του, το οποίο εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη πυκνότητά του ($1.23-1.25\text{gr/cm}^3$), τη θερμοχωρητικότητά του και τις μηχανικές και ρεολογικές του ιδιότητες. Είναι συνήθως διαφανές, έχει υψηλή στιλπνότητα, χαμηλή θολότητα και οι οπτικές του ιδιότητες επηρεάζονται από πρόσθετα και από το τρόπο κατασκευής του. Ογκομετρικές μετρήσεις δείχνουν ότι το PLA και τα ισομερή του λακτιδίου, στην υγρή φάση, έχουν την ίδια πυκνότητα σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας (T). Η εξίσωση μας δίνει την πυκνότητα τήξης (melting density) κατά τον Witzke είναι:

$$\rho(\text{g/cm}^3) = \frac{\rho_{150}^{\circ\text{C}}}{1 + \alpha_1 [T(^{\circ}\text{C}) - 150]} \quad \rho_{150} = 1.1452, \quad \alpha_1 = 7.4 \cdot 10^{-4} \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1}$$

όπου α_1 : θερμικός συντελεστής διαστολής. Το στερεό άμορφο PLA έχει πυκνότητα περίπου 1.25 g/cm^3 και το καθαρά κρυσταλλικό PLLA περίπου 1.37 έως 1.49 g/cm^3 . Στη στερεή κατάστασή του, το PLA είναι άμορφο ή ημικρυσταλλικό, ανάλογα με τη θερμική ιστορία του και τη στερεοχημεία του. Πολυμερή PLA με L-περιεκτικότητα μεγαλύτερη από 90% τείνουν να είναι κρυσταλλικά, ενώ εκείνα με χαμηλότερη οπτική καθαρότητα είναι άμορφα. Επιπλέον, η θερμοκρασία τήξης T_m , η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g και η κρυσταλλικότητα ελαττώνονται, όταν η περιεκτικότητα του L-ισομερούς μειώνεται. Από τις τρεις δυνατές μορφές ισομερών, το πολυμεσο-λακτίδιο ή DL-λακτίδιο είναι άμορφα και οι άλλες δύο μορφές ισομερών, το PLLA (Poly L-Lactic Acid) και το PDLA (Poly D-Lactic Acid), είναι ομοκρυσταλλικά (homocrystallines). Το ρακεμικό PLA (μίγμα με ίδιες αναλογίες των δύο εναντιομερών) έχει άτακτη δομή, είναι υψηλά άμορφο, δεν έχει στροφική ικανότητα του πολωμένου φωτός και δεν είναι οπτικά ενεργό. Αντιθέτως τα στερεοσύμπλοκα PLA (stereocomplex) με σύμμιξη τήγματος PLLA και PDLA με D/L αναλογία

1:1, παράγουν sc-PLA με θερμοκρασία τήξης $T_m=210-240$ °C και υψηλή κρυσταλλικότητα, συγκρίσιμη με αυτή των PA6 και PE (PURAC, 2008). [6]



Σχήμα 1.5 Τύποι PLA: συμπολυμερή D- και L- γαλακτικών μονάδων [7]

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία μελετώνται δύο είδη PLA. Το ένα είναι άμορφο και το άλλο ημικρυσταλλικό.

Στην περίπτωση του άμορφου PLA, η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) είναι μία από τις πιο σημαντικές παραμέτρους, καθώς σηματοδοτεί δραματικές αλλαγές στην κινητικότητα των αλυσίδων του πολυμερούς. Μία αντιπροσωπευτική περίπτωση υψηλού μοριακού βάρους άμορφου PLA παρουσιάζεται στην Εικόνα 1.6. Κάτω από τη θερμοκρασία β-χαλάρωσης (T_b) το PLA είναι ψαθυρό, ενώ σε θερμοκρασίες μεταξύ των T_b και T_g υφίσταται φυσική γήρανση και μπορεί να παρουσιάζει ψαθυρή θραύση. Μεταξύ 110-150°C το PLA από ελαστικό γίνεται ιξώδες και η μετάβαση αυτή εξαρτάται κυρίως από το μοριακό βάρος και τις αναπτυσσόμενες διατμητικές τάσεις. Τέλος, το ά-μορφο PLA αποσυντίθεται μεταξύ 215 και 285 °C. Πρέπει να τονιστεί ότι οι εμπορικές εφαρμογές του άμορφου PLA καθορίζονται από τις ιδιότητές του, οι οποίες εξαρτώνται εν μέρει από το πόσο χαμηλότερα της T_g χρησιμοποιείται ή αποθηκεύεται ένα αντικείμενο.



Σχήμα 1.6 Μετασταθείς καταστάσεις υψηλού μοριακού βάρους άμορφου PLA

Για το άμορφο PLA, η μέγιστη θερμοκρασία χρήσης, στις περισσότερες εμπορικές εφαρμογές καθορίζεται από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g).

Αντιστοίχως, στο το ημικρυσταλλικό PLA, καθορίζεται και από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ($T_g=58^\circ\text{C}$) και από τη θερμοκρασία τήξεως ($T_m=130-230^\circ\text{C}$).

Πάνω από την T_g , γίνεται μετάπτωση του άμορφου PLA από υαλώδες σε ελαστικό και με περαιτέρω θέρμανση συμπεριφέρεται σαν παχύρρευστο υγρό. Κάτω από την T_g , το PLA συμπεριφέρεται σαν γυαλί, με ικανότητα ερπυσμού, έως ότου ψυχθεί στη θερμοκρασία β-μετάπτωσης του (περίπου 45°C). Με περαιτέρω ψύξη συμπεριφέρεται σαν εύθραυστο πολυμερές.

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης διαδραματίζει σημαντικό ρόλο για τη χρήση και την ανάπτυξη του πολυμερούς PLA. Η T_g αυξάνεται με την αύξηση του μοριακού βάρους και της καθαρότητας του PLA και επιπλέον επηρεάζεται από τον προσανατολισμό και την φυσική γήρανση του υλικού. Ο Witzke ανέπτυξε μία εξίσωση η οποία περιγράφει την T_g , μη προσανατολισμένου πολυ(L-λακτιδίου-συμπο-μέσο-λακτιδίου) (poly(L-lactide-co-mesolactide)) η οποία είναι:

$$T_g = 45 - \frac{180.000}{M_n} + 16 \cdot w_{L-mer} - 7 \cdot w_{meso}$$

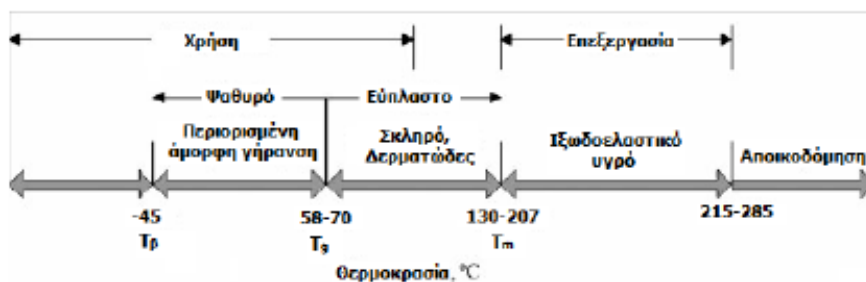
Εξίσωση 1 Witzke, poly(L-lactide-co-meso-lactide)

με w_{L-mer}, w_{meso} τα αρχικά ποσοστά mole των L- meso- λακτιδίων. Στον παρακάτω πίνακα παρατηρούνται οι θερμικές ιδιότητες και το φάσμα των T_g , T_m και της θερμοκρασίας θερμικής παραμόρφωσης (Heat Deflection Temperature-HDT) για κάθε ποιότητα PLA. [2]

| | Amorphous PLA | Crystalline PLA | Stereocomplex PLA (50/50) |
|------------------------------------|---------------|-----------------|---------------------------|
| T_g ($^\circ\text{C}$) | 55-60 | 55-60 | 60-70 |
| T_m ($^\circ\text{C}$) | - | 160-170 | 200-240 |
| HDT (@0.45 MPa, $^\circ\text{C}$) | 55-60 | 100-150 | 160-200 |

Πίνακας 1.1 Θερμικές ιδιότητες άμορφου, κρυσταλλικού και sc-PLA

Στην περίπτωση του ημικρυσταλλικού PLA, τόσο η T_g και η θερμοκρασία τήξης (T_m) είναι σημαντικές φυσικές παράμετροι για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς του. Η θερμοκρασία τήξης είναι συνάρτηση των συνθηκών επεξεργασίας και της στερεοχημείας του πολυμερούς, ενώ η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης καθορίζεται από την αναλογία των διαφορετικών λακτιδίων. Η θερμική συμπεριφορά ενός δείγματος υψηλού μοριακού βάρους ημικρυσταλλικού PLA φαίνεται στην Εικόνα 1.7.



Σχήμα 1.7 Μετασταθείς καταστάσεις υψηλού μοριακού βάρους ημικρυσταλλικού PLA

Η θερμο-κρασία τήξεως εξαρτάται από την παρουσία του μεσολακτιδίου στη δομή, η οποία προκαλεί πτώση της θερμοκρασίας τήξεως, όπως περιγράφεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$T_m = 175^\circ\text{C} - 300W_m$$

Όπου: W_m : το κλάσμα του μεσο-λακτιδίου

175°C : η θερμοκρασία τήξης του καθαρού PLLA

Γενικά η θερμοκρασία τήξης κυμαίνεται από 130 έως 180°C . Οι 180°C αποτελούν το μέγιστο πρακτικά σημείο τήξεως στην περίπτωση καθαρού PLLA, ενώ μία μείωση της T_m μεταξύ 20 και 50°C μπορεί να ληφθεί με την προσθήκη D-λακτιδίου στη δομή του πολυμερούς.

Σύμφωνα με τους Tsuji και Ikada et al., η T_m αυξάνει με την αύξηση του μέσου-βάρους μοριακού βάρους (M_w) μέχρι μία μέγιστη τιμή. Αντιθέτως, η κρυσταλλικότητα των δειγμάτων μειώνεται σταδιακά με την αύξηση του μοριακού βάρους [8].

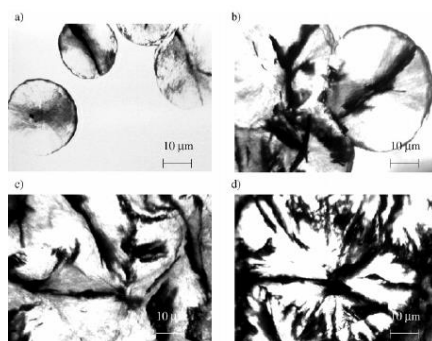
1.3 Πλαστικοποιητές

Στη συγκεκριμένη μεταπτυχιακή εργασία γίνεται χρήση του πολυμερούς πολυ(αιθυλενογλυκόλη). Η Ευρύτερη χρήση της γίνεται για την αποτελεσματική τη δράση ως πλαστικοποιητή. Οι πλαστικοποιητές είναι μη πτητικές ουσίες μικρού μοριακού βάρους, οι οποίες προστίθενται στα πολυμερή, για να αυξήσουν την ευκαμψία τους. Εφόσον οι πλαστικοποιητές αυξάνουν την ευκαμψία των πολυμερών οδηγούν σε μείωση του T_g . Ουσιαστικά, οι ουσίες αυτές εισέρχονται στην πολυμερική μήτρα και διαχωρίζουν τις αλυσίδες μειώνοντας τις διαμοριακές έλξεις μεταξύ τους. Όσο ισχυρότερες οι δυνάμεις μεταξύ πολυμερούς και πλαστικοποιητή τόσο εντονότερο το φαινόμενο αυτό. Κατά συνέπεια, διαφορετικοί πλαστικοποιητές έχουν διαφορετικό βαθμό επίδρασης στη μείωση του T_g των πολυμερών.

Οι παράμετροι, που πρέπει να ληφθούν υπόψιν για την επεξεργασία των μιγμάτων περιλαμβάνουν τη φύση της μήτρας PLA, το είδος και τη βέλτιστη ποσότητα εισαγωγής πλαστικοποιητή, τη θερμική σταθερότητα στη θερμοκρασία επεξεργασίας των μιγμάτων κλπ. Δυστυχώς, έχουν καταγραφεί χαμηλές μηχανικές ιδιότητες κι ανεπαρκής σύνδεση θερμο-μηχανικών και μοριακών παραμέτρων. Επομένως, είναι απαραίτητη η επιλογή του κατάλληλου πλαστικοποιητή. Επιπλέον, η επιλογή πλαστικοποιητή για την τροποποίηση του PLA περιορίζεται από ένα νομοθετικό πλαίσιο και τις τεχνικές απαιτήσεις της εκάστοτε εφαρμογής. Έτσι, ο

πλαστικοποιητής θα πρέπει να είναι βιοδιασπώμενος/βιοαπορροφήσιμος, επαρκώς μη-πτητικός, μη-τοξικός και βιοσυμβατός (για τις βιοϊατρικές εφαρμογές. Η επιλογή της ποσότητας θα πρέπει να είναι η κατάλληλη ώστε να μειώνεται ουσιαστικά η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης της μήτρας PLA και να επιτυγχάνονται οι κατάλληλες μηχανικές ιδιότητες.

Οι χαμηλού μοριακού βάρους πλαστικοποιητές εμφανίζουν φαινόμενα μετανάστευσης εξαιτίας της υψηλής κινητικότητάς τους στην πολυ(γαλακτική) μήτρα. Επομένως, είναι αναγκαία η χρήση πλαστικοποιητών με υψηλότερο μοριακό βάρος και μικρή κινητικότητα. Οι σχετικά χαμηλού μοριακού βάρους πλαστικοποιητές οδηγούν στην επιθυμητή μείωση του συντελεστή Young και στην αύξηση της αντοχής σε κρούση [9]. Η αποτελεσματικότητα του πλαστικοποιητή είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με τη συμβατότητά του με το PLA. Η PEG ως πλαστικοποιητής είναι διαλυτός στο PLA με επαρκές μοριακό βάρος και δεν είναι αναγκαία η παρουσία συμβατοποιητή. Αξίζει να σημειωθεί ότι μετά την υπέρβαση ενός ποσοστού διάλυσης της PEG στο PLA, τα μίγματα γίνονται ψαθυρά λόγω φαινομένων διαχωρισμού της φάσης της PEG από το PLA. [10] Παράλληλα, κατά τη διαδικασία μορφοποίησης των μιγμάτων PLA/PEG με τεχνολογία τήγματος, είναι αναγκαίο να ξεπεραστούν οι δυσκολίες επεξεργασίας των μιγμάτων εξαιτίας της μεγάλης διαφοράς μεταξύ των ιξώδων των δύο τηγμένων πολυμερών. [1] Το πιθανό πλεονέκτημα για τη χρήση μιγμάτων με PEG ως υποκατάστατο των καθαρών συστατικών συνδέεται με την πιθανότητα αλλαγής του θερμοκρασιακού εύρους και της θερμότητας, που συνδέονται με την τήξη/κρυστάλλωση, καθώς κατά την ψύξη των μιγμάτων δύο είναι τα σημαντικά χαρακτηριστικά που απαιτούνται για την αποθήκευση θερμικής ενέργειας ενός υλικού : (i) να διαθέτει επαρκή λανθάνουσα θερμοχωρητικότητα και (ii) το σημείο τήξης του να είναι τέτοιο ώστε να εξασφαλίζεται η απορρόφηση θερμότητας στην επιθυμητή θερμοκρασία. Στη φάση τήξης, η θερμοχωρητικότητα απαιτείται να είναι επαρκής ώστε να παρέχει αρκετή απελευθέρωση θερμότητας καλύπτοντας τις συγκεκριμένες απαιτήσεις της εκάστοτε εφαρμογής [11].



Σχήμα 1.8 Οπτικά μικρογραφήματα της διαδικασίας στερεοποίησης της PEG_{10,000} [12]

Κεφάλαιο 2^ο Θεωρητικό υπόβαθρο ερμηνείας αποτελεσμάτων

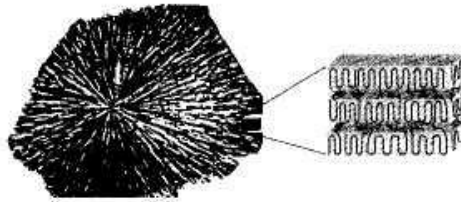
2.1 Τήγματα πολυμερών

Για τα περισσότερα πολυμερή, που παρουσιάζουν τεχνολογικό ενδιαφέρον, η επικρατούσα, λόγω ευελιξίας και φιλικότητας προς το περιβάλλον, μέθοδος παρασκευής μιγμάτων πολυμερών είναι η ανάμειξη μέσω τήγματος, η οποία μπορεί να επεκτείνει τις εμπορικές εφαρμογές της. Η μέθοδος αυτή είναι οικονομικότερη από τις υπάρχουσες, πιο συμβατή με τις διάφορες τεχνικές επεξεργασίας πολυμερών (extruders, mixers), αλλά και περιβαλλοντικά φιλικότερη, καθώς δεν περιλαμβάνει τη χρήση οργανικών διαλυτών. Η μέθοδος της ανάμειξης μέσω τήγματος περιλαμβάνει τη θερμική ανόπτηση, στατική ή υπό την επήρεια διατμητικής τάσης, μίγματος πολυμερών σε θερμοκρασία όπου τα πολυμερή μπορούν να ρέουν και να εκδηλώνονται οι μηχανισμοί διάχυσης.

2.1.1 Κρυστάλλωση τμημάτων πολυμερών

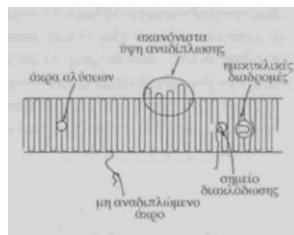
Διάφοροι τύποι μεταπτώσεων συμβαίνουν στην φυσική κατάσταση των πολυμερών με μεταβολή της θερμοκρασίας, της εξωτερικής μηχανικής τάσης, του χρόνου κλπ. Τέτοιες μεταπτώσεις είναι: τήξη κρυστάλλων, κρυσταλλικές μεταπτώσεις 1^{ης} τάξης, υαλώδεις μεταπτώσεις και δευτερεύουσες υαλώδεις μεταπτώσεις. Υπάρχει άμεση εξάρτηση των μηχανικών ιδιοτήτων από αυτές τις μεταπτώσεις και την θερμοκρασία που γίνονται.

Υπάρχουν πολλοί διαφορετικοί τύποι πολυμερικών στερεών. Αν ένα πολυμερικό τήγμα ψυχθεί, μπορεί να μετατραπεί σε ημικρυσταλλικό στερεό κάτω από την θερμοκρασία τήξεως του (T_m) και σε μία πολυμερή ύαλο κάτω από την θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεώς του (T_g). Τα ημικρυσταλλικά στερεά αποτελούνται από κρυσταλλικές περιοχές, τους κρυσταλλίτες, στις οποίες τα τμήματα των αλυσίδων πακετάρονται παράλληλα μεταξύ τους, καθώς και από άμορφες περιοχές μεταξύ των κρυσταλλικών περιοχών.



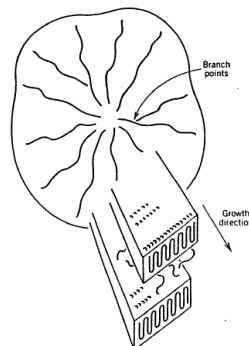
Σχήμα 2.1 Κρυστάλλωση πολυμερούς τήγματος σε ημικρυσταλλικό υλικό, αποτελούμενο από αναδιπλούμενες αλυσίδες που πακετάρονται παράλληλα σε μια μεγαλύτερη δομή κρυσταλλίτη, η οποία συνυπάρχει με άμορφες περιοχές.

Αυτή η πολυφασική φύση των ημικρυσταλλικών πολυμερών είναι αδιαφανής, παραμορφώσιμη αλλά σκληρή, όταν χρησιμοποιείται σε θερμοκρασίες ανώτερες της T_g της άμορφης φάσης (όπως το πολυαιθυλένιο και το πολυπροπυλένιο σε θερμοκρασία δωματίου). Τα μακρομόρια με συνήθεις διαμορφώσεις, όπως η ισοτακτική η συνδιοτακτική δομή ομοπολυμερών, συνήθως αναπτύσσουν κρυσταλλίτες. Μακρομόρια με πιο άτακτες και τυχαίες διαμορφώσεις συνήθως ψύχονται προς άμορφα στερεά.



Σχήμα 2.2 Μορφολογία μικροκρυσταλλιτών

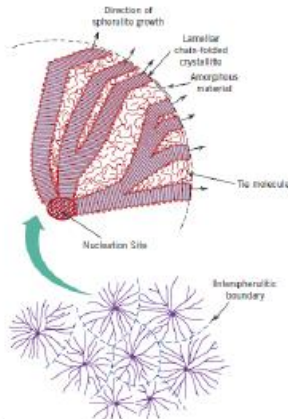
Όταν το πολυμερές κρυσταλλώνεται από το τήγμα του η μορφολογία που ακολουθείται είναι της σφαιρουλιτικής ανάπτυξης. Οι κρύσταλλοι αναπτύσσονται ακτινωτά από το κέντρο προς τα έξω σε δομές γνωστές ως σφαιρουλίτες. Οι σφαιρουλίτες αναπτύσσονται μέχρι συνάντησης με γειτονικούς και είναι διαφορετικού μεγέθους ενώ τείνουν να καταλάβουν όλο τον όγκο του κρυσταλλικού υλικού.



Σχήμα 2.3 Ιεράρχηση δομών: Κρυσταλλικά φυλλίδια, κρυσταλλικά συκροτήματα, σφαιρουλίτες

Η αρχική δομή των σφαιρουλιτών αποτελείται από φύλλα κρυσταλλιτών τα οποία έχουν δενδροειδή διάταξη (sheaf-like). Η διάταξη αυτή που είναι αρχικώς

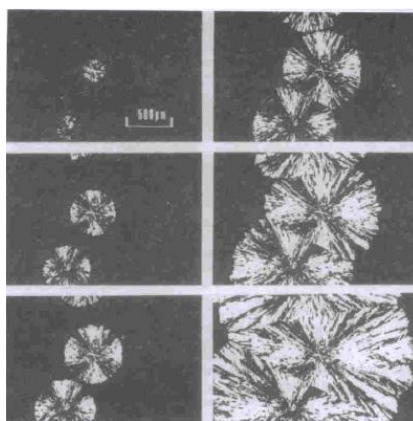
επίπεδη, αναπτύσσεται κατόπιν τρισδιάστατα, με τα κρυσταλλικά φύλλα να σχηματίζουν σφαιρουλιτική δομή. Καθώς εξελίσσεται η διαδικασία της κρυστάλλωσης, οι άκρες (μέτωπα) των γειτονικών σφαιρουλιτών αρχίζουν να εφάπτονται, σχηματίζοντας επίπεδες διεπιφάνειες, ενώ μέχρι εκείνη τη στιγμή διατηρούσαν το σφαιρικό τους σχήμα. Οι επίπεδες αυτές διεπιφάνειες φαίνονται στην Εικόνα ο σχήμα 2.13(β). Οι σφαιρουλίτες έχουν συνήθως διαφορετικά μεγέθη και τείνουν να καταλάβουν όλο τον όγκο του κρυσταλλικού υλικού.



Σχήμα 2.4 Σχηματική απεικόνιση ενός σφαιρουλίτη

2.1.2 Δομή των σφαιρουλιτών

Η εμφάνιση του 'σταυρού της Μάλτας' προκύπτει από την ανισοτροπία των κρυσταλλιτών λόγω προσανατολισμού εντός του σφαιρουλίτη. Περαιτέρω μελέτη της δομής έχει αποδείξει ότι οι κρυσταλλίτες είναι πάντα τοποθετημένοι/προσανατολισμένοι κάθετα στη διεύθυνση της ακτίνας του σφαιρουλίτη. Η δομή με το 'σταυρό της Μάλτας' είναι η πιο τυπική, αλλά υπάρχουν κι άλλες όπως αυτή των ομόκεντρων κύκλων μαζί με το 'σταυρό της Μάλτας', που επιδεικνύει μία περιστροφή των κρυσταλλικών φύλλων (lammelar twist).



Σχήμα 2.5 Η τυπική δομή με το 'σταυρό της Μάλτας'

Η ανάπτυξη των διαφόρων φάσεων είναι συνάρτηση των παραμέτρων του πολυμερούς (ΜΒ, θερμοκρασία και πρωτόκολλο κρυστάλλωσης, αρχιτεκτονική της αλυσίδας, παρουσία ετερογενών σωματιδίων, κλπ.).

Γιατί περιοχή T_m και όχι σημείο T_m ;

Σε δείγμα ημικρυσταλλικού πολυμερούς εμφανίζεται κατανομή μεγεθών των κρυστάλλων. Οι πολύ μικροί κρύσταλλοι τήκονται ευκολότερα από τους μεγαλύτερους με αποτέλεσμα εμφάνιση περιοχής τήξης. Σε μεγάλες θερμοκρασίες αναπτύσσονται ευκολότερα μεγαλύτεροι κρύσταλλοι οπότε αυξάνεται η θερμοκρασία. Άρα το T_m του πολυμερούς τείνει προς οριακή τιμή T_m^∞ όταν το μέγεθος του κρυστάλλου γίνεται άπειρα μεγάλο.

Πλήθος μικρών κρυστάλλων έχει τεράστια διεπιφάνεια κρυστάλλου-αμόρφου σε σχέση με τη διεπιφάνεια μεγάλου κρυστάλλου όγκου ίσου με το άθροισμα των όγκων των μικρών κρυστάλλων.

Η κρυστάλλωση γίνεται σε θερμοκρασία μικρότερη της T_m για λόγους κινητικής.

Το στάδιο της εμπυρήνωσης διακρίνεται σε δύο είδη:

Ομογενής εμπυρήνωση: Πυρήνες σχηματίζονται λόγω θερμικών διαταραχών του συστήματος κατά τις οποίες γίνεται αυθόρμητη συσπείρωση τμημάτων των πολυμερικών αλυσίδων. Οι συσπειρώσεις είναι αντιστρεπές μέχρι ενός κρίσιμου μεγέθους του συσπειρώματος. Για μεγαλύτερο μέγεθος είναι αναντιστρεπτές και αναπτύσσεται ο κρυσταλλίτης.

Ετερογενής εμπυρήνωση: Πυρήνες είναι ξένα σώματα: σκόνη, τα τοιχώματα του δοχείου, προϋπάρχοντες μικροκρυσταλλίτες του πολυμερούς.

Μετά από μια αρχική περίοδο επώασης (induction period) ακολουθεί μια περίοδος επιταχυνόμενης κρυστάλλωσης. Τελικά η αύξηση του βαθμού κρυστάλλωσης επιβραδύνεται ως ότου να επιτευχθεί ο μέγιστος βαθμός κρυστάλλωσης. Η επιβραδυνόμενη αυτή κρυστάλλωση στα τελευταία στάδια του φαινομένου καλείται και δευτερογενής κρυστάλλωση.

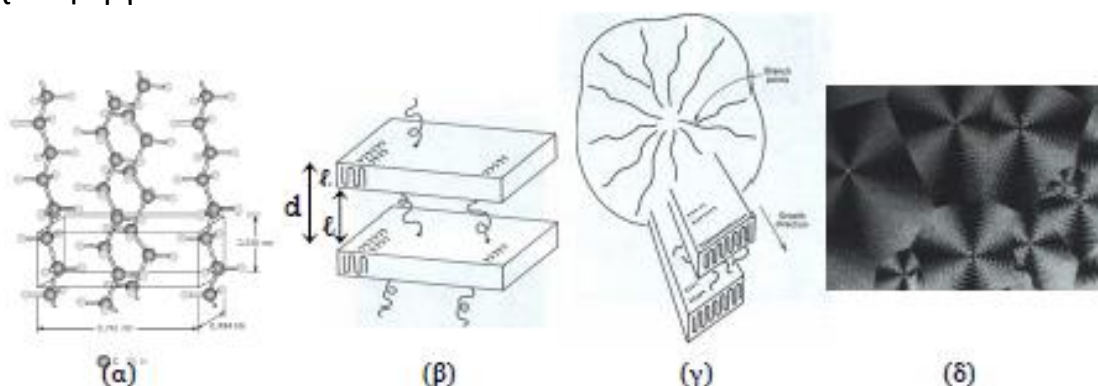
Σύμφωνα με τη γενική θεωρία των Lauritzen και Hoffman η ακτινική αύξηση, G των κρυσταλλικών δομών σε σχέση με τη θερμοκρασία δίνεται από τη σχέση:

$$G = G_0 \exp\left(-\frac{\Delta F}{RT}\right) \exp\left[-\frac{A}{T^2(T_m^0 - T)}\right]$$

όπου τα G_0 και A είναι σταθερές και ΔF η ενέργεια ενεργοποίησης για τη μεταφορά τμήματος μακρομοριακής αλυσίδας σε μία πλευρά ενός αυξανόμενου κρυστάλλου. Ο πρώτος όρος χαρακτηρίζεται ως όρος μεταφοράς (transport term) και ο δεύτερος ως όρος πυρήνωσης (nucleation term) και σχετίζεται με τη θερμοδυναμική κινητήρια δύναμη για την πυρήνωση νέων στρωμάτων στον

κρύσταλλο. Ο όρος μεταφοράς αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας, εφόσον η κινητικότητα των αλυσίδων αυξάνει στο τήγμα και έτσι διευκολύνεται η μεταφορά τους στην επιφάνεια του αναπτυσσόμενου κρυστάλλου. Ωστόσο ο όρος πυρήνωσης αυξάνει απότομα καθώς η θερμοκρασία μειώνεται κάτω από το σημείο τήξης, ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες, λόγω της αυξημένης θερμικής κίνησης δεν ευνοείται ο σχηματισμός πυρήνων που θα οδηγήσει σε κρυστάλλωση. Έτσι τα δύο στάδια του μηχανισμού κρυστάλλωσης (πυρήνωση και ανάπτυξη) λειτουργούν ανταγωνιστικά και γι' αυτό παρατηρείται ένα μέγιστο ως προς τη θερμοκρασία στο ρυθμό κρυστάλλωσης.

Κατά το στάδιο της ανάπτυξης που ακολουθεί την πυρηνοποίηση, οι πυρήνες μεγαλώνουν από τη συνεχή προσθήκη και ευθυγράμμιση κι άλλων πολυμερικών αλυσίδων, με αποτέλεσμα τα τελικά στρώματα να έχουν σταθερό πάχος, αλλά να αυξάνονται οι πλευρικές τους διαστάσεις ή, για την περίπτωση σφαιρουλιτικών δομών, να παρατηρείται αύξηση της ακτίνας των σφαιρουλιτών. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι η κρυστάλλωση στα πολυμερικά υλικά εμφανίζει μια ιεραρχία και μπορεί να παρατηρηθεί σε διαφορετικές κλίμακες, με διαφορετικές τεχνικές. Στο επίπεδο της μοναδιαίας κυψελίδας χρησιμοποιείται η περίθλαση ακτίνων Χ, η μελέτη των κρυσταλλιτών πραγματοποιείται με σκέδαση ακτίνων Χ μικρών γωνιών (Small Angle X-Ray Scattering), ενώ ο σχηματισμός και η ανάπτυξη των σφαιρουλιτών μπορεί να παρατηρηθεί με Πολωμένη Οπτική Μικροσκοπία (POM), ενώ η πλέον ευρέως χρησιμοποιούμενη μακροσκοπική τεχνική για την μελέτη της κρυστάλλωσης και της τήξης των πολυμερών είναι η τεχνική της διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC), που χρησιμοποιείται και στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία.



Σχήμα 2.6 Η ιεραρχία των πολυμερικών κρυστάλλων. (α) Διάταξη αλυσίδων στη μοναδιαία κυψελίδα του πολυ(αιθυλενίου) (β) Κρυσταλλίτες (lamellar crystallites) (γ) Σφαιρουλίτες (δ) Σφαιρουλίτες (όπως φαίνονται στο οπτικό μικροσκόπιο)

Η μελέτη της ταχύτητας κρυστάλλωσης γίνεται συνήθως με μέτρηση της μεταβολής του όγκου του τήγματος με το χρόνο, μέσω ειδικών ογκομετρικών

συσκευών των διασταλόμετρων. Η κρυστάλλωση (όπου οφείλεται η μείωση του όγκου) γίνεται ταχύτατα σε περιοχή θερμοκρασιών χαρακτηριστική για κάθε πολυμερές. Η ταχύτητα κρυστάλλωσης είναι πολύ χαμηλότερη σε υψηλότερες ή χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Σε χαμηλές θερμοκρασίες, το ιξώδες είναι υψηλό, δυσκολεύοντας τη μεταφορά τμημάτων από την άμορφη φάση στον αναπτυσσόμενο κρύσταλλο. Σε υψηλές θερμοκρασίες, λόγω της θερμικής κίνησης είναι δύσκολος ο σχηματισμός πυρήνων κρυστάλλωσης.

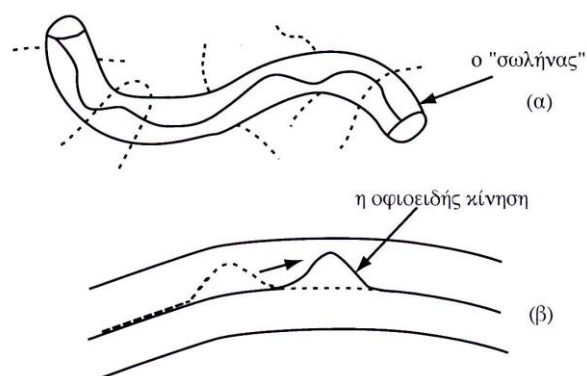
2.1.3 Μοντέλο οφιοειδούς κίνησης (reptation model)

Ένα από τα σημαντικότερα μοντέλα εξήγησης της ιξωδοελαστικής συμπεριφοράς των πολυμερών είναι αυτό της οφιοειδούς κίνησης που εισήχθη από τον de Gennes (Nobel φυσικής 1991). Το μοντέλο αυτό επεξηγεί μία σειρά από φαινόμενα που αφορούν τα πολυμερή όπως το ιξώδες, η μηχανική συμπεριφορά, ο χρόνος χαλάρωσης, κ.α.

Το μοντέλο είναι εξαιρετικά περίπλοκο και χρησιμοποιεί προχωρημένη ανάλυση στατιστικής μηχανικής, αλλά φαινομενολογικά η υπόθεσή του είναι η εξής: 'Η αλυσίδα του πολυμερούς θεωρείται ότι εμπεριέχεται σε έναν υποθετικό σωλήνα, ο οποίος είναι τοποθετημένος σε ένα τρισδιάστατο δίκτυο αποτελούμενο από άλλες αλυσίδες. Τα όρια του νοητού σωλήνα καθορίζονται από τα σημεία διαπλοκής κατά μήκος της αλυσίδας. Όλες οι αλυσίδες βρίσκονται σε κίνηση και το ίδιο σχύει και για το νοητό σωλήνα.'

Υπάρχουν δύο είδη κίνησης:

1. Μεταβολές της αλυσίδας εντός του νοητού σωλήνα της, και
2. Διαφυγή από το ελεύθερο άκρο του σωλήνα με μία κίνηση παρόμοια με αυτή του φιδιού.



Σχήμα 2.7 Μοντέλο οφιοειδούς κίνησης

Το βασικό ερώτημα, που απαντά το μοντέλο είναι το πόσος χρόνος χρειάζεται για να διαφύγει μία πολυμερική αλυσίδα από τον αρχικό νοητό σωλήνα. Ο χρόνος αυτός είναι ένα είδος χρόνου χαλάρωσης καθώς το πολυμερές αποφεύγει μία σειρά από περιοριστικές διαπλοκές παρά το ότι τελικά καταλήγει σε μία άλλη ισοδύναμη σειρά διαπλοκών.

Θεωρώντας ότι ο αρχικός νοητός σωλήνας είναι ίσος με το αδιατάρακτο μήκος nl_0 της αλυσίδας με αριθμό τμημάτων n τότε, ο χρόνος, που απαιτείται για τη διαφυγή της αλυσίδας εκτός του σωλήνα είναι:

$$\tau = (nl_0)^2 / 2D_t$$

Όπου, ο δείκτης t υποδεικνύει ότι πρόκειται για το συντελεστή διάχυσης εντός του σωλήνα. Η διάχυση εντός του σωλήνα είναι διαφορετική από τη διάχυση εκτός του σωλήνα, η οποία είναι και πιο αργή και πιο δύσκολη.

Η διαφυγή της αλυσίδας από το σωλήνα γίνεται με διαδοχική μετατόπιση και έξοδο των τμημάτων της. Είναι δυνατόν να θεωρηθεί ότι η απαιτούμενη δύναμη ασκείται κάθε φορά σε ένα τμήμα της αλυσίδας, οπότε υπάρχει τριβή ανά τμήμα της αλυσίδας με συντελεστή τριβής ζ . Ο συνολικός συντελεστής τριβής θα είναι τότε $n\zeta$ οπότε τότε ισχύει:

$$\tau = (nl_0)^2 (n\zeta / 2kT) = (l_0^2 \zeta / 2kT) n^3 = \tau_1 n^3$$

Ο συντελεστής τ_1 είναι ο χρόνος χαλάρωσης ενός τμήματος ($n=1$) της αλυσίδας.

Αυτή η εξίσωση είναι και το βασικό αποτέλεσμα του μοντέλου οφιοειδούς κινήσεως και υποδηλώνει ότι ο χρόνος χαλάρωσης είναι ανάλογος του κύβου του βαθμού πολυμερισμού (και ως εκ τούτου του μοριακού βάρους του πολυμερούς). Η μοριακή θεωρία του ιξώδους δηλώνει ότι ο χρόνος χαλάρωσης είναι ανάλογος του ιξώδους του πολυμερούς, οπότε συνάγεται ότι το ιξώδες είναι συνάρτηση του κύβου του μοριακού βάρους του πολυμερούς. [13]

Από τις διάφορες θεωρίες θα αναφερθεί με συντομία η θεωρία του ελεύθερου όγκου (Fox, Flory). Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή ή διαφορά ειδικού όγκου, ή πυκνότητας, μεταξύ υγρού και κρυστάλλου οφείλεται στην ύπαρξη μεταξύ των μορίων "οπών", δηλ. ελευθέρου χώρου (ή όγκου) μη κατεχομένου από ύλη. Σε κάθε θερμοκρασία υπάρχει ορισμένη "πυκνότητα" οπών (αριθμός οπών ανά μονάδα μάζας) και έτσι σε συνθήκες ισορροπίας προκύπτει ένας καθορισμένος ειδικός όγκος V του υλικού. "Άνω της T_g ή πυκνότητα των οπών μεταβάλλεται και αυξάνει ή ελαττώνεται, όταν αυξάνει ή ελαττώνεται αντίστοιχα η θερμοκρασία". Στα πολυμερή

γίνεται δεκτό ότι κάτω της T_g ο ελεύθερος όγκος δεν συστέλλεται. Η τιμή του ελευθέρου όγκου στην T_g είναι καθορισμένη, όταν η ψύξη τελείται βραδύτατα ώστε να εξασφαλίζονται συνθήκες ισορροπίας. Στην πράξη όμως αυτό είναι δυνατόν να γίνει μόνο κατά προσέγγιση. Διότι κατερχόμενης της θερμοκρασίας, λόγω ελαττώσεως της θερμικής κινήσεως, τα μόρια τείνουν να διευθετηθούν έτσι ώστε να προκύψει πυκνότερη δομή του υλικού, δηλαδή συμβαίνει συστολή του όγκου (ελάττωση του ελευθέρου όγκου). Η αναδιάταξη αυτή των μορίων απαιτεί ορισμένο χρόνο, τόσο μεγαλύτερο όσο χαμηλότερη είναι η θερμοκρασία του δείγματος. Αναλόγως λοιπόν της ταχύτητας ψύξεως δυνατόν να έχουμε φαινόμενα υστερήσεως. Αυτό συμβαίνει όταν η ταχύτητα ψύξεως είναι μεγαλύτερη και η ταχύτητα συστολής μικρότερη εκείνης που απαιτείται για την επίτευξη ισορροπίας. Έτσι προκύπτει τιμή ειδικού όγκου (ή ελευθέρου όγκου) υψηλότερη της αληθινής τιμής που αντιστοιχεί στην πραγματική T_g . Αυτό εξηγεί την εξάρτηση της πειραματικής τιμής της T_g από την ταχύτητα μεταβολής της θερμοκρασίας, δηλαδή τον κινητικό χαρακτήρα του φαινομένου.

2.1.4 Παράγοντες που επιδρούν στην υαλώδη μετάπτωση

Οι ιδιότητες του πολυμερούς (συμπεριλαμβανομένων και των θερμικών ιδιοτήτων) εξαρτώνται από την δομή του. Για την τελευταία, μεγάλη σημασία έχει η ευκαμψία της αλυσίδας του μακρομορίου, καθώς επίσης και ο ελεύθερος όγκος και η πυκνότητα στοιβάξεως των μακρομορίων του πολυμερούς.

Η μελέτη της επιδράσεως της μοριακής δομής στην τιμή των T_m και T_g είναι μεγάλης σημασίας στις εφαρμογές των πολυμερών, διότι οι τιμές αυτές μεταβάσεων πολυμερούς επηρεάζουν τις μηχανικές του ιδιότητες σε μία ορισμένη θερμοκρασία και καθορίζουν την περιοχή των θερμοκρασιών μέσα στην οποία μπορεί αυτό να χρησιμοποιηθεί. Γενικά, διακρίνονται δύο τύποι παραμέτρων που επηρεάζουν την T_g :

- Εκείνες που καθορίζονται από τη φύση (χημική, φυσική) του δομικού στοιχείου (μονομερούς) που συνιστά, τη μακρομοριακή αλυσίδα. Τις παραμέτρους αυτές δεν μπορούμε να τις μεταβάλλουμε χωρίς ριζική αλλοίωση της χημικής συστάσεως του πολυμερούς.
- Παραμέτρους τις οποίες μπορούμε να ελέγχουμε ή να μεταβάλλουμε κατά βούληση, χωρίς ριζική μεταβολή του αρχικού πολυμερούς [14]

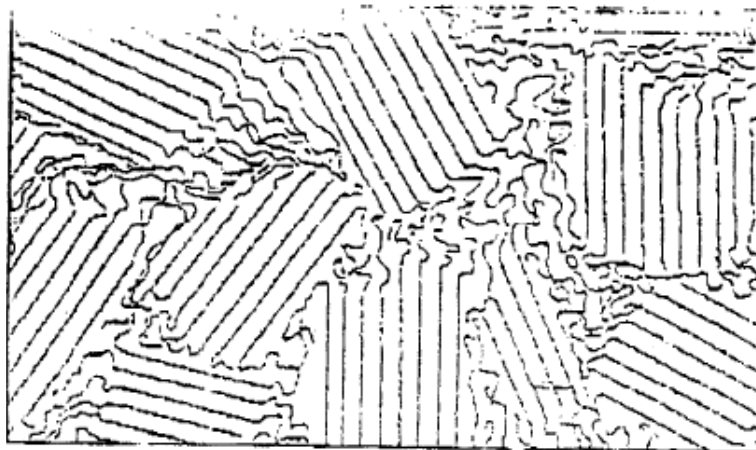
Η συνοχή των πολυμερών στη στερεά κατάσταση εξαρτάται από την ισχύ των κυρίων δεσμών, που είναι της τάξεως μεγέθους των 50-200 kcal/mole και των δευτερευόντων δεσμών της τάξεως 0,5-10 kcal/mole. Οι δευτερεύουσες αυτές

δυνάμεις αν και ασθενείς αποκτούν μεγάλη σημασία, λόγω του μεγάλου μήκους των μακρομορίων μεταξύ των οποίων δρουν. Το σύμπλεγμα των μακρομορίων πολλαπλασιάζει την αποτελεσματικότητα τους διότι η επιφάνεια στην οποία εδράζουν είναι πολύ μεγαλύτερη από ό,τι στα μικρού μοριακού βάρους μόρια. Για το λόγο αυτό πολλές χαρακτηριστικές ιδιότητες των πολυμερών υλικών ανάγονται στις δευτερεύουσες αυτές διαμοριακές δυνάμεις. Η φύση τους ποικίλλει και εξαρτάται από τη χημική φύση των μονομερών που αποτελούν την αλυσίδα. Στα πολυμερή με σύσταση υδρογονανθράκων οι δυνάμεις είναι ασθενείς, τύπου Van der Waals (της τάξεως 0,5-5 kcal/mole). Όταν η αλυσίδα περιέχει ομάδες αμιδίου, ουρεθάνης $-(NH(C=O))-$, ή ουρίας $-(NH-(C=O)-NH)-$, δημιουργείται η δυνατότητα σχηματισμού γέφυρας υδρογόνου με ενέργειες της τάξεως 5-10 kcal/mole. Αυτό οδηγεί, όπως αναφέρθηκε, σε αύξηση της κρυσταλλικότητας και του T_m των πολυμερών αυτών. Όταν το πολυμερές περιέχει στη κύρια αλυσίδα $-O-$, ή σε πλευρικές αλυσίδες ομάδες όπως, $-CN$, $-Cl$, $-F$ ή $-NO_2$ δημιουργούνται πολικοί δεσμοί με ενέργεια ενδιάμεση των δυνάμεων Van der Waals και των δεσμών υδρογόνου.

2.2 Διαλύματα πολυμερών

2.2.1 Κρυστάλλωση αραιών διαλυμάτων πολυμερών

Από τις πρώτες ήδη μελέτες είχε διαπιστωθεί ότι τα πολυμερή δεν κρυσταλλώνονται σε ποσοστό 100% αλλά ότι οι κρυσταλλικές περιοχές συνδέονται με άλλες άμορφες.



Σχήμα 2.8 Το μοντέλο του θυσανωτού μικυλλίου για την κρυστάλλωση των πολυμερών.

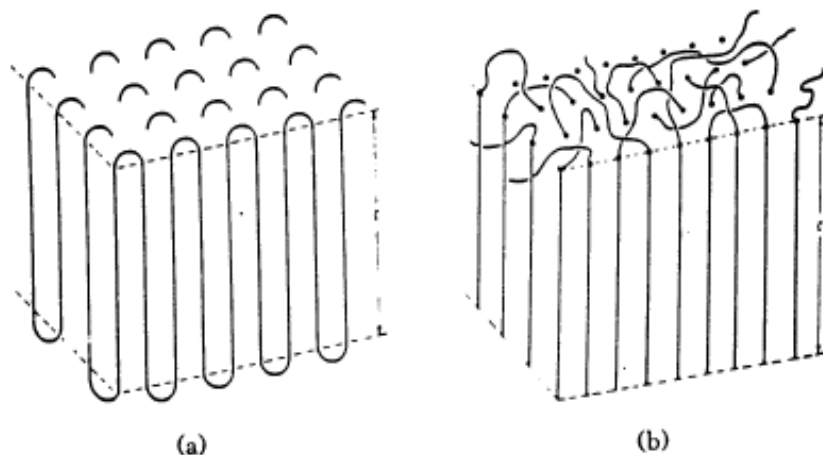


Σχήμα 2.9 Φωτογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο κρυσταλλικού φυλλιδίου που προήλθε από κρυστάλλωση γραμμικού πολυαιθυλενίου από διάλυμα

Το μοντέλο που αρχικά προτάθηκε, για να περιγράψει αυτό το φαινόμενο ήταν το μοντέλο του θυσανωτού μικυλλίου (fringed micelle model), όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.8. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό το ίδιο μακρομόριο διέρχεται διαδοχικά από κρυσταλλικές και άμορφες περιοχές. Με άλλα λόγια οι κρυσταλλικές περιοχές δημιουργούνται από διαμοριακές αλληλεπιδράσεις των πολυμερικών αλυσίδων.

Το μοντέλο αυτό γρήγορα εγκαταλείφθηκε κυρίως λόγω της αδυναμίας να εξηγηθεί η απότομη μεταβολή της πυκνότητας από την κρυσταλλική στην άμορφη περιοχή. Από μελέτες κρυστάλλωσης πολυμερών σε αραιά διαλύματα διαπιστώθηκε ότι η βασική μορφολογική μονάδα είναι οι φυλλοειδείς κρυσταλλίτες (lamellar-like crystallites). Τυπικές τέτοιες δομές από δείγμα πολυαιθυλενίου δίνονται στην Εικόνα 2.9.

Το πάχος των κρυσταλλιτών κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 100 και 200 Å εξαρτώμενο από το διαλύτη και τη θερμοκρασία της κρυστάλλωσης. Χαρακτηριστικό των κρυσταλλιτών είναι το γεγονός ότι ο άξονας των μακρομοριακών αλυσίδων είναι κάθετα προσανατολισμένος ως προς το κυρίως επίπεδο των κρυσταλλιτών. Η τοποθέτηση αυτή των αλυσίδων σε συνδυασμό με το σχετικά μικρό πάχος των κρυσταλλιτών (100-200Å) σημαίνει ότι το πολυμερές πρέπει να αναδιπλώνεται πολλές φορές περνώντας μέσα από την κρυσταλλική περιοχή, όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.10.



Σχήμα 2.10 Πιθανές δομές αλυσίδων στο κρυσταλλικό φυλλίδιο: (α) κανονική αναδίπλωση αλυσίδων, (β) τυχαία αναδίπλωση αλυσίδων

Οι διαθέσιμες πειραματικές μέθοδοι δεν είναι δυνατό να δώσουν λεπτομέρειες σχετικά με τη διαμόρφωση των τμημάτων των μακρομορίων που βρίσκονται εκτός των κρυσταλλικών φυλλιδίων. Οι δύο ακραίες πιθανές διαμορφώσεις δίνονται στο Σχήμα 2.10. Σύμφωνα με την Εικόνα 2.14(α) οι αλυσίδες αναδιπλώνονται κανονικά και εισέρχονται πάλι στην κρυσταλλική δομή σε γειτονική θέση ως προς το σημείο εξόδου. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται η μέγιστη κρυσταλλικότητα. Σύμφωνα με τη δεύτερη περίπτωση (Εικόνα 2.14 (β)) πάνω από την επιφάνεια του κρυσταλλικού φυλλιδίου υπάρχει μια άμορφη στοιβάδα από τμήματα των αλυσίδων που εξέρχονται από τα κρυσταλλικά φυλλίδια. Η στοιβάδα αυτή είναι ισότροπη και οι αλυσίδες έχουν τυχαία διαμόρφωση.

2.2.2 Εφελκυσμός ημικρυσταλλικών πολυμερών

Όσον αφορά στα ημικρυσταλλικά πολυμερή, η διαδικασία του προσανατολισμού περιπλέκεται από την παρουσία κρυσταλλιτών που από μόνοι τους φέρουν ένα ποσοστό τοπικού προσανατολισμού. Σε υψηλούς βαθμούς εφελκυσμού, τόσο οι κρυσταλλικές όσο και οι άμορφες περιοχές μπορούν να προσανατολιστούν σε ένα μεγάλο βαθμό. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να τονιστεί ότι σε ένα προσανατολισμένο ημικρυσταλλικό πολυμερές η άμορφη και η κρυσταλλική φάση έχουν διαφορετικό προσανατολισμό και συνήθως η κρυσταλλική φάση προσανατολίζεται σε μεγαλύτερο βαθμό από την άμορφη.

Ο εφελκυσμός των ημικρυσταλλικών πολυμερών οδηγεί στη δημιουργία του λαιμού (necking) μίας εντοπισμένης δηλαδή περιοχής στην οποία η μη προσανατολισμένη περιοχή μετατρέπεται σε ινώδη δομή. Η περιοχή του λαιμού «ταξιδεύει» μέσα στο δοκίμιο μέχρις ότου όλο το δείγμα μετατραπεί στην ινώδη

μορφή. Στα πρώτα στάδια του εφελκυσμού παρατηρείται «ξεδίπλωμα» των αλυσίδων της άμορφης φάσης και προσανατολισμός τους που πιθανόν να οδηγεί στη δημιουργία νέων κρυσταλλικών περιοχών (stretch induced crystallization). Στη συνέχεια, ακολουθεί περιστροφή και θραύση των lamellae σε μικρότερους κρυσταλλίτες που στοιβάζονται ο ένας πάνω στον άλλο σχηματίζοντας μακριές αλλά διαχωρίσιμες μικροϊνες. Στο στάδιο αυτό παρατηρείται και η ευθυγράμμιση των άμορφων συνδετικών αλυσίδων.

Η διαδικασία δηλαδή του εφελκυσμού στα ημικρυσταλλικά πολυμερή, περιλαμβάνει αρχικά την παραμόρφωση της σφαιρουλιτικής δομής και στη συνέχεια τη μετατροπή της σε ινώδη [15].

Κεφάλαιο 3^ο Βιοαποικοδόμηση πολυμερών

3.1 Εισαγωγή

Η ολοένα αυξανόμενη οικολογική συνείδηση καθώς και οι νέοι νόμοι και κανονισμοί αναγκάζουν συνεχώς τις βιομηχανίες να αναζητούν υλικά κατασκευής των προϊόντων τους, τα οποία να είναι όσο το δυνατόν φιλικότερα προς το περιβάλλον. Έτσι, τα τελευταία περίπου 40 χρόνια έχουν κάνει την εμφάνισή τους στην αγορά καινοτόμα πολυμερικά υλικά που διαθέτουν την ικανότητα της διάσπασης στο περιβάλλον σε σύντομο σχετικά χρονικό διάστημα και ονομάζονται βιοδιασπώμενα ή βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή.

- *Βιοδιάσπαση* ή βιοαποικοδόμηση (biodegradation) είναι μια φυσική διαδικασία κατά την οποία οργανικά χημικά από το περιβάλλον μετατρέπονται σε απλούστερες ενώσεις, ορυκτοποιούνται (mineralized) και αναδιανέμονται μέσω στοιχειακών κύκλων (elemental cycles), όπως αυτοί του άνθρακα, του αζώτου και του θείου. Η βιοδιάσπαση μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο εντός της βιόσφαιρας, καθώς οι μικροοργανισμοί διαδραματίζουν κεντρικό ρόλο στη διαδικασία αυτή. [16]
- *Βιοδιασπώμενο πλαστικό* είναι ένα διασπώμενο πλαστικό στο οποίο η διάσπαση είναι αποτέλεσμα από τη δράση των φυσικά απαντώμενων μικροοργανισμών, όπως βακτήρια, μύκητες και φύκια-άλγες (algae) (ASTMD 6400-99).
- *Κομποστοποιημένο πλαστικό* είναι ένα πλαστικό το οποίο υφίστανται διάσπαση μέσω βιολογικών διεργασιών και κατά τη διάρκεια κομποστοποίησης παράγει διοξείδιο του άνθρακα, νερό, ανόργανες ενώσεις και βιομάζα, σε ένα σύμφωνο ρυθμό με άλλα κομποστοποιημένα υλικά, μη αφήνοντας ορατά, διακριτά ή τοξικά κατάλοιπα (ASTM D 6400-99).
- *Διασπώμενο ή αποικοδομήσιμο (degradable)* - Ένα υλικό ονομάζεται διασπώμενο σε σχέση με συγκεκριμένες περιβαλλοντικές συνθήκες, εάν υφίσταται μία αποικοδόμηση σε ένα συγκεκριμένο βαθμό εντός ενός δεδομένου χρόνου που μετράται από συγκεκριμένες πρότυπες μεθόδους δοκιμής.

- *Διάσπαση ή αποικοδόμηση (degradation)* - Είναι μία μη αναστρέψιμη διαδικασία που οδηγεί σε σημαντική μεταβολή της δομής ενός υλικού, τυπικώς χαρακτηρίζεται από την απώλεια των ιδιοτήτων (ακεραιότητα, μοριακό βάρος, δομή ή μηχανική αντοχή) και του κατακερματισμού. Η διάσπαση επηρεάζεται από περιβαλλοντικές συνθήκες και προχωρεί πάνω από ένα χρονικό διάστημα που περιλαμβάνει ένα ή περισσότερα βήματα.
- *Αποσύνθεση (disintegration)* - η κατακερματισμός του υλικού συσκευασίας σε πολύ μικρά θραύσματα, που προκαλούνται από μηχανισμούς αποικοδόμησης. [16]
- Η βιοδιάσπαση των πολυμερών, όπως αναφέρεται παραπάνω, γίνεται λόγω της δράσης διαφόρων μικροοργανισμών και ενζύμων. Υπάρχουν πολλές περιπτώσεις όμως, που διεργασίες όπως η υδρόλυση, η υπεροξειδωση, η φωτοδιάσπαση ή συνδυασμός αυτών, έστω και σε αβιοτικό αρχικά στάδιο, αποτελούν μεθόδους βιοδιάσπασης των πολυμερών (Σχήμα 3.1).

Τα συνθετικά βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή ταξινομούνται στις εξής τέσσερις υποομάδες:

1. στους αλειφατικούς πολυεστέρες (π.χ. πολυγλυκολικό οξύ, πολυκαπρολακτόνη, polybutylene succinate (PBS))
2. στους αρωματικούς πολυεστέρες ή μίγματα αρωματικών/αλειφατικών πολυεστέρων (polybutylene succinate terephthalate)
3. στις πολυβινυλικές αλκοόλες
4. στις τροποποιημένες πολυολεφίνες (πολυαιθυλένιο ή πολυπροπυλένιο με συγκεκριμένους φορείς ευαίσθητους στη θερμοκρασία ή το φως)

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία μελετάται η κατηγορία πολυεστέρων που συντίθενται από βιο-προερχόμενα μονομερή (πολυγαλακτικό οξύ).

Πλέον, υπάρχει ακόμη μία ομάδα εμπορικών βιοδιασπώμενων πολυμερών, τα μίγματα πολυμερών διαφορετικής προελεύσεως. Έχουν σχεδιαστεί και δημιουργηθεί έτσι ώστε να προσδίδουν ενδιαφέρουσες ιδιότητες, περιορίζοντας παράλληλα το υψηλό κόστος των υλικών κατασκευής τους. Κύριο συστατικό αυτής της οικογένειας βιοπολυμερών είναι το άμυλο, υλικό πολύ χαμηλού κόστους, το οποίο σχηματίζει μίγματα με αλειφατικούς πολυεστέρες όπως το πολυγαλακτικό οξύ, η πολυκαπρολακτόνη και ο οξικός εστέρας της κυτταρίνης.



Σχήμα 3.1 Βιοδιάσπαση πολυμερών μέσω φυσικοχημικών διεργασιών

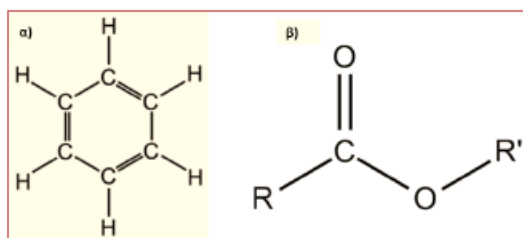
Η πολυαιθυλενογλυκόλη (PEG) είναι υδατοδιαλυτό οργανικό πολυμερές το οποίο υπεροξειδώνεται εύκολα και διασπάται έπειτα από τους μικροοργανισμούς. Οι πολυεστέρες υδρολύονται πολύ εύκολα. Το πολυγλυκολικό οξύ (PGA), το πολυγαλακτικό οξύ (PLA) και τα συμπολυμερή τους (VICRYL) είναι πολυμερή που βιοδιασπώνται με υδρόλυση. Οι παράγοντες που απαιτούνται για την υδρόλυση είναι κατ' αρχάς καταλύτες όπως οξέα, βάσεις και κατιόντα που παρέχονται από το φυσικό περιβάλλον. Ωστόσο, η θερμοκρασία του περιβάλλοντος και το pH του είναι

δύο ακόμα παράγοντες. Τέλος, η δομή του στερεού, η σύνθεση του πολυμερούς, το είδος των χημικών δεσμών του, καθώς και το αν είναι υδρόφοβο ή υδρόφιλο είναι σημαντικά. [17]

Ο συνδυασμός λοιπόν διαφορετικών φυσικών μηχανισμών προκαλεί τη βιοδιάσπαση των πολυμερών και των πλαστικών. Η διαδικασία της δράσης των μικροοργανισμών, είτε μέσω ενζύμων τους, είτε μέσω υπεροξειδίων, οδηγεί στη μικροβιολογική προσβολή των πολυμερών και γίνεται συνήθως σε δύο στάδια: Πρώτο τον κατακερματισμό των ανθρακικών αλυσίδων των πολυμερών (αποπολυμερισμός) και δεύτερο την ορυκτοποίηση (ανοργανοποίηση) τους σε διοξείδιο του άνθρακα, νερό, μεθάνιο, βιομάζα και άλλα ανόργανα συστατικά.

3.2 Βιοδιασπώμενοι πολυεστέρες

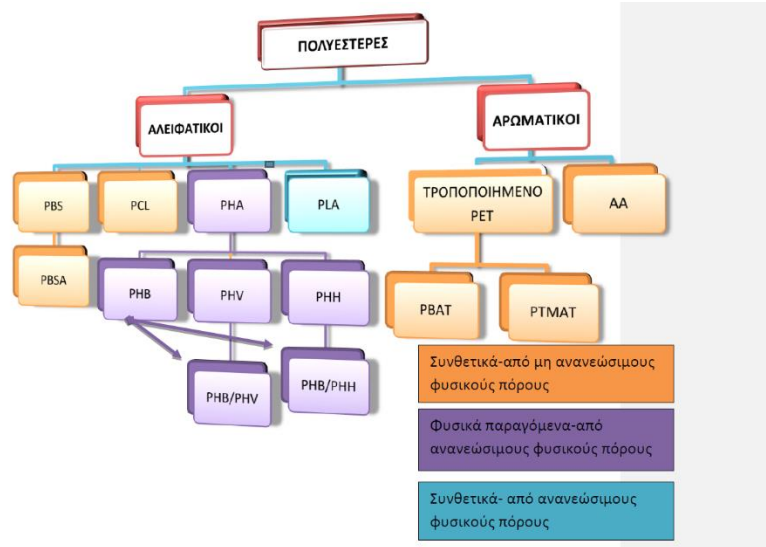
Την πλειοψηφία των βιοδιασπώμενων πολυμερών αποτελούν οι πολυεστέρες. Οι βιοδιασπώμενοι πολυεστέρες ανήκουν σε μια κατηγορία πολυμερών που χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη μιας ομάδας εστέρα (RCOOR') στην δόμική τους μονάδα



Σχήμα 3.2 α) Αρωματικός δακτύλιος, β) Ομάδα εστέρα

Διακρίνονται δύο βασικές ομάδες πολυεστέρων: οι αλειφατικοί και οι αρωματικοί. Στους αλειφατικούς πολυεστέρες τα άτομα άνθρακα ενώνονται σε ευθείες ή διακλαδωμένες αλυσίδες με ακόρεστους και κορεσμένους δεσμούς. Οι αρωματικοί πολυεστέρες περιλαμβάνουν στην αλυσίδα τους μία ή περισσότερες ομάδες από 6 άτομα άνθρακα τα οποία σχηματίζουν τους αρωματικούς δακτυλίους (φαινύλια).

Κάποιοι αλειφατικοί βιοδιασπώμενοι πολυεστέρες θεωρούνται φυσικά πολυμερή (PHAs) και κάποιοι άλλοι συνθετικά πολυμερή (PLA, PGA, PCL). Στην εικόνα, που ακολουθεί, φαίνεται ο διαχωρισμός των κυριότερων βιοδιασπώμενων πολυεστέρων σε φυσικούς, συνθετικούς από ανεξάντλητους φυσικούς πόρους και συνθετικούς από πετροχημικές πρώτες ύλες (μη ανανεώσιμους φυσικούς πόρους)[49][50][51].



Σχήμα 3.3 Σχηματική αναπαράσταση βιοδιασπώμενων πολυεστέρων

Τα βιοδιασπώμενα πολυμερή και τα βιο-πολυμερή έχουν ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Ο επιλογή του τύπου βιο-πολυμερούς που χρησιμοποιείται για κάθε εφαρμογή εξαρτάται από τις ιδιότητές του. Οι σημαντικότερες ιδιότητες που καθορίζουν την επιλογή αυτή είναι: οι μηχανικές, οι θερμικές και οι χημικές, οι οποίες επηρεάζονται κυρίως από τη χημική σύσταση και τη δομή του υλικού καθώς και τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g). Υλικά με κρυσταλλική δομή έχουν μεγαλύτερες τιμές μηχανικών ιδιοτήτων και μικρότερο ρυθμό διάσπασης από υλικά με άμορφη δομή. Μια χαμηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης συνεπάγεται συνήθως με υψηλό ρυθμό διάσπασης καθώς επίσης και με χαμηλές τιμές μηχανικών ιδιοτήτων. [18]

Στο πίνακα, που ακολουθεί αναγράφονται οι φυσικές και οι μηχανικές ιδιότητες μερικών βιοδιασπώμενων πολυεστέρων.

| | PLA Dow-Cargill (Natureworks) |
|---|-------------------------------------|
| Density | 1.25 |
| Melting point (DSC) (°C) | 152 |
| Glass transition (DSC) (°C) | 58 |
| Crystallinity (%) | 0–1 |
| Modulus (MPa) (NFT 51-035) | 2,050 |
| Elongation at break (%) (NFT 51-035) | 9 |
| Tensile stress at break or max (MPa) (NFT 51-035) | — |
| Biodegradation ^a mineralization (%) | 100 |
| Water permeability WVTR at 25°C (g/m ² /day) | 172 |
| Surface tension ^b (γ) (mN/m) | 50 |
| γ_d (dispersive component) | 37 |
| γ_p (polar component) | 13 |

Πίνακας 3.1 Φυσικές και χημικές ιδιότητες PLA [19]

3.3 Η έννοια της βιοαποικοδόμησης

Βασική προϋπόθεση για την έναρξη της βιοαποικοδόμησης είναι η πολυμερική αλυσίδα να αποτελείται από χημικούς δεσμούς οι οποίοι είναι ευπαθείς στην ενζυματική υδρόλυση ή οξείδωση. Η πιο λειτουργική χημική ομάδα είναι οι εστέρες οι οποίοι πληρούν αυτά τα χαρακτηριστικά. Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν το ρυθμό αποικοδόμησης είναι οι διακλαδώσεις, ο λόγος υδροφοβικότητας/υδροφιλικότητας, το μοριακό βάρος, η κρυσταλλικότητα, η στερεοχημεία, η ευελιξία της αλυσίδας και η μορφολογία του πολυμερούς. Το υψηλό ποσοστό υδροφιλικότητας καθώς και η απουσία διακλαδώσεων ή/και κρυσταλλικότητας ενισχύει τη βιοαποικοδόμηση [20].

3.3.1 Υδρο-βιοαποικοδόμηση (Hydro-biodegradation)

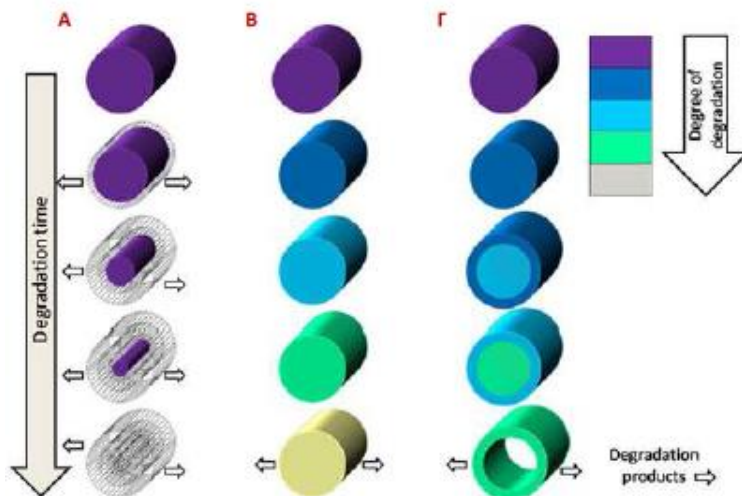
Πρόκειται για μια διαδικασία κατά την οποία φυσικά προερχόμενα πολυμερή όπως οι πολυσακχαρίτες καθώς και πολλά συνθετικά πολυμερή συμπύκνωσης υφίστανται μείωση του μοριακού τους βάρους μέσω υδρόλυσης καταλυόμενη ή μη, από ένζυμα. Τα πολυμερή αυτά ονομάζονται υδρο-βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή (hydro-biodegradable polymers (HBP)). Συγκεκριμένα, για τους πολυεστέρες, όπως για παράδειγμα η πολυ(ε-καπρολακτόνη) (PCL), μετά την υδρόλυση, όπου το μοριακό βάρος έχει ελαττωθεί, ακολουθεί η βιοαποικοδόμηση των δικαρβοξυλικών οξέων, των διολών και των υδροκαρβοξυλικών οξέων, που σχηματίστηκαν. Οι πολυεστέρες αποτελούν την επικρατέστερη κατηγορία βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών εξαιτίας των εστερικών δεσμών οι οποίοι εύκολα υπόκεινται σε υδρόλυση.

3.4 Αποικοδόμηση πλαστικών υλικών

Για τη συζήτηση των αποτελεσμάτων της αποικοδόμησης των δειγμάτων PLA, στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία έγινε βιβλιογραφική ανασκόπηση. Επιγραμματικά, ισχύει ότι η άμορφη περιοχή ενός πολυμερικού υλικού έχει περισσότερες πιθανότητες να υποστεί αποικοδόμηση τόσο ενζυματική όσο και μη ενζυματική. Αυτό αποδίδεται στην ευκολία με την οποία ένα διάλυμα διεισδύει στην άμορφη περιοχή. Υπάρχουν δύο είδη αποικοδόμησης των πλαστικών υλικών εξαρτώμενα από τη θέση της κύριας αποικοδόμησης, η επιφανειακή αποικοδόμηση

ή διάβρωση (surface erosion) και η αποικοδόμηση της μήτρας (bulk degradation) (Εικόνα 3.4) [21]

Η επιφανειακή αποικοδόμηση συνήθως προκύπτει είτε από καταλυτικά μόρια ή ένζυμα τα οποία δρουν αποκλειστικά στην επιφάνεια των πλαστικών είτε στην περίπτωση όπου το διάλυμα δε μπορεί να διαχυθεί στο στρώμα της μήτρας. Καθώς η επιφάνεια του πολυμερούς αποικοδομείται είναι δυνατόν να παρατηρηθεί σχηματισμός σφαιρουλιτών και το βάρος του δείγματος να παρουσιάζει μείωση αμέσως μετά την έναρξη της αποικοδόμησης. Τέλος, τυχόν μεταβολές των μηχανικών ιδιοτήτων του δείγματος εξαρτώνται από το πάχος, το σχήμα και την κρυσταλλικότητά του [21].

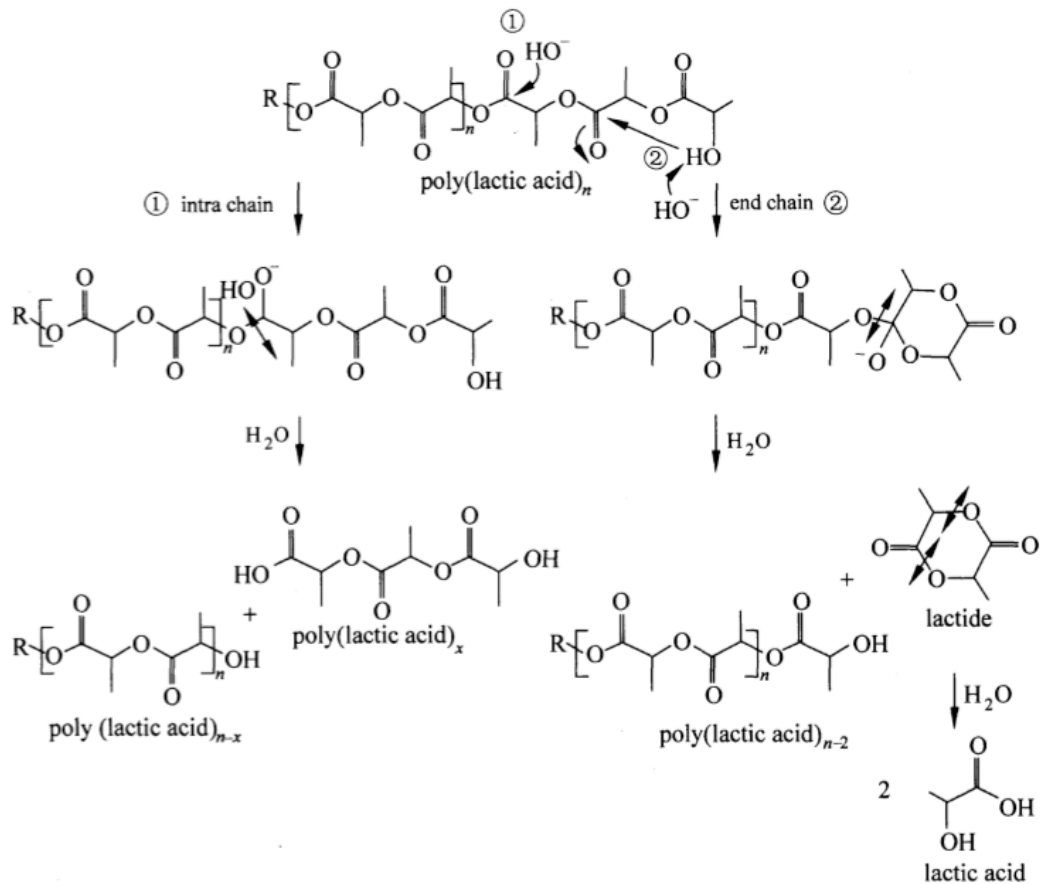


Σχήμα 3.4 Σχηματική απεικόνιση του συστήματος αποικοδόμησης των βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών: Α. διάβρωση της επιφάνειας, Β. αποικοδόμηση της μήτρας και Γ. αποικοδόμηση της μήτρας του πολυμερούς με αυτοκατάλυση [21]

3.5 Διάσπαση του PLA

Η βιοδιάσπαση του PLA γίνεται μέσω της διάσπασης της κύριας ή της πλάγιας αλυσίδας του. Οι μηχανισμοί της βιοδιάσπασης μπορεί να είναι, είτε χημικοί, είτε βιολογικοί. Η βιοδιασπασιμότητα του PLA εξαρτάται από τη δομή, τη μορφολογία, τη κρυσταλλικότητα, το μοριακό βάρος, τα πρόσθετα και τις περιβαλλοντικές συνθήκες του. Αρκετές αναφορές δείχνουν ότι το κρυσταλλικό μέρος του PLA έχει μεγαλύτερη αντοχή στη διάσπαση από το άμορφο μέρος και ο ρυθμός διάσπασης μειώνεται με την αύξηση της κρυσταλλικότητας. Η διάσπαση των πολυμερών εξαρτάται επίσης από το μοριακό βάρος τους. PLA υψηλού μοριακού βάρους διασπάται με μικρότερο ρυθμό σε σύγκριση με χαμηλού μοριακού βάρους PLA. Η θερμοκρασία τήξης (T_m) των πολυεστέρων επηρεάζει σημαντικά την ενζυματική διάσπαση και γενικά ισχύει ότι, όσο υψηλότερο σημείο τήξης έχει, τόσο χαμηλότερη διασπασιμότητα έχει. [22]

Η υδρόλυση του PLA γίνεται παρουσία νερού μέσω της υδρόλυσης των εστερικών συνδέσεων του. Ο αποπολυμερισμός PLA γίνεται, είτε σε αλκαλικές συνθήκες (De Jong et al.), είτε σε όξινες (N. Lucas) όπως φαίνεται στην εικόνα 2.4. Σε αλκαλικό περιβάλλον γίνεται ενδομοριακή μετεστεροποίηση και με σταδιακή απελευθέρωση διμερών γίνεται διάσπαση της πολυμερικής αλυσίδας από τα άκρα (end-chain degradation). Ηλεκτρονική προσβολή οδηγεί σε κυκλική μορφή και καταλύεται με τη σύνδεση του υδροξυλίου (-OH) της ακριανής ομάδας στη δεύτερη καρβονυλική ομάδα (-C=O). Το πολυμερές μικραίνει με υδρόλυση του παραγόμενου λακτιδίου και σε δεύτερη φάση τα ελεύθερα λακτίδια υδρολύονται σε δύο μόρια γαλακτικού οξέος (LA). Η ενδομοριακή διάσπαση γίνεται με τυχαία αλκαλική προσβολή στον άνθρακα της εστερικής ομάδας, ακολουθούμενο από υδρόλυση του εστερικού συνδέσμου. Τελικά προκύπτουν νέα μόρια με χαμηλό μοριακό βάρος. [22]



Σχήμα 3.5 Υδρόλυση PLA σε αλκαλικές συνθήκες [22]

Ο κύριος τρόπος της βιοδιάσπασης του PLA γίνεται μέσω της υδρόλυσής του. Για τη μελέτη της υδρόλυσης χρησιμοποιούνται κυρίως οι εξής πειραματικές μέθοδοι:

- υδρόλυση στερεών δειγμάτων με έκθεση σε υγρό περιβάλλον,
- υδρόλυση κάτω από έκθεση σε υγρασία,
- διάλυση σε υγρό και ενζυματική διάσπαση.

Από τις διάφορες μελέτες προέκυψαν τα εξής κύρια χαρακτηριστικά της διάσπασης του PLA, με υδρόλυση.

- Το PLA αυτοκαταλύεται. Οι καταλυτικές ομάδες του – COOH καταλύουν την υδρόλυση του εστέρα, με αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού διάσπασης του υλικού.
- Η διαδικασία γίνεται κυρίως με δύο μηχανισμούς αντίδρασης. Την τυχαία τμήση των αλυσίδων και την υδρόλυση των άκρων. Η υδρόλυση των άκρων είναι δέκα φορές πιο γρήγορη σαν αντίδραση.
- Το άμορφο μέρος του PLA υδρολύεται πιο γρήγορα από το κρυσταλλικό.
- Ο ρυθμός υδρόλυσης ακολουθεί τη σειρά: PDLA>PDLLA>PLLA και σε θερμοκρασίες πάνω από την θερμοκρασία T_g είναι πολύ μεγαλύτερος. [23]

3.6 Μελέτη αποδόμησης PLA

Δεδομένης της βιοσυμβατότητας, που χαρακτηρίζει το πολυγαλακτικό οξύ, αυτό χρησιμοποιείται σε πληθώρα βιοϊατρικών εφαρμογών. Ισχύει βέβαια ότι το PLA είναι σχετικά υδρόφοβο, με αποτέλεσμα τη χαμηλή συγγένειά του με τα κύτταρα και την πιθανότητα πρόκλησης φλεγμονώδους αντίδρασης στο ζωντανό οργανισμό σε περίπτωση άμεσης επαφής με τα βιολογικά υγρά. Ο παράγοντας αυτός σε συνδυασμό με την ανάγκη για εκτενή χρόνο παραμονής των υλικών από πολυγαλακτικό οξύ στον ανθρώπινο οργανισμό, καθιστούν απαραίτητη σε αρχικό στάδιο από την παρούσα μεταπτυχιακή εργασία τη μελέτη αποδόμησης του PLA.

Ένα βιοσυμβατό πολυμερές δεν πρέπει να παράγει τοξικά ή καρκινογόνα προϊόντα. Επιπλέον, τα προϊόντα αποδόμησης του δεν πρέπει να εμποδίζουν τη θεραπεία των ιστών. Το πολυ(γαλακτικό οξύ) υδρολύεται και διασπάται σε γαλακτικό οξύ όταν εμφυτεύεται σε ζωντανούς οργανισμούς. Στη συνέχεια, ενσωματώνεται στον κύκλο του τρικαρβοξυλικού οξέος και εκκρίνεται. Επίσης, τα προϊόντα αποδόμησης του είναι μη τοξικά, ενώ η Διεύθυνση Ελέγχου Τροφίμων και Φαρμάκων των ΗΠΑ (Food and Drug Administration) έχει εγκρίνει το πολυμερές αυτό για άμεση επαφή με βιολογικά υγρά.

Το πολυ(γαλακτικό οξύ) αποδομείται μέσω της υδρόλυσης των εστερικών ομάδων του μοριακού του σκελετού, ενώ ο ρυθμός αποδόμησης του εξαρτάται από την κρυσταλλικότητα, το μοριακό βάρος, τη μορφολογία, το ρυθμό διάχυσης του νερού μέσα στο πολυμερές και την αναλογία σε στερεοϊσομερή. Ο ρυθμός αποδόμησης θεωρείται συχνά ένα σημαντικό κριτήριο επιλογής για βιοϊατρικές εφαρμογές. Ο χαμηλός ρυθμός αποδόμησης οδηγεί σε παρατεταμένο χρόνο «ζωής» του πολυμερούς μέσα στον ανθρώπινο οργανισμό, ο οποίος σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να διαρκέσει μέχρι και κάποια χρόνια.

Κεφάλαιο 4^ο Εφαρμογές βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών

4.1 Ικρίώματα

Τα ικρίώματα (scaffolds) είναι τεχνητές τρισδιάστατες δομές, δημιουργώντας περιβάλλον ικανό για την προσκόλληση, μετανάστευση, πολλαπλασιασμό και διαφοροποίηση διαφόρων τύπων κυττάρων, προσομοιάζοντας την εξωκυττάρια θεμέλια ουσία. Τα ικρίώματα καθορίζουν τον πιθανό χώρο εξάπλωσης του νέου ιστού και πρέπει να διατηρούν μια κατάλληλη απόσταση μεταξύ των κυτάρων που εμφυτεύονται, έτσι ώστε να μπορεί να γίνεται η διάχυση των αερίων, των θρεπτικών ουσιών, αλλά και να μπορεί να αναπτυχθεί το αγγειακό σύστημα. Με λίγα λόγια πρέπει να μπορούν να υποστηρίξουν μια μηχανικά σταθερή και πορώδη δομή, που επιτρέπει στα κύτταρα να μεταναστεύσουν μέσα στο περιβάλλον και έτσι να προωθήσουν την ανακατασκευή του ιστού, τόσο μέσα στον οργανισμό όσο και σε τεχνητό περιβάλλον. Ένα ικρίωμα για να θεωρείται κατάλληλο για την καλλιέργεια και την ανάπτυξη κυττάρων πρέπει να πληρεί κάποιες προϋποθέσεις, όπως αναφέρονται παρακάτω:

- Επιτρέπει την κυτταρική προσκόλληση και μετανάστευση.
- Παραδίδει και διατηρεί τα κύτταρα και τους βιοχημικούς παραγόντες.
- Επιτρέπει τη διάχυση των ζωτικής σημασίας θρεπτικών ουσιών των κυττάρων και των εκφραζόμενων προϊόντων.
- Ασκεί ορισμένες μηχανικές και βιολογικές επιδράσεις για την τροποποίηση της κυτταρικής συμπεριφοράς [24].

Ανάλογα με τις ανάγκες που προκύπτουν, δηλαδή ανάλογα με τον ιστό που είναι επιθυμητός να αναπτυχθεί, χρησιμοποιείται το κατάλληλο βιοϋλικό. Τα βιοϋλικά που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ικρίωματος χωρίζονται στα μεταλλικά, τα κεραμικά και τα πολυμερικά υλικά. Στην παρούσα εργασία θα γίνει λόγος κυρίως για τα πολυμερικά υλικά που χρησιμοποιούνται και στην συνέχεια βιοαποδομούνται από τον ίδιο τον οργανισμό. Η χρήση βιοαποδομήσιμων πολυμερών για την παραγωγή πορωδών ικριωμάτων έχει παρουσιάσει επιτυχία καθώς πλεονεκτούν σε αρκετά σημεία.

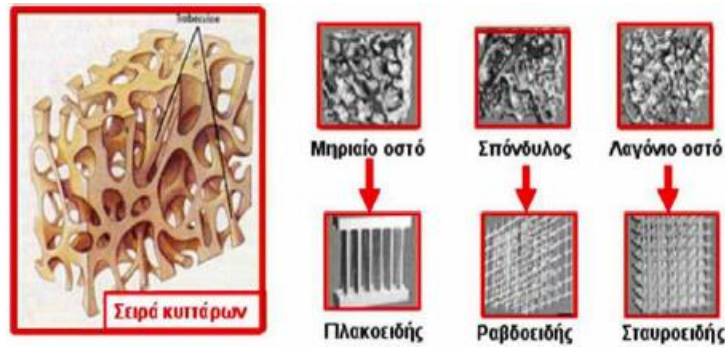
Από τα πλεονεκτήματα που εμφανίζουν τα πολυμερή είναι, ότι είναι εύκολα στην κατεργασία τους και μπορούν να λάβουν σχήμα και μέγεθος κατάλληλο ώστε

να προσαρμόζεται το ικρίωμα στην απαιτούμενη ανάγκη. Επίσης, τα βιοαποδομήσιμα πολυμερή μπορούν να αποδομηθούν εύκολα είτε μέσω υδρόλυσης όταν εκτεθούν σε υδατικό περιβάλλον μέσα στο σώμα, είτε μέσω κυτταρικών ή ενζυματικών οδών. Αντιθέτα, τα πολυμερικά υλικά μειονεκτούν όσον αφορά στην παρουσία υδρόφοβων επιφανειών καθώς και την τοπική μείωση pH κατά την αποδόμηση, τα οποία είναι επιζήμια για την παραγωγή του ιστού. Επίσης, παρουσιάζουν χαμηλές μηχανικές ιδιότητες, με αποτέλεσμα να μην είναι η καλύτερη επιλογή σε περιπτώσεις με μεγάλη μηχανική φόρτιση. Τέλος, κατά τη διάρκεια της αποδόμησης τους, τα πολυμερή μπορεί να χάσουν ξαφνικά μάζα, συνεπώς και τη μηχανική ακεραιότητά τους. Παρόλα αυτά, τα συνθετικά και φυσικά πολυμερή αποτελούν καλή επιλογή στην κατασκευή των ικριωμάτων [25].

Οι βασικές προϋποθέσεις που πρέπει να τηρούνται από τα υλικά που θα χρησιμοποιήσουμε, είναι οι παρακάτω:

- Να είναι βιοσυμβάτα και βιοδιασπώμενα. Τα κύτταρα πρέπει να μπορούν να προσκολληθούν στην επιφάνεια του ικριώματος, να λειτουργούν φυσιολογικά, και τελικά μέσα από αυτό, να πολλαπλασιάζονται και να αναπτυχθεί έτσι ο ιστός. Επίσης, το ικρίωμα πρέπει να μπορεί να παραμένει σταθερό μέχρι την ανάπτυξη μίας συνεχούς εξωκυτταρικής μήτρας (extra-cellular matrix ECM) από τα εμφυτευμένα κύτταρα και στην συνέχεια να αποδομηθεί (degrade) σταδιακά καθώς η μήτρα αυτή θα αναπτύσσεται. Ο ρυθμός ανάπτυξης των κυττάρων του ανθρώπου εξαρτάται από την ηλικία του. Τα παραπροϊόντα της βιοαποδόμησης πρέπει να είναι μη-τοξικά, να μην μειώνουν την ικανότητα ανάπτυξης των εμφυτευμένων κυττάρων και να μπορούν να διαφύγουν από το σώμα χωρίς να υπάρχει ανάμειξη με άλλα όργανα [26].
- Να μην κινητοποιούν το μηχανισμό της φλεγμονής στο ξενιστή, ή έστω αυτός να είναι ελάχιστος και να μην προάγουν την ανοσιακή απόκριση στο ξενιστή, για να μην αποβληθεί το μόσχευμα .
- Να έχουν τις κατάλληλες μηχανικές ιδιότητες, ούτως ώστε να είναι δυνατός ο χειρισμός του κατά τη διάρκεια της χειρουργικής επέμβασης για την εμφύτευση. Στο ικρίωμα πρέπει να επιτευχθούν οι αρχικά κατάλληλες μηχανικές ιδιότητες αλλά και να διατηρηθούν κατά το διάστημα της επούλωσης, το διάστημα που αναπτύσσεται ο νέος ιστός μέχρι την τελική αποδόμηση του ικριώματος.
- Να έχουν ένα δίκτυο ανοιχτών πόρων που να επικοινωνούν και υψηλό πορώδες για να διασφαλιστεί η κυτταρική διείσδυση και η επαρκής διάχυση των θρεπτικών συστατικών στα κύτταρα που βρίσκονται τόσο

εντός του ικρίωματος όσο και στην εξωκυτταρική μήτρα. Επιπλέον, το πορώδες είναι απαραίτητο για να επιτρέπεται η διάχυση των αποβλήτων από το ικρίωμα. Μία άλλη παράμετρος για το ικρίωμα, είναι το μέγεθος των πόρων των ικριωμάτων, για το οποίο υπάρχει μία κρίσιμη περιοχή, η οποία εξαρτάται από τον τύπο των κυττάρων που χρησιμοποιούνται. Είναι απαραίτητος λοιπόν, ο σωστός συνδυασμός των κατάλληλων μηχανικών ιδιοτήτων και του κατάλληλου πορώδους.



Σχήμα 4.1 Ποικιλία αρχιτεκτονικής στον ανθρώπινο σκελετό: Παραλληλισμός δομής κυττάρων με τύπους δομικών μονάδων ικριωμάτων

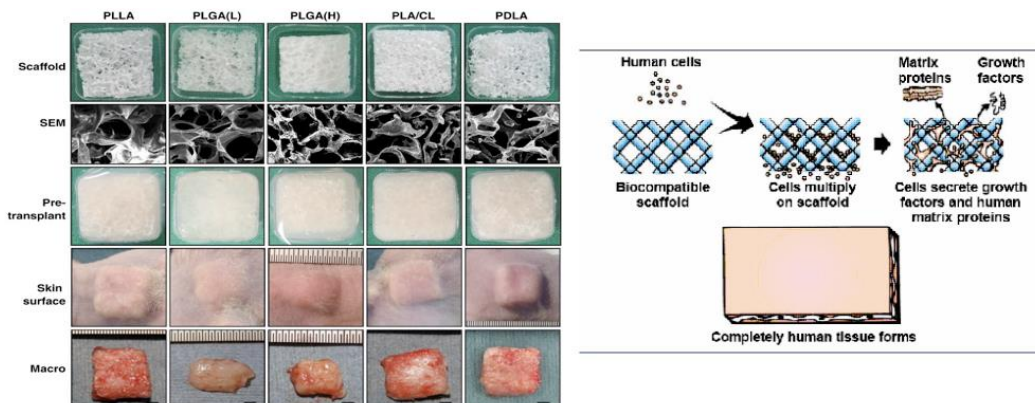
Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία, ως τεχνική κατασκευής ικριωμάτων χρησιμοποιήθηκε η Τεχνική έκπλυσης σωματιδίων. Σε αυτήν την τεχνική γίνεται προετοιμασία του άλατος και των πολυμερών κι ακολουθεί ανάμιξή τους. Το παρασκευασμένο πολυμερές/άλας ξηραίνεται και στη συνέχεια, γίνεται έκπλυση του άλατος (σημαντική παράμετρος της τεχνικής). Σε τελικό στάδιο, το προκύπτον ικρίωμα ξηραίνεται.

Ουσιαστική σχεδιαστική παράμετρο των ικριωμάτων αποτελεί το μέγεθος πόρου και το δαιδαλώδες, που τελικά επιτυγχάνεται. Ένα ικρίωμα με πολύ μικρό μέγεθος πόρου, θα εμποδίσει την ανάπτυξη των κυττάρων στο εσωτερικό του. Αντίθετα, σε περίπτωση πολύ μεγάλου πόρου, θα υπάρξουν κενά στη δομή και ανεπαρκείς επιφάνειες, με αποτέλεσμα τα κύτταρα να μην μπορούν να προσκολληθούν και να πολλαπλασιαστούν επιτυχώς. Για αυτό είναι αναγκαία η επιλογή του σωστού μεγέθους πόρου του μοναδιαίου κυττάρου.

4.2 Μηχανική αποκατάστασης ιστών (Tissue engineering)

Η μηχανική αποκατάστασης ιστών είναι ένα διεπιστημονικό πεδίο που εφαρμόζει αρχές της ιατρικής επιστήμης και της τεχνολογίας για την ανάπτυξη βιολογικών υποκατάστατων που αποσκοπούν στη διατήρηση, αποκατάσταση ή

βελτίωση της λειτουργίας των ιστών. Αρχικά περιορίζονταν στην χρήση βιοσταθερών υλικών, ως ικρίσματα καλλιέργειας κυττάρων, τα οποία στη συνέχεια τοποθετούνταν μέσα στον ιστό. Πρόσφατα όμως, βιοδιασπώμενα υλικά έχουν βρει τεράστιο ενδιαφέρον ως υποστηρίγματα, λόγω του γεγονότος ότι με το πέρασμα του χρόνου, η υποστήριξη εξαφανίζεται από την περιοχή της μεταμόσχευσης, αφήνοντας πίσω ένα τέλειο επίθεμα του φυσικού ιστού. Γίνεται χρήση φυσικών ή συνθετικών υλικών, παράλληλα με τα κύτταρα του οργανισμού, έτσι ώστε να δημιουργηθεί βιολογικό υπόστρωμα που θα λειτουργήσει ως υποκατάστατο του χαμένου ιστού (Εικόνα 4.2). Τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως υπόστρωμα για την αποκατάσταση ιστών στον οργανισμό ρέπει να πληρούν κάποιες προϋποθέσεις, όπως βιοσυμβατότητα, μηχανικές ιδιότητες (εκτασιμότητα, αντοχή) συγκρίσιμες με τον φυσικό ιστό, κατάλληλο πορώδες, δυνατότητα να διασπαστούν χωρίς παραμένοντα τοξικά υπολείμματα, καθώς επίσης, πρέπει να στηρίζουν την ανάπτυξη των κυττάρων, να καθοδηγούν την εξέλιξη τους και να επιτρέπουν τη δημιουργία συγκεκριμένου αριθμού κυττάρων που να μπορούν να αντεπεξεχθούν στις λειτουργίες τους. Το PLA και το PGA είναι υλικά που παρουσιάζουν τις παραπάνω ιδιότητες και χρησιμοποιούνται ευρέως στη μηχανική αποκατάστασης ιστών.



Σχήμα 4.2 Μηχανική αποκατάστασης ιστών

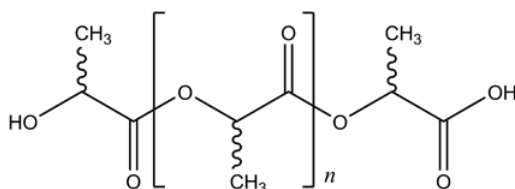
Σε επόμενο στάδιο της μελέτης των μιγμάτων PLA είναι πιθανή η αξιολόγηση της ικανότητας πολλαπλασιασμού των κυττάρων και της μορφολογίας αλληλεπίδρασης κυττάρου-μήτρας. Παράγοντες όπως η ηλεκτροστατική δομή, το πορώδες και η μηχανική αντοχή είναι ευνοϊκή και καθοριστικοί για την αλληλεπίδραση κυττάρου-μήτρας. Επιπρόσθετα, τοπογραφία, που προσομοιάζει τον περιφερειακό προσανατολισμό των κυττάρων και των ινιδίων, βρίσκονται στο μεσαίο στρώμα μίας αυτοφυσούς αρτηρίας. Τελευταία, το ενδιαφέρον των ερευνητών επικεντρώνεται στο να καταστήσει λειτουργική την πολυμερική μήτρα και να ενισχύσει την αλληλεπίδραση της με τα κύτταρα, όπως για παράδειγμα η ενσωμάτωση του βιοδραστικού κολλαγόνου μέσα σε νανο-ινώδη ικρίσματα PLA και PLGA, για τη βελτίωση της κυτταρικής συμπεριφοράς τους.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο Πειραματική Διαδικασία

5.1 Πρώτες Ύλες

5.1.1 Πολύ(D,L-γαλακτικό οξύ) Poly(D,L-lactide) (PDLLA)

Το πολυ(γαλακτικό οξύ) που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρίας Boehringer Ingelheim (τύπος Resomer® R 203 Poly(D,L-lactide)). Στην παρούσα εργασία θα αναφέρεται με το συμβολισμό PDLLA_{MG}. Η χημική δομή και οι ιδιότητές του παρουσιάζονται παρακάτω:

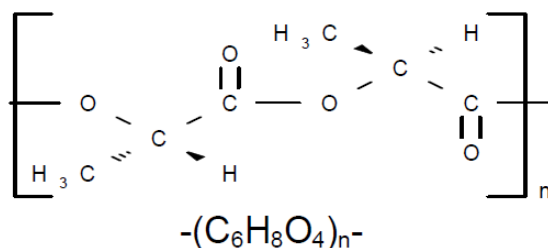


Σχήμα 5.1 Χημική δομή πολυ(γαλακτικού οξέος)
Πίνακας 5.1 Ιδιότητες χρησιμοποιούμενου PDLLA_{MG}

| | |
|------------------------|--|
| Περιγραφή | Λευκή σκόνη |
| Οσμή | Σχεδόν άοσμο |
| Εσωτερικό ιώδες | 0.25-0.35 dl/g (0,1% σε χλωροφόρμιο, 25°C) |
| Υπολείμματα μονομερούς | Μέχρι 0.5% |
| Υπολείμματα διαλύτη | μέχρι 0.1% σε ακετόνη μέχρι 890 ppm τολουολίου μέχρι 0.1% συνολικά |
| Νερό | μέχρι 0.5% |
| Κασσίτερος | μέχρι 50 ppm |
| Βαρέα μέταλλα | μέχρι 10 ppm |
| Θεϊκή τέφρα | μέχρι 0.1% |

5.1.2 Πολυ-L-γαλακτικό οξύ (Poly-L-lactide, PLLA)

Το πολυ(γαλακτικό οξύ) που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρείας NatureWorks® (τύπος Ingeo™ 4043D Poly-L-lactide). Στην παρούσα εργασία θα αναφέρεται με το συμβολισμό PLLA_{PG}. Η χημική δομή και οι ιδιότητές του παρουσιάζονται παρακάτω:



Σχήμα 5.2 Χημική δομή χρησιμοποιούμενου PDLLA_{MG} [1]

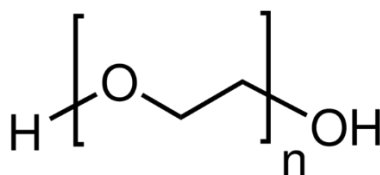
Πίνακας 5.2 Ιδιότητες χρησιμοποιούμενου PDLLA_{MG}

| | |
|------------------------|--|
| Περιγραφή | Λευκοί κόκκοι |
| Οσμή | Σχεδόν άοσμο |
| Εσωτερικό ιξώδες | 4 dl/g (0.2% σε χλωροφόρμιο, 30°C) |
| Υπολείμματα μονομερούς | Μέχρι 0.1% |
| Υπολείμματα διαλύτη | μέχρι 0.1% σε ακετόνη μέχρι 890 ppm τολουολίου μέχρι 0.1% συνολικά |
| Νερό | μέχρι 0.5% |
| Κασσίτερος | μέχρι 60 ppm |
| Βαρέα μέταλλα | μέχρι 10 ppm |
| Θεϊκή τέφρα | μέχρι 0.1% |

Πριν την επεξεργασία του, το πολυγαλακτικό οξύ ξηραίνεται σε φούρνο κενού στους 80°C για 4 ώρες και πίεση 600mmHg και στη συνέχεια φυλάσσεται σε ξηραντήρες.

5.1.3 Πολυαιθυλενογλυκόλη (Polyethylene glycol, PEG)

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία χρησιμοποιείται πολυαιθυλενογλυκόλη (polyethylene glycol, PEG) με μοριακό βάρος $M_w=3,000$ g/mol (Sigma-Aldrich) και $M_w=10,000$ g/mol (Alfa Aesar) ως υδρόφιλα πρόσθετα στις μήτρες PDLLA_{MG} και PLLA_{PG}. Η πολυαιθυλενογλυκόλη ανήκει στην κατηγορία των πολυμερών αιθέρων και είναι λευκή, στερεή ουσία υπό μορφή νιφάδων και λεπτόκοκκης σκόνης αντίστοιχα. Οι πολυαιθυλενογλυκόλες αποτελούν υδρόφιλα γραμμικά πολυμερή με γενικό χημικό τύπο $H-(OCH_2CH_2)_n-OH$ και μοριακό τύπο που φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. Η διαλυτότητα της PEG_{3,000} στο νερό είναι 550 g/l (20°C) και η πυκνότητά της είναι 1.21 g/cm³ (20 °C). Το σημείο τήξης της PEG_{3,000} κυμαίνεται από 55 – 58 °C. Η διαλυτότητα της PEG_{10,000} στο νερό είναι 500 g/l (20°C) και η πυκνότητά της είναι 1.20g/cm³ (20 °C). Το σημείο τήξης της PEG_{10,000} κυμαίνεται από 58 – 63 °C.



Σχήμα 5.3 Μοριακός τύπος πολυαιθυλενογλυκόλης

5.1.4 Χλωροφόρμιο

Για την πραγματοποίηση των ιξωδομετριών έγινε χρήση χλωροφορμίου (CHCl_3) της εταιρείας Fisher Chemical. Οι ιδιότητές του παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 5.3 Ιδιότητες χλωροφορμίου

| | |
|-----------------------------|-----------------------------------|
| Μοριακός τύπος | CHCl_3 |
| Μοριακή μάζα | 119.38 amu |
| Εμφάνιση | Άχρωμο υγρό |
| Πυκνότητα | 1.49 g/cm ³ |
| Διαλυτότητα στο νερό | 0.82% (20 °C) |
| Σημείο τήξης | -63.5 °C |
| Σημείο βρασμού | 61.2 °C |

5.1.51,2 - Διχλωρομεθάνιο

Για την παρασκευή των μιγμάτων PLLA_{PG}/PEG_{3,000} και PLLA_{PG}/PEG_{10,000} με την τεχνική διαλύματος, χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης 1,2-διχλωρομεθάνιο της εταιρείας Fisher Chemical. Οι ιδιότητές του παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 5.4 Ιδιότητες 1,2-διχλωρομεθανίου [4]

| | |
|-----------------------------|--|
| Μοριακός τύπος | CH_2Cl_2 |
| Μοριακή μάζα | 84,93 amu |
| Εμφάνιση | Άχρωμο υγρό |
| Πυκνότητα | 1.330 kg/m ³ |
| Διαλυτότητα στο νερό | 13 kg/m ³ (20 °C) |
| Σημείο τήξης | -96,7 °C |
| Σημείο βρασμού | 39,6 °C |
| Τάση ατμών | 47 kPa (20 °C) |

5.2 Παρασκευή μιγμάτων PLLA_{PG}

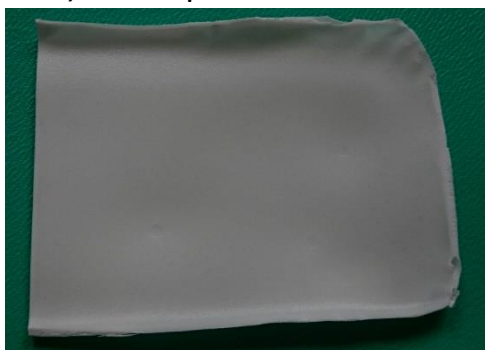
Η μορφή στην οποία βρίσκεται η PEG_{3,000} (νιφάδες) δεν βοηθάει στην παρασκευή μιγμάτων PLA/PEG με καλή διασπορά. Γι' αυτό το λόγο χρησιμοποιήθηκε το διχλωρομεθάνιο (CH_2Cl_2) που είναι ένας καλός διαλύτης της PEG.

Για την παρασκευή των δοκιμών χρησιμοποιήθηκε η τεχνική διαλύματος. Κατά την τεχνική αυτή για την παραγωγή δοκιμίου καθαρού πολυμερούς αναμείχθηκαν 10gr κόκκων PLLA_{PG} σε 150ml 1,2-διχλωρομεθανίου σε δοχείο ζέσεως. Στη συνέχεια το διάλυμα αναδεύτηκε με τη χρήση μαγνητικού αναδευτήρα μέχρι πλήρους διάλυσης των στερεών κόκκων για 40 min. Έπειτα, ακολούθησε απόχυση

του διαλύματος σε φόρμες αλουμινίου, ξήρανση στο περιβάλλον για 2 ημέρες και τοποθέτηση σε φούρνο κενού στα 600 mmHg και σε θερμοκρασία 30°C για 7 ημέρες. Το πάχος του δοκιμίου κατόπιν ξήρανσης ήταν 1.350mm.

Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για την παρασκευή μιγμάτων PLLA_{PG}/PEG_{3,000} και PLLA_{PG}/PEG_{10,000} με περιεκτικότητα σε πολυαιθυλενογλυκόλη 10, 20 και 30 % w/w. Συγκεκριμένα, κατόπιν διάλυσης 9, 8 κι 7g κόκκων PLLA_{PG} σε 135, 120 κι 105ml 1,2-διχλωρομεθανίου υπό μαγνητική ανάδευση, πραγματοποιήθηκε προσθήκη 1, 2 και 3g πολυαιθυλενογλυκόλης αντίστοιχα. Στη συνέχεια, ακολούθησε απόχυση, ξήρανση και τοποθέτηση σε φούρνο κενού με τις προαναφερθείσες συνθήκες.

Αντιπροσωπευτική εικόνα των δοκιμίων με σύσταση σε πολυαιθυλενογλυκόλη 10, 20 και 30% w/w παρουσιάζεται παρακάτω:



Σχήμα 5.4 Δείγμα 70/30 PLLA_{PG}/PEG_{10,000} κατασκευασμένο με τεχνική διαλύματος

5.3 Παρασκευή μιγμάτων PDLLA_{MG}

Η παρασκευή των συγκεκριμένων μιγμάτων PLA έγινε με την τεχνική τήγματος σε φούρνο υπό την επίδραση πίεσης, η οποία περιλαμβάνει:

- την μηχανική ξηρή ανάμιξη των υλικών
- την τήξη της μήτρας πολυγαλακτικού οξέος και του μέσου πλαστικοποίησης, σε θερμοκρασία ανώτερη του σημείου τήξης τους, (απαραίτητη προϋπόθεση είναι τα υλικά αυτά να μην διασπώνται στην θερμοκρασία στην οποία εκτίθενται).
- την μορφοποίηση του μίγματος μέσω συμπίεσης σε θερμοκρασίες ανώτερες της θερμοκρασίας τήξης για την δημιουργία των δειγμάτων
- την ψύξη του μίγματος σε θερμοκρασία δωματίου

Κατά την τεχνική αυτή για την παραγωγή δοκιμίου καθαρού πολυμερούς 1g κονιοποιημένου PDLLA_{MG} τοποθετείται σε κατάλληλο καλούπι ανάμεσα σε πλάκες

καλυμμένες με Teflon. Στη συνέχεια, οι πλάκες εισάγονται σε φούρνο, που έχει θερμοκρασία 200°C για 7 λεπτά. Μετά το πέρας του χρόνου, οι πλάκες απομακρύνονται από το φούρνο και αφήνονται να επανέλθουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 45 περίπου λεπτά.

Οι διαστάσεις του δοκιμίου, που προκύπτει είναι: μήκος: 1cm, πλάτος: 1cm και πάχος: 3 mm.

Η ίδια διαδικασία ακολουθείται και για την παρασκευή μιγμάτων PDLLA_{MG}/PEG_{3,000} και PDLLA_{MG}/PEG_{10,000} με περιεκτικότητα σε πολυαιθυλενογλυκόλη 10, 20, 30 και 50%w/w. Συγκεκριμένα, αναμειγνύονται με ξηρή ανάμειξη σε γουδί με γουδοχέρι 0,9, 0,8, 0,7 και 0,5gr PDLLA_{MG} με 0,1gr, 0,2gr, 0,3 gr και 0,5gr πολυαιθυλενογλυκόλης αντίστοιχα. Στη συνέχεια, ακολουθεί η ίδια διαδικασία, που έχει αναφερθεί.

Αντιπροσωπευτική εικόνα των δοκιμίων με σύσταση σε πολυαιθυλενογλυκόλη 10, 20, 30 και 50 % w/w παρουσιάζεται παρακάτω:



Σχήμα 5.5 Δείγμα 90/10 PDLLA_{MG}/PEG_{10,000} κατασκευασμένο με τεχνική τήγματος

Αξίζει να σημειωθεί ότι μία σημαντική και απαραίτητη προϋπόθεση για την παρασκευή πολυμερικών μιγμάτων με την μέθοδο τήγματος σε φούρνο, είναι η δυνατότητα ανάμιξης του πολυγαλακτικού οξέος και της PEG κατά την τήξη. Άλλη προϋπόθεση είναι το κατά πόσο η μήτρα έχει την ικανότητα να λειτουργεί σαν διαλύτης για το πρόσθετο στην θερμοκρασία που γίνεται η ανάμιξη. Ακόμα ένας σημαντικός περιορισμός αυτής της μεθόδου είναι η θερμική σταθερότητα της μήτρας και του προσθέτου στη θερμοκρασία μορφοποίησης. Αν απαιτείται υψηλή θερμοκρασία τότε μπορεί να παρατηρηθούν φαινόμενα όπως η αποσύνθεση ή και η καταστροφή της PEG ή του πολυγαλακτικού οξέος. Για την αποφυγή πιθανών αντιδράσεων οξείδωσης σε υψηλές θερμοκρασίες η ανάμιξη τήγματος γίνεται συνήθως υπό ατμόσφαιρα αζώτου N₂.

5.4 Δημιουργία ικριωμάτων PLLA_{PG}

Για τη δημιουργία ικριωμάτων με τρισδιάστατη πορώδη δομή, δοκιμάστηκε η τεχνική της έκπλυσης άλατος (salt leaching) και συγκεκριμένα του χλωριούχου νατρίου. Επίσης, εξετάσθηκε η ταυτόχρονη απομάκρυνση του υδατοδιαλυτού πολυμερούς PEG_{3,000} από μίγμα PLLA_{PG}/NaCl/PEG_{3,000}. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε μίγμα PLLA_{PG}/NaCl 50/50 (w/w) και σύστημα PLLA_{PG}/NaCl/PEG_{3,000} 50/40/10 (w/w).

Η γενική πορεία που ακολουθείται σε αυτή τη μέθοδο είναι η δημιουργία δοκιμίων συνολικής μάζας 1gr και διαστάσεων μήκος: 1cm, πλάτος: 1cm και πάχος: 3 mm με την τεχνική τήγματος, με τοποθέτηση σκόνης, που έχει προέλθει από ξηρή ανάμειξη, σε επίπεδες μεταλλικές πλάκες και μορφοποίηση σε θερμόπρεσσα στους 200°C για 7 λεπτά. Με την τεχνική αυτή, προκύπτουν δοκίμια με πιο ομοιόμορφη διασπορά των προσθέτων στην πολυμερική μήτρα.

Έπειτα κάθε δοκίμιο εμβαπτίζεται σε ένα διαλύτη (εδώ νερό) που διαλύει τα σωματίδια αλλά όχι το πολυμερές, με συνέπεια να σχηματίζονται πόροι στις θέσεις όπου πριν υπήρχαν τα σωματίδια.

Τα συγκεκριμένα δοκίμια που παρασκευάσθηκαν εμβαπτίστηκαν για 6 ημέρες σε απιονισμένο νερό.

Το μίγμα 50/40/10 PLLA_{PG}/NaCl/PEG_{3,000} περιέχει κατά 50% φάση, η οποία μπορεί να εκπλυθεί. Η μεταβολή του βάρους μετά την έκπλυση είναι 41.76%, κοντά στη θεωρητικά αναμενόμενη τιμή. Στο αντίστοιχο κεφάλαιο θα διαπιστωθεί η επιτυχία της διαδικασίας έκπλυσης άλατος.

5.5 Ρυθμιστικό Διάλυμα Φωσφορικών/Άλατος (Phosphate Buffered Saline, PBS)

Ρυθμιστικό διάλυμα είναι το διάλυμα στο οποίο αν προστεθεί μικρή αλλά υπολογίσιμη ποσότητα ισχυρής βάσης ή ισχυρού οξέος δεν μεταβάλλει το pH του, καθώς έχει την ικανότητα να διατηρεί τη συγκέντρωση H^+ και OH^- σταθερή.

Τα ρυθμιστικά διαλύματα αποτελούνται από ένα ασθενές οξύ σε μορφή άλατος και τη συζυγή βάση του (πιο κοινή σύνθεση) ή από μια ασθενή βάση πάλι σε μορφή άλατος και το συζυγές οξύ της (λιγότερο κοινή σύνθεση). Το pH τους δε μεταβάλλεται ακόμα κι αν αραιωθεί με νερό σε ορισμένα όρια.

Η μελέτη της *In vitro* αποικοδόμησης του PLA, έγινε σε ρυθμιστικό διάλυμα PBS (pH 7.4), που προσομοιάζει τις ιοντικές συγκεντρώσεις του αίματος και χρησιμοποιείται συχνά για τη μελέτη της βιοδιασπασιμότητας πολυμερών.

Η παρασκευή του ρυθμιστικού διαλύματος έγινε με την ανάμειξη δύο διαλυμάτων, υπό μαγνητική ανάδευση:

- ✓ Διάλυμα κιτρικού οξέος (0.1M) (21.01g $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ /L απιονισμένου νερού)
- ✓ Διάλυμα φωσφορικού οξέος (0.1M) (35.60g $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ /L απιονισμένου νερού)

Το pH ρυθμίζεται στο 7.4 με στάγδην προσθήκη κιτρικού ή φωσφορικού οξέος.

5.6 Μελέτη αποικοδόμησης PLA

Τα ικρίωματα, που προέκυψαν από την τεχνική έκπλυσης άλατος, τοποθετήθηκαν σε ποτήρια ζέσεως των 250mL, με 200mL ρυθμιστικού διαλύματος και καλύφθηκαν με παραφίλμ και αλουμινόχαρτο, για την αποφυγή της εξάτμισης του ρυθμιστικού διαλύματος. Η διαδικασία αποικοδόμησης πραγματοποιήθηκε σε φούρνο με σταθερή θερμοκρασία 37°C για διάστημα 1, 2 και 3 μηνών. Η ανανέωση του ρυθμιστικού διαλύματος πραγματοποιούταν ανά μήνα και για τον έλεγχο του pH υπήρχε στο φούρνο και ποτήρι ζέσεως με ρυθμιστικό διάλυμα, για τις μετρήσεις αναφοράς. Ο έλεγχος του pH γινόταν σε τακτά χρονικά διαστήματα ώστε να διατηρείται σταθερή η τιμή του.

Μετά το πέρας των αντίστοιχων χρόνων, για την πραγματοποίηση των μετρήσεων ζύγισης, ιξωδομετρίας και DSC, τα ικρίωματα απομονώνονταν από το ρυθμιστικό διάλυμα, ξεπλένονταν με απιονισμένο νερό ώστε να μη συνεχίζονται τα

φαινόμενα αποικοδόμησης κι αφήνονταν για δύο μέρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος να στεγνώσουν. Στη συνέχεια, τα ικρίωματα τοποθετούνταν σε συνθήκες κενού (600mmHg) έως σταθερού βάρους.

5.7 Μέθοδοι Χαρακτηρισμού

5.7.1 Ιξωδομετρία – Προσδιορισμός MB

Ο προσδιορισμός του μοριακού βάρους και της κατανομής μοριακών βαρών είναι απαραίτητος, γιατί οι δύο αυτές παράμετροι καθορίζουν κατά κύριο λόγο τις ιδιότητες ενός πολυμερούς κι επομένως τις εφαρμογές του. Στη βιομηχανία πλαστικών χρησιμοποιούνται κυρίως δύο μέθοδοι προσδιορισμού των μοριακών αυτών παραμέτρων, λόγω της απλότητας και της ταχύτητάς τους. Οι μέθοδοι αυτοί είναι η χρωματογραφία μέσω πηκτής GPC (Gel Permeation Chromatography) ή καλύτερα χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών, SEC (Size Exclusion Chromatography) και η ιξωδομετρία διαλυμάτων. Με SEC προσδιορίζονται τα διάφορα μέσα μοριακά βάρη (M_w : μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος, M_n : μέσο μοριακό βάρος κατ'αριθμό, M_z : μέσο z-μοριακό βάρος) και οι κατανομές μοριακών βαρών ($I_w=M_w/M_n$, $I_z=M_z/M_w$) ενώ με ιξωδομετρία το εσωτερικό ιξώδες $[\eta]$, το μέσο ιξωδομετρικό μοριακό βάρος M_v και οι διαστάσεις των πολυμερών σε διάλυμα.

5.7.1.1 Προσδιορισμός του μοριακού βάρους από το εσωτερικό ιξώδες.

Το 1930, ο Staudinger και ο Heuer ήταν οι πρώτοι που επιχείρησαν να συσχετίσουν το εσωτερικό ιξώδες $[\eta]$ με το μοριακό βάρος M του διαλυμένου πολυμερούς.

Ο οριακός αριθμός ιξώδους συνδέεται με το μέσου-ιξώδους μοριακό βάρος, μέσω της εξίσωσης των Mark-Houwink-Sakurada:

$$[\eta] = KM_v^a$$

Όπου: K και a σταθερές για ορισμένη θερμοκρασία και σύστημα πολυμερούς-διαλύτη.

Πίνακας 5.5 Οι σταθερές των Mark-Houwink για το PLA σε επιλεγμένους διαλύτες [1]

| Polymer types | Equations | Conditions |
|---------------------------------------|--|------------------------|
| (1) PLLA | $[\eta] = 5.45 \times 10^{-4} M_v^{0.72}$ | 25 °C in chloroform |
| (2) PDLLA | $[\eta] = 1.29 \times 10^{-3} M_v^{0.82}$ | 25 °C in chloroform |
| (3) PDLLA | $[\eta] = 2.21 \times 10^{-4} M_v^{0.78}$ | 25 °C in chloroform |
| (4) Linear PLLA | $[\eta] = 4.41 \times 10^{-4} M_v^{0.72}$ | 25 °C in chloroform |
| (5) "Star" PLLA (six arms) | $[\eta] = 2.04 \times 10^{-4} M_v^{0.77}$ | 25 °C in chloroform |
| (6) PDLLA | $[\eta] = 2.59 \times 10^{-4} M_v^{0.80}$ | 35 °C in THF |
| (7) PDLLA | $[\eta] = 5.50 \times 10^{-4} M_v^{0.68}$ | 31.15 °C in THF |
| (8) PLLA (amorphous) | $[\eta] = 6.40 \times 10^{-4} M_v^{0.68}$ | 30 °C in THF |
| (9) PLLA (amorphous/semi-crystalline) | $[\eta] = 8.50 \times 10^{-4} M_v^{0.66}$ | 30 °C in THF |
| (10) PLLA (semi-crystalline) | $[\eta] = 1.00 \times 10^{-3} M_v^{0.65}$ | 30 °C in THF |
| (11) PDLLA | $[\eta] = 2.27 \times 10^{-4} M_v^{0.75}$ (one point method) | 30 °C in benzene |
| (12) PDLLA | $[\eta] = 1.58 \times 10^{-4} M_v^{0.78}$ | 25 °C in ethyl acetate |

Στη συνέχεια, αναφέρονται οι σταθερές K και α , που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό του μοριακού βάρους των δειγμάτων PDLLAMG και PLLAPG. [27]

$M_{vis,PDLLAMG}$: $K=2.21 \times 10^{-4} dl/g$ και $\alpha=0.77$ (σε χλωροφόρμιο, $30^\circ C$)

$M_{vis,PLLAPG}$: $K=5.45 \times 10^{-4} dl/g$ και $\alpha=0.73$ (σε χλωροφόρμιο, $30^\circ C$)

5.7.1.2 Τριχοειδικό Ιξωδόμετρο

Η αρχή λειτουργίας τους βασίζεται στη μέτρηση της ταχύτητας ροής των προς εξέταση υγρών, διαμέσου τριχοειδών σωλήνων, υπό την επίδραση της βαρύτητας ή εξωτερικός εφαρμοζόμενης πιέσεως. Είναι όργανα που χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση του κινηματικού ιξώδους διάφανων νευτωνικών υγρών.

Η διάλυση ενός πολυμερούς σ' ένα διαλύτη περιλαμβάνει δύο διαδικασίες μεταφοράς. Ονομαστικά, τη διάχυση του διαλύτη και την απεμπλοκή των αλυσίδων. Όταν ένα άμορφο, υαλώδες ή χωρίς σταυροδεσμούς πολυμερές έρθει σε επαφή με έναν θερμοδυναμικά συμβατό διαλύτη, ο διαλύτης διαχέεται στο πολυμερές. Λόγω της πλαστικοποίησης του πολυμερούς από το διαλύτη, σχηματίζεται ένα διογκωμένο στρώμα στην επιφάνεια με μορφή γέλης, με δύο διαφορετικές διεπιφάνειες, μία μεταξύ του υαλώδους πολυμερούς και της γέλης και μία μεταξύ της γέλης και του διαλύτη. Μετά το πέρας του χρόνου, το πολυμερές διαλύεται.

5.7.1.3 Διαδικασία παρασκευής δειγμάτων.

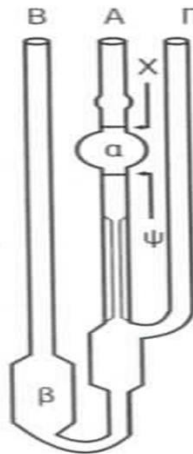
Για τον υπολογισμό του μοριακού βάρους του παρθένου πολυγαλακτικού οξέος αλλά και μετά τις διαδικασίες μορφοποίησης και αποικοδόμησης γίνεται παρασκευή δειγμάτων 0.2% w/v σε διαλύτη χλωροφόρμιο (CH_3Cl). Τα δείγματα αυτά τίθενται υπό μαγνητική ανάδευση για 4 ώρες ώστε να διαλυθεί το πολυγαλακτικό οξύ. Κάθε φορά οι συνθήκες είναι οι ίδιες και μετρούνται δύο δείγματα για την εξασφάλιση της επαναληψιμότητας των μετρήσεων.

Το τριχοειδούς ροής ιξωδόμετρο της πειραματικής διαδικασίας ήταν τύπου Ubbelohde (Calibrated UBC Series 9721-R53 Size 0C) σταθεράς $K_{\text{ιξωδομέτρου}}=0,002807 \text{ mm}^2/\text{sec}^2$ και τοποθετημένο σε υδατόλουτρο θερμοκρασίας $30^\circ C$.

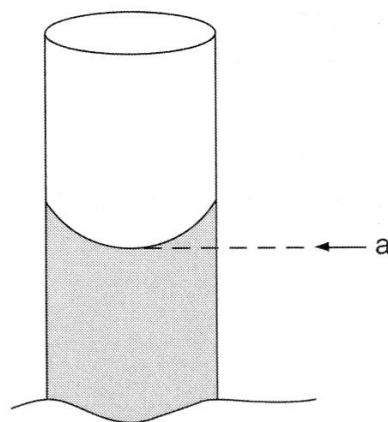
5.7.1.4 Διαδικασία μέτρησης.

Εισάγονται 11-12 ml του διαλύματος στο δοχείο αραιώσεων του ιξωδομέτρου μέσω του σωλήνα εισόδου δείγματος. Τοποθετείται στο λουτρό και αφήνεται 10 λεπτά για να αποκτήσει τη θερμοκρασία του λουτρού. Τοποθετείται το πουάρ στο

σωλήνα με το τριχοειδές, κλείνεται ο σωλήνας εξισορρόπησης πίεσης και γίνεται αναρρόφηση του διαλύματος, μέχρι ο μηνίσκος (μέτωπο) να φτάσει στον υποδοχέα υπερχειλίσης. Κατόπιν ελευθερώνονται οι σωλήνες εξισορρόπησης πίεσης και τριχοειδούς και μετράται ο χρόνος που χρειάζεται το μέτωπο για να περάσει ανάμεσα από τις δύο ενδείξεις, που βρίσκονται πάνω και κάτω από τον υποδοχέα του προς μέτρηση δείγματος. Η μέτρηση επαναλαμβάνεται μέχρις ότου να προκύψουν μετρήσεις με διαφορά μικρότερη των 0.1 sec.



Σχήμα 5.6: Ιξωδόμετρο τύπου Ubbelohde A: Σωλήνας με τριχοειδές, Γ: Σωλήνας εξισορρόπησης πίεσης, Β: Σωλήνας εισόδου δείγματος, α: Υποδοχέας ένδειξης υγρού



Σχήμα 5.7 Παρακολουθείται πάντα το κάτω άκρο (α) του μηνίσκου του μετώπου του διαλύματος ή του διαλύτη.

5.7.2- Περίθλαση ακτίνων Χ (X-Ray Diffraction, XRD)

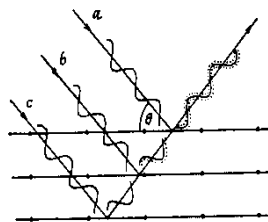
5.7.2.1 Αρχή της μεθόδου

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

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

Επειδή όμως και οι δύο μέθοδοι παρουσιάζουν δυσκολίες, η κυριότερη μέθοδος έρευνας του φάσματος στηρίζεται στην περίθλαση των ακτίνων Χ από τους κρυστάλλους οι οποίοι ενεργούν σαν φυσικά τρισδιάστατα φράγματα. Η χρησιμοποίηση αυτή των κρυστάλλων είναι άμεση συνέπεια της θεώρησης του φαινομένου της περίθλασης από τον Bragg σαν ισοδύναμο με ανάκλαση της προσπίπτουσας δέσμης από τα διάφορα δικτυωτά επίπεδα του κρυστάλλου. Η περίθλαση μελετάται περισσότερο στην κρυσταλλογραφία, κι αυτό γιατί τα μήκη κύματος των ακτίνων Χ είναι περίπου ίσα με τις αποστάσεις μεταξύ των ατόμων μέσα στον κρύσταλλο.

Ο William L. Bragg έδειξε ότι οι ακτίνες Χ συμπεριφέρονται σαν δημιουργοί της απεικόνισης της κρυσταλλικής δομής, όταν αυτές περιθλώνται σε έναν κρύσταλλο. Η διασπορά από ένα μέσο συνεχές σε δύο διαστάσεις, όπως ένα επίπεδο ατόμων σε μια δομή κρυστάλλου, καλείται ανάκλαση. Εντούτοις, οι όροι περίθλαση και ανάκλαση (Σχήμα 5.1) μπορούν να χρησιμοποιηθούν αδιακρίτως και οι δύο. Έτσι αν ακτίνες Χ πέσουν σε ένα επίπεδο ατόμων με γωνία πρόσπτωσης θ , οι ακτίνες θα διαπεράσουν τα στρώματα των ατόμων και θα δώσουν την απεικόνιση τους. Αυτό μπορούμε να το δούμε και στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 5.8 Ανάκλαση ακτίνων Χ από παράλληλα επίπεδα.

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

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

όπου:

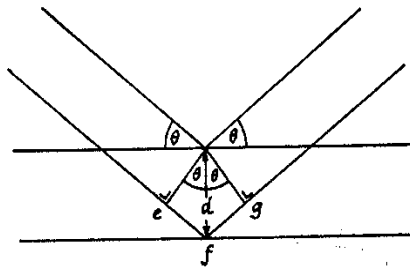
n ακέραιος αριθμός,

λ το μήκος κύματος των ακτίνων X ,

d η απόσταση μεταξύ των επιπέδων των ατόμων και

θ η συμπληρωματική της γωνίας πρόσπτωσης.

Αυτό μπορούμε να το δούμε και στο παρακάτω σχήμα



Σχήμα 5.9 Ανάκλαση ακτίνων X .

Οι παράμετροι λοιπόν που βρίσκονται στην διάθεση ενός πειραματικού ερευνητή είναι το μήκος κύματος λ της ακτινοβολίας και η γωνία θ . Ζητούμενο είναι τα διαφορετικά d . Έτσι τυπικά μπορεί κανείς να μεταβάλλει είτε το μήκος κύματος της ακτινοβολίας με σταθερή γωνία είτε τη γωνία με σταθερό μήκος κύματος μέχρι να πάρει σύμφωνη σκέδαση. Έτσι είτε διατηρείται σταθερό το θ και μεταβάλλεται το λ (Μέθοδος Laue) είτε διατηρείται σταθερό το λ και μεταβάλλεται η γωνία θ (Μέθοδοι κόνεως και περιστροφής).

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

5.7.2.2 Εφαρμογές

Στο συγκεκριμένο σημείο κρίνεται σκόπιμο να αναφερθούν οι εφαρμογές της περίθλασης στα πολυμερή:

- Ταυτοποίηση: Η πιο συνηθισμένη χρήση της περίθλασης κόνεως (πολυκρυσταλλική) είναι η χημική ανάλυση. Αυτό μπορεί να περιλαμβάνει ταυτοποίηση φάσεως (έρευνα/ταυτοποίηση), εξέταση φάσεων υψηλής και χαμηλής θερμοκρασίας, στερεά διαλύματα και προσδιορισμοί παραμέτρων κυψελίδας νέων υλικών.
- Κρυσταλλικότητα πολυμερών: Ένα πολυμερές μπορεί να θεωρηθεί εν μέρει κρυσταλλικό και εν μέρει άμορφο. Οι κρυσταλλικές περιοχές δρουν ως ένα

ενισχυτικό πλέγμα και βελτιώνουν την επίδοση σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών. Εν τούτοις, υπερβολικά μεγάλη κρυσταλλικότητα προκαλεί ευθραυστότητα. Τα κρυσταλλικά μέρη δίνουν οξείες και στενές κορυφές περίθλασης και το άμορφο συστατικό δίνει μία πολύ ευρεία κορυφή (άμορφη άλως, halo). Η αναλογία μεταξύ των δύο αυτών εντάσεων (το εμβαδόν του μέρους κάτω από τις κορυφές) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να υπολογιστεί το ποσοστό κρυσταλλικότητας του υλικού.

- Μέγεθος του κρυσταλλίτη και μικροδομή: Τα μέγιστα της περίθλασης είναι πιο πλατιά (πιο διαχυμένα) στα πολυμερή παρά στις μικρού μοριακού βάρους ενώσεις. Η διεύρυνση αυτή είναι συνήθως συνυφασμένη με τη μείωση του μεγέθους του κρυσταλλίτη, η οποία έχει ως αποτέλεσμα περισσότεροι κρυσταλλίτες να ικανοποιούν την εξίσωση Bragg και ο ακτινικός προσανατολισμός αυτών να καλύπτει ευρύτερο φάσμα γωνιών. Στα πολυμερή οι κρυσταλλίτες είναι της τάξης των 100 Å σε πάχος. Η διεύρυνση των κορυφών περίθλασης λόγω του μικρού μεγέθους των κρυσταλλιτών αποκτά σημαντική σημασία και το εύρος των γραμμών μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να μετρηθεί το πάχος των φυλλιδίων (lamellar) σε πολυμερικούς κρυσταλλίτες χρησιμοποιώντας την εξίσωση Scherrer:

$$t = \frac{K \times \lambda}{B \times \cos(\theta)}$$

Όπου, K είναι μία σταθερά η οποία εξαρτάται από το σχήμα του κρυσταλλίτη (θεωρείται συνήθως K=0,9 όταν το σχήμα είναι άγνωστο), λ είναι το μήκος κύματος της ακτίνας X, B είναι το μέσο εύρος στο μισό ύψος της κορυφής περίθλασης σε rad και θ είναι το μισό της γωνίας περίθλασης. Η διεύρυνση των κορυφών στα πολυμερή μπορεί να οφείλεται και σε ατέλειες στην δομή του πολυμερούς. Το εύρος σχετίζεται επίσης και με το εύρος της χαρακτηριστικής γραμμής του φάσματος της ακτινοβολίας και στο όργανο μέτρησης, που καθορίζει τις γεωμετρικές συνθήκες της έκθεσης.

Η ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X (XRD) είναι μια μη καταστροφική μέθοδος ανάλυσης με πολλές δυνατότητες εφαρμογής τόσο στον ερευνητικό όσο και στο βιομηχανικό χώρο, δίνοντας λεπτομερείς πληροφορίες για τη δομική και χημική σύσταση των ενώσεων. Ειδικότερα, επιτυγχάνεται:

- Ταυτοποίηση (ποιοτική ανάλυση) μεμονωμένων ή πολλαπλών κρυσταλλικών φάσεων σ' ένα άγνωστο δείγμα.
- Ποσοτική ανάλυση γνωστών κρυσταλλικών φάσεων σ' ένα μίγμα.
- Κρυσταλλογραφία - εύρεση κρυσταλλικής δομής.
- Ανάλυση σε μη κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος, όπως μεταβολές των κρυσταλλικών φάσεων με τη θερμοκρασία, πίεση ή στην αέρια φάση.

- Ανάλυση επιφανειών και λεπτών υμενίων.
- Ανάλυση υφής (texture) ενός υλικού.

5.7.2.3 Πειραματική διαδικασία

Τα δείγματα PLLA_{PG}, που παρασκευάστηκαν με την τεχνική διαλύματος, τήχθηκαν σε θερμοκρασία 200°C για 5 λεπτά σε θερμόπρεσσα. Τα films, που προέκυψαν κόπηκαν σε κυκλικά δοκίμια διαμέτρου 3cm και πάχους περίπου 1mm και τοποθετήθηκαν στη διάταξη XRD του Σχήματος 5.3, σε θερμοκρασία δωματίου. Τα πειράματα διεξήχθησαν με περιθλασίμετρο (40 kV, 30 mA), με ακτινοβολία Cu (μήκους κύματος $\lambda=0.154$ nm), ρυθμού 2°/min σε εύρος 5–50°.



Σχήμα 5.10 5000 Diffractometer Siemens

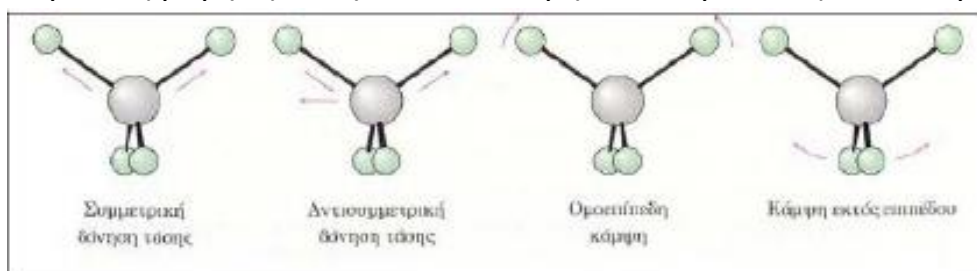
5.7.3- Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier - (Fourier Transform Infrared Spectrometry, FT-IR)

5.7.3.1 Αρχή της μεθόδου

Η φασματοφωτομετρία υπέρυθρου βασίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα μόρια μιας ένωσης, τα οποία διεγείρονται σε υψηλότερες στάθμες δόνησης ή περιστροφής. Ενεργά υπέρυθρες ενώσεις είναι αυτές στις οποίες οι δονήσεις και οι περιστροφές των ατόμων τους έχουν μια διαρκή διπολική ροπή, όπως για παράδειγμα στα μόρια που αποτελούνται από ετεροάτομα ή στα μόρια που αλλάζει η διπολική ροπή κατά τη διάρκεια της περιστροφικής και δονητικής διαδικασίας. Η περιοδική αλλαγή της διπολικής ροπής λόγω περιστροφής ή δόνησης

επιτυγχάνεται μόνο με ορισμένες συχνότητες. Απορρόφηση συμβαίνει όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία έχει την ίδια συχνότητα με τη συχνότητα του διπόλου.

Όλα τα μόρια διαθέτουν κάποια συγκεκριμένη ποσότητα ενέργειας κατανομημένη σε όλη τη δομή τους, που προκαλεί στους δεσμούς δονήσεις (επιμηκύνσεις) και κάμψεις. Ταυτόχρονα, εξαιτίας της, τα άτομα πάλλονται και περιστρέφονται, ενώ παρατηρούνται και διάφορες άλλες μοριακές δονήσεις. Μερικές επιτρεπτές μορφές δονήσεων και κάμψεων παρουσιάζονται παρακάτω.



Σχήμα 5.11 Μερικές επιτρεπτές μορφές δονήσεων και κάμψεων

Η ποσότητα ενέργειας που περιλαμβάνει ένα μόριο δεν μεταβάλλεται κατά συνεχή τρόπο, αλλά είναι κβαντισμένη. Δηλαδή, ένα μόριο μπορεί να επιμηκύνεται, να κάμπτεται ή να πάλλεται, σε συγκεκριμένες συχνότητες που αντιστοιχούν σε συγκεκριμένα ενεργειακά επίπεδα. Αν και συνήθως αναφερόμαστε στα μήκη δεσμών σαν να ήταν σταθερά, οι αριθμοί που αναφέρονται αποτελούν μέσους όρους. Στην πραγματικότητα, οι δεσμοί συνεχώς δονούνται και κάμπτονται, με συνέπεια το μήκος τους να αυξάνεται και να μειώνεται. Έτσι, ένας τυπικός δεσμός C-H, με μέσο μήκος $1,10\text{\AA}$, στην πραγματικότητα πάλλεται με ορισμένη συχνότητα και διαδοχικά εκτείνεται και συμπιέζεται, σαν να συνδέει τα δύο άτομα ένα ελατήριο. Όταν το μόριο δέχεται ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, απορροφάται ενέργεια όταν η ενέργεια της ακτινοβολίας είναι ίδια με την ενεργειακή διαφορά μεταξύ των δύο δονητικών συχνοτήτων. Αυτός είναι και ο λόγος που ένα οργανικό μόριο απορροφά κάποια μήκη κύματος της ακτινοβολίας IR και άλλα όχι. Όταν ένα μόριο απορροφά ακτινοβολία IR, η μοριακή δόνηση που έχει συχνότητα ίση με εκείνη της ακτινοβολίας αυξάνει το πλάτος της. Με άλλα λόγια, το “ελατήριο” που συνδέει τα δύο άτομα διαδοχικά εκτείνεται και συμπιέζεται λίγο περισσότερο. Εφόσον κάθε συχνότητα που απορροφάται από ένα μόριο αντιστοιχεί σε μια προκαθορισμένη μοριακή κίνηση, μπορούμε να διαπιστώσουμε τις κινήσεις του μορίου, μελετώντας το φάσμα IR. Από την ερμηνεία αυτών των κινήσεων μπορούμε να συμπεράνουμε τι είδους δεσμοί (λειτουργικές ομάδες) υπάρχουν στο μόριο.

5.7.3.2 *Ερμηνεία φασμάτων IR*

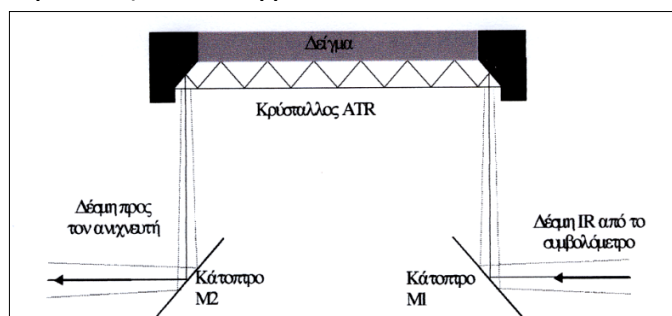
Συνήθως, στα φάσματα απορρόφησης ο οριζόντιος άξονας καταγράφει το μήκος κύματος και ο κατακόρυφος την ένταση των διαφόρων απορροφήσεων ενέργειας ως εκατοστιαία διαπερατότητα (transmittance). Η γραμμή βάσης, που αντιστοιχεί σε απορρόφηση 0% (ή διαπερατότητα 100%), βρίσκεται στην άνω πλευρά του γραφήματος. Έτσι, η δημιουργία μιας κορυφής προς τα κάτω σημαίνει ότι σ' αυτό το μήκος κύματος έλαβε χώρα απορρόφηση ενέργειας. Η πλήρης ερμηνεία ενός φάσματος IR είναι δύσκολη, επειδή τα περισσότερα οργανικά μόρια είναι τόσο μεγάλα, ώστε εμφανίζουν δεκάδες μορφές επιμήκυνσης και κάμψης. Έτσι ένα φάσμα IR περιλαμβάνει δεκάδες περιοχές απορρόφησης.

Αυτή η περιπλοκότητα είναι εξαιρετικά χρήσιμη, επειδή ένα φάσμα IR μπορεί να λειτουργήσει σαν ένα είδος δακτυλικού αποτυπώματος για μία συγκεκριμένη ένωση. Για τον λόγο αυτό, η περιοχή του φάσματος IR μεταξύ 1500 cm^{-1} και 400 cm^{-1} περίπου αποκαλείται περιοχή δακτυλικού αποτυπώματος. Εάν δύο ενώσεις έχουν πανομοιότυπα φάσματα IR, τότε είμαστε σχεδόν βέβαιοι ότι είναι όμοιες. Ευτυχώς, δεν είναι απαραίτητο να ερμηνεύσουμε πλήρως ένα φάσμα IR, προκειμένου να αποκτήσουμε χρήσιμες πληροφορίες για τη δομή του μορίου. Οι περισσότερες λειτουργικές ομάδες διαθέτουν συγκεκριμένες περιοχές απορρόφησης, που δεν διαφέρουν από ένωση σε ένωση. Μαθαίνοντας που εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές απορροφήσεις των διαφόρων λειτουργικών ομάδων, είμαστε σε θέση να αποκτούμε δομικές πληροφορίες από τα φάσματα IR.

5.7.3.3 *Λήψη φάσματος FT-IR με την τεχνική της εξασθενημένης ολικής ανάκλασης, (ATR)*

Η φασματοσκοπία εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (ATR) χρησιμοποιείται για συλλογή φασμάτων από ρευστά υλικά και δειγμάτων σε μορφή φιλμ, όπως πολυμερή, ελαστικά, υφάσματα κτλ. Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει τη χρήση ενός εξαρτήματος που ονομάζεται ATR. Η υπέρυθρη ακτινοβολία μέσω του κατόπτρου M_1 ανακλάται εσωτερικά στον κρύσταλλο από ZnSe με μια γωνία 45° . Η ακτινοβολία στον κρύσταλλο παράγει πρόσκαιρο κύμα και από τις δύο πλευρές του κρυστάλλου. Έτσι, είναι δυνατή η λήψη φασμάτων ουσιών σε υδατικά μειώνοντας έντονα την απορρόφηση του διαλύτη. Όταν το δείγμα τοποθετείται στην επιφάνεια του κρυστάλλου απορροφά ακτινοβολία. Η εναπομένουσα ακτινοβολία ανιχνεύεται απευθείας από τον ανιχνευτή μέσω του κατόπτρου M_2 .

Η φασματοσκοπία εξασθενημένης ανάκλασης αποτελεί μέθοδο εξέτασης της επιφάνειας του δείγματος που σημαίνει ότι το εσωτερικό της μάζας του δείγματος μπορεί να έχει διαφορετική σύσταση. Η λήψη των φασμάτων με το εξάρτημα ATR είναι σχετικά εύκολη εργασία. Αρχικά, λαμβάνεται το φάσμα του διαλύτη (φάσμα αναφοράς) και στη συνέχεια του δείγματος. Ο υποδοχέας του δείγματος πρέπει να καθαρίζεται επιμελώς γιατί υπολείμματα στην κρυσταλλική επιφάνεια επηρεάζουν την ποιότητα των φασμάτων που λαμβάνονται. Όταν στο λογισμικό του οργάνου ενεργοποιείται η διόρθωση για τη χρήση του ATR το φάσμα που λαμβάνεται διορθώνεται αυτόματα ως προς τον κυματαριθμό λαμβάνοντας υπόψη το βάθος διείσδυσης της ακτινοβολίας στο δείγμα.



Σχήμα 5.12 Εξάρτημα ATR

5.7.3.4 Πειραματική διαδικασία

Στην εργασία αυτή, χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Nicolet 6700 FTIR (Σχήμα 5.5) για τη μελέτη των μιγμάτων PLLA_{PG}/PEG_{3,000} και PLLA_{PG}/PEG_{10,000}, που έχουν προέλθει από τεχνική διαλύματος. Τα δείγματα, που συλλέχθηκαν, τοποθετήθηκαν επιμελώς στον υποδοχέα. Η ταχύτητα σάρωσης καθορίστηκε στα 1.26. Σε όλα τα φάσματα εφαρμόστηκε αυτόματη εξομάλυνση (automatic smooth) τρεις φορές.



Σχήμα 5.13 Nicolet 6700 FTIR

5.7.4 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC)

5.7.4.1 Αρχή της μεθόδου

Η μέθοδος DSC είναι μια από τις πολλές μεθόδους θερμικής ανάλυσης. Γίνεται μελέτη διαφόρων μεταβολών κι αλλαγών φάσης, που συμβαίνουν στο υλικό σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Συγκεκριμένα, με τη μέθοδο αυτή μετράται η μεταβολή της θερμοχωρητικότητας ενός δείγματος καθώς αυξάνεται η μειώνεται η θερμοκρασία. [28]

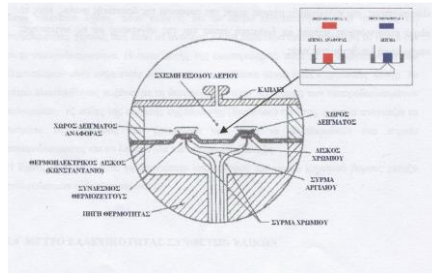
Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε ήταν η Q200 της TA (Thermal Analysis) η οποία φαίνεται παρακάτω.



Σχήμα 5.14 Το θερμιδόμετρο Q200 της TA μαζί με τη συσκευή που ελέγχει τη ροή υγρού αζώτου (LNCS)

Η συσκευή περιέχει 2 καψίδια, ένα αναφοράς και ένα όπου τοποθετείται το δείγμα. Τα καψίδια είναι από αλουμίνιο (Zero aluminum) ώστε να αντέχουν τις υψηλές θερμοκρασίες ενώ δείγμα από το υλικό έχει κοπεί σε κομμάτια με μάζα περίπου 7-11 mg. Μέσα στον θάλαμο όπου είναι τα καψίδια υπάρχει ροή αζώτου που βοηθάει ώστε να διατηρείται ξηρό το περιβάλλον. Η ροή είναι 25ml/min. Η βασική αρχή λειτουργίας της συσκευής είναι ότι τα δυο καψίδια βρίσκονται με πολύ καλή ακρίβεια στην ίδια θερμοκρασία. Αν για παράδειγμα η θερμοκρασία είναι αυτή όπου συμβαίνει μία μεταβολή στο υλικό που απαιτεί θερμότητα η συσκευή θα πρέπει να δωθεί περισσότερη ενέργεια στο δοκίμιο ώστε να το διατηρήσει στην ίδια θερμοκρασία με το δοκίμιο αναφοράς. Η συσκευή μετράει ακριβώς αυτή την διαφορά ενέργειας και την καταγράφει σε διάγραμμα ροής θερμότητας-θερμοκρασίας. Το αντίθετο συμβαίνει στη περίπτωση όπου λαμβάνει χώρα μια διεργασία στο υλικό όπου αποβάλλει θερμότητα.

Στην παρακάτω εικόνα φαίνεται η διαμόρφωση του χώρου μετρήσεων στο θερμιδόμετρο.



Σχήμα 5.15 Κυψελίδα οργάνου Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης

Πειραματική διαδικασία

Από τα δοκίμια, που παρασκευάστηκαν ζυγίστηκαν 8–10mg και τοποθετήθηκαν σε ειδικά καψίδια αλουμινίου. Τα δοκίμια τοποθετήθηκαν στο φούρνο του οργάνου τοποθετώντας κι ένα κενό καψίδιο στην θέση αναφοράς.

Ο θερμοκρασιακός προγραμματισμός, που ακολουθήθηκε για τα δείγματα PDLLA_{MG} και PLLA_{PG} με ταυτόχρονη διαβίβαση αζώτου είναι ο εξής:

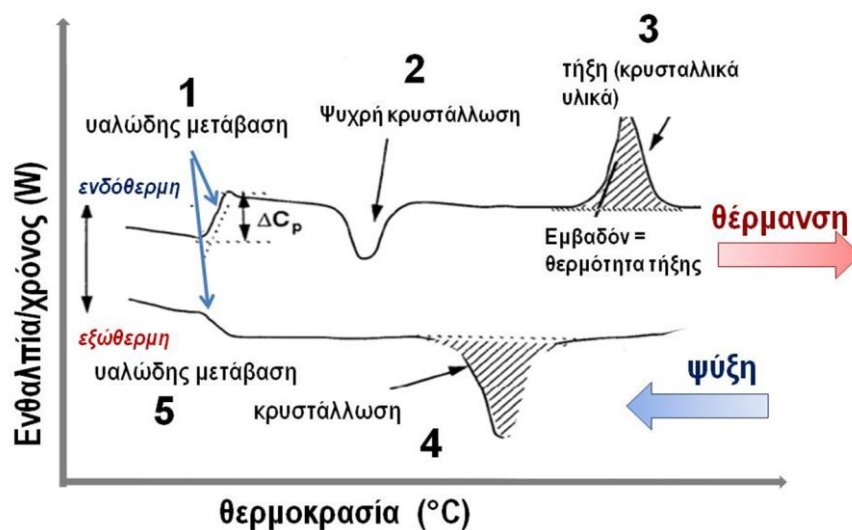
Θέρμανση από τους 30°C στους 200°C με ρυθμό 10 °C/min. Διατήρηση στους 200°C για 10 λεπτά. Ψύξη από τους 200°C έως τους 20° C με ρυθμό 10 °C/min. Διατήρηση στους 20°C για 10 λεπτά. Θέρμανση έως τους 200°C με ρυθμό 10 °C/min.

Ο θερμοκρασιακός προγραμματισμός, που ακολουθήθηκε για τα δείγματα PEG_{3,000} και PEG_{10,000} με ταυτόχρονη διαβίβαση αζώτου είναι ο εξής:

Θέρμανση από τους 30°C στους 200°C με ρυθμό 10 °C/min. Διατήρηση στους 200°C για 10 λεπτά. Ψύξη από τους 200°C έως τους -80° C με ρυθμό 10 °C/min. Διατήρηση στους -80°C για 10 λεπτά. Θέρμανση έως τους 200°C με ρυθμό 10 °C/min.

5.7.4.2 Ερμηνεία διαγραμμάτων DSC

Παρακάτω φαίνεται μια τυπική εικόνα από τα διαγράμματα της μεθόδου DSC.



Σχήμα 5.16 Τυπικό διάγραμμα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC)

Οι μεταβάσεις, που καταγράφονται κατά τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) είναι οι ακόλουθες:

➤ Θέρμανση:

- Υαλώδης μετάβαση (1), ενδόθερμη διαδικασία, κατά την οποία το υλικό γίνεται μαλακότερο (μεταβαίνει στην ελαστοειδή κατάσταση). Η ανύψωση της καμπύλης αντιστοιχεί στη μεταβολή της θερμοχωρητικότητας του υλικού (ΔC_p) και είναι ένα ενδόθερμο γεγονός.
- Ψυχρή κρυστάλλωση (2), μια εξώθερμη διαδικασία κατά την οποία οι αλυσίδες καθώς θερμαίνονται αποκτούν μικρή αλλά σημαντική ευκινησία που τις ωθεί να καταλάβουν πιο ευνοϊκές θέσεις και άρα αυξημένη κρυσταλλικότητα.
- Τήξη (3), ενδόθερμη διαδικασία, κατά την οποία το κρυσταλλικό υλικό λιώνει (τήκεται).

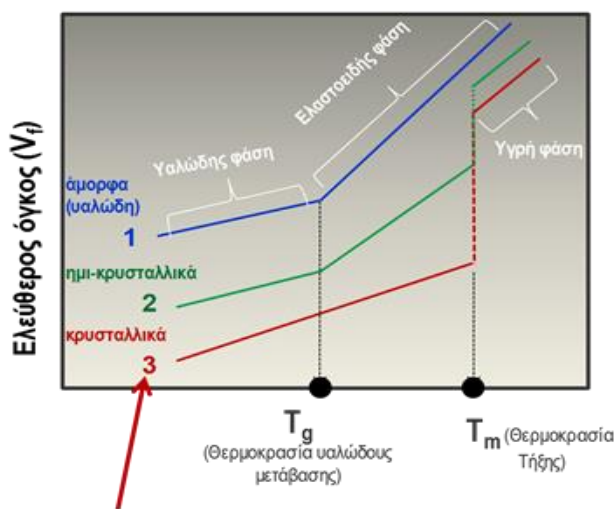
➤ Ψύξη:

- Κρυστάλλωση (4), εξώθερμη διαδικασία, αντίστροφη της τήξης, που παρατηρείται μόνο στα ημικρυσταλλικά ή κρυσταλλικά πολυμερή. Στη θερμοκρασία κρυστάλλωσης το υλικό μεταβαίνει στην κρυσταλλική του κατάσταση, στην οποία είναι ακόμα αρκετά μαλακό (ελαστοειδές).
- Υαλώδης μετάβαση (5), ενδόθερμη διαδικασία κατά την οποία το υλικό γίνεται σκληρότερο (μεταβαίνει στην υαλώδη κατάσταση) και διατηρεί την κρυσταλλικότητά του.

Σύμφωνα με τη θερμική συμπεριφορά των πολυμερών, όταν θερμανθούν τα κρυσταλλικά πολυμερή υφίστανται τήξη, δηλαδή μεταπίπτουν σε μια ρευστή (ή υγρή) φάση. Όταν θερμανθούν τα άμορφα πολυμερή, υφίστανται υαλώδη μετάβαση, δηλαδή μεταπίπτουν από την υαλώδη, σε μια πιο εύκαμπτη (ή ελαστόμορφη, rubbery) κατάσταση. Τα ημικρυσταλλικά πολυμερή (στα οποία συνυπάρχουν οι κρυσταλλικές με τις άμορφες περιοχές) εμφανίζουν πρώτα την υαλώδη μετάβαση και στη συνέχεια, τήξη.

Στα άμορφα (ή υαλώδη, glassy) πολυμερή εμφανίζεται η υαλώδης μετάβαση και συμβαίνει επειδή σε κάποιο συγκεκριμένο εύρος θερμοκρασιών αυξάνεται απότομα η κινητικότητα των αλυσίδων τους σε μια θερμοκρασία η οποία καλείται θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, T_g . Αυτή η κινητικότητα έχει δραματική επίδραση σε σημαντικές ιδιότητες, όπως ο ελεύθερος όγκος (ο όγκος μεταξύ των αλυσίδων που τους προσδίδει ευκινησία), η μηχανική συμπεριφορά τους (τα κάνει

πιο μαλακά ή «ελαστοειδή», rubbery) την επεξεργασιμότητα, κλπ. Όπως φαίνεται και την παρακάτω εικόνα, στη θερμοκρασία T_g παρατηρείται μία ασυνέχεια (αλλαγή της κλίσης της ευθείας).

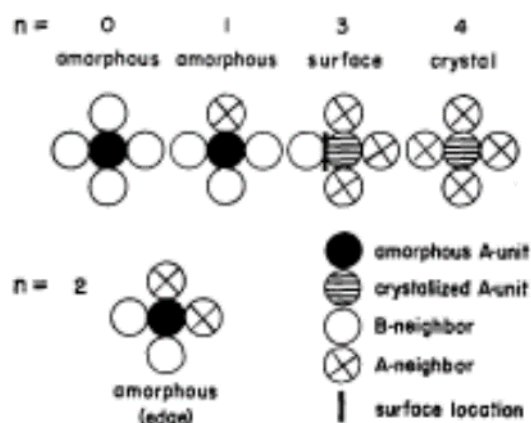


Καμπύλη 3: «ακραία» συμπεριφορά που θα καταδεικνυόταν από ένα πλήρως κρυσταλλικό υλικό.

Σχήμα 5.17 Στις καμπύλες 1 και 2: η θερμοκρασία T_g εμφανίζεται ως ασυνέχεια στην αύξηση του ελεύθερου όγκου. Καμπύλες 2 και 3: η θερμοκρασία T_m αντιστοιχεί σε ισόθερμη άνοδο και ταυτόχρονη απορρόφηση λανθάνουσας θερμότητας.

Με τη θέρμανση άνω της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης, το άμορφο στερεό πολυμερές, από δύσκαμπτο, μετασχηματίζεται σε ελαστόμορφο. Πιο συγκεκριμένα, τα μόρια που αρχικά (σε χαμηλή θερμοκρασία, κάτω από το T_g) είναι σχετικά περιορισμένα στις θέσεις τους, στη θερμοκρασία T_g αρχίζουν απότομα να υφίστανται σημαντική ενίσχυση στις περιστροφικές και μεταφορικές κινήσεις τους. Συνεπώς, η τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης θα εξαρτάται από τα μοριακά χαρακτηριστικά που επηρεάζουν τη σχετική ακαμψία των αλυσίδων. Όταν το υλικό βρίσκεται σε θερμοκρασία ψηλότερη από το T_g και αφήνεται να ψυχθεί (ανόπτηση), συμβαίνει η αντίστροφη διαδικασία λόγω περιορισμού της κίνησης μεγάλων τμημάτων των μοριακών αλυσίδων. Κατά την ψύξη, η θερμοκρασία T_g αντιστοιχεί στο σταδιακό μετασχηματισμό από ένα ημίρρευστο, μαλακό υλικό, προς ένα ελαστόμορφο και τελικά (με περαιτέρω ψύξη) σε ένα άκαμπτο (σκληρό και συχνά εύθραυστο) υλικό.

Με κανονικοποίηση του άξονα της ροής θερμότητας είναι δυνατόν μέσω του γνωστού ρυθμού θέρμανσης και ψύξης να τον μετατρέψουμε σε άξονα θερμοχωρητικότητας C_p . Στη συνέχεια ορίζουμε ως θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης εκείνη την θερμοκρασία που αντιστοιχεί στο ήμισυ του σκαλοπατιού του C_p .



Σχήμα 5.18 Πιθανές διαμορφώσεις γύρω από τη μονάδα A μετά την ψυχρή κρυστάλλωση.

5.7.4.3 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης με ημιτονοειδή ρυθμό θέρμανσης (ADSC)

Πραγματοποιήθηκαν επίσης μη ισοθερμοκρασιακά πειράματα με το ρυθμό θέρμανσης να ακολουθεί ημιτονοειδή εξέλιξη, Alternating DSC (ADSC), έτσι ώστε να προσδιοριστούν οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης (T_g) των δειγμάτων PDLLA_{MG}.

5.7.5 Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA)

5.7.5.1 Αρχή της μεθόδου

Η θερμοβαρυμετρική μέθοδος ανάλυσης 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 ταυτοποίησή τους και τον προσδιορισμό προσμίξεων τους. Επίσης, η TGA μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση της καθαρότητας ανόργανων αλάτων.

Στη θερμοβαρυμετρική ανάλυση, η μάζα ενός δείγματος καταγράφεται συνεχώς σε σχέση με τη θερμοκρασιακή μεταβολή της. Το δείγμα βρίσκεται σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα (οξειδωτική, αναγωγική ή αδρανή) με τη βοήθεια φέροντος αερίου, το οποίο μπορεί να απομακρύνει τα παραγόμενα προϊόντα. Το γράφημα βάρους – θερμοκρασίας που είναι το αποτέλεσμα μιας ανάλυσης TGA παρουσιάζει τη μάζα του δείγματος ή την επί τοις % απώλεια της μάζας του δείγματος σε

συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Η καμπύλη αυτή ονομάζεται TGA – θερμογράφημα ή καμπύλη θερμικής διάσπασης.

5.7.5.2 Πειραματική διαδικασία

Χρησιμοποιήθηκε πολυ(αιθυλενογλυκόλη) δύο μοριακών βαρών, $M_w=3,000\text{g/mol}$ και $M_w=10,000\text{g/mol}$. Ζυγίστηκαν 8–10mg του εκάστοτε τύπου και τοποθετήθηκαν σε ειδικά κεραμικά καψίδια. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία 25–700°C, με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 10°C/min με διαβίβαση αζώτου, σε όργανο της εταιρείας Mettler – Toledo (μοντέλο TGA – DTA)(Σχήμα 5.19). Επίσης, σε κάθε τύπο πολυ(αιθυλενογλυκόλης) πραγματοποιήθηκαν δύο δείγματα, έτσι ώστε να διαπιστωθεί η επαναληψιμότητα της μέτρησης.



Σχήμα 5.19 Όργανο TGA.

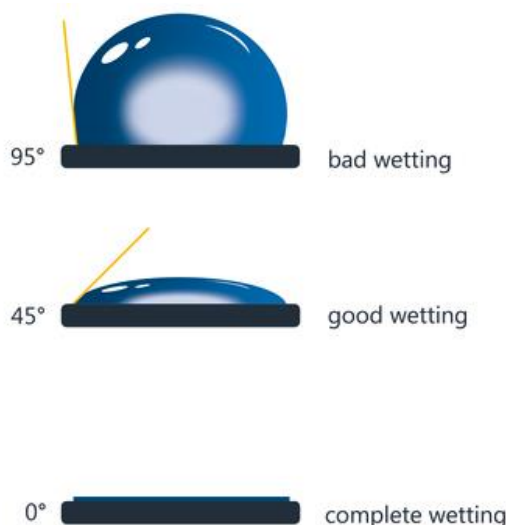
Η θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA) εφαρμόστηκε για τη μελέτη τόσο του μηχανισμού θερμικής διάσπασης όσο και της θερμικής σταθερότητας της πολυ(αιθυλενογλυκόλης). Κατά τη διεξαγωγή των μετρήσεων, γίνεται θέρμανση υπό ελεγχόμενες συνθήκες του υπο εξέταση δείγματος και συνεχής καταγραφή της μεταβολής του 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 πολυ(αιθυλενογλυκόλης).

5.7.6- Μέτρηση γωνίας επαφής (Contact angle, CA)

Σε προηγούμενες μελέτες, η βελτίωση της υδροφιλικότητας επιφανειών έχει διαπιστωθεί από τη μέτρηση των αλλαγών της γωνίας επαφής. Οι μελέτες αυτές έχουν δείξει ότι η ανάμειξη πολυγαλακτικού οξέος και υδρόφιλης πολυαιθυλενογλυκόλης είναι μία πετυχημένη στρατηγική για την αύξηση της υδροφιλικότητας των επιφανειών.

5.7.6.1 Ορισμός της γωνίας επαφής

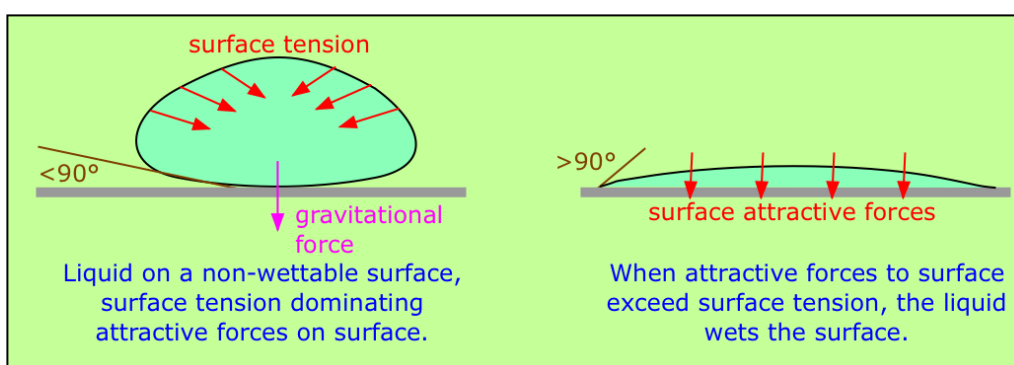
Ως γωνία επαφής ορίζεται η γωνία που σχηματίζεται μεταξύ της εφαπτομένης της διεπιφάνειας υγρού-ατμού και της στερεής επιφάνειας. Η διεπιφάνεια στην οποία συνυπάρχουν στερεά, υγρή και αέρια φάση καλείται τριφασική διεπιφάνεια. Η γωνία επαφής αποτελεί το μέτρο διαβροχής μιας στερεάς επιφάνειας από ένα υγρό. Το μέγεθος της γωνίας επαφής χαρακτηρίζει τη διαβροχή της επιφάνειας. Συγκεκριμένα, όσο πιο μικρή είναι η γωνία επαφής τόσο μεγαλύτερη διαβροχή χαρακτηρίζει την συγκεκριμένη επιφάνεια.



Σχήμα 5.20 Σχέση γωνίας επαφής και διαβροχής του υλικού [29]

Αν η γωνία επαφής σε ένα υλικό είναι μικρότερη από 90° τότε το υλικό θεωρείται πως διαβρέχεται ενώ όταν η γωνία είναι μεγαλύτερη από 90° η διαβροχή θεωρείται μη ικανοποιητική. Στην περίπτωση που η γωνία επαφής μεταξύ υγρής και στερεάς φάσης είναι μηδενική το υλικό θεωρείται πλήρως διαβρεγμένο. Γωνία επαφής μεγαλύτερη από 150° χαρακτηρίζει τις υπερ- υδρόφοβες επιφάνειες και υποδηλώνει την τάση για πλήρη απουσία επαφής μεταξύ της υγρής και στερεάς φάσης, γνωστή ως «επίδραση λωτού» [29].

Το σχήμα της υγρής σταγόνας που σχηματίζεται σε μια στερεή επιφάνεια εξαρτάται από την επιφανειακή τάση του υλικού. Στην περίπτωση ενός οποιουδήποτε καθαρού υγρού, η ποσότητα του υγρού εκτείνεται ομοιόμορφα προς όλες τις κατευθύνσεις οδηγώντας σε μηδενική δύναμη πάνω στα μόρια. Εξάίρεση αποτελούν τα μόρια που εκτείνονται στην επιφάνεια, καθώς δεν έχουν γειτονικά μόρια προς όλες τις κατευθύνσεις, με συνέπεια να μην μπορεί να θεωρηθεί ένα ισοζύγιο δυνάμεων. Οι ελκτικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ γειτονικών μορίων δημιουργούν μια εσωτερική πίεση, με αποτέλεσμα το υγρό να προσκολλάται στην επιφάνεια του στερεού διατηρώντας τη μικρότερη ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια [30].



Σχήμα 5.21: Η επιφανειακή τάση σε μια σταγόνα υγρού σε επιφάνεια με χαμηλή διαβροχή και σε μια επιφάνεια με υψηλή διαβροχή [30]

5.7.6.2 Πειραματική διαδικασία

Η μελέτη της γωνίας επαφής των δοκιμίων PLLA_{PG}, που παρασκευάστηκαν με τεχνική διαλύματος, πραγματοποιήθηκε με την πειραματική διάταξη που απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 5.22 Πειραματική διάταξη μετρήσεων γωνίας επαφής

Για τη μελέτη της γωνίας επαφής, τα δείγματα τοποθετούνται σε σταθερό υπόβαθρο σχεδιασμένο και κατασκευασμένο για τις ανάγκες των μετρήσεων. Στη

συνέχεια, εναποτίθεται μια σταγόνα απιονισμένου νερού σε κάθε δείγμα. Το σχήμα της σταγόνας παρατηρείται με εργαστηριακή ψηφιακή κάμερα CCD (CCD digital video camera), η οποία είναι συνδεδεμένη με υπολογιστή και εφοδιασμένη με τηλεφακό για τη λήψη της πλάγιας όψης της καθισμένης σταγόνας. Με τη διάταξη λαμβάνονται μεμονωμένες φωτογραφίες ανάλυσης 1280 x 960 στοιχείων (pixels) σε ελάχιστο οπτικό πεδίο 5 mm x 3 mm και από απόσταση 10 cm.

Η επεξεργασία των φωτογραφιών με κατάλληλο λογισμικό επεξεργασίας εικόνας (NI-IMAQ Vision σε συνδυασμό με LabVIEW, και Matlab) δίνει τόσο το σχήμα της ελεύθερης επιφάνειας των υγρών όσο και τη γωνία επαφής. Ειδικότερα, το σχήμα της ελεύθερης επιφάνειας “αναγνωρίζεται” από τον υπολογιστή με τεχνικές ανίχνευσης ακμών (edge detection). Στη συνέχεια στο σύνολο των εντοπισθέντων σημείων της ελεύθερης επιφάνειας κοντά στη γραμμή επαφής προσαρμόζεται ικανοποιητικά πολυώνυμο συνήθως 3^{ου} βαθμού και από την κλίση του πολυωνύμου στη γραμμή επαφής λαμβάνεται η γωνία επαφής. Η παρούσα διάταξη είναι έτσι σχεδιασμένη ώστε να είναι δυνατή η λήψη και επεξεργασία εικόνας σε πραγματικό χρόνο, με ταυτόχρονη δυνατότητα για έλεγχο παραμέτρων του συστήματος, όπως η εφαρμοζόμενη τάση, από τον υπολογιστή.

5.7.7 Δοκιμή Εφελκυσμού (Tensile Test)

5.7.7.1 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.

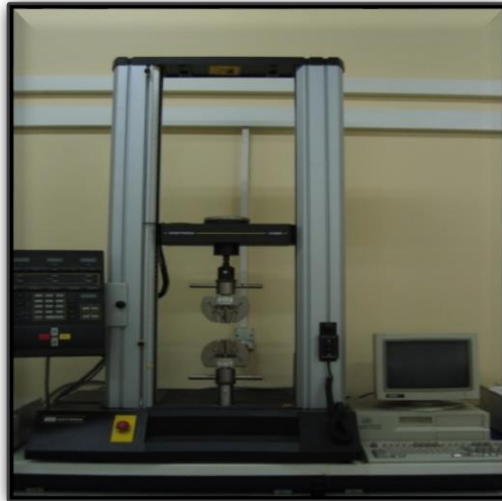
Όλα τα διαγράμματα τάσης – παραμόρφωσης έχουν το κοινό γνώρισμα, πως στην περιοχή των μικρών παραμορφώσεων, οι τάσεις είναι ανάλογες των παραμορφώσεων. Η περιοχή στην οποία συμβαίνει αυτό ονομάζεται ελαστική περιοχή και σε αυτή η σχέση μεταξύ τάσης και παραμόρφωσης, αποδίδεται από το νομό του Hooke, και είναι γραμμική κι 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 σημείο A αποτελεί 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.

5.7.7.2 Πειραματική διαδικασία

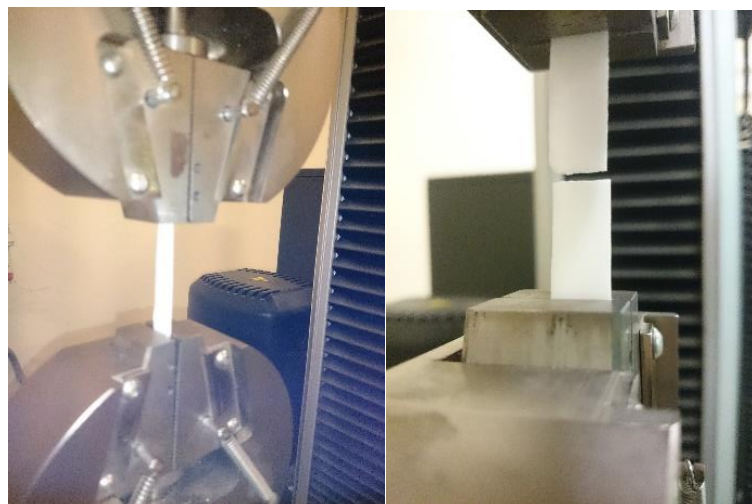
Από τα δοκίμια PLLA_{PG}/PEG που παρασκευάστηκαν με την τεχνική διαλύματος, κόπηκαν δοκίμια παραλληλόγραμμης διατομής και διαστάσεων: **μήκους 7,5cm, πλάτους 1cm και πάχους περίπου 1,350mm**. Οι μετρήσεις τάσης – παραμόρφωσης σε εφελκυσμό διεξήχθησαν με τη συσκευή Instron 1121 με ταχύτητα 10 mm/min (ρυθμός παραμόρφωσης) και σε θερμοκρασία δωματίου.



Σχήμα 5.23 Διάταξη δοκιμής σε εφελκυσμό με μηχανή εφελκυσμού τύπου Instron 1121

Για την πραγματοποίηση μιας μέτρησης, ρυθμίζεται η αρχική απόσταση των αρπαγών στα 4.5cm, για το ενεργό μήκος κάθε δοκιμίου. Στη συνέχεια, μετρούνται 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.

Για την εξαγωγή αποτελεσμάτων, λαμβάνονται υπόψιν τα δοκίμια, που έσπασαν στην μέση (Σχήμα 5.24).



Σχήμα 5.24 Δοκιμή εφελκυσμού σε δείγματα PLLA_{PG} κατασκευασμένα με τεχνική διαλύματος

5.7.8 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

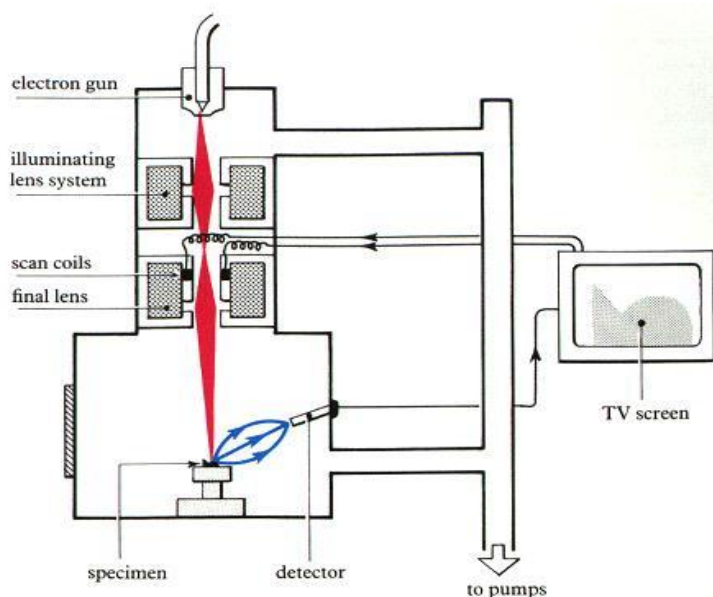
5.7.8.1 Αρχή της μεθόδου

Για να υπάρξει μία σαφής εικόνα της μορφολογίας των μιγμάτων, που μελετώνται, η πιο κατάλληλη μέθοδος είναι αυτή της ηλεκτρονικής μικροσκοπικής ανάλυσης, (SEM). Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM: Scanning Electron Microscopy) (Εικόνα 5.19) είναι ένας τύπος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου ικανού να παράγει εικόνες υψηλής ευκρίνειας της επιφάνειας ενός δείγματος. Η ευκρίνεια της εικόνας μπορεί να φτάσει μέχρι και τα 0.5 nm.

Η στήλη παραγωγής και εστίασης της δέσμης ηλεκτρονίων, λαμβάνει χώρα σε κενό ($<10^{-3}$ Pa). Η πηγή ηλεκτρονίων η οποία λειτουργεί σε μία περιοχή τάσεων από 0 έως 30 kV, δημιουργεί μια δέσμη ηλεκτρονίων (πρωτογενή ηλεκτρόνια), η οποία διερχόμενη μέσω μιας σειράς μαγνητικών φακών, επιταχύνεται, συγκεντρώνεται και εστιάζεται πάνω στην επιφάνεια του δοκιμίου. Το υπό εξέταση δοκίμιο σαρώνεται από την προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων και τα εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια από την επιφάνεια του δοκιμίου συλλέγονται και ενισχύονται, έτσι ώστε να δημιουργήσουν ένα οπτικό σήμα.

Το είδος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας, εξαρτάται από την αλληλεπίδραση των πρωτογενών ηλεκτρονίων και των ατόμων του υλικού, και μπορεί να είναι:

- A) Ηλεκτρόνια Auger
- B) Δευτερογενή ηλεκτρόνια
- Γ) Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια
- Δ) Ακτίνες - X



Σχήμα 5.25 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

Η παρατήρηση της μορφολογίας των δοκιμίων, στα πλαίσια της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας, έγινε σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM) 515 της εταιρίας Philips, σε τάση 15-30 kV, υπό γωνία προσπτώσεως της ακτινοβολίας 20°.

5.7.8.2 *Πειραματική διαδικασία*

Για τη μελέτη της πορογενούς δομής και ειδικότερα της διασποράς της πολυαιθυλενογλυκόλης στην επιφάνεια και το εσωτερικό των ικριωμάτων, που προέκυψαν από την τεχνική έκπλυσης άλατος, 50/50 PLLA_{PG}/ NaCl και 50/40/10 PLLA_{PG}/NaCl/PEG_{3,000} δομής των υλικών, ελήφθησαν τομές μετά από κρυογενική θραύση σε υγρό άζωτο.

Προκειμένου να ληφθεί εικόνα, απαιτείται η επικάλυψη με χρυσό λόγω της μονωτικής ιδιότητας των πολυμερών. Η επιχρύσωση των δοκιμίων έγινε με ιοντοβολή σε μηχάνημα Polaron 5100. Για να γίνει επαρκής επικάλυψη με χρυσό, 5 έως 10 nm, χρειάζεται η παραμονή τους στο θάλαμο από 90 έως 150 sec. Όταν το κενό στο θάλαμο φτάσει στα 0.08 torr, αυξάνεται η τάση στα 2.5 kV. Τότε αρχίζει η επικάλυψη των δοκιμίων με χρυσό, που πρέπει να γίνεται με ρεύμα 20 έως 25 mA.

5.7.9 Αποικοδόμηση ικριωμάτων

5.7.9.1 Μέτρηση pH

5.7.9.1.1 Αρχή της μεθόδου

Το pH είναι ένας εύχρηστος τρόπος έκφρασης της συγκέντρωσης των ιόντων υδρογόνου πιο σωστά των κατιόντων υδροξωνίου (H_3O^+) σε ένα υδατικό διάλυμα. Πιο συγκεκριμένα, με "pH" συμβολίζεται ο αρνητικός δεκαδικός λογάριθμος της συγκέντρωσης των ιόντων υδροξωνίου στο διάλυμα. Δηλαδή:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

Ακριβέστερος είναι ο ορισμός που δίνεται με χρήση της ενεργότητας, α_{H^+} , των ιόντων H^+ :

$$\text{pH} = -\log[\alpha_{\text{H}^+}]$$

Η ενεργότητα είναι πάντα μικρότερη από τη συγκέντρωση και ορίζεται ως η συγκέντρωση (σε mol/L) ενός ιόντος πολλαπλασιασμένη με το συντελεστή ενεργότητας. Το pH αποτελεί μέτρο οξύτητας ή αλκαλικότητας μιας χημικής ουσίας, εξ' ου και αναφέρεται ως ενεργός οξύτητα. Στους 25 °C, η κλίμακα pH κυμαίνεται από 0 έως 14 και χρησιμοποιείται ευρέως για τον προσδιορισμό της οξύτητας ενός διαλύματος. Διαλύματα για τα οποία η τιμή του pH είναι μικρότερη από 7 χαρακτηρίζονται ως όξινα, ενώ διαλύματα με pH μεγαλύτερο από 7 χαρακτηρίζονται αλκαλικά. Τέλος, τα διαλύματα με pH=7 ονομάζονται ουδέτερα.

5.7.9.1.2 Πειραματική διαδικασία

Στην παρούσα διπλωματική η μέτρηση του pH έγινε στο διάλυμα του PBS στο οποίο ήταν τοποθετημένα τα δείγματα με ηλεκτρονικό πεχάμετρο. Σκοπός των μετρήσεων ήταν η παρακολούθηση και ο έλεγχος της πιθανής αποδόμησης του πολυμερούς PLLA_{PG}. Οι μετρήσεις πραγματοποιούνταν σε σχεδόν ημερήσια βάση.



Σχήμα 5.26 Ηλεκτρονικό πεχάμετρο

Κεφάλαιο 6^ο Χαρακτηρισμός μιγμάτων PLA

6.1 Ιξωδομετρία

Στον Πίνακα 6.1 που ακολουθεί παρατίθενται τα αποτελέσματα της ιξωδομετρίας διαλύματος για τα δείγματα PDLLA_{MG} και PLLA_{PG}. Μελετήθηκαν διαλύματα κόκκων, σκόνης και μορφοποιημένης σκόνης.

Πίνακας 6.1 Αποτελέσματα ιξωδομετρίας δειγμάτων PDLLA_{MG} και PLLA_{PG}

| PDLLA _{MG} | [η] dl/g | M _v (g/mol) |
|------------------------------------|------------|------------------------|
| Σκόνη | 0.24±0.01 | 15,819±357 |
| PLLA _{PG} | [η] dl/g | M _v (g/mol) |
| Κόκκος | 1.72±0.01 | 62,234±437 |
| Σκόνη | 1.93±0.01 | 72,722±369 |
| Σκόνη μορφοποιημένη σε θερμόπρεσσα | 1.76±0.003 | 64,325±150 |

Όσον αφορά στο άμορφο PLA, το μοριακό του βάρος υπολογίστηκε στα 15,819 g/mol. Από τον πίνακα των τιμών του εσωτερικού ιξώδους παρατηρείται ότι το μεγαλύτερο εσωτερικό ιξώδες αντιστοιχεί στα διαλύματα της σκόνης του πολυμερούς, που έχει περάσει από τη συσκευή κονιοποίησης (pulveriser) και είναι σε μορφή πούδρας με μέγεθος κόκκων περίπου 5 μm. Ακολουθούν τα διαλύματα της μορφοποιημένης σκόνης του πολυμερούς στην πρέσσα στους 200 °C για 7 min. Στη συνέχεια, τα μικρότερα εσωτερικά ιξώδη παρουσιάζουν τα διαλύματα κόκκων PLLA_{PG}.

Μετά τη μορφοποίηση του PLLA_{PG} με θερμόπρεσσα, παρατηρείται μείωση του M_v, γεγονός αναμενόμενο καθώς το υλικό υπεβλήθη σε θερμική επεξεργασία (200°C για 7 λεπτά και ψύξη έως τη θερμοκρασία περιβάλλοντος).

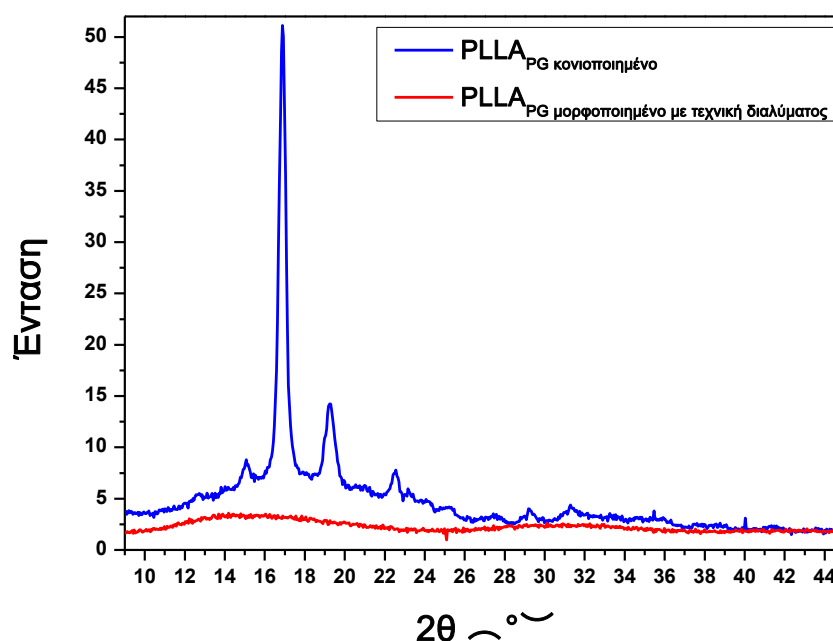
Από τη σύγκριση των δειγμάτων του παρθένου PLLA_{PG} (κόκκος) και του κονιοποιημένου, διαπιστώνεται σημαντική αύξηση του μοριακού βάρους του κονιοποιημένου PLLA_{PG}. Λόγω των μεγάλων θερμικών και μηχανικών φορτίων της τριβής στο μύλο της συσκευής κονιοποίησης είναι αναμενόμενη η τμηματική διάσπαση κάποιων μεγάλου μοριακού βάρους αλυσίδων. Είναι πιθανό όμως, να δημιουργούνται συνθήκες που να ευνοούν την επανένωσή τους σε τυχαία σημεία, η οποία θα μπορούσε να ερμηνεύσει την ύπαρξη μεγαλύτερου μοριακού βάρους αλυσίδων πολυμερούς [31].

6.2 Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD)

Τα πειράματα XRD πραγματοποιήθηκαν στις μη-επεξεργασμένες πρώτες ύλες και στα κατασκευασμένα με τεχνική διαλύματος μίγματα PLLA_{PG}/PEG για να διαπιστωθούν οι τελικές δομικές μεταβολές σε κρυσταλλικό επίπεδο. Στα φάσματα, που ελήφθησαν δεν παρατηρήθηκε μετατόπιση κορυφών.

Από τη σύγκριση των φασμάτων (Σχήμα 6.1) του ακατέργαστου ημικρυσταλλικού PLLA_{PG} και του επεξεργασμένου με τεχνική διαλύματος διαπιστώνεται η απουσία των έντονων κι οξέων κορυφών περίθλασης του ακατέργαστου PLLA. Η διαπίστωση αυτή είναι σύμφωνη με την πολύ μικρή καταγεγραμμένη ενθαλπία τήξης (0.50 J/g) που εμφανίστηκε κατά τη διεξαγωγή πειραμάτων DSC σε κεφάλαιο χαρακτηρισμού, που ακολουθεί.

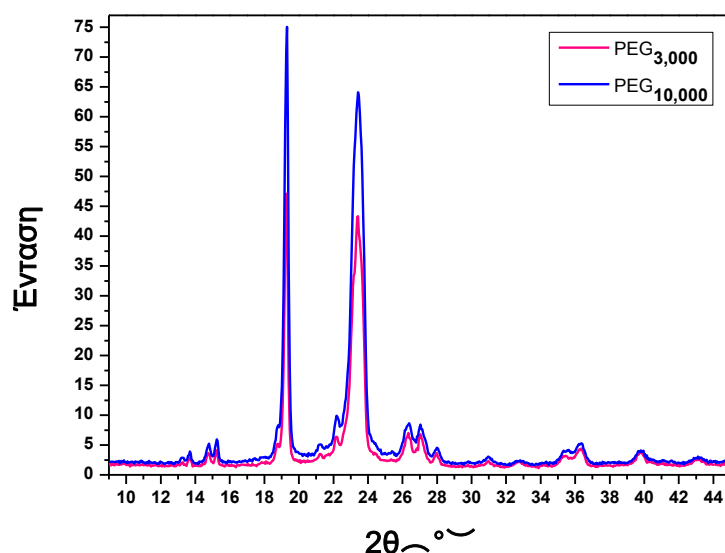
Στο πρότυπο φάσμα περίθλασης του κονιοποιημένου PLLA_{PG} εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές στις γωνίες 12.7°, 14.1°, 15°, 16.8°, 19.1°, 22.4°, 23.1°, 23.7°, 24.9° και 31°.



Σχήμα 6.1 Φάσματα XRD δειγμάτων PLLA_{PG}

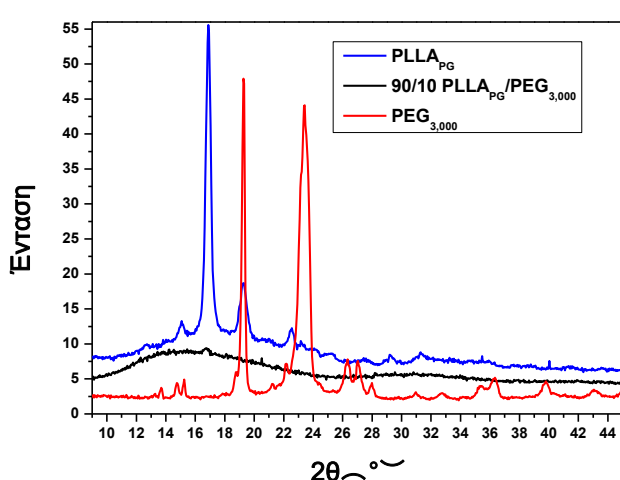
Η ευρεία, άμορφη κορυφή παρατηρήθηκε στις 16.8° του μορφοποιημένου PLLA_{PG} κι οφείλεται στην άμορφη μικροδομή του μετά την κατεργασία με τεχνική διαλύματος [32]. Πιθανόν, ο χρόνος εξάτμισης του διαλύτη δεν είναι επαρκής για το σχηματισμό των κρυστάλλων.

Στο Σχήμα 6.2 παρατίθενται τα πρότυπα φάσματα περίθλασης της ακατέργαστης πολυ(αιθυλενογλυκόλης) με μοριακά βάρη 3,000 και 10,000 g/mol. Και για τους δύο τύπους PEG εμφανίζονται κορυφές περίθλασης στις ίδιες γωνίες 13.2°, 13.6°, 14.8°, 15.2°, 19.3°, 21.3°, 22.3°, 23.4°, 26.3°, 27.0°, 30.9°, 32.7°, 35.5°, 36.3°, 39.8° και 43.1°. Η μεγαλύτερου μοριακού βάρους PEG_{10,000} παρουσιάζει μεγαλύτερη ένταση στις γωνίες αυτές.

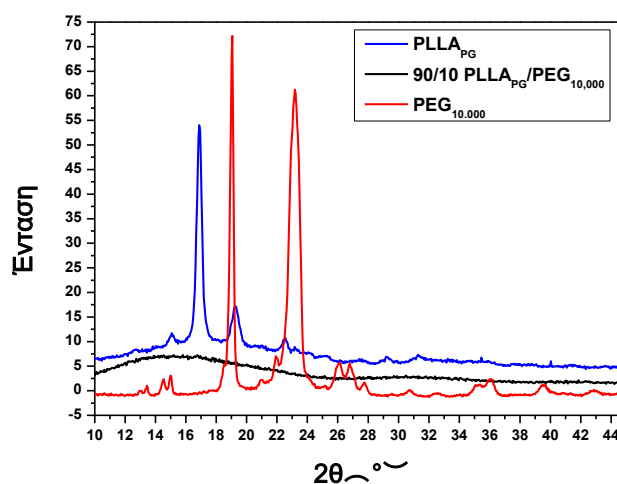


Σχήμα 6.2 Φάσματα XRD δειγμάτων PEG

Στα Σχήματα 6.3 και 6.4 παρατίθενται τα συγκριτικά διαγράμματα XRD μιγμάτων 90/10 PLLA_{PG}/PEG_{3,000} και PLLA_{PG}/PEG_{10,000}. Το φάσμα των films επιβεβαιώνει χαμηλής κρυσταλλικότητας πολυμερικά μίγματα με τη χαρακτηριστική διεσπαρμένη κορυφή περίθλασης της άμορφης φάσης στο εύρος 10-25° [33], [34]. Στα μίγματα με PEG_{3,000} εμφανίζονται δύο χαμηλής έντασης κορυφές στις 14.8° και 16.7°.



Σχήμα 6.3 Φάσμα XRD μίγματος PLLA_{PG}/PEG_{3,000}



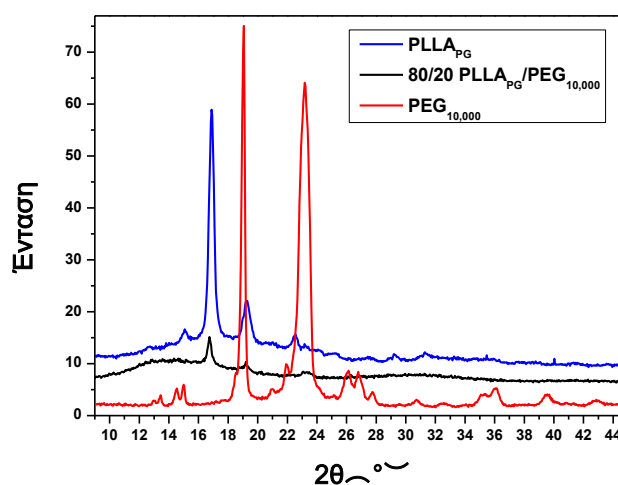
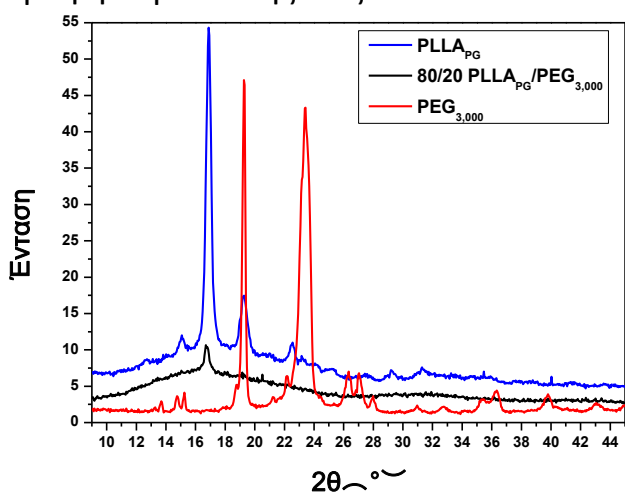
Σχήμα 6.4 Φάσμα XRD μίγματος PLLA_{PG}/PEG_{10,000} με αναλογία 90/10

Επιπρόσθετα των Σχημάτων 6.3 και 6.4, διαπιστώνεται και στα Σχήματα 6.5 και 6.6 ότι δεν εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές μεγάλης έντασης κορυφές κρυσταλλικότητας του PLLA και της PEG στις αναλογίες 90/10 και 80/20 των μιγμάτων. Το γεγονός αυτό πιθανόν οφείλεται στη χαμηλή ευαισθησία της μεθόδου και το όριο ανίχνευσής της. Παρατηρείται στα φάσματα αυτά ότι στα μίγματα PLLA/PEG που κατασκευάστηκαν με τεχνική διαλύματος επιτυγχάνεται πολύ μικρή κρυσταλλικότητα συγκριτικά με τις ακατέργαστες πρώτες ύλες. Η διαφορά αυτή πιθανόν μπορεί να εξηγηθεί λόγω της ταχύτατης εξάτμισης του διαλύτη κατά την κατασκευή των μιγμάτων. Οι κρύσταλλοι δεν προλαβαίνουν να σχηματιστούν στην τέλεια μορφή τους κι έτσι δεν επιτρέπεται η οργάνωση του μίγματος σε κρυσταλλικό. Το συμπέρασμα αυτό επιβεβαιώνεται και από τις ενθαλπίες τήξης που καταγράφονται από τα πειράματα DSC σε επόμενη παράγραφο, όπου η ευρεία κορυφή τήξης υποδηλώνει την τήξη υποδεέστερης ποιότητας κρυστάλλων. [35]

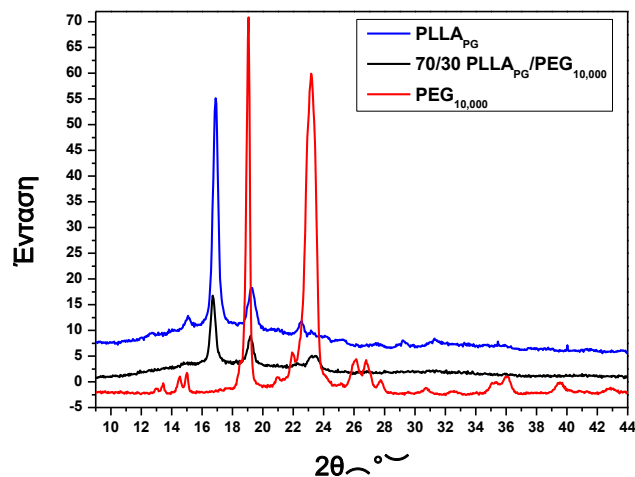
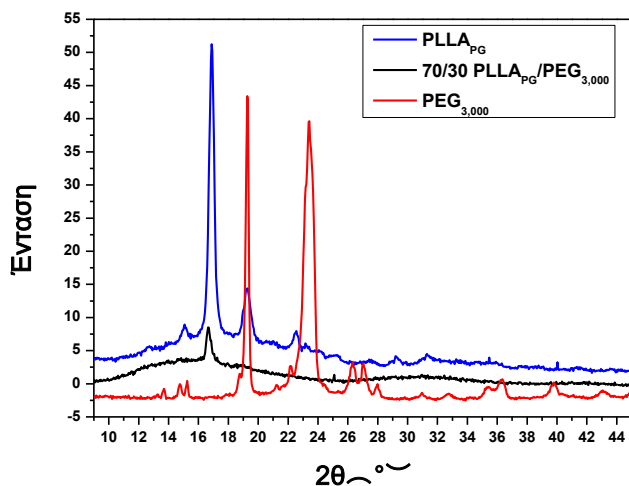
Στα φάσματα που ακολουθούν των μιγμάτων 80/20 PLLA_{PG}/PEG εμφανίζονται εξασθενημένες οι κορυφές κρυστάλλωσης των PLLA και PEG. Διαπιστώνεται κορυφή περίθλασης στις 16.8° που υποδεικνύει την παρουσία κρυσταλλικότητας του PLLA και στα δύο μίγματα. Για τα μίγματα 80/20 PLLA_{PG}/PEG_{10,000} εμφανίζονται επιπλέον μικρής έντασης κορυφές στις γωνίες 11.9° και 19.1° που αντιστοιχούν σε ανάπτυξη κρυσταλλικότητας του PLLA_{PG}. Οι χαμηλής έντασης κορυφές στο συγκεκριμένο φάσμα στις γωνίες 13.6° και 23.4° υποδηλώνουν την ανάπτυξη κρυσταλλικότητας της PEG_{10,000}.

Από την παρατήρηση των φασμάτων διαπιστώνεται στις 14.8° η τάση της PEG_{3,000} των μιγμάτων για ανάπτυξη κρυσταλλικότητας.

Στο εύρος 10-25° εμφανίζεται μία διάσπαρτη περιοχή που αντιστοιχεί στο άμορφο κομμάτι του PLLA_{PG}, ενώ η κρυσταλλική περιοχή έδειξε την τυπική απότομη κορυφή περίθλασης στις 16.8°.



Σχήμα 6.5 Φάσμα XRD μίγματος PLLA_{PG}/PEG_{3,000} Σχήμα 6.6 Φάσμα XRD μίγματος PLLA_{PG}/PEG_{10,000} με αναλογία 80/20



Σχήμα 6.7 Φάσμα XRD μίγματος PLLA_{PG}/PEG_{3,000} Σχήμα 6.8 Φάσμα XRD μίγματος PLLA_{PG}/PEG_{10,000} με αναλογία 70/30

Το φάσμα από τη μελέτη XRD στην επιφάνεια των μιγμάτων με σύσταση 70/30 PLLA_{PG}/PEG επιβεβαιώνει χαμηλής κρυσταλλικότητας πολυμερικά μίγματα με μία έντονη κορυφή περίθλασης στις 16.7°, που αντιστοιχεί στην ανάπτυξη κρυσταλλικότητας του PLLA_{PG} κι έχει μεγαλύτερη ένταση από την ίδια κορυφή στα μίγματα 80/20 PLLA_{PG}/PEG. [33]

Συγκεκριμένα, στο φάσμα των film με σύσταση 70/30 PLLA_{PG}/PEG_{10,000} σημειώνονται οξείες κορυφές μικρής έντασης στις γωνίες 15.1°, 16.7°, 19.2°, 22.3°, 23.3°. Οι γωνίες στις 22.3° 23.3° είναι χαρακτηριστικές της κρυσταλλικότητας της PEG_{10,000}.

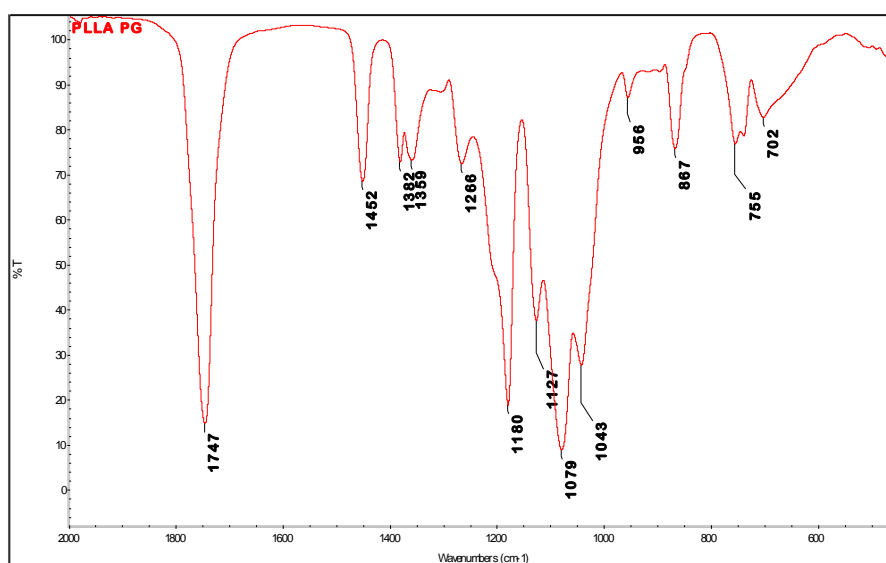
Αυξανόμενη της αναλογίας PEG στα μίγματα διαπιστώνεται αύξηση σε ένταση και πλάτος συγκεκριμένων κορυφών που υποδεικνύουν την παρουσία PLLA_{PG} και PEG στα φιλμ που κατασκευάστηκαν.

Η ευρεία κορυφή που παρατηρείται στα μίγματα με μέγιστο στις 16.8° οφείλεται στην ανάπτυξη της κρυσταλλικής μικροδομής του PLLA. [32]

6.3 Φασματοσκοπία υπερώθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)

Η μελέτη των φασμάτων FT-IR έγινε για να διαπιστωθούν μικρές μετατοπίσεις ή η δημιουργία ή η απουσία χαρακτηριστικών κορυφών ως ένδειξη αλληλεπίδρασης της πολυ(αιθυλενογλυκόλης) με το πολυγαλακτικό οξύ.

Στο Σχήμα 6.9 και τον Πίνακα 6.2, που ακολουθούν φαίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές των λειτουργικών ομάδων του PLLA [36]



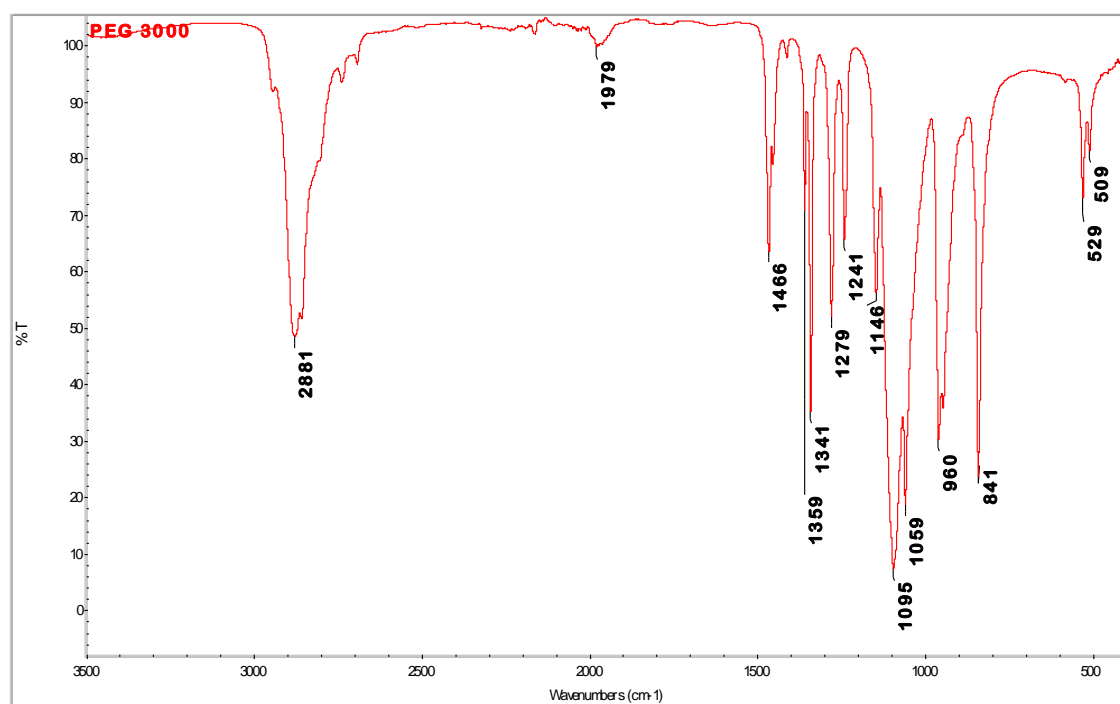
Σχήμα 6.9 Φάσμα IR πολυ(γαλακτικού οξέος) PLLA_{PG} επεξεργασμένου με τεχνική διαλύματος

Πίνακας 6.2 Φάσμα IR πολυγαλακτικού οξέος

| Κυματαριθμός (cm ⁻¹) | Χαρακτηριστικές Ομαδες |
|----------------------------------|--|
| 1747 | δόνησης τάσης -C=O των εστέρων |
| 1180 | ασύμμετρη δόνηση τάσης εστερομάδας -C=O |
| 1043 | συμμετρική δόνηση τάσης C-CH₃ |
| 1452 | ασύμμετρη δόνηση παραμόρφωσης (κάμψη) της -CH₃ |
| 1382 | συμμετρική δόνηση κάμψης του δεσμού C-CH₃ |
| 1359 | δόνηση κάμψης -CH |
| 1264 | δόνηση κάμψης -CH , δόνηση τάσης -COC |
| 1180 (κέντρο) | φαρδιά ζώνη τάσης C-O |
| 1130 | γ δόνηση κάμψης (εκτός επιπέδου) της -CH₃ |
| 956 | δονήσεις τάσης της C-CH₃ και του C-C |
| 867 | δόνηση τάσης της C-COO |
| 755 | δ δόνηση κάμψης (εντός επιπέδου) της -C=O |
| 702 | γ δόνηση κάμψης (εκτός επιπέδου) της -C=O . |

Με τη βιβλιογραφική σύγκριση των φασμάτων των κατασκευασμένων δειγμάτων με τα φάσματα αναφοράς των πρώτων υλών δε διαπιστώνονται σημαντικές διαφορές. Το φάσμα υπέρυθρου του πολυγαλακτικού οξέος παρουσιάζει τη χαρακτηριστική κορυφή δόνησης τάσης C=O των εστέρων στα 1747cm^{-1} . Στα 1180cm^{-1} εμφανίζεται κορυφή, που αντιστοιχεί στην ασύμμετρη δόνηση τάσης, ενώ στα 1043cm^{-1} παρατηρείται η συμμετρική δόνηση τάσης των εστέρων. Στα 1452cm^{-1} εμφανίζεται η δόνηση κάμψης (ασύμμετρη) της $-\text{CH}_3$. Στα 1382cm^{-1} οι δονήσεις κάμψης του δεσμού C- CH_3 δίνουν διπλή κορυφή μαζί με τη δόνηση κάμψης $-\text{CH}$ στα 1359cm^{-1} . Στα 1264cm^{-1} εμφανίζεται η κορυφή δόνησης κάμψης $-\text{CH}$ και δόνησης τάσης $-\text{COC}$. Με κέντρο τα 1180cm^{-1} φαίνεται η φαρδιά ζώνη τάσης του δεσμού C-O, που είναι χαρακτηριστική των εστέρων. Στα 1130cm^{-1} φαίνεται η γ , δηλαδή εκτός επιπέδου δόνηση κάμψης της $-\text{CH}_3$. Στα 956cm^{-1} φαίνονται οι δονήσεις τάσης της C- CH_3 και του δεσμού C-C, ενώ στα 867cm^{-1} φαίνεται η κορυφή της δόνησης τάσης της C-COO. Στα 755cm^{-1} εμφανίζεται κορυφή, που αντιστοιχεί στην εντός επιπέδου δόνηση κάμψης της $-\text{C=O}$ και στα 702cm^{-1} η κορυφή της εκτός επιπέδου δόνησης κάμψης του δεσμού $-\text{C=O}$ [37].

Πιθανή μετατόπιση του φάσματος σε διαφορετικές από τις θεωρητικές συχνότητες οφείλεται στο γεγονός ότι οι μετρήσεις αφορούν σε films PLLA, που έχει προκύψει από την τεχνική διαλύματος, με πολικό διαλύτη (διχλωρομεθάνιο, CH_2Cl_2).

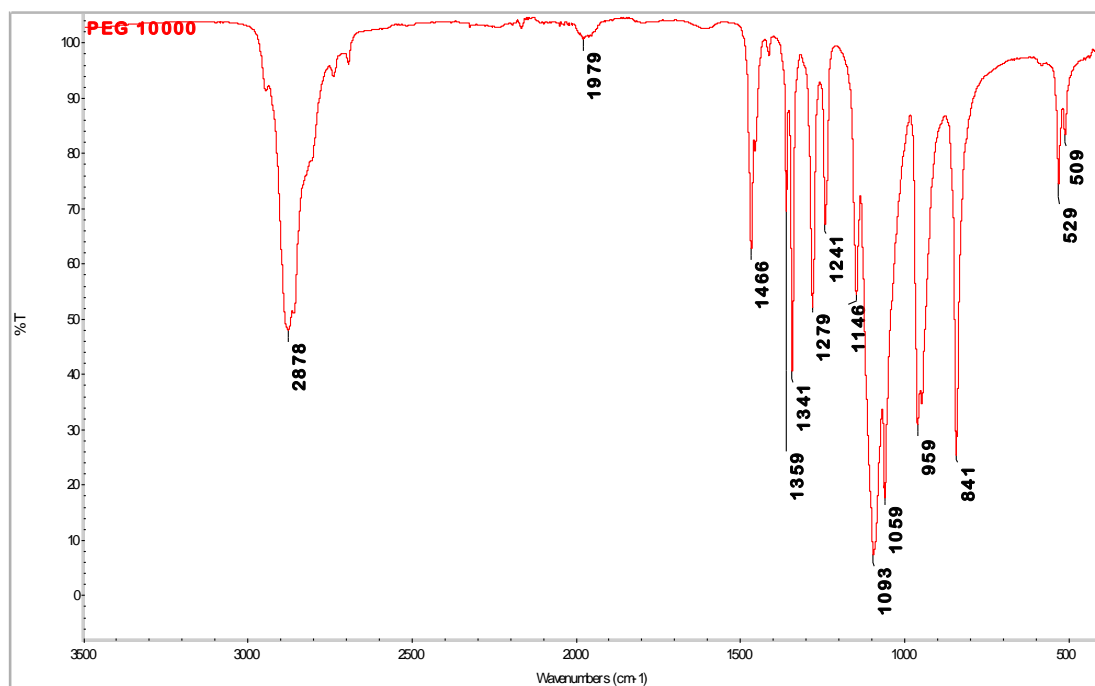


Σχήμα 6.10 Φάσμα IR πολυ(αιθυλενογλυκόλης) $\text{PEG}_{3,000}$ επεξεργασμένης με τεχνική διαλύματος

Στο Φάσμα 6.10 εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές της πολυ(αιθυλενογλυκόλης) $\text{PEG}_{3,000}$ στα 1095cm^{-1} , η οποία οφείλεται στη δόνηση

τάσης του δεσμού C-O-H και στα 2881 cm^{-1} , η οποία οφείλεται στη μεγάλης ισχύος συμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού C-H.

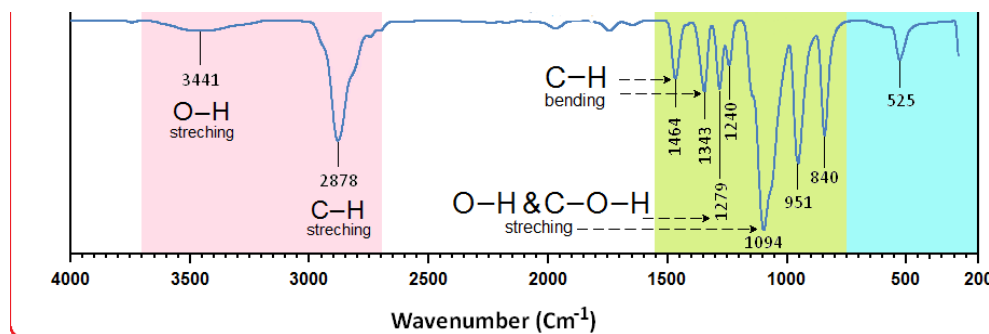
Οι κορυφές στα 1466 cm^{-1} και 1341 cm^{-1} αντιστοιχούν στις δονήσεις κάμψης του δεσμού C-H. Είναι εμφανείς οι χαρακτηριστικές κορυφές στα 1279 cm^{-1} και 1093 cm^{-1} , που αποδίδονται στη δόνηση παραμόρφωσης (στο επίπεδο) της ομάδας O-H και στη δόνηση τάσης της ομάδας C-O-H. Η PEG εμφανίζει μια ισχυρή κορυφή στα 1146 cm^{-1} που είναι χαρακτηριστική του δεσμού C-O-C των αιθέρων [37].



Σχήμα 6.11 Φάσμα IR πολυ(αιθυλενογλυκόλης) PEG_{10,000} επεξεργασμένης με τεχνική διαλύματος

Συμπληρωματικά του φάσματος του Σχήματος 6.10, στο Σχήμα 6.11 εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές της πολυ(αιθυλενογλυκόλης) στα 1093 cm^{-1} , που οφείλεται στη δόνηση τάσης του δεσμού C-O και στα 2878 cm^{-1} , που οφείλεται στη δόνηση τάσης του δεσμού C-H).

Για την ερμηνεία των φασμάτων χρησιμοποιήθηκε βιβλιογραφική ανασκόπηση όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.12 [38].

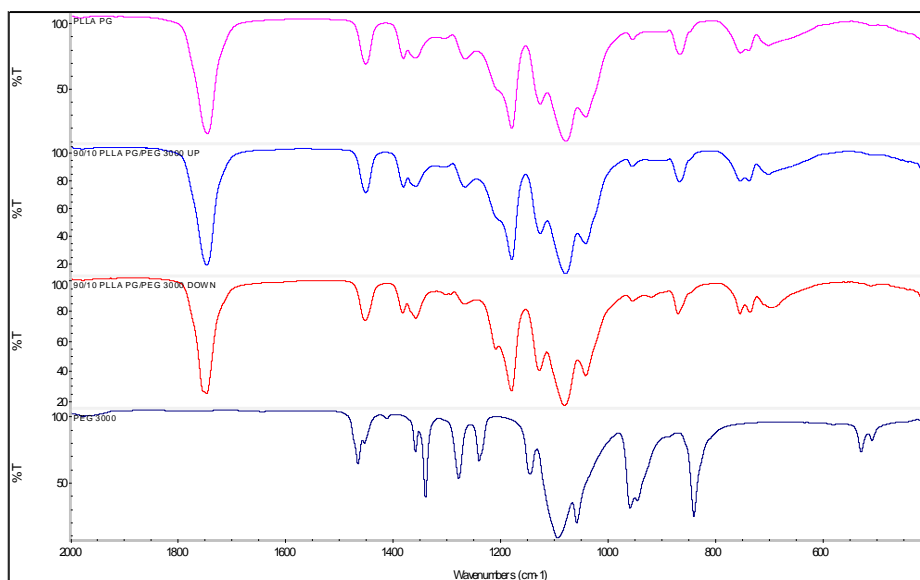


Σχήμα 6.12 Χαρακτηριστικό φάσμα IR πολυ(αιθυλενογλυκόλης) PEG [38]

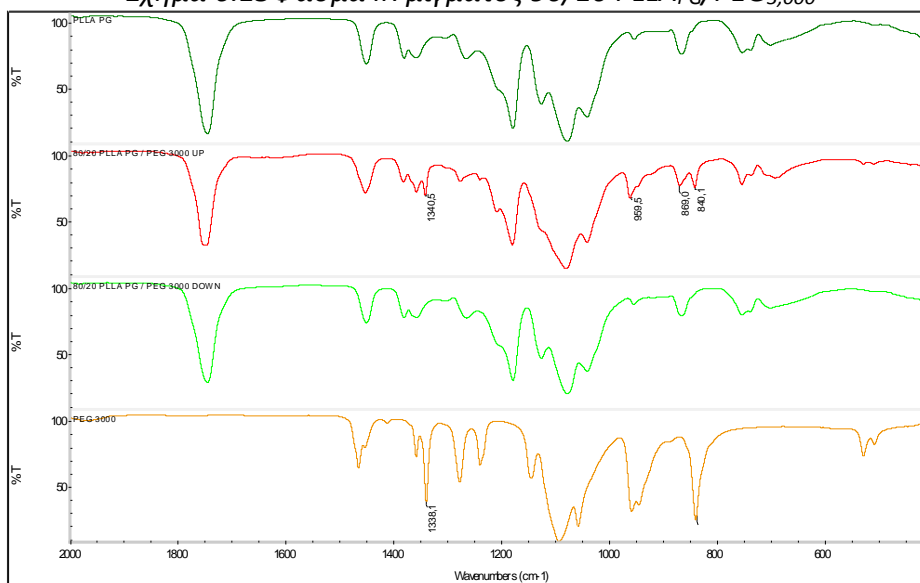
Στα φάσματα των μιγμάτων που έχουν προκύψει από την τεχνική διαλύματος εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές, που συνδέονται με το PLLA και την PEG με μία μεταβλητή αναλογία έντασης η οποία είναι ανάλογη της σύστασης των μιγμάτων.

Στα φάσματα που ακολουθούν εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές απορροφήσεις τόσο του πολυγαλακτικού οξέος όσο και της πολυ(αιθυλενογλυκόλης), με τις κορυφές του πολυγαλακτικού οξέος να εμφανίζονται εντονότερες.

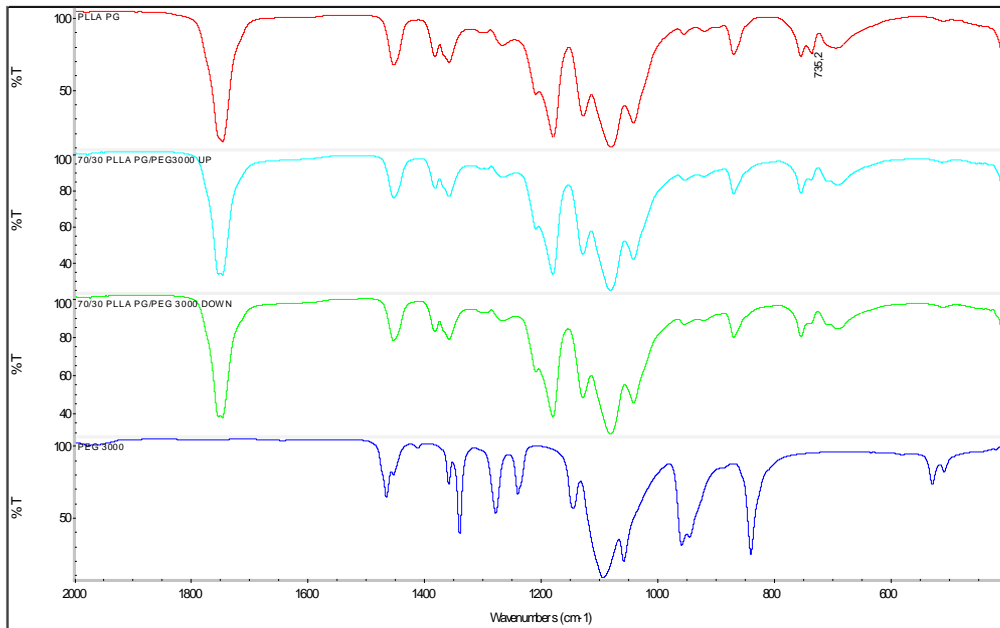
Στο φάσμα του μίγματος 80/20 PLLA_{PG}/PEG_{3,000} του Σχήματος 6.14 εμφανίζονται οι κορυφές του καθαρού PLLA_{PG} και οι χαρακτηριστικές κορυφές της PEG_{3,000} στα 1340, 960 και 840 cm⁻¹.



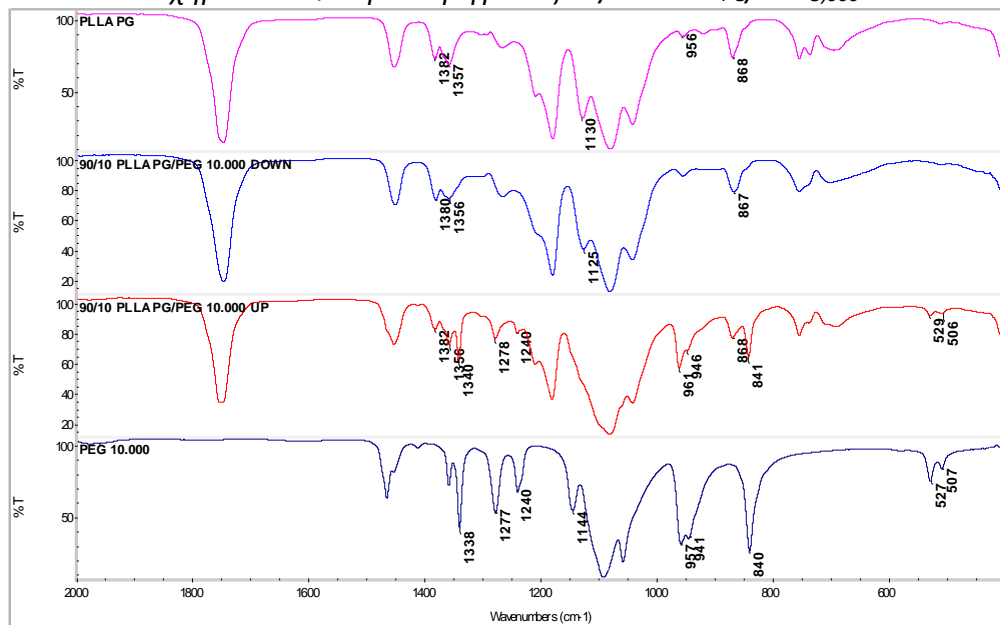
Σχήμα 6.13 Φάσμα IR μίγματος 90/10 PLLA_{PG}/PEG_{3,000}



Σχήμα 6.14 Φάσμα IR μίγματος 80/20 PLLA_{PG}/PEG_{3,000}



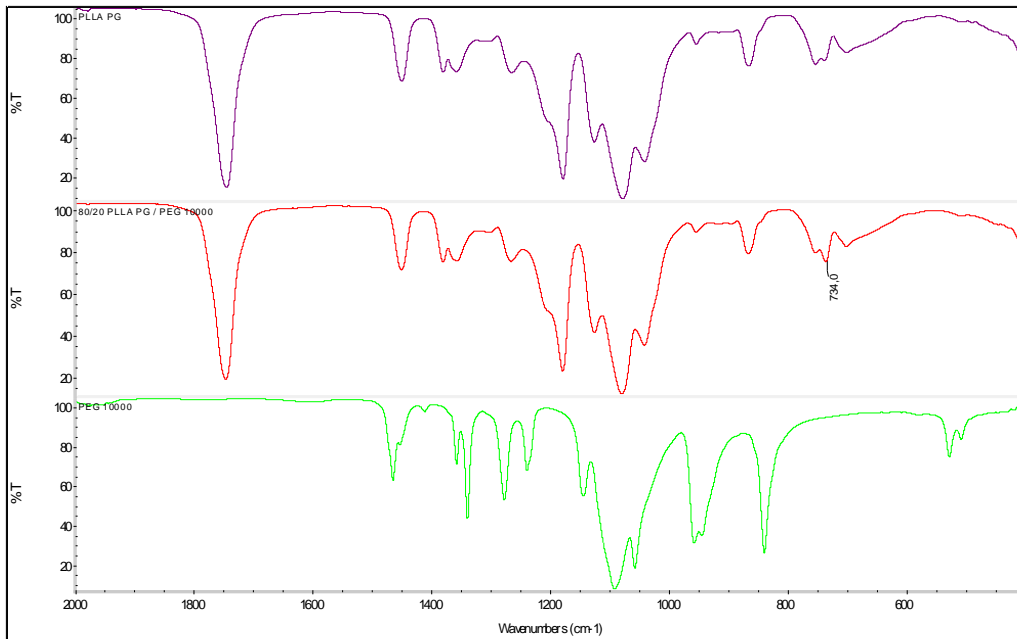
Σχήμα 6.15 Φάσμα IR μίγματος 70/30 PLLA_{PG}/PEG_{3,000}



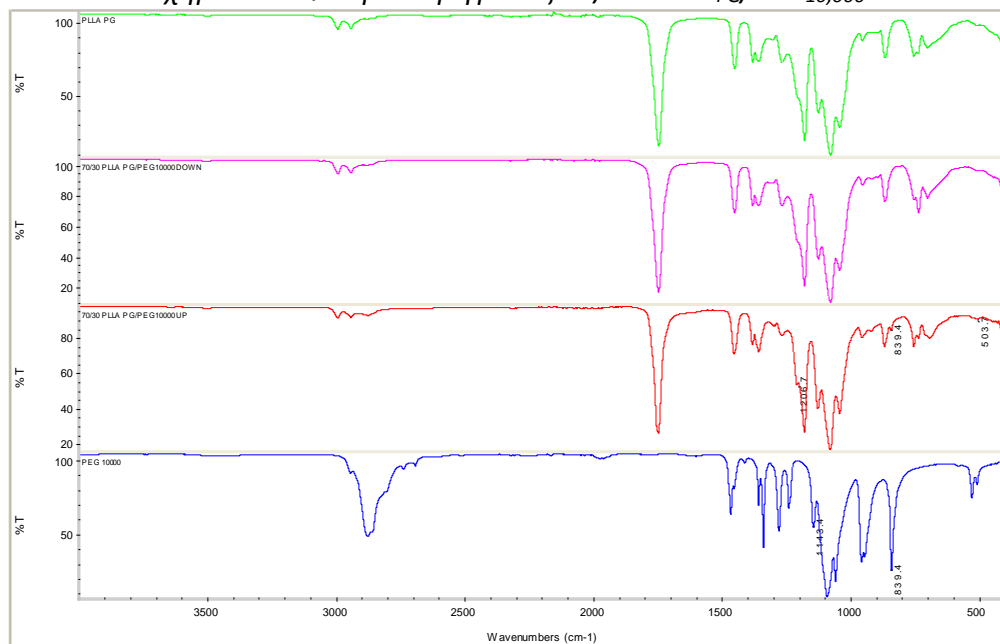
Σχήμα 6.16 Φάσμα IR μίγματος 90/10 PLLA_{PG}/PEG_{10,000}

Στο συγκεκριμένο Φάσμα 6.16 διαπιστώνονται διαφορές κατά τη μέτρηση της πάνω και της κάτω επιφάνειας των δοκιμών. Στην πάνω επιφάνεια (UP-κόκκινο φάσμα) είναι εμφανείς οι χαρακτηριστικές κορυφές της PEG_{10,000} στα 1278 και 1240cm⁻¹ που αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των ομάδων O-H και C-O-H, καθώς και στα 529 και 506cm⁻¹, που αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των ομάδων C-H.

Επίσης, στην πάνω επιφάνεια των μιγμάτων δεν εμφανίζονται χαρακτηριστικές κορυφές στα σημεία 1130 cm⁻¹ και 1144 cm⁻¹, που αντιστοιχούν στο PLA και την PEG αντίστοιχα ενώ εμφανίζεται μετατοπισμένη η διπλή χαρακτηριστική κορυφή της PEG στα 961 cm⁻¹ και 946 cm⁻¹.



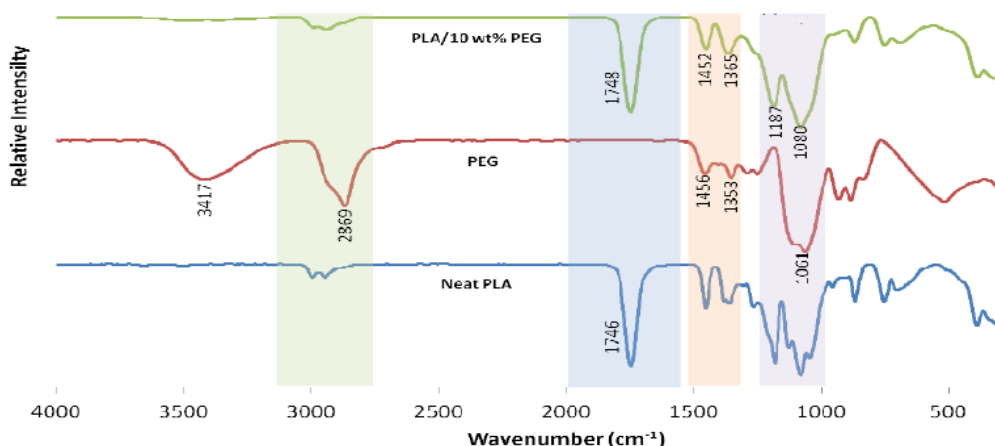
Σχήμα 6.17 Φάσμα IR μίγματος 80/20 PLLA_{PG}/PEG_{10,000}



Σχήμα 6.18 Φάσμα IR μίγματος 70/30 PLLA_{PG}/PEG_{10,000}

Μέσω της φασματοσκοπίας υπεράθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR), και δεδομένης της ευαισθησίας της μεθόδου και του ορίου ανίχνευσής της, δεν παρατηρήθηκε διαφοροποίηση των φασμάτων των μιγμάτων PLA/PEG σε σύγκριση με τα καθαρά συστατικά.

Τα μίγματα PLA/PEG εμφανίζουν σχεδόν τις ίδιες κορυφές απορρόφησης με το παρθένο PLA, παρατήρηση η οποία είναι σύμφωνη με τους Buong Woei Chieng et.al [35].



Σχήμα 6.19 Φάσμα Fourier transform infrared (FTIR) PLA, PEG και μίγματος PLA/PEG [32]

Σε σχετική μελέτη μιγμάτων PLA με PEG χαμηλού μοριακού βάρους όπου χρησιμοποιήθηκε η τεχνική θερμής ανάμειξης ελήφθησαν τα φάσματα του παραπάνω σχήματος.

Το PLA εμφανίζει χαρακτηριστικές κορυφές για τις ομάδες C=O, $-CH_3$ (ασύμμετρη δόνηση τάσης), για την ομάδα $-CH_3$ (συμμετρική δόνηση τάσης), και για το δεσμό C–O, στα 1746, 2995, 2946 and 1080 cm^{-1} , αντίστοιχα. Οι συχνότητες δόνησης κάμψης για τις $-CH_3$ (ασύμμετρη) και $-CH_3$ (συμμετρική) έχουν ταυτοποιηθεί στα 1452 and 1361 cm^{-1} , αντίστοιχα.

Παράλληλα, μία ευρεία κορυφή παρατηρήθηκε στα 3446 cm^{-1} για την PEG, που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης της ακραίας υδροξυλομάδα.

Για τα μίγματα PLA/PEG εμφανίζονται σχεδόν οι ίδιες κορυφές απορρόφησης με το παρθένο PLA. Αυτό σημαίνει ότι δε σχηματίζονται καινούριοι δεσμοί ταυροποιήσιμοι από τη συγκεκριμένη μέθοδο. [32]

Σύμφωνα και με τους Noori et al., που μελέτησαν μίγματα PLA/PEG παρασκευασμένα με την τεχνική διαλύματος, από τις μετρήσεις FTIR των μιγμάτων είναι εμφανής η αναμιξιμότητα και η δομή των μιγμάτων. [39]

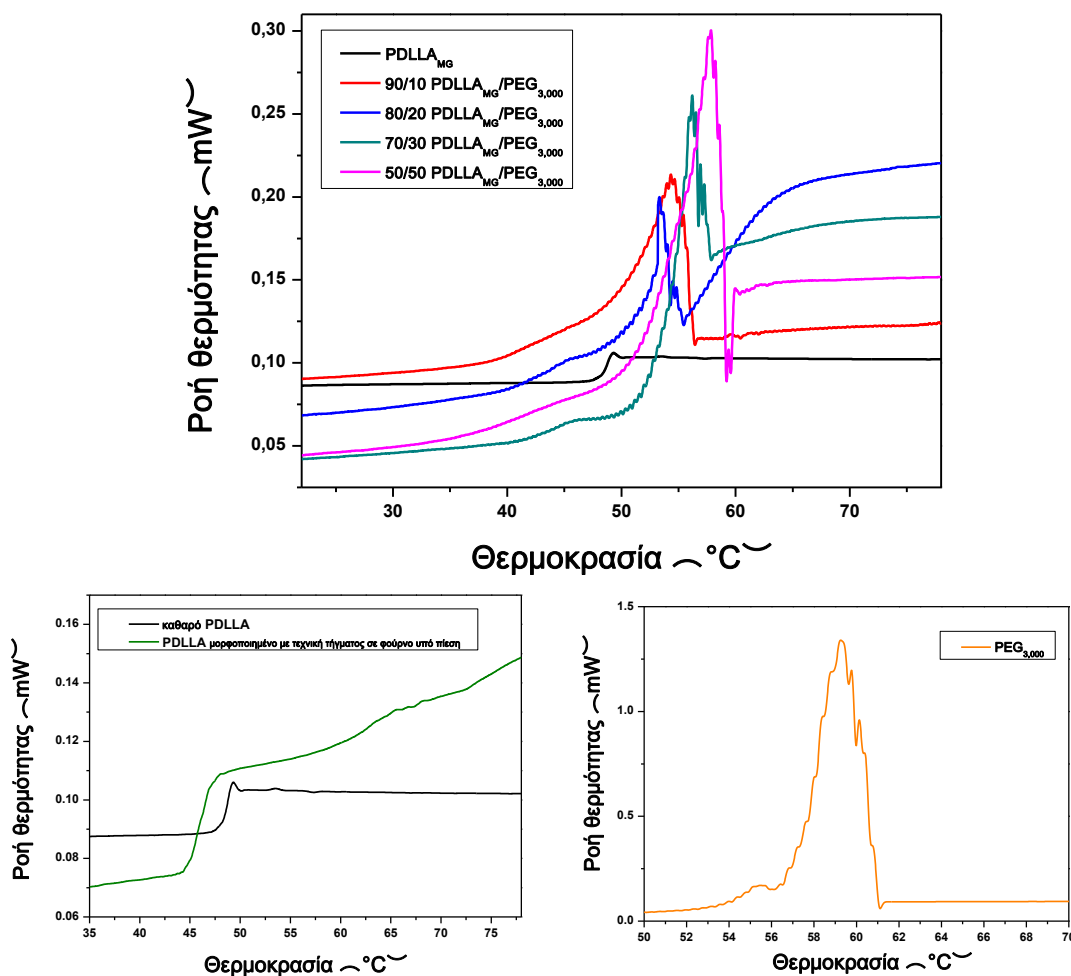
6.4 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

6.4.1 Μίγματα PDLLA

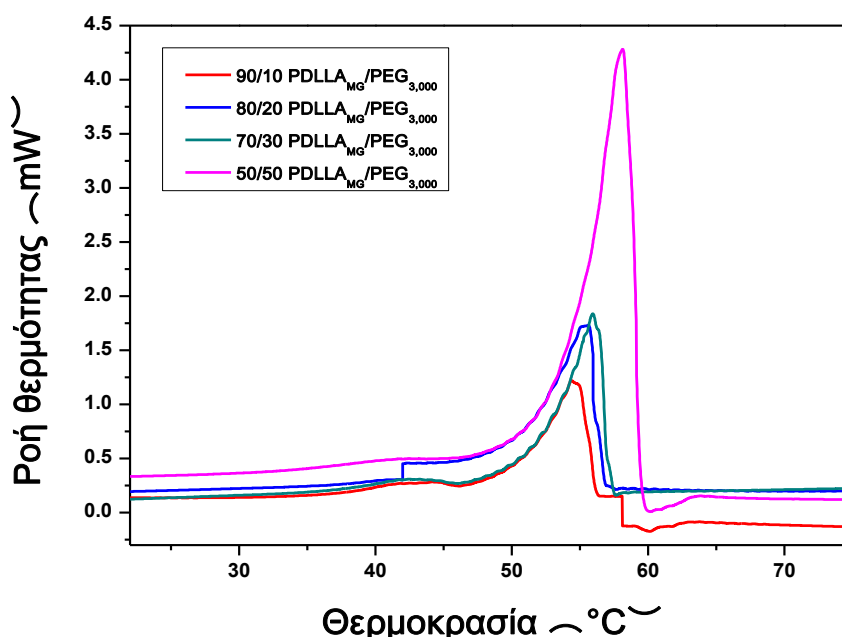
Για το θερμικό χαρακτηρισμό των μιγμάτων PDLLA_{MG}/PEG_{3,000} πραγματοποιήθηκαν πειράματα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης, που ακολουθεί ημιτονοειδή ρυθμό θέρμανσης (ADSC) καθώς η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του PDLLA_{MG} (48°C) συμπίπτει με τη θερμοκρασιακή περιοχή τήξης της φάσης της PEG.

6.4.1.1 Μίγματα με PEG_{3,000}

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) του παρθένου PLA και η θερμοκρασία τήξης (T_m) της φάσης της PEG_{3,000} των μιγμάτων PDLLA_{MG} /PEG_{3,000} υπολογίστηκαν από τα Σχήματα 6.20 και 6.21 και είναι συγκεντρωμένες στους πίνακες, που ακολουθούν.



Σχήμα 6.20 Θερμογραφήματα ADSC των μιγμάτων PDLLA_{MG} /PEG_{3,000} (αντιστρεπτό φάσμα)



Σχήμα 6.21 Θερμογραφήματα ADSC των μιγμάτων PDLLA_{MG}/PEG_{3,000} (μη αντιστρεπτό φάσμα)

Πίνακας 6.3 Αποτελέσματα θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης, τήξης κι ενθαλπίας τήξης των μιγμάτων PDLLA_{MG}/PEG_{3,000}

| Δείγμα | T _g ,PDLLA _{MG} (°C) | T _m ,PEG _{3,000} (°C) | ΔH _m (J/g) | ΔH _m PEG _{3,000} (J/g) |
|----------------------|--|---|-----------------------|--|
| PDLLA _{MG} | 48.1±0.93 | - | - | - |
| 90/10 | 57.2±0.88 | 54.3±0.23 | 19.37±1.63 | 193.7 |
| 80/20 | 55.4±1.12 | 54.9±0.51 | 39.74±0.77 | 198.7 |
| 70/30 | 56.2±1.12 | 57.1±0.75 | 58.26±1.49 | 194.2 |
| 50/50 | 57.9±1.19 | 57.3±0.52 | 100.45±1.97 | 200.9 |
| PEG _{3,000} | - | 61.1±0.39 | 199.16±7.00* | 199.28 |

Η διάκριση των μεταπτώσεων που λαμβάνουν χώρα στο μίγμα PDLLA_{MG}/PEG_{3,000} στο θερμοκρασιακό εύρος 40 με 65°C δεν είναι εύκολη. Τα μίγματα εμφανίζουν T_g στο θερμοκρασιακό εύρος 55-58°C όπου εντοπίζεται μετατοπισμένη η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης της φάσης του PLA. Διαπιστώνεται μεταβολή, η οποία όμως δεν ακολουθεί κάποια σταθερή τάση.

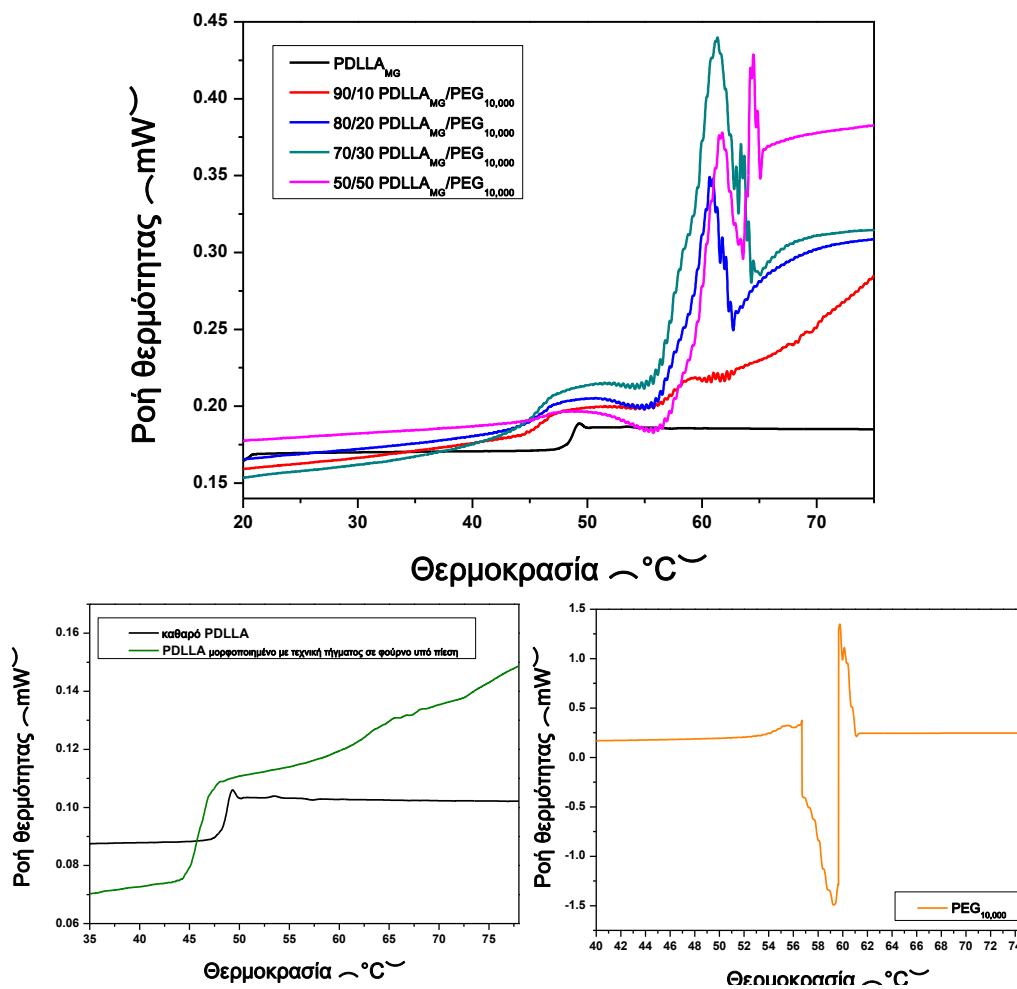
Σύμφωνα με τους Mohapatra et al., τα μικρότερα μόρια της PEG εισάγονται ανάμεσα στα μακρομόρια του PLA κατά τη διαδικασία τήξης και μπορούν να αναπτυχθούν φυσικές αλληλεπιδράσεις όπως δεσμοί υδρογόνου ή δυνάμεις διπόλου-διπόλου μεταξύ των ατόμων. Ως αποτέλεσμα, κάποιες από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αλυσίδων του καθαρού ομογενούς PLA αντικαθίστανται από αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αλυσίδων PLA-PEG του ετερογενούς μίγματος. Αυτό το φαινόμενο οδηγεί σε εμφάνιση μεγαλύτερης κινητικότητας των μακρομορίων κι επομένως μειωμένης ενεργειακής κατανάλωσης

κατά την υαλώδη μετάπτωση ή μείωσης της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης. Τέτοια μείωση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης οφείλεται πρωταρχικά στην τμηματική κινητικότητα των αλυσίδων PLA λόγω της προσθήκης της PEG. [40]

Η T_m της φάσης της PEG_{3,000}, έχει μετατοπιστεί σε χαμηλότερη θερμοκρασία από αυτή του καθαρού πολυμερούς με τάσεις αύξησης αυξανόμενου του ποσοστού της στα συγκεκριμένα πολυμερικά μίγματα. Την τάση αυτή ακολουθούν και οι τιμές της ΔH_m PEG_{3,000}, που προκύπτουν από την κανονικοποίηση του ενδόθερμου στο μη-αντιστρεπτό φάσμα, και δεν εμφανίζουν μεγάλη διαφοροποίηση από την ενθαλπία τήξης της καθαρής PEG_{3,000}.

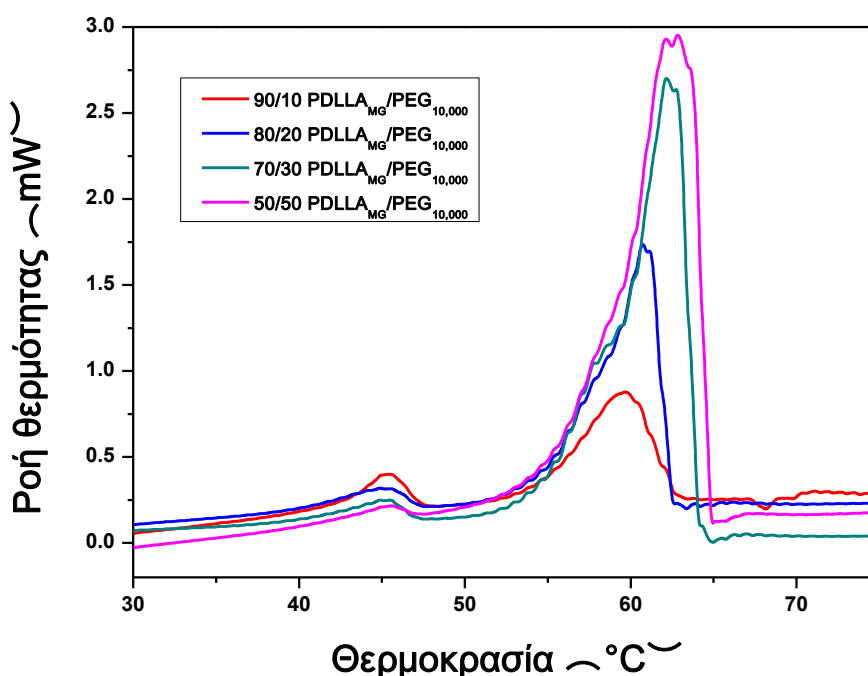
6.4.1.2 Μίγματα με PEG_{10,000}

Στη συνέχεια, παρατίθενται τα θερμογραφήματα και οι πίνακες αποτελεσμάτων της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης, που ακολουθεί ημιτονοειδή ρυθμό θέρμανσης (ADSC) των μιγμάτων PDLLA_{MG}/PEG_{10,000}.



Σχήμα 6.22 Θερμογραφήματα ADSC των μιγμάτων PDLLA_{MG}/PEG_{10,000} (αντιστρεπτό φάσμα)

Η μοριακή χαλάρωση εμφανίζεται συνήθως σαν μία αδύναμη ενδόθερμη μετάβαση στο θερμοκρασιακό εύρος της υαλώδους μετάπτωσης. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 6.22, η συμπεριφορά αυτή μπορεί να οδηγήσει σε μετατόπιση της υπολογιζόμενης T_g κατά κάποιους βαθμούς ή σε παρερμήνευση της T_g σαν ενδόθερμη κορυφή τήξης. Η εμφάνιση του φαινομένου αυτού στην υαλώδη μετάβαση προκαλείται από τάσεις οι οποίες αναπτύσσονται μέσα στο υλικό ως αποτέλεσμα της διαδικασίας κατασκευής, του χειρισμού και της θερμικής ιστορίας. Οι τάσεις αυτές απελευθερώνονται όταν το υλικό θερμαίνεται μέσω της υαλώδους μετάβασης. Ο λόγος για τον οποίο αυτή η χαλάρωση συμβαίνει στην T_g οφείλεται στο γεγονός ότι οι αλυσίδες στο θερμοκρασιακό αυτό εύρος, από άκαμπτες αρχίζουν να ταλαντώνονται τμηματικά κι αυτή η ανάπτυξη κινητικότητας συμβάλει στην απελευθέρωση των τάσεων [41].



Σχήμα 6.23 Θερμογραφήματα ADSC των μιγμάτων PDLLA_{MG}/PEG_{10,000} (μη αντιστρεπτό φάσμα)

Η εμφάνιση στα μη αντιστρεπτά φάσματα των μιγμάτων PDLLA_{MG}/PEG_{10,000} (Σχήμα 6.23) μίας δεύτερης χαμηλής κορυφής ($T_{endo\ trans}$) κοντά στην περιοχή που εμφανίζεται η οξεία κορυφή τήξης της PEG_{10,000} ($T_{m,PEG10,000}$) πιθανώς οφείλεται στην τήξη ενός κρυσταλλικού πληθυσμού ατελών κρυσταλλικών διαμορφώσεων της PEG_{10,000}, που σχηματίστηκαν από μία πρωτογενή κρυστάλλωση [42].

Από την ανάλυση των θερμογραφημάτων προκύπτει στον Πίνακα 6.4 ότι η κορυφή $T_{endotrans}$ εμφανίζεται στο θερμοκρασιακό εύρος 44.5-45.7°C. Η $T_{endo\ trans}$ παραμένει δηλαδή σχεδόν σταθερή με την αύξηση την περιεκτικότητας των μιγμάτων σε PEG_{10,000}.

Από τα αποτελέσματα του πίνακα που ακολουθεί διαπιστώνεται μία μικρή μετατόπιση της θερμοκρασίας τήξης της PEG_{10,000} σε χαμηλότερο θερμοκρασιακό εύρος. Αυξανόμενης της αναλογίας προσθήκης της PEG, η θερμοκρασία τήξης της στα μίγματα αυξάνεται.

Από τη μελέτη των συστημάτων αυτών διαπιστώνεται ότι η T_g του άμορφου PLA δεν επηρεάζεται αισθητά από την αυξανόμενη αναλογία της PEG_{10,000} στα μίγματα, πέρα από τη μετατόπισή της σε υψηλότερο θερμοκρασιακό εύρος. Η αύξηση που καταγράφεται πιθανώς οφείλεται σε δομική αναδιοργάνωση του PDLLA_{MG} και σε αργή κρυστάλλωση της PEG.

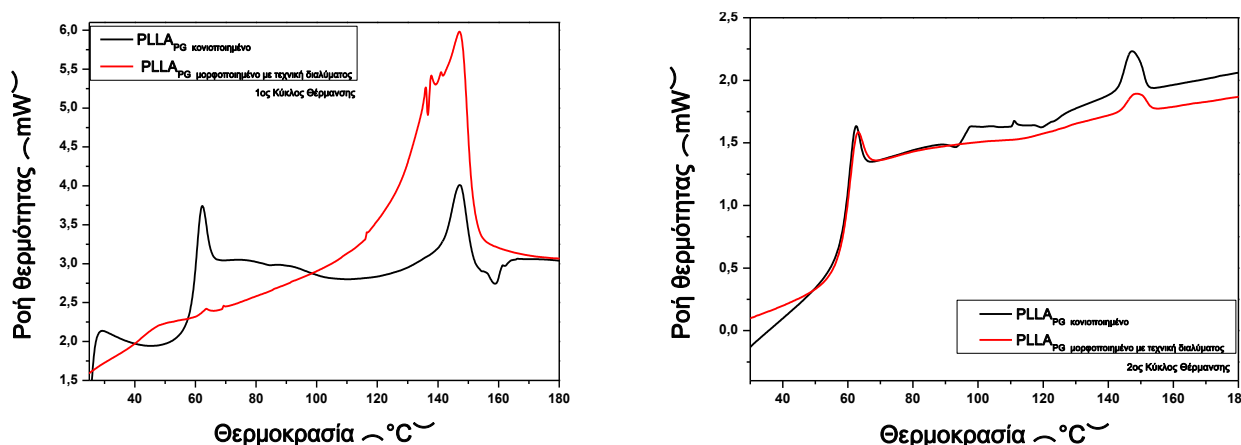
Πίνακας 6.4 Αποτελέσματα θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης, τήξης κι ενθαλπία τήξης των μιγμάτων PDLLA_{MG}/PEG_{10,000}

| Δείγμα | T_g, PDLLA MG (°C) | T_{endo trans} (°C) | T_(m,PEG10,000) (°C) |
|-----------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|
| PDLLA_{MG} | 48.1±0.93 | - | - |
| 90/10 | 58.7±2.17 | 45.6±0.82 | 59.4±0.10 |
| 80/20 | 57.1±1.42 | 45.7±0.49 | 60.6±0.35 |
| 70/30 | 56.8±1.24 | 44.5±0.77 | 61.7±0.01 |
| 50/50 | 58.4±1.23 | 44.9±0.86 | 62.8±0.16 |
| PEG_{10,000} | - | - | 64.8±0.18 |

6.4.2 Μίγματα PLLA

Στα γραφήματα και τους πίνακες, που ακολουθούν, παρατίθενται τα αποτελέσματα, τα οποία ελήφθησαν για τα δείγματα PLLA_{PG}, που έχουν προκύψει από την τεχνική διαλύματος. Από τα αναφερόμενα γραφήματα είναι δυνατή η εύρεση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης T_g , της θερμοκρασίας μέγιστου ρυθμού ψυχρής κρυστάλλωσης T_{cc} , της ενθαλπίας ψυχρής κρυστάλλωσης ΔH_{cc} , της θερμοκρασίας μέγιστου ρυθμού τήξης T_m και της ενθαλπίας τήξης ΔH_m . ως βηματική αλλαγή στη γραμμή βάσης, ως εξώθερμη κορυφή και ως ενδόθερμη κορυφή αντίστοιχα.

Στα Σχήματα 6.24 φαίνονται οι καμπύλες DSC κατά τους δύο κύκλους θέρμανσης για το παρθένο PLLA_{PG}.



Σχήμα 6.24 Συγκριτικές καμπύλες DSC PLLA_{PG} κατά τον πρώτο και το δεύτερο κύκλο θέρμανσης

Αξίζει να σημειωθεί ότι ο συγκεκριμένος τύπος PLA με ρυθμό ψύξης 10°C/min δε δίνει κρυστάλλωση κατά τον κύκλο ψύξης. Κατά τον πρώτο κύκλο θέρμανσης δε σχηματίζεται κορυφή ψυχρής κρυστάλλωσης αλλά μία ενδιάμεση περιοχή εξώθερμου η οποία αποδίδεται στους χαμηλής ποιότητας κρυστάλλους που είχαν καταστραφεί κατά τη διαδικασία της κονιοποίησης. Το εξώθερμο αυτό εξαπλώνεται σε μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος, ξεκινώντας από χαμηλότερες θερμοκρασίες λόγω της αυξημένης κινητικότητας, που αναμένεται ως αποτέλεσμα της μηχανικής καταπόνησης από την κατεργασία [43].

Πίνακας 6.5 Αποτελέσματα πρώτου και δεύτερου κύκλου θέρμανσης DSC δειγμάτων PLLA_{PG}

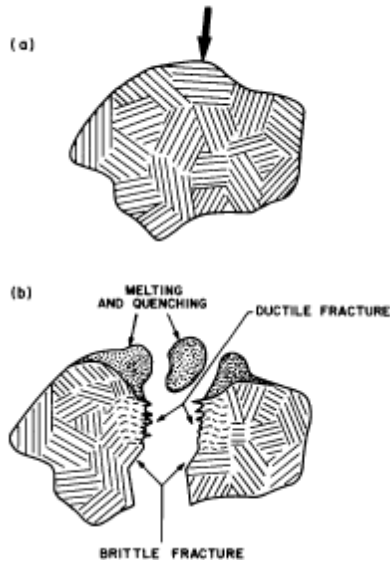
| Δείγμα | 1 ^{ος} Κύκλος θέρμανσης | | |
|--|----------------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| | T _g (°C) | T _{m, PLLA PG} (°C) | ΔH _{m, PLLA PG} (J/g) |
| PLLA _{PG} , Κονιοποιημένο | 58.0±0.70 | 147.1±0.69 | 5.84±0.13 |
| PLLA _{PG} , επεξεργασμένο με τεχνική διαλύματος | - | 146.5±0.85 | 30.4±0.12 |
| Δείγμα | 2 ^{ος} Κύκλος θέρμανσης | | |
| | T _g (°C) | T _{m, PLLA PG} (°C) | ΔH _{m, PLLA PG} (J/g) |
| PLLA _{PG} , Κονιοποιημένο | 59.2±0.09 | 147.2±0.31 | 1.10±0.25 |
| PLLA _{PG} , επεξεργασμένο με τεχνική διαλύματος | 59.0±0.41 | 147.8±0.49 | 0.50±0.06 |

Η ενδόθερμη κορυφή τήξης του κονιοποιημένου PLLA_{PG} και του επεξεργασμένου με τεχνική διαλύματος εμφανίζει μέγιστο περίπου στους 147°C.

Κατά τον πρώτο κύκλο θέρμανσης, το δείγμα του καθαρού PLLA_{PG}, που έχει κατασκευαστεί με τεχνική διαλύματος χαρακτηρίζεται από ύπαρξη περιοχής θερμοκρασιών τήξης και μεγάλη ΔH_m (30.4 J/g σε σύγκριση με τα 5.84 J/g του κονιοποιημένου PLLA_{PG}). Η περιοχή αυτή επηρεάστηκε σημαντικά από την αργή πραγματοποίηση της κρυστάλλωσης κατά την εξάτμιση του διαλύτη στο στάδιο παρασκευής.

Κατά την κονιοποίηση λαμβάνουν χώρα φαινόμενα όπως θραύση κρυστάλλων (Σχήμα 6.25) τα οποία πηγάζουν από τη μηχανική καταπόνηση που συνδέεται με τις προσκρούσεις που γίνονται. Παρόλα αυτά, σύμφωνα με τους Andrew et al., η τοπική επίτευξη υψηλών θερμοκρασιών στους κόκκους PLA που κονιοποιούνται είναι πιθανόν να προκαλούν αναδιοργάνωση της κρυσταλλικότητας [43], κάτι, που πιθανώς δικαιολογεί το εξώθερμο του πρώτου κύκλου θέρμανσης του κονιοποιημένου PLLA_{PG}.

CRYSTALLOGRAPHIC CHANGES

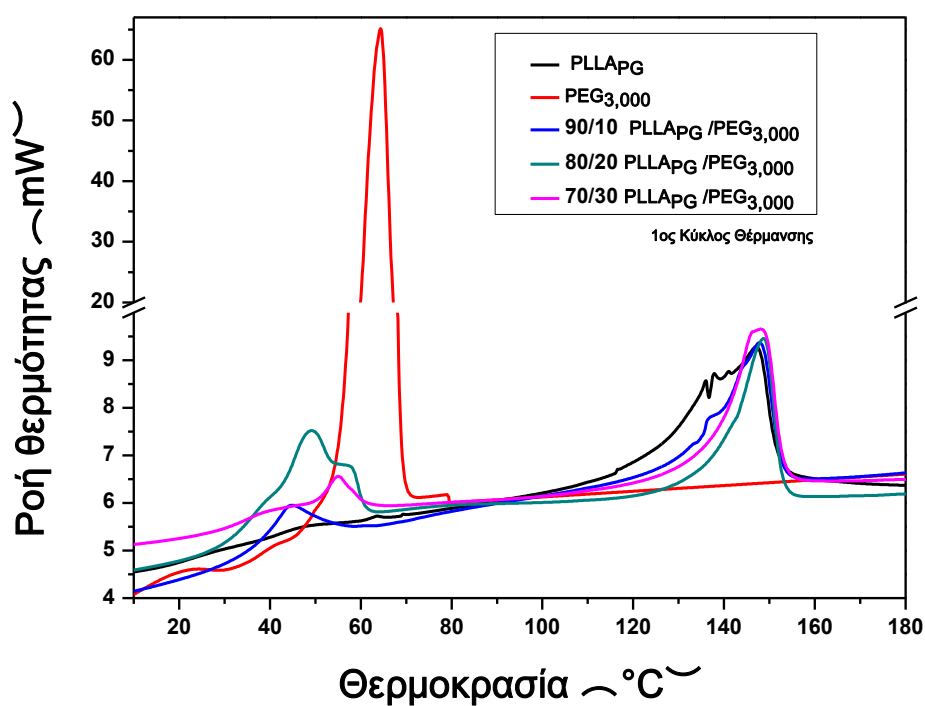


Σχήμα 6.25 Σχηματική αναπαράσταση των διαδικασιών, που πιθανώς λαμβάνουν χώρα κατά την κρυστοποίηση των πολυμερικών σωματιδίων κατά την κρυστοποίηση με ταυτόχρονη χρήση υγρού αζώτου [43]

Η καταπόνηση του πολυμερούς από τη διαδικασία κατασκευής του είναι αναστρέψιμη μετά από επακόλουθη επαναθέρμανση, όπως φαίνεται και στη μελέτη του δεύτερου κύκλου θέρμανσης των δειγμάτων DSC. Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 6.5 διαπιστώνεται ότι η διαδικασία παρασκευής των δοκιμίων με την τεχνική διαλύματος δεν επηρέασε ούτε την T_g , ούτε την T_m του PLLA_{PG}.

6.4.2.1 Μίγματα με PEG_{3,000}

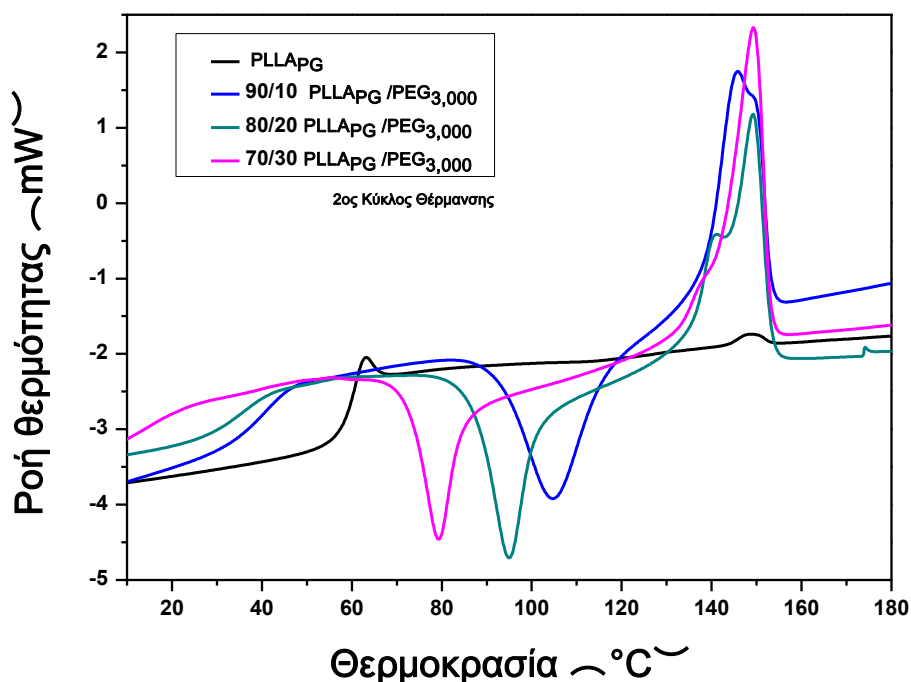
Στα Σχήματα 6.26 κι 6.27 φαίνονται οι καμπύλες DSC κατά τους δύο κύκλους θέρμανσης για τα μίγματα PLLA_{PG}/PEG_{3,000}. Είναι εμφανές ότι κατά τον πρώτο κύκλο θέρμανσης η θέση και το εμβαδόν των κορυφών τήξης των μιγμάτων PLLA_{PG}/PEG_{3,000} δεν παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές από αυτές του καθαρού PLLA_{PG}. Από την κανονικοποίηση των αποτελεσμάτων ΔH_m του Πίνακα 6.7 η προσθήκη της PEG οδηγεί σε αύξηση της ενθαλπίας τήξης του PLLA_{PG} αυξανομένης της αναλογίας του, όπως υπολογίστηκε από τον πρώτο κύκλο θέρμανσης.



Σχήμα 6.26 Καμπύλες DSC των μιγμάτων PLLA_{PG}/PEG_{3,000} κατά τον πρώτο κύκλο θέρμανσης

Όπως αναφέρθηκε και για το προηγούμενο σύστημα, στο θερμοκρασιακό εύρος υαλώδους μετάπτωσης του PLLA_{PG} (58°C) και τήξης της PEG_{3,000} (62°C) λαμβάνουν χώρα ενδόθερμες μεταπτώσεις που αναφέρονται στον Πίνακα 6.6, με τον όρο T_{endo trans}. Οι μεταπτώσεις αυτές δεν εμφανίζονται κατά το δεύτερο κύκλο θέρμανσης όπου έχουν ολοκληρωθεί τα φαινόμενα χαλάρωσης των αλυσίδων αλλά και ούτε κατά τον αντίστοιχο πρώτο κύκλο θέρμανσης του PLLA_{PG}. Επομένως, πιθανότατα αποδίδονται στην τήξη της PEG_{3,000} μέσα στη μήτρα PLLA_{PG} και σύμφωνα με τα δεδομένα του Πίνακα 6.6 εμφανίζουν τάση αύξησης με αύξηση της αναλογίας της PEG στα μίγματα.

Στο Σχήμα 6.27 εμφανίζεται κορυφή ψυχρής κρυστάλλωσης. Είναι σύνηθες φαινόμενο κατά τη θέρμανση του PLLA κάποια τμήματα αλυσίδων να αποκτούν αρκετή ενέργεια ώστε να συμμετέχουν στο σχηματισμό ατελών κρυστάλλων. Όλες οι κρυσταλλικές περιοχές λιώνουν τελικά στην περιοχή τήξης του ημι-κρυσταλλικού πολυμερούς.



Σχήμα 6.27 Καμπύλες DSC των συνθέτων PLLA_{PG} /PEG_{3,000} κατά το δεύτερο κύκλο θέρμανσης

Οι περιοχές ψυχρής κρυστάλλωσης και τήξης είναι αδύνατον να αλληλεπικαλυφθούν καθώς είναι αποτέλεσμα αντιφατικών παραγόντων. Η ανάπτυξη κρυστάλλων εξαρτάται από έναν παράγοντα μεταφοράς, ο οποίος αφορά στον αριθμό των αλυσίδων που έχουν αρκετή ενέργεια για να συμμετάσχουν στο σχηματισμό κρυσταλλικών φυλλιδικών πλακιδίων. Ο παράγοντας αυτός αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Ο άλλος παράγοντας είναι ο παράγοντας πυρήνωσης και αφορά στον αριθμό των κέντρων πυρήνωσης για το σχηματισμό κρυστάλλων. Ο παράγοντας αυτός ενισχύεται με τη μείωση της θερμοκρασίας.

Συνδυάζοντας το Σχήμα 6.27 με τον Πίνακα 6.8 διαπιστώνεται ότι η T_g μειώνεται σταδιακά από τους 59°C του καθαρού PLLA_{PG} στους 41.9°C του μίγματος PLLA_{PG}/PEG_{3,000} με προσθήκη 10wt% PEG_{3,000}. Για τα μίγματα με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε PEG_{3,000} η T_g εμφανίζει περαιτέρω σημαντική μείωση.

Πίνακας 6.6 Αποτελέσματα θερμοκρασιών τήξης του πρώτου και του δεύτερου κύκλου θέρμανσης DSC. των μιγμάτων PLLA_{PG}/PEG_{3,000}

| Δείγμα | 1 ^{ος} Κύκλος θέρμανσης | | 2 ^{ος} Κύκλος θέρμανσης |
|-----------------------|----------------------------------|------------------------------|----------------------------------|
| | T _{endo trans} (°C) | T _{m, PLLA PG} (°C) | T _{m, PLLA PG} (°C) |
| PLLA _{PG} * | - | 147.1±0.69 | 147.2±0.31 |
| PLLA _{PG} ** | - | 146.5±0.85 | 147.8±0.49 |
| 90/10 | 51.9±0.75 | 147.7±0.20 | 148.3±0.08 |
| 80/20 | 53.8±0.98 | 147.8±1.08 | 149.1±0.04 |
| 70/30 | 55.2±0.47 | 148.0±0.18 | 148.8±0.03 |
| PEG _{3,000} | 62.1±0.36 | - | - |

*Κονιοποιημένο

** Μετά από επεξεργασία με τεχνική διαλύματος

Από τα δεδομένα του Πίνακα 6.6 η T_m του PLLA_{PG} δεν εμφανίζει μεταβολή ούτε κατά τον πρώτο, ούτε κατά το δεύτερο κύκλο θέρμανσης.

Πίνακας 6.7 Αποτελέσματα ενθαλπιών τήξης του πρώτου και του δεύτερου κύκλου θέρμανσης DSC. των συνθέτων PLLA_{PG}/PEG_{3,000}

| Δείγμα | 1 ^{ος} Κύκλος θέρμανσης | | | |
|-----------------------|----------------------------------|----------------------------|-----------------------|--------------------------------|
| | ΔH _{endo trans} (J/g) | ΔH _{m, PEG} (J/g) | ΔH _m (J/g) | ΔH _{m, PLLA PG} (J/g) |
| PLLA _{PG} * | - | - | 5.84±0.13 | 5.8 |
| PLLA _{PG} ** | - | - | 30.4±0.12 | 30.4 |
| 90/10 | 12.41±3.98 | 124.1 | 27.41±2.31 | 30.5 |
| 80/20 | 17.27±7.28 | 86.4 | 23.20±0.28 | 29.0 |
| 70/30 | 7.79±0.18 | 26.0 | 29.52±0.57 | 42.2 |
| PEG _{3,000} | 183.70±5.04 | 183.7 | - | - |

| Δείγμα | 2 ^{ος} Κύκλος θέρμανσης | |
|-----------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| | ΔH _m (J/g) | ΔH _{m, PLLA PG} (J/g) |
| PLLA _{PG} * | 1.10±0.25 | 1.1 |
| PLLA _{PG} ** | 0.50±0.06 | 0.5 |
| 90/10 | 23.2±0.00 | 25.8 |
| 80/20 | 24.89±1.35 | 35.6 |
| 70/30 | 22.79±0.55 | 28.5 |
| PEG _{3,000} | - | - |

*Κονιοποιημένο

** Μετά από επεξεργασία με τεχνική διαλύματος

Το καθαρό πολυγαλακτικό οξύ, που έχει επεξεργαστεί με την τεχνική διαλύματος εμφανίζει T_g, και T_m στους 59°C και 147.8°C αντίστοιχα. Από τα αποτελέσματα των θερμογραφημάτων DSC, η PEG_{3,000} εμφανίζει T_m στους 59.8°C. Στις καμπύλες, που προηγούνται εμφανίζεται η επίδραση της χαμηλού μοριακού βάρους PEG στη συμπεριφορά τήξης του PLA. Σύμφωνα με τα δεδομένα του Πίνακα

6.7, διαπιστώνεται αύξηση της κανονικοποιημένης $\Delta H_{m, PLLAPG}$ με αύξηση του ποσοστού της PEG_{3,000}, γεγονός που ερμηνεύεται από το ότι η παρουσία της μίας φάσης λειτουργεί ενισχυτικά στο μηχανισμό κρυστάλλωσης του άλλου πολυμερούς. Δίνεται χρόνος στο PLA για ανάπτυξη της κρυσταλλικότητάς του, κάτι το οποίο διατηρείται και κατά το δεύτερο κύκλο θέρμανσης.

Πίνακας 6.8 Αποτελέσματα θερμοκρασίας κρυστάλλωσης, υαλώδους μετάπτωσης, ψυχρής κρυστάλλωσης, τήξης κι ενθαλπίας κρυστάλλωσης, ψυχρής κρυστάλλωσης και τήξης των μιγμάτων PLLA_{PG}/PEG_{3,000}

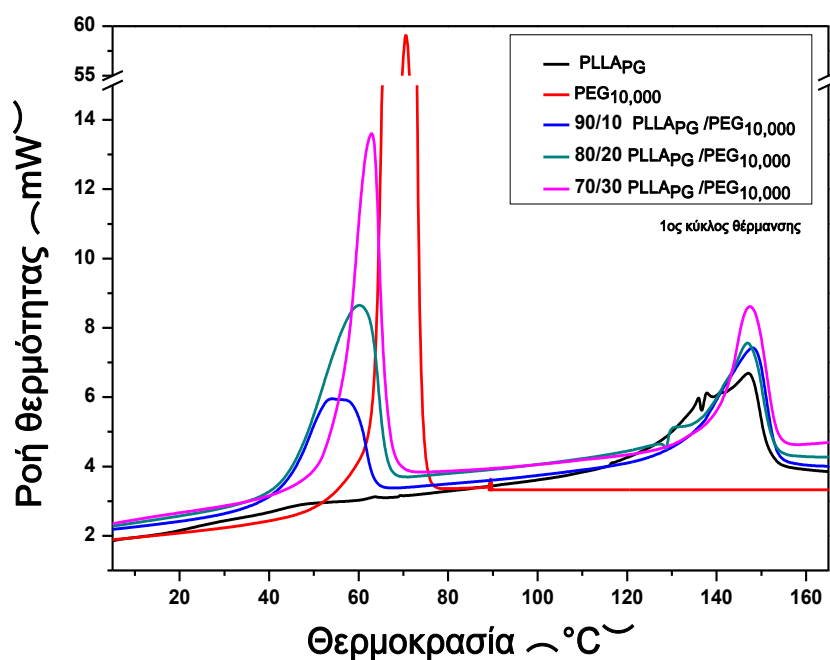
| Δείγμα | 2 ^{ος} Κύκλος θέρμανσης | | | |
|--|----------------------------------|----------------------|------------------------|------------------------------|
| | T _g (°C) | T _{cc} (°C) | ΔH _{cc} (J/g) | ΔH _{cc, PLLA} (J/g) |
| PLLA _{PG} Κονιοποιημένο | 59.2±0.09 | 113.6±0.19 | -0.65±0.24 | -0.65 |
| PLLA _{PG} Επεξεργασμένο με τεχνική διαλύματος | 59.0±0.41 | - | - | - |
| 90/10 | 41.9±0.86 | 104.9±0.10 | -19.38±0.80 | -21.5 |
| 80/20 | 37.3±0.40 | 95.3±0.35 | -17.08±0.39 | -21.4 |
| 70/30 | 16.3±0.34 | 79.9±0.81 | -14.21±1.26 | -20.3 |
| PEG _{3,000} | Κύκλος Ψύξης | | | |
| | T _c (°C) | | ΔH _c (J/g) | |
| | 35.5±0.95 | | -163.61±5.04 | |

Κατά το δεύτερο κύκλο θέρμανσης εμφανίζεται κορυφή ψυχρής κρυστάλλωσης, κάτι που επιβεβαιώνει σύμφωνα και με τους Batteggazzore et al.. ότι η κρυστάλλωση του παρθένου PLA λαμβάνει χώρα κατά τη θέρμανση [43]. Οι εξώθερμες καμπύλες ψυχρής κρυστάλλωσης αυξανόμενης της περιεκτικότητας σε PEG_{3,000}, παρουσιάζουν μείωση της ενθαλπίας καθώς και μετατόπιση προς χαμηλότερη θερμοκρασία. Συγκριτικά με το παρθένο PLLA_{PG}, η θερμοκρασία ψυχρής κρυστάλλωσης T_{cc} των μιγμάτων μειώνεται από 113.6°C σε 80°C με αύξηση του περιεχομένου σε PEG από 10 σε 30 wt%. Μετά την προσθήκη τουλάχιστον 10 wt% PEG_{3,000} στη μήτρα πολυγαλακτικού οξέος, εμφανίζεται ευρεία η κορυφή ψυχρής κρυστάλλωσης των μιγμάτων PLLA_{PG}/PEG_{3,000}, η οποία γίνεται πιο οξεία με περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας σε PEG.

6.4.2.2

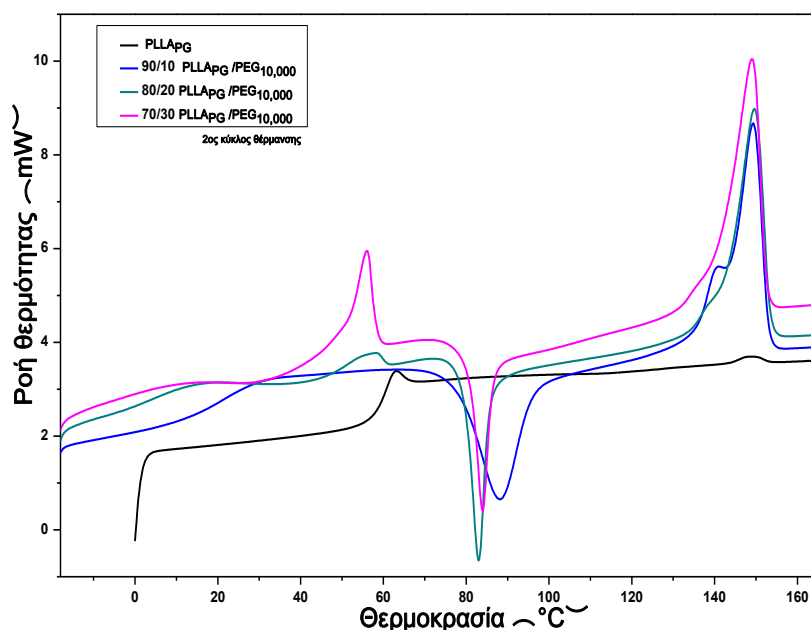
Μίγματα με PEG_{10,000}

Στα Σχήματα 6.28 κι 6.29 φαίνονται οι καμπύλες DSC κατά τους δύο κύκλους θέρμανσης για τα μίγματα PLLA_{PG}. Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 6.9, είναι εμφανές ότι κατά τον πρώτο κύκλο θέρμανσης η θέση και το εμβαδόν των κορυφών τήξης των μιγμάτων PLLA_{PG}/PEG_{10,000} δεν παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές από αυτή του καθαρού PLLA_{PG}. Από την κανονικοποίηση των αποτελεσμάτων ΔH_m του Πίνακα 6.6 η προσθήκη της PEG οδηγεί σε αύξηση της ενθαλπίας τήξης του PLLA_{PG} αυξανομένης της αναλογίας του, κατά τον πρώτο κύκλο θέρμανσης. Όσον αφορά στην κορυφή τήξης της PEG_{10,000}, αυτή παρουσιάζει μετατόπιση προς υψηλότερες θερμοκρασίες, περικλείοντας μικρότερο ποσοστό απορροφούμενης ενθαλπίας για την τήξη της PEG, αυξανομένης της αναλογίας της στα μίγματα. Η συμπεριφορά αυτή δηλώνει ότι με την αύξηση της αναλογίας της PEG_{10,000} στο μίγμα, διευκολύνεται η διαδικασία κρυστάλλωσής της.



Σχήμα 6.28 Καμπύλες DSC των συνθέτων PLLA_{PG}/PEG_{10,000} κατά τον πρώτο κύκλο θέρμανσης

Στο Σχήμα 6.29 τα μίγματα, εμφανίζουν φαινόμενα κρυστάλλωσης και τήξης κατά τη θέρμανση με ρυθμό 10° C/min. Όλα τα δείγματα εμφανίζουν υαλώδη μετάπτωση με ενδόθερμα φαινόμενα χαλάρωσης στο θερμοκρασιακό εύρος από 24 έως 70°C και μία κύρια κορυφή τήξης στους 148°C, που συνδέεται με τα μοριακά χαρακτηριστικά, όπως διαμορφώθηκαν κατά τη διαδικασία κατασκευής των δειγμάτων [43].



Σχήμα 6.29 Καμπύλες DSC των συνθέτων PLLA_{PG}/PEG_{10,000} κατά το δεύτερο κύκλο θέρμανσης

Στην περιοχή υαλώδους μετάπτωσης δεν εμφανίζεται μόνο το ενδόθερμο βήμα στην καμπύλη των θερμογραφημάτων. Εμφανίζεται και μία περιοχή που περικλύει ενθαλπία χαλάρωσης. Η περιοχή αυτή συνδέεται με την ύπαρξη μίας μεσόφασης, που σχηματίζεται από μία μοριακή διάταξη του πολυμερούς. Στην περιοχή αυτή γίνεται τήξη αυτής της διατεταγμένης περιοχής.

Πίνακας 6.9 Αποτελέσματα θερμοκρασιών τήξης του πρώτου και δεύτερου κύκλου θέρμανσης DSC των μιγμάτων PLLA_{PG}/PEG_{10,000}

| Δείγμα | 1 ^{ος} Κύκλος θέρμανσης | | 2 ^{ος} Κύκλος θέρμανσης |
|-----------------------|----------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|
| | T _{m,PEG} (°C) | T _{m,PLLA PG} (°C) | T _{m,PLLA PG} (°C) |
| PLLA _{PG} * | - | 147.1±0.69 | 147.2±0.31 |
| PLLA _{PG} ** | - | 146.7±5.77 | 147.8±0.49 |
| 90/10 | 56.2±1.54 | 147.6±0.13 | 148.6±0.03 |
| 80/20 | 60.2±0.68 | 147.2±0.94 | 149.6±0.72 |
| 70/30 | 61.2±0.75 | 147.3±0.44 | 149.2±0.35 |
| PEG _{10,000} | 64.1±0.01 | - | - |

*Κονιοποιημένο

** Μετά από επεξεργασία με τεχνική διαλύματος

Πίνακας 6.10 Αποτελέσματα ενθαλπιών τήξης του πρώτου και του δεύτερου κύκλου θέρμανσης DSC. των συνθέτων PLLA_{PG}/PEG_{3,000}

| Δείγμα | 1 ^{ος} Κύκλος θέρμανσης | | | | 2 ^{ος} Κύκλος θέρμανσης | |
|-----------------------|----------------------------------|---------------------------|-----------------------|----------------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| | ΔH _m (J/g) | ΔH _{m,PEG} (J/g) | ΔH _m (J/g) | ΔH _{m,PLLA} (J/g) | ΔH _m (J/g) | ΔH _{m,PLLA PG} (J/g) |
| PLLA _{PG} * | - | - | 5.84±0.13 | 5.8 | 1.10±0.25 | 1.10 |
| PLLA _{PG} ** | - | - | 30.4±0.12 | 30.4 | 0.50±0.06 | 0.50 |
| 90/10 | 17.17±7.54 | 171.7 | 26.92±0.21 | 29.9 | 25.26±1.66 | 28.1 |
| 80/20 | 37.02±1.91 | 185.1 | 24.58±0.28 | 30.7 | 20.25±1.53 | 25.3 |
| 70/30 | 42.43±3.04 | 141.4 | 21.87±2.19 | 31.24 | 24.42±0.20 | 34.9 |
| PEG _{10,000} | 184.21±4.89 | 184.2 | - | - | - | - |

*Κοινοποιημένο

** Μετά από επεξεργασία με τεχνική διαλύματος

Πίνακας 6.11 Αποτελέσματα θερμοκρασίας κρυστάλλωσης. υαλώδους μετάπτωσης. ψυχρής κρυστάλλωσης. τήξης κι ενθαλπίας κρυστάλλωσης. ψυχρής κρυστάλλωσης και τήξης των συνθέτων PLLA_{PG}/PEG_{10,000}

| Δείγμα | 2 ^{ος} Κύκλος θέρμανσης | | | |
|-----------------------|----------------------------------|------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|
| | T _g (°C) | T _{endo trans} (°C) | ΔH _{endo trans} (J/g) | |
| PLLA _{PG} * | 59.2±0.09 | - | - | |
| PLLA _{PG} ** | 59.0±0.41 | - | - | |
| 90/10 | - | 55.4±0.64 | 7.23±0.35 | |
| 80/20 | - | 58.0±0.88 | 1.77±0.21 | |
| 70/30 | - | 24.8±3.45 | - | |
| Δείγμα | ΔH _{m,PEG} (J/g) | T _{cc} (°C) | ΔH _{cc} (J/g) | ΔH _{cc,PLLA} (J/g) |
| PLLA _{PG} * | - | 113.6±0.19 | -0.65±0.24 | -0.65 |
| PLLA _{PG} ** | - | - | - | - |
| 90/10 | 72.3 | 84.0±0.03 | -10.52±0.01 | -11.7 |
| 80/20 | 5.9 | 83.4±0.54 | -11.54±0.14 | -14.4 |
| 70/30 | - | 88.1±0.12 | -17.44±0.28 | -24.9 |

*Κοινοποιημένο

** Μετά από επεξεργασία με τεχνική διαλύματος

Κατά το δεύτερο κύκλο θέρμανσης, η παρθένα πολυμερική μήτρα εμφανίζει T_m στους 147.8°C και η PEG_{10,000} στους 64.2°C. Από τα δεδομένα των Πινάκων 6.9 κι 6.10 διαπιστώνεται ότι η T_m του PLLA_{PG}, παραμένει ανεπηρέαστη από την εισαγωγή της PEG_{10,000} στα μίγματα. Η ενθαλπία όμως, που απορροφάται αυξάνεται αισθητά με αύξηση του ποσοστού της PEG_{10,000} σε 30% φαινόμενο, που αποδίδεται στη διευκόλυνση ανάπτυξης της κρυσταλλικότητας του PLLA_{PG} από τη φάση της PEG.

Από τα δεδομένα του Σχήματος 6.13 και του Πίνακα 6.10, η αύξηση σε περιεκτικότητα της PEG_{10,000} οδηγεί σε αύξηση της T_{cc}, (~4°C). Η κρυστάλλωση του PLLA στα μίγματα λαμβάνει χώρα μερικώς κατά την ψύξη και μερικώς κατά τη θέρμανση. Η απόλυτη τιμή της ενθαλπίας κρυστάλλωσης κατά τη θέρμανση, που

υπολογίζεται από τη θερμότητα, που απελευθερώνεται από την ψυχρή κρυστάλλωση, αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε PEG_{10,000}.

Στο θερμοκρασιακό εύρος από 24 έως 70°C, που είναι η θερμοκρασιακή περιοχή υαλώδους μετάπτωσης του PLLA_{PG} και τήξης της PEG_{10,000}, λαμβάνουν χώρα ενδόθερμες μεταπτώσεις οι οποίες αποδίδονται και στα δύο πολυμερή.

Το παρθένο πολυγαλακτικό οξύ εμφανίζει το υψηλότερο T_g στους 59°C περίπου γιατί έχει το μικρότερο ελεύθερο όγκο εξαιτίας της κυρίαρχης κρυσταλλικής φύσης του. Η θερμοκρασία αυτή μειώνεται σημαντικά στα μίγματα PLLA_{PG}/PEG_{3,000} γεγονός, το οποίο οφείλεται στην τμηματική κινητικότητα των αλυσίδων της μήτρας με την παρουσία της PEG.

Το PLA εμφανίζει ικανότητα κρυστάλλωσης σε υψηλότερη θερμοκρασία από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης της PEG. Επομένως, κατά το σχηματισμό των κρυστάλλων PLA η παρουσία της PEG μπορεί να επιβραδύνει το σχηματισμό κρυσταλλικών δομών PLA γιατί αλληλεπιδρά με την ανάπτυξη σφαιρουλιτών καθώς είναι παρούσα στις επιφάνειες αναδίπλωσης των κρυσταλλικών φυλλιδικών πλακιδίων. Επιπρόσθετα, κάποια ποσότητα PEG είναι πολύ πιθανό να έχει εγκλωβιστεί στη δια-σφαιρουλιτική περιοχή του PLA, οδηγώντας έτσι σε παρεμπόδιση της κρυστάλλωσης του PLA. Παρόλα αυτά, η προσθήκη μεγαλύτερου wt% PEG είναι πιθανό να ενισχύει το βαθμό κρυστάλλωσης του PLA. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι η προσθήκη της PEG πιθανότατα αυξάνει την κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων κι αυξάνει το βαθμό κρυστάλλωσης μειώνοντας την ενέργεια, που απαιτείται κατά τη διαδικασία της κρυστάλλωσης για την αναδίπλωση των αλυσίδων. [44] [45].

Δύο διαδικασίες τήξης είναι εμφανείς στα μίγματα με σύσταση 80/20 PLLA_{PG}/PEG_{3,000} (T_m: 139 και 149°C), 80/20 PLLA_{PG}/PEG_{10,000} (T_m: 140 και 147°C), και 90/10 PLLA_{PG}/PEG_{10,000} (T_m: 136 και 149°C), οι οποίες αποδίδονται στην τήξη δύο κύριων ατελών κρυσταλλικών διαμορφώσεων με διαφορετικό σχήμα και ποιότητα που πιθανώς οφείλονται στο PLA, που έχει κρυσταλλωθεί κατά τη θέρμανση και κατά την ψύξη [46]. Από προηγούμενη έρευνα έχει διαπιστωθεί ότι η χαμηλότερης θερμοκρασίας κορυφή τήξης οφείλεται στην τήξη λεπτότερων κρυσταλλικών φυλλιδικών πλακιδίων και η πιο ευρεία κορυφή τήξης, στην τήξη των κυρίαρχων παχύτερων, πιο τέλειων κρυστάλλων που σχηματίστηκαν κατά τη διαδικασία αναδιοργάνωσης κατά τη θέρμανση.

Η προσθήκη της κατάλληλης ποσότητας PEG οδηγεί σε αύξηση της κρυσταλλικότητας του PLA και μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική μείωση της T_g μέσω της αύξησης της κινητικότητας των μοριακών αλυσίδων του PLA. Παρόλα αυτά, εξαιτίας της κρυστάλλωσης της PEG πρέπει να ληφθεί υπόψιν ότι λαμβάνει χώρα διαχωρισμός της φάσης της από τα μίγματα, όταν η συγκέντρωσή της ξεπερνά το 10 wt%. [47]

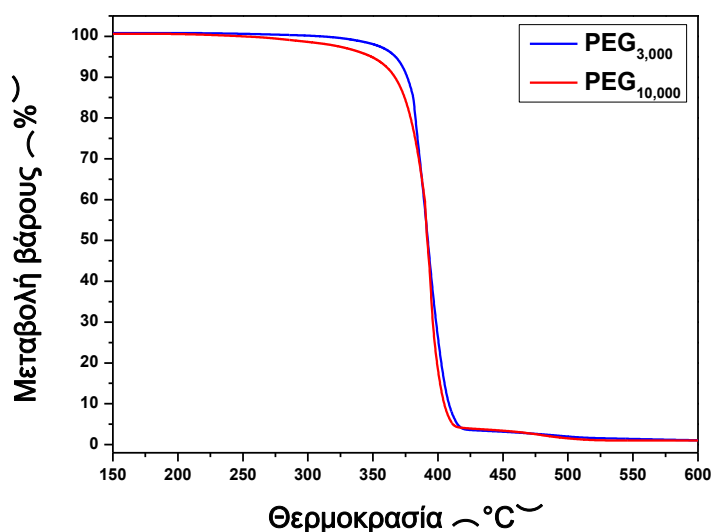
Συγκριτικά, η μεγαλύτερου μοριακού βάρους PEG, χαρακτηρίζεται από πιο αργή τμηματική κινητικότητα και πιο βολική γεωμετρική διάταξη, καθώς και πιο δυνατές μοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των υψηλότερου μοριακού βάρους αλυσίδων της PEG και του PLA.

Σε σύγκριση με το καθαρό PLA, η προσθήκη της PEG οδηγεί σε αύξηση του ελεύθερου όγκου και της ικανότητας κίνησης των τμημάτων της πολυ(γαλακτικής) αλυσίδας, η οποία αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε PEG₀₀₀. [48]

Σύμφωνα με τους Feng-Jiao et al., που μελέτησαν την επίδραση της PEG στην κρυσταλλικότητα των μιγμάτων της, η προσθήκη της PEG μπορεί σε κάποιες περιπτώσεις να βελτιώσει την ικανότητα κρυστάλλωσης του PLA. Αυτό οφείλεται στο ότι η PEG προωθεί την κρυστάλλωση του PLA αυξάνοντας την κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων του PLA κι επομένως επιταχύνεται η ταχύτητα κρυστάλλωσης κάτι το οποίο επιτρέπει στο PLA να κρυσταλλώνεται σε μεγαλύτερα ποσοστά και σε υψηλότερες θερμοκρασίες. [48]

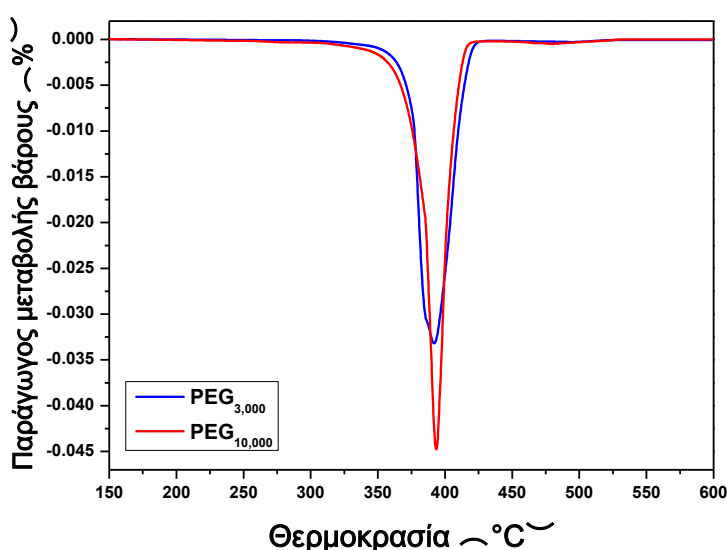
6.5 Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA)

Η θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA) εφαρμόστηκε για τη μελέτη τόσο του μηχανισμού θερμικής διάσπασης όσο και της θερμικής σταθερότητας της πολυ(αιθυλενογλυκόλης). Στα Σχήματα 6.30 και 6.31 παρατίθενται οι καμπύλες μεταβολής του βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας και η καμπύλη της πρώτης παραγώγου της καμπύλης βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας, που αντιστοιχεί στο ρυθμό μεταβολής του βάρους του δείγματος κατά τη θέρμανσή του.



Σχήμα 6.30 Η μεταβολή του βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη δοκιμή TGA των PEG_{3,000} και PEG_{10,000}

Σύμφωνα με το Σχήμα 6.30, η PEG_{3,000} έχει λίγο μικρότερη θερμική σταθερότητα από τη μεγαλύτερου μοριακού βάρους PEG.



Σχήμα 6.31 Η παράγωγος μεταβολής βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη δοκιμή TGA των PEG_{3,000} και PEG_{10,000}

Πίνακας 6.12 Αποτελέσματα πειραμάτων TGA των PEG_{3,000} και PEG_{10,000}

| | T_{onset} (°C) | T_{peak} (°C) | Υπόλειμμα (%) |
|-----------------------------|-------------------------------|------------------------------|----------------------|
| PEG_{3,000} | 386.2±0.9 | 401.9±0.9 | 1.9±0.4 |
| PEG_{10,000} | 393.5±0.1 | 404.3±0.0 | 1.6±0.7 |

Εμφανίζεται η τάση μετατόπισης της θερμικής αποδόμησης της μικρότερου μοριακού βάρους PEG σε περιοχή χαμηλότερων θερμοκρασιών.

Σύμφωνα με τα παραπάνω διαγράμματα και τις τιμές του Πίνακα 6.12, διαπιστώνεται ότι στο θερμοκρασιακό εύρος κατασκευής των μιγμάτων και εκτέλεσης πειραμάτων χαρακτηρισμού τους δεν υπάρχει πιθανότητα να αποικοδομείται η πολυ(αιθυλενογλυκόλη).

6.6 Μέτρηση γωνίας επαφής (CA)

Ο υπολογισμός της γωνίας επαφής πραγματοποιήθηκε με την εναπόθεση μίας σταγόνας απιονισμένου νερού σε κάθε δοκίμιο συγκεκριμένης σύστασης.

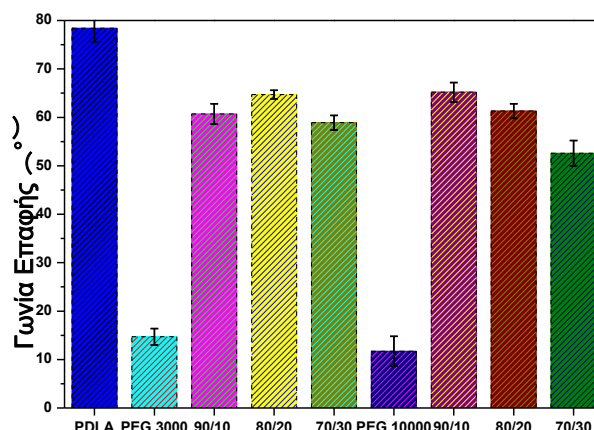
6.6.1 Μίγματα PDLLA

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν για τη μελέτη της υδροφιλικότητας που τελικά επιτυγχάνεται από την εισαγωγή της υδρόφιλης PEG στη μήτρα υδρόφοβου πολυ(γαλακτικού οξέος). Τα μίγματα PDLLA/PEG που μελετήθηκαν είχαν κατασκευαστεί με τεχνική τήγματος σε φούρνο υπό την άσκηση πίεσης με βαρίδιο. Εξωτερικά, δε διαπιστώνεται το φαινόμενο διαχωρισμού φάσεως, που προκαλείται σε τέτοια συστήματα τόσο από τη διαφορά στις επιφανειακές ενέργειες των συστατικών όσο κι από την αλληλεπίδραση απώθησης μεταξύ των χημικώς διαφορετικών μορίων πολυμερών [49]. Ως αποτέλεσμα, η μορφολογία των δοκιμών θεωρείται σταθερή και η υδροφιλικότητά τους αυξάνεται, όπως φαίνεται και στα αποτελέσματα του Πίνακα 6.13.

Πίνακας 6.13 Αποτελέσματα γωνίας επαφής για μίγματα PDLLA_{MG}/PEG_{3,000} και PDLLA_{MG}/PEG_{10,000}

| Δείγμα | Γωνία Επαφής (°) | Δείγμα | Γωνία Επαφής (°) |
|----------------------|------------------|-----------------------|------------------|
| PDLLA _{MG} | 78.4 ± 2.8 | PDLLA _{MG} | 78.4 ± 2.8 |
| 90/10 | 60.7 ± 2.1 | 90/10 | 65.2 ± 2.0 |
| 80/20 | 64.7 ± 0.9 | 80/20 | 61.3 ± 1.5 |
| 70/30 | 58.9 ± 1.5 | 70/30 | 52.6 ± 2.6 |
| PEG _{3,000} | 14.7 ± 1.7 | PEG _{10,000} | 11.7 ± 3.1 |

Από τον παραπάνω πίνακα παρατηρείται ότι η σκέτη PEG, ως υδρόφιλο πολυμερές έχει πολύ μικρή γωνία επαφής. Η προσθήκη της επιφέρει σταδιακή μείωση στη γωνία επαφής των δειγμάτων PDLLA στις εξεταζόμενες αναλογίες. Η μικρότερη γωνία επαφής καταγράφεται με την εισαγωγή PEG_{10,000} σε ποσοστό 30%w/w στο μίγμα PDLLA_{MG}/PEG_{10,000}, προσδίδοντας τις καλύτερες υδρόφιλες ιδιότητες στο δοκίμιο. Η παραπάνω συμπεριφορά αποτυπώνεται στο ιστόγραμμα που ακολουθεί, όπου καταγράφεται η μέση τιμή και η τυπική απόκλιση της γωνίας επαφής των μιγμάτων PDLLA_{MG}/PEG.



Σχήμα 6.32 Ιστόγραμμα γωνίας επαφής μιγμάτων PDLLA MG/PEG

Διαπιστώνεται ότι με τη μεγαλύτερου μοριακού βάρους PEG_{10,000} επιτυγχάνεται μεγαλύτερη υδροφιλικότητα στις ίδιες αναλογίες εισαγωγής με την PEG_{3,000}. Η αυξημένη γωνία επαφής του δοκιμίου PDLLA_{MG}/PEG_{3,000} 80/20 μπορεί να οφείλεται στην υπερίσχυση άλλων παραμέτρων που επηρεάζουν τη γωνία επαφής, όπως η ακανόνιστη τραχύτητα της επιφάνειας. Στη διαμόρφωση των ιδιοτήτων της επιφάνειας συμμετέχουν φυσικοχημικές παράμετροι οι οποίες ενεργοποιούνται και οδηγούν σε αύξηση των τιμών της γωνίας επαφής, οι οποίες βέβαια δεν επανέρχονται στα επίπεδα του μη ενισχυμένου PDLLA.

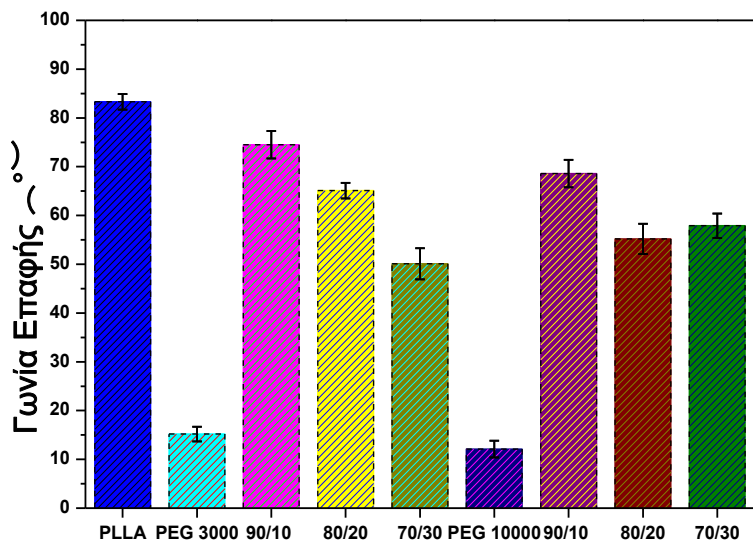
6.6.2 Μίγματα PLLA

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία μελετήθηκαν μίγματα PLLA_{PG}/PEG, που έχουν κατασκευαστεί με την τεχνική διαλύματος με περιεκτικότητα σε PEG 10, 20 και 30% w/w. Για λόγους σύγκρισης χρησιμοποιήθηκαν PEG με μοριακό βάρος $M_w=3,000\text{g/mol}$ και $M_w=10,000\text{g/mol}$. Συγκεκριμένα, για κάθε δοκίμιο πραγματοποιήθηκαν έξι μετρήσεις από την πάνω και την κάτω επιφάνεια, απ' όπου προέκυψε η μέση τιμή και η τυπική απόκλιση. Τα αποτελέσματα της γωνίας επαφής συνοψίζονται στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 6.14 Αποτελέσματα γωνίας επαφής για μίγματα PLLA_{PG}/PEG_{3,000} και PLLA_{PG}/PEG_{10,000}

| Δείγμα | Γωνία Επαφής (°) | Δείγμα | Γωνία Επαφής (°) |
|----------------------|------------------|-----------------------|------------------|
| PLLA _{PG} | 83.3 ± 1.6 | PLLA _{PG} | 83.3 ± 1.6 |
| 90/10 | 74.5 ± 2.8 | 90/10 | 68.6 ± 2.8 |
| 80/20 | 65.1 ± 1.6 | 80/20 | 55.2 ± 3.1 |
| 70/30 | 50.1 ± 3.2 | 70/30 | 57.9 ± 2.5 |
| PEG _{3,000} | 15.3 ± 2.5 | PEG _{10,000} | 12.1 ± 2.7 |

Στο ιστόγραμμα που ακολουθεί, καταγράφεται η μέση, τιμή και η τυπική απόκλιση της γωνίας επαφής των μιγμάτων $PLLA_{PG}/PEG_{3,000}$ και $PLLA_{PG}/PEG_{10,000}$.



Σχήμα 6.33 Ιστόγραμμα γωνίας επαφής μιγμάτων $PLLA_{PG}/PEG$

Η υδροφοβικότητα που χαρακτηρίζει το PLLA, με τη γωνία επαφής 83.3° που καταγράφεται αποτελεί μειονέκτημα για πολλές εφαρμογές όπως οι βιοϊατρικές, όπου η αυξημένη υδροφιλικότητα μιας επιφάνειας ευνοεί τη βιοσυμβατότητα κατά την επαφή με ζωντανούς ιστούς. Στην περίπτωση των εξεταζόμενων δοκιμίων, η ενσωμάτωση της υδρόφιλης πολυ(αιθυλενογλυκόλης) φαίνεται ότι αυξάνει τον υδρόφιλο χαρακτήρα της επιφάνειας των μιγμάτων της με PLLA, καθώς παρατηρείται μείωση της γωνίας επαφής από $9-30^\circ$ για συγκεντρώσεις έως 30% w/w.

Η συμπεριφορά αυτή επιβεβαιώνεται κι από προηγούμενη μελέτη των Ouyang και Bhattarai et al. Καθώς η υδροφοβικότητα της επιφάνειας φιλμ από PLA μπορούσε να μειωθεί μέσω της προσθήκης $< 10\%$ wt% PEG [50]. Σε αυτές τις μελέτες τα φιλμ καθαρού PLA είχαν γωνία επαφής της τάξης των 80° και η προσθήκη $\sim 10\%$ wt% PEG οδήγησε στη μείωση της γωνίας επαφής στις 68° .

Μπορεί να διαπιστωθεί ότι οι γωνίες επαφής των μιγμάτων $PLLA_{PG}$ με τη μεγαλύτερου μοριακού βάρους $PEG_{10,000}$ είναι μικρότερες από αυτές των μιγμάτων $PLLA_{PG}/PEG_{3,000}$ καθώς κι ότι με αύξηση του περιεχομένου των μιγμάτων σε PEG βελτιώνεται σταδιακά η συγγένεια του νερού με τα μίγματα.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα και για το μίγμα $80/20 PLLA_{PG}/PEG_{10,000}$, διαπιστώνεται ότι η εισαγωγή μικρής ποσότητας υψηλότερου μοριακού βάρους PEG είναι καλύτερη από τη χρήση μεγάλης ποσότητας μικρότερου μοριακού βάρους $PEG_{3,000}$ όσον αφορά στην αύξηση της υδροφιλικότητας του PLLA.

Στη συνέχεια, παρατίθεται ο μηχανισμός λειτουργίας της πολυαιθυλενογλυκόλης (PEG) στα συστήματά της με το PLA. Η PEG ως υδρόφιλο

πολυμερές, του οποίου οι ιδιότητες ποικίλουν ανάλογα με το μοριακό της βάρος, διαθέτει εξαιρετικές φυσικοχημικές ιδιότητες, που μπορούν να αξιοποιηθούν στα εξεταζόμενα συστήματα. Συγκεκριμένα, το μόριό της χαρακτηρίζεται από υψηλή κινητικότητα και μεγάλο αποκλεισμένο όγκο στο νερό. Στην επιστήμη των πολυμερών, ο αποκλεισμένος όγκος αναφέρεται στην αντίληψη ότι ένα κομμάτι ενός μορίου μακριάς αλυσίδας δε μπορεί να καταλάβει χώρο ο οποίος είναι ήδη κατειλημμένος από ένα άλλο κομμάτι του ίδιου μορίου [51]. Ο αποκλεισμένος όγκος συμβάλει στο γεγονός ότι τα άκρα μίας πολυμερικής αλυσίδας σε ένα διάλυμα είναι κατά μέσο όρο τόσο απομακρυσμένα μεταξύ τους όσο θα ήταν αν δεν υπήρχε ο όγκος αποκλεισμού (περίπτωση μοντέλου ιδανικής αλυσίδας). Η αναγνώριση ότι ο όγκος αποκλεισμού είναι ένας σημαντικός παράγοντας στην ανάλυση μακρομορίων σε διαλύματα οδήγησε στην εξήγηση πολλών περίπλοκων μετρήσεων λόγω πιθανού διαχωρισμού φάσης.

Επιπρόσθετα, όταν η PEG έρχεται σε επαφή με άλλα μόρια, πολλές από τις ιδιότητές της μπορούν να μεταφερθούν στο προϊόν, που προέρχεται από τη σύζευξή τους. Για τους παραπάνω λόγους, η PEG είναι ευρέως γνωστή για τη χρήση της ως μέσο αύξησης της υδροφιλικότητας συνθετικών πολυμερών, όπως μελετάται στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία. [52].

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι κατά τη μελέτη της γωνίας επαφής των δειγμάτων $PEG_{3,000}$ και $PEG_{10,000}$ που παρασκευάστηκαν με τεχνική διαλύματος, πρέπει να ληφθεί υπόψιν και η επίδραση της τραχύτητας της επάνω ελεύθερης επιφάνειάς τους, ως αποτέλεσμα της εξάτμισης του διαλύτη.

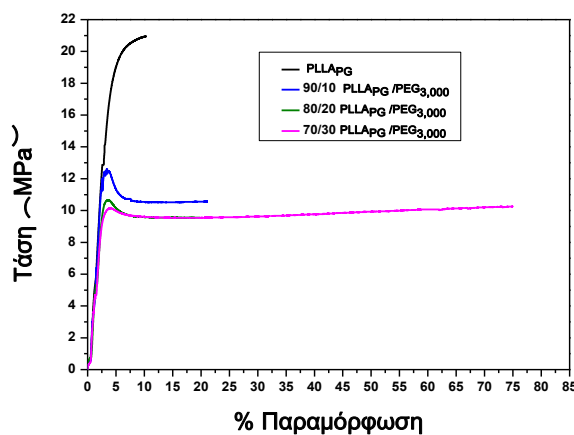
6.7 Δοκιμή Εφελκυσμού

Στα διαγράμματα που ακολουθούν φαίνονται οι καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης για το καθαρό PLLA_{PG} και τα μίγματα PLLA_{PG}/PEG_{3,000} και PLLA_{PG}/PEG_{10,000}, που έχουν κατασκευαστεί με τεχνική διαλύματος, με περιεκτικότητα σε PEG 10, 20 και 30% w/w.

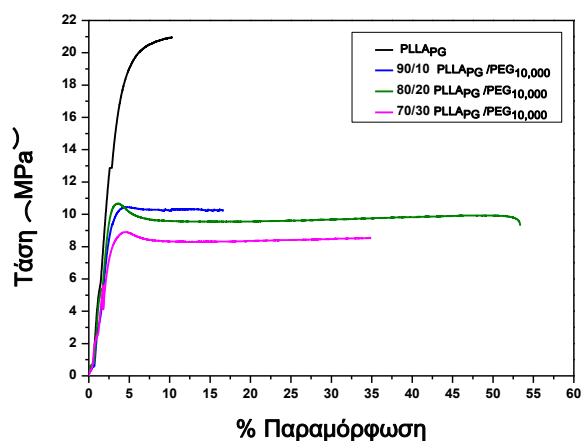
Το υψηλότερο σημείο της καμπύλης τάσης-παραμόρφωση αντιστοιχεί στο όριο διαρροής, που αποτελεί εντατική ιδιότητα, ανεξάρτητη από το μέγεθος του εξεταζόμενου δοκιμίου κι επηρεάζεται από παράγοντες όπως η προετοιμασία του δοκιμίου, αστοχίες κατά την κοπή, η παρουσία ή απουσία επιφανειακών ελαττωμάτων, η θερμοκρασία διεξαγωγής των μετρήσεων και τα ίδια τα υλικά [35].

Από τα Σχήματα 6.34 και 6.35 επιβεβαιώνεται ότι το PLA είναι δύσκαμπτο, ψαθυρό κι εμφανίζει μικρές δυνατότητες επεκτασιμότητας, καθώς καταγράφεται το υψηλότερο μέτρο ελαστικότητας, η υψηλότερη αντοχή σε εφελκυσμό και περιορισμένη επιμήκυνση στη θραύση.

Τα όλκιμα δοκίμια που προκύπτουν από την εισαγωγή της PEG εμφανίζουν υψηλότερη επιμήκυνση σε θραύση (αυξημένη κατά 5-20 φορές σε σύγκριση με το καθαρό PLA), αλλά μικρότερη αντοχή σε εφελκυσμό. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του πίνακα 6.14, μείωση παρουσιάζει και το μέτρο ελαστικότητας.



Σχήμα 6.34 Καμπύλες τάσης – παραμόρφωσης για μίγματα PLLA_{PG}/PEG_{3,000}



Σχήμα 6.35 Καμπύλες τάσης – παραμόρφωσης για μίγματα PLLA_{PG}/PEG_{10,000}

Πίνακας 6.15 Αποτελέσματα αντοχής σε εφελκυσμό και μέτρου ελαστικότητας των μιγμάτων PLLA_{PG}/PEG_{3,000} και PLLA_{PG}/PEG_{10,000}

| | Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa) | | Μέτρο ελαστικότητας (MPa) | |
|--------------|--|---|--|---|
| | PLLA _{PG} /PEG _{3,000} | PLLA _{PG} /PEG _{10,000} | PLLA _{PG} /PEG _{3,000} | PLLA _{PG} /PEG _{10,000} |
| 100/0 | 21.79±0.62 | | 742±21.6 | |
| 90/10 | 13.60±0.88 | 10.45±0.63 | 652±33.86 | 714±9.29 |
| 80/20 | 11.41±0.48 | 10.65±0.23 | 616±19.63 | 505±12.61 |
| 70/30 | 10.88±0.70 | 8.45±0.87 | 427±28.08 | 594±21.52 |

Πίνακας 6.16 Αποτελέσματα επιμήκυνσης σε θραύση μιγμάτων PLLA_{PG}/PEG_{3,000} και PLLA_{PG}/PEG_{10,000}

| | Επιμήκυνση σε θραύση (%) | |
|--------------|--------------------------|---|
| | PLLA _{PG} | PLLA _{PG} /PEG _{10,000} |
| 100/0 | 4.0±0.54 | |
| 90/10 | 16.1±0.80 | 20.2±0.35 |
| 80/20 | 19.9±1.04 | 53.7±0.18 |
| 70/30 | 73.0±0.37 | 32.1±1.30 |

Η αντοχή σε εφελκυσμό και το μέτρο ελαστικότητας μειώνονται αυξανόμενης της αναλογίας της PEG στα μίγματα.

Για τις ίδιες εξεταζόμενες αναλογίες διαπιστώνεται ότι οι τιμές αντοχής σε εφελκυσμό, που επιτυγχάνονται με την προσθήκη PEG_{10,000} στα μίγματα είναι μικρότερες από αυτές των μιγμάτων με PEG_{3,000}. Η παρατήρηση ότι η αντοχή θραύσης (breaking strength) των μιγμάτων PLA/PEG μειώνεται με αύξηση του μοριακού βάρους της PEG σημειώθηκε κι από τους Feng-Jiao et al.. κατά τη μελέτη αντίστοιχου συστήματος [10].

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τις ίδιες αναλογίες μιγμάτων με διαφορετικό μοριακό βάρος PEG, διαπιστώνεται ότι με τη χαμηλότερου μοριακού βάρους PEG επιτυγχάνεται μεγαλύτερη επιμήκυνση σε θραύση (73%) σε σύγκριση με των μιγμάτων με PEG_{10,000} (54%). Η συμπεριφορά αυτή είναι σύμφωνη με τη διαπίστωση ότι επειδή η χαμηλότερου μοριακού βάρους PEG έχει μικρότερο μέγεθος μορίου, η ενσωμάτωσή της στις αλυσίδες του πολυγαλακτικού οξέος γίνεται ευκολότερα, οδηγώντας σε μεγαλύτερη ευπλαστικότητα απ' ότι η υψηλότερου μοριακού βάρους PEG. [10]

Όταν το περιεχόμενο σε PEG_{10,000} ξεπερνά το 10%, το όριο θραύσης μειώνεται σταδιακά με αύξηση του κλάσματος βάρους της PEG_{10,000}. Η προσθήκη της PEG_{10,000} αποδυναμώνει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αλυσίδων του πολυγαλακτικού οξέος, γεγονός που, οδηγεί σε μείωση της αντοχής θραύσης. [10]

Τα δοκίμια του καθαρού PLLA_{PG} έσπασαν χωρίς να εμφανίσουν έντονη πλαστική παραμόρφωση, σύμφωνα με τον ψαθυρό χαρακτήρα τους.

Τα μίγματα PLLA_{PG}/PEG, τα οποία είναι πιο όλκιμα, εμφάνισαν έντονη πλαστική παραμόρφωση και το σχηματισμό λαιμού πριν τη θραύση.

Διαπιστώνεται μείωση της επιμήκυνσης σε θραύση όταν το περιεχόμενο σε PEG_{10,000} ξεπερνά το 20%. Το γεγονός αυτό έχει διαπιστωθεί κι από τους Baiardo et al., καθώς το όριο διαλυτότητας της PEG_{10,000} στο PLA είναι 15% για τις δεδομένες συνθήκες [53].

Επίσης, η επιμήκυνση σε θραύση μειώνεται με αύξηση του μοριακού βάρους της PEG στην αναλογία 70/30. Αυτό σημαίνει ότι χαμηλότερου μοριακού βάρους PEG μπορεί να βελτιώσει πιο αποτελεσματικά την ευπλαστικότητα του PLA. [53] Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ίσως με τις χαμηλότερου μοριακού βάρους αλυσίδες της PEG μπορεί να επιτευχθεί μεγαλύτερη αναμιξιμότητα με το PLA. Έτσι, η ολίσθηση των αλυσίδων του PLA γίνεται ευκολότερη, επιβραδύνοντας έτσι τη δημιουργία ραγίσματος. [54] [12]

Η επίδειξη μη σταθερής συμπεριφοράς των μιγμάτων PLLA_{PG} /PEG θα μπορούσε να οφείλεται σε φαινόμενα διαχωρισμού φάσεως, που οδηγεί στο σχηματισμό περιοχών πλούσιων σε PLA και περιοχών πλούσιων σε PEG. [35].

Για την περαιτέρω ερμηνεία της συμπεριφοράς των μιγμάτων κατά τη διεξαγωγή πειραμάτων εφελκυσμού πραγματοποιήθηκε βιβλιογραφική ανασκόπηση.

Είναι ευρέως γνωστό ότι η αύξηση της επιμήκυνσης σε θραύση των μιγμάτων αυτών υποδηλώνει μεγαλύτερη ικανότητα του PLA για πλαστική παραμόρφωση αλλά και μείωση της ευθραυστότητάς του, καθώς αυτά τα δύο μεγέθη είναι αντιστρόφως ανάλογα. [35]

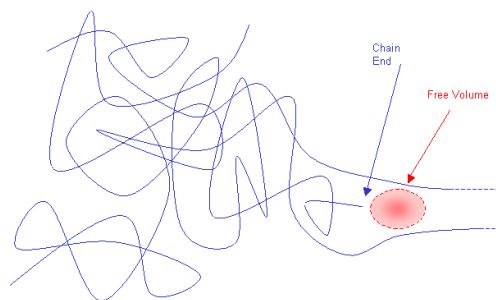
Σύμφωνα και με αντίστοιχη προηγούμενη μελέτη των Noori et.al, οι μηχανικές ιδιότητες μιγμάτων PLA/PEG επέδειξαν μείωση της αντοχής σε εφελκυσμό και του μέτρου ελαστικότητας με την προσθήκη PEG. Με την εισαγωγή της PEG παρατηρείται μείωση της τάσης διαρροής και της τάσης θραύσης. Το μέτρο ελαστικότητας μειώνεται, ωστόσο με αύξηση της περιεκτικότητας σε PEG αυξάνεται η παραμόρφωση των δοκιμών στη θραύση [39].

Όσον αφορά στην επίδραση του περιεχομένου και του μοριακού βάρους της PEG στην παραμόρφωση σε θραύση των μιγμάτων για τη μελέτη της ολκιμότητας και της δυσθραυστότητας των μιγμάτων ισχύουν οι ακόλουθες παρατηρήσεις από τους Feng-Jiao et al. Όταν το περιεχόμενο σε PEG_{10,000} είναι μεταξύ 5 και 15% η παραμόρφωση σε θραύση δραματικά αυξάνει με αύξηση του περιεχομένου της PEG. Αυτό οφείλεται στο φαινόμενο της ολίσθησης των αλυσίδων και συνιστά ότι στα μίγματα μπορεί να πραγματοποιηθεί μία μετάβαση από εύθραυστη σε εύπλαστη κατάσταση υπό την επίδραση εφελκυστικού φορτίου όσο η περιεκτικότητα σε PEG πλησιάζει το 5%. Παρόλα αυτά, όταν το περιεχόμενο σε PEG είναι μεγαλύτερο από 15% η παραμόρφωση σε θραύση μειώνεται με αύξηση της ποσότητας της PEG. Αυτό οφείλεται στο ότι η προσθήκη της PEG επιδρά σα διαλύτης στο PLA. Για τα μίγματα αυτά ισχύει ότι τα μόρια της PEG_{10,000} μπορούν να εισαχθούν στις μοριακές αλυσίδες του PLA κάτι που αποδυναμώνει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αλυσίδων του PLA και αυξάνει αποτελεσματικά τον ελεύθερο όγκο των μιγμάτων. Συνεπώς, η ενσωμάτωση της PEG προάγει την τμηματική κινητικότητα των αλυσίδων του PLA μειώνοντας την παραμόρφωση σε θραύση με αύξηση του περιεχομένου σε PEG. [10]

Σύμφωνα με τους Feng-Jiao et.al, η εφαρμογή της κατάλληλης ποσότητας PEG χαμηλότερου μοριακού βάρους είναι περισσότερο ωφέλιμη στη βελτίωση της αντοχής σε εφελκυσμό των μιγμάτων PLA/PEG, το οποίο οφείλεται στην καλύτερη αναμιξιμότητά της με το PLA και την αυξημένη κινητικότητα των μοριακών αλυσίδων του [10].

Επιπλέον, είναι γνωστό ότι η αύξηση του μοριακού βάρους της PEG αυξάνει τις διαμοριακές δυνάμεις και την επιφανειακή ενέργεια, διευκολύνοντας το μπλέξιμο των μοριακών αλυσίδων ενώ ταυτόχρονα μειώνεται η ολίσθηση των μοριακών αλυσίδων του PLA υπό την επίδραση εφελκυστικών δυνάμεων, κάτι που οδηγεί σε μείωση της αντοχής σε εφελκυσμό. [10]

Σε αντίστοιχα συστήματα που έχουν μελετηθεί, έχει καταγραφεί αντίστοιχη συμπεριφορά η οποία αποδίδεται σε διάφορους παράγοντες. Είναι πιθανόν να αυξάνεται ο ελεύθερος όγκος (Σχήμα 6.34) ανάμεσα στις πολυμερικές αλυσίδες κι έτσι να διευκολύνεται η κίνηση της μίας αλυσίδας σε σχέση με την άλλη. Η προσθήκη της PEG συνήθως προτείνεται για την αποφυγή της ψαθυρότητας, που οφείλεται στις εκτεταμένες διαμοριακές δυνάμεις του PLA [55].



Σχήμα 6.36 Μία μικρή ποσότητα ελεύθερου όγκου, που συνδέεται με το άκρο μίας πολυμερικής αλυσίδας ονομάζεται ελεύθερος όγκος. Για μία δεδομένη ποσότητα πολυμερούς, ο ελεύθερος όγκος εξαρτάται από τον αριθμό των άκρων των αλυσίδων επομένως, από το βαθμό πολυμερισμού

Γενικά, η προσθήκη της PEG μειώνει το μέτρο ελαστικότητας των δύσκαμπτων πολυμερών. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων της PEG και του πολυμερούς πιθανώς μειώνουν τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις του πολυμερούς. Το γεγονός αυτό ωφελεί την επαναδιάταξη των πολυμερικών αλυσίδων υπό την επιβολή μίας εξωτερικής δύναμης, προσδίδοντας ευελιξία στο PLA και οδηγώντας σε μείωση του μέτρου ελαστικότητας με αύξηση της περιεκτικότητας των μιγμάτων σε PEG_{10,000}. [10]

Περαιτέρω μελέτη της μορφολογίας των μιγμάτων PEG/PLLA και της συμβατότητας θα δώσει περισσότερα στοιχεία για την ερμηνεία της συμπεριφοράς των δοκιμίων.

Κεφάλαιο 7 Χαρακτηρισμός ικριωμάτων PLA

7.1 Κατασκευή ικριωμάτων PLLA με συνδυασμό τεχνικής έκπλυσης άλατος (NaCl) και πορογενούς μέσου (PEG)

7.1.1 Ιξωδομετρία

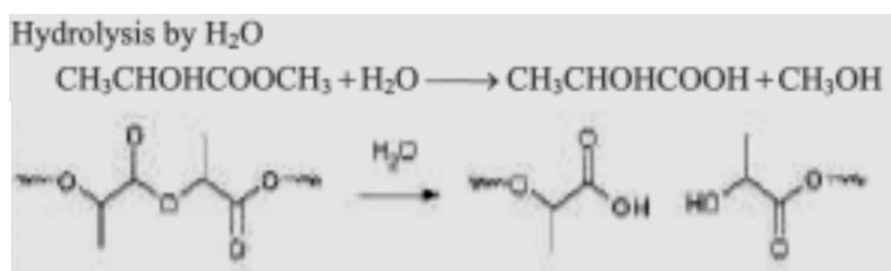
Από πειράματα ιξωδομετρίας διαλύματος προσδιορίστηκε το εσωτερικό ιξώδες των δειγμάτων PLLA_{PG} και μέσω αυτού μελετήθηκε το μοριακό βάρος των δειγμάτων.

Στον Πίνακα 7.5 παρουσιάζονται το εσωτερικό ιξώδες και το μοριακό βάρος του καθαρού PLLA_{PG} και του PLLA_{PG} που έχει προέλθει από την έκπλυση του μίγματος 50/50 PLLA_{PG}/NaCl. Και τα δύο δείγματα έχουν προέλθει από την ίδια τεχνική κατασκευής σε πρέσσα.

Πίνακας 7.1 Αποτελέσματα ιξωδομετρίας δειγμάτων PLLA_{PG}

| PLLA _{PG} | [η] dl/g | M _v (g/mol) |
|--|------------|------------------------|
| Επεξεργασμένο σε πρέσσα | 1.76±0.003 | 64,325±150 |
| Ικρίωμα 50/50 PLLA _{PG} /NaCl | 1.79±0.02 | 62,685±450 |

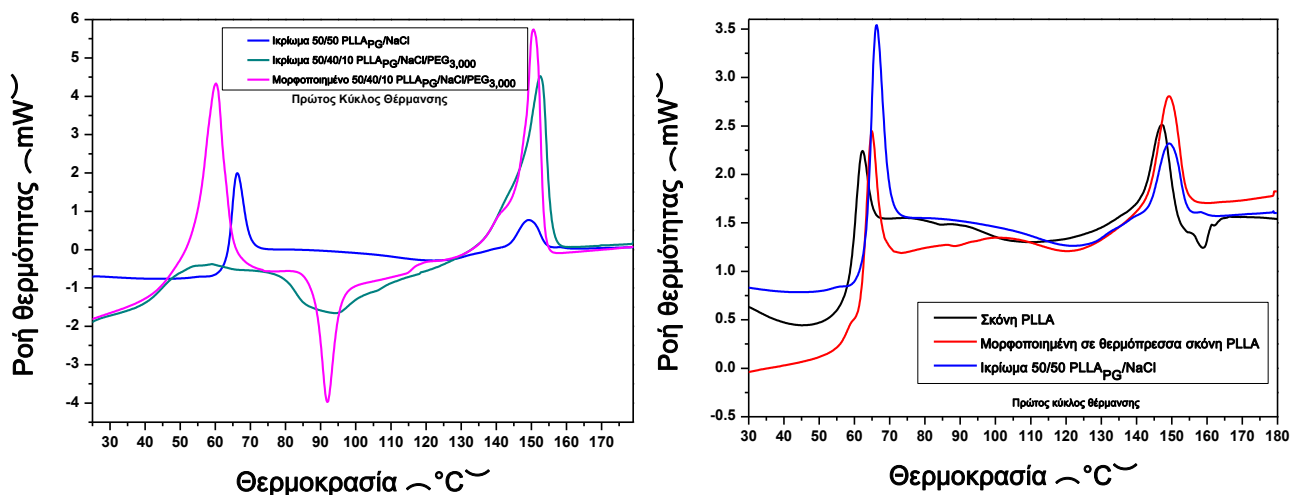
Από τα αποτελέσματα του πίνακα διαπιστώνεται μείωση του μοριακού βάρους του PLLA_{PG} από 64,325g/mol σε 62,685g/mol μετά τη διαδικασία έκπλυσης άλατος (NaCl) από τον κύριο όγκο του. Η μείωση αυτή, εμφανίζεται σε περιορισμένη έκταση και πιθανώς οφείλεται στην υδρολυτική αποδόμηση των εστερικών δεσμών του PLLA_{PG} τόσο από την εισχώρηση των μορίων του νερού στον πολυ(γαλακτικό) σκελετό όσο και στην απομάκρυνση του υδατοδιαλυτού πορογενούς μέσου κατά την εμφάνιση του μίγματος PLLA_{PG}/NaCl στο νερό.



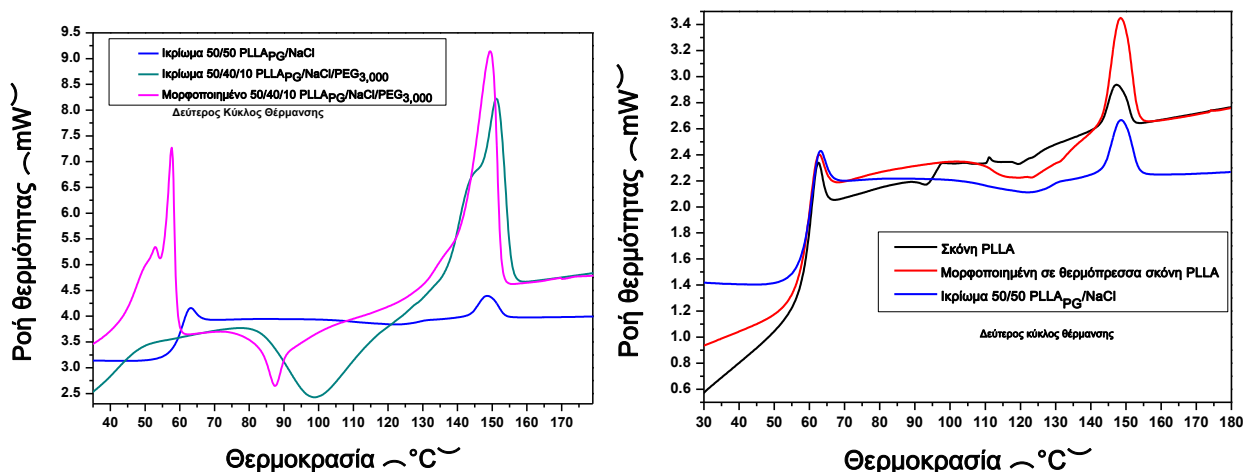
Σχήμα 7.1 Μηχανισμός υδρόλυσης PLA [22]

7.1.2 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

Για τη μελέτη της επίδρασης της τεχνικής κατασκευής των μιγμάτων με θερμόπρεσα και της τεχνικής έκπλυσης άλατος για την παρασκευή των ικριωμάτων, στις θερμικές μεταπτώσεις του PLLA_{PG} πραγματοποιήθηκαν πειράματα DSC. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα Σχήματα 7.4 και 7.5, που ακολουθούν.



Σχήμα 7.2 Συγκριτικές καμπύλες DSC δειγμάτων PLLA_{PG} κατά τον πρώτο κύκλο θέρμανσης



Σχήμα 7.3 Συγκριτικές καμπύλες DSC δειγμάτων PLLA_{PG} κατά το δεύτερο κύκλο θέρμανσης

Από τα Σχήματα 7.2 και 7.3 προκύπτουν τα δεδομένα του Πίνακα 7.2. Συγκρίνοντας τις τιμές T_g , T_m και ΔH_m κατά τον πρώτο και δεύτερο κύκλο θέρμανσης του κονιοποιημένου PLLA_{PG} με του μορφοποιημένου σε θερμόπρεσσα και του PLLA_{PG} που υπόκειται σε τεχνική έκπλυσης άλατος διαπιστώνεται ότι ούτε η μορφοποίηση σε θερμόπρεσσα, ούτε η έκπλυση φαίνεται να επηρεάζουν τις θερμικές του ιδιότητες και την ανάπτυξη κρυσταλλικότητας. Η εισαγωγή της PEG_{3,000} φαίνεται να επηρεάζει την ανάπτυξη κρυσταλλικότητας του PLLA_{PG}. Πριν την έκπλυση του μορφοποιημένου μίγματος PLLA_{PG}/PEG_{3,000} κατά τον πρώτο και δεύτερο κύκλο θέρμανσης, στην περιοχή υαλώδους μετάπτωσης του PLLA_{PG} (60°C, 59°C) παρατηρείται η κορυφή τήξης της PEG_{3,000} (61°C, 60°C). Χαρακτηριστική κατά την τήξη της PEG_{3,000} είναι η εμφάνιση διπλής κορυφής τήξης (T_{m1} στους 53°C και T_{m2} 58°C) που πιθανόν οφείλεται στην τήξη χαμηλότερης ποιότητας και καλά σχηματισμένων αντίστοιχα κρυστάλλων.

Αξίζει να σημειωθεί ότι μετά την υποβολή των δειγμάτων στην τεχνική έκπλυσης άλατος και πορογενούς μέσου, δεν παρατηρείται η εμφάνιση κορυφής στο θερμοκρασιακό εύρος τήξης της PEG_{3,000}, γεγονός, που επιβεβαιώνει την αποτελεσματικότητα της μεθόδου για την απομάκρυνσή της PEG_{3,000} και την κατασκευή ικρίωματος.

Πίνακας 7.2 Αποτελέσματα θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης, ψυχρής κρυστάλλωσης και τήξης παρθένου PLLA_{PG} και ικρίωμάτων του

| PLLA _{PG} | 1 ^{ος} Κύκλος Θέρμανσης | | 2 ^{ος} Κύκλος Θέρμανσης | |
|--------------------------------|----------------------------------|--|----------------------------------|---------------|
| | T_g (°C) | | T_g (°C) | |
| Σκόνη | 57.9±0.70 | | 59.2±0.09 | |
| Μορφοποιημένο* | 60.4±1.68 | | 58.9±0.45 | |
| ΙΚρίωμα 50/50** | 63.1±0.67 | | 59.6±0.48 | |
| | $T_{endo\ trans}$ (°C) | | T_{m1} (°C) | T_{m2} (°C) |
| Μορφοποιημένο 50/40/10* | 60.3±0.49 | | 52.9±0.00 | 57.5±0.01 |
| ΙΚρίωμα 50/40/10** | 47.1±1.12 | | 44.8±0.04 | |
| | T_m (°C) | | T_m (°C) | |
| PEG_{3,000} | 61.1±0.39 | | 59.8±0.54 | |

*σε Θερμόπρεσσα (200°C για 7 λεπτά)

**που έχει προέλθει από έκπλυση

Ο συμβολισμός $T_{endothermal\ transition}$ χρησιμοποιείται γιατί στο θερμοκρασιακό αυτό εύρος πραγματοποιούνται δύο ενδόθερμες διαδικασίες, η τήξη της PEG και η υαλώδης μετάβαση του PLLA.

Πίνακας 7.3 Αποτελέσματα θερμοκρασίας τήξης δειγμάτων PLLA_{PG}

| PLLA _{PG} | 1 ^{ος} Κύκλος Θέρμανσης | 2 ^{ος} Κύκλος Θέρμανσης |
|------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| | T _m (°C) | T _m (°C) |
| Σκόνη | 147.1±0.69 | 147.2±0.31 |
| Μορφοποιημένο | 148.8±0.23 | 148.3±0.01 |
| Ικρίωμα 50/50 | 149.4±0.74 | 148.6±0.60 |
| Μορφοποιημένο 50/40/10 | 150.7±0.73 | 149.0±0.12 |
| Ικρίωμα 50/40/10 | 151.5±0.96, | 150.8±0.08 |

Από τις τιμές του Πίνακα 7.3 διαπιστώνεται μία τάση αύξησης της T_m του PLLA_{PG} μετά τη μορφοποίηση και την υποβολή του στην τεχνική έκπλυσης άλατος και πορογενούς μέσου. Συγκεκριμένα, την υψηλότερη θερμοκρασία τήξης την εμφανίζει το ικρίωμα, που έχει προέλθει από το μίγμα 50/40/10 PLLA_{PG}/NaCl/PEG_{3,000}. Η διαφορά είναι της τάξης των 4 βαθμών συγκριτικά με το παρθένο PLLA_{PG}.

Τα παραπάνω αποτελέσματα ανάλυσης DSC δείχνουν ότι το σημείο υαλώδους μετάπτωσης και το σημείο τήξης του PLA δεν επηρεάστηκε από τη διαδικασία παρασκευής του μίγματος 50/50 PLLA_{PG}/NaCl και τη διαδικασία έκπλυσης, που ακολούθησε. Διαπιστώνεται αύξηση της τάξης των 2°C, από τους 148.3° του καθαρού μορφοποιημένου PLLA_{PG} στους 150.8°C της θερμοκρασίας τήξης του εκπλυμένου PLA, που έχει προέλθει από μίγμα 50/40/10 PLLA_{PG}/NaCl/PEG.

Τόσο κατά τον πρώτο όσο και κατά το δεύτερο κύκλο θέρμανσης διαπιστώνεται μείωση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης του PLLA_{PG} από τους 58.9°C για το καθαρό μορφοποιημένο PLA, στους 44.8°C για το εκπλυμένο PLA, που έχει προέλθει από το μίγμα 50/40/10 PLLA_{PG}/NaCl/PEG. Το περιεχόμενο του μίγματος σε PEG οδηγεί σε αύξηση της υδροφιλικότητας. Ο παράγοντας αυτός συμβάλει σημαντικά στη μείωση της κρυσταλλικής δομής κατά την υδρόλυση του δείγματος.

Στον Πίνακα 7.4 αναφέρονται οι τιμές της θερμοκρασίας και της ενθαλπίας ψυχρής κρυστάλλωσης κατά τον πρώτο και το δεύτερο κύκλο θέρμανσης των πειραμάτων DSC. Η κρυστάλλωση κατά τη θέρμανση του PLLA είναι ένα συχνό φαινόμενο, που όμως δεν εμφανίζεται στα δείγματα καθαρού PLLA της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας αλλά σε αυτά που είτε το PLLA συνυπάρχει με την PEG είτε από το οποίο έχει απομακρυνθεί η PEG.

Από το εύρος της καμπύλης τήξης του PLLA_{PG} του ικρίωματος διαπιστώνεται πολύ μεγάλη αύξηση της κρυσταλλικότητας σε σύγκριση με το σκέτο μορφοποιημένο PLLA_{PG}.

Από τα δεδομένα του Πίνακα 7.4 διαπιστώνεται η εμφάνιση μεγάλης τιμής ενθαλπίας ψυχρής κρυστάλλωσης του ικρίωματος PLLA. Από τα δεδομένα του δεύτερου κύκλου θέρμανσης, όπου έχει διαγραφεί η θερμική προϊστορία του PLLA, είναι πιθανόν η παρουσία τη PEG κατά την κατασκευή των μιγμάτων να επηρεάζει τη διάταξη των αλυσίδων του PLLA.

Πίνακας 7.4 Αποτελέσματα θερμοκρασίας κι ενθαλπίας ψυχρής κρυστάλλωσης δειγμάτων PLLA_{PG}

| PLLA _{PG} | 1 ^{ος} Κύκλος | 2 ^{ος} Κύκλος | 1 ^{ος} Κύκλος | 2 ^{ος} Κύκλος | | |
|-------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|
| | Θέρμανσης | Θέρμανσης | Θέρμανσης | $\Delta H_{ccPLLAPG}$ | ΔH_{cc} (J/g) | $\Delta H_{ccPLLAPG}$ |
| | T _{cc} (°C) | T _{cc} (°C) | ΔH_{cc} (J/g) | | | |
| Μορφοποιημένο 50/40/10 | 92.2±0.37 | 87.3±0.12 | -16.89±0.04 | -21.1 | -7.31±1.58 | -9.2 |
| Ικρίωμα 50/40/10 | 94.2±0.13 | 100.9±2.6 | -16.21±0.37 | -16.2 | -22.47±2.98 | -22.5 |

Σύμφωνα με το Σχήμα 7.3, το PLLA_{PG} του ικρίωματος 50/40/10 οδηγεί στην εμφάνιση τάσης μετατόπισης της καμπύλης ψυχρής κρυστάλλωσης, του δεύτερου κύκλου θέρμανσης σε υψηλότερες θερμοκρασίες και με κατά 2 φορές μεγαλύτερη ενθαλπία ψυχρής κρυστάλλωσης, σε σύγκριση με το μη εκπλυμένο μίγμα PLLA/PEG.

Πίνακας 7.5 Αποτελέσματα ενθαλπίας τήξης παρθένου PLLA_{PG} και ικριωμάτων του

| PLLA _{PG} | 1 ^{ος} Κύκλος Θέρμανσης | 2 ^{ος} Κύκλος Θέρμανσης |
|-------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| | ΔH_m (J/g) | ΔH_m (J/g) |
| Μορφοποιημένο* | 5.33±0.92 | 3.26±1.03 |
| Ικρίωμα 50/50 ** | 5.74±0.50 | 2.42±0.22 |

*σε θερμοπρεσσο (200°C για 7 λεπτά)

**που έχει προέλθει από έκπλυση

Το PLA, που έχει προέλθει από την έκπλυση μορφοποιημένου μίγματος 50/50 PLLA_{PG}/NaCl εμφανίζει την ίδια ενθαλπία τήξης με το σκέτο μορφοποιημένο PLLA_{PG}. Αξίζει να σημειωθεί ότι το εκπλυμένο PLA, που έχει προέλθει από μίγμα 50/40/10 PLLA_{PG}/NaCl/PEG_{3,000}, κατά τους δύο κύκλους θέρμανσης εμφανίζει κορυφή ψυχρής κρυστάλλωσης, που η ενθαλπία, που τη χαρακτηρίζει είναι αντίστοιχη με την ενθαλπία τήξης του PLA. Ο γρήγορος ρυθμός ψύξης δεν ευνοεί την κρυστάλλωση των δειγμάτων PLLA_{PG}, με αποτέλεσμα η ανάπτυξη της κρυσταλλικότητας να συμβαίνει κατά τη θέρμανση. Η ψυχρή κρυστάλλωση είναι μια διαδικασία, που αφορά στην εμφάνιση μικρής αλλά σημαντικής κινητικότητας των αλυσίδων του πολυμερούς, κατά τη θέρμανσή του. Η κινητικότητα αυτή συμβάλει στην κατάληψη ευνοϊκότερων θέσεων και στην περαιτέρω ανάπτυξη κρυσταλλικότητας.

Από το Σχήμα 7.2 προκύπτουν τα δεδομένα του Πίνακα 7.6. Όσον αφορά στο μη εκπλυμένο μίγμα PLLA/PEG, η πρώτη καμπύλη τήξης που εμφανίζεται κατά τη

θέρμανσή του, οφείλεται στην τήξη των κρυστάλλων της PEG. Από την κανονικοποίηση της τιμής της ενθαλπίας που καταγράφεται (153 J/g) διαπιστώνεται μείωση του αριθμού και της ποιότητας των κρυστάλλων της PEG_{3,000}, καθώς κατά την τήξη σκέτης PEG_{3,000} η ενθαλπία, που απορροφάται είναι της τάξης των 199 J/g. Η καμπύλη θέρμανσης του ικριώματος δεν εμφανίζει κορυφή στην περιοχή αυτή κάτι που όπως έχει αναφερθεί, υποδηλώνει την αποτελεσματική απομάκρυνσή της από το εκπλυμένο μίγμα.

Στο θερμοκρασιακό εύρος τήξης του PLLA_{PG} εμφανίζεται κορυφή τήξης του PLLA_{PG} του ικριώματος που έχει προέλθει από την έκλυση μίγματος 50/40/10 PLLA_{PG}/NaCl/PEG_{3,000}. Η τιμή της ενθαλπίας (29 J/g), που απορροφάται είναι κατά 4 φορές μεγαλύτερη από αυτή που απορροφά το σκέτο PLLA, σύμφωνα με τα δεδομένα του Πίνακα 7.5 (5.33 J/g). Η έκλυση του άλατος (NaCl) από τη μήτρα πολυγαλακτικού οξέος, στο μίγμα 50/50 PLLA_{PG}/NaCl φαίνεται να μην επηρεάζει την ανάπτυξη κρυσταλλικότητας του PLLA_{PG} ($\Delta H_{mPLLAPG}=5.74$ J/g). Επομένως, εξετάζεται η επίδραση της παρουσίας της PEG στην κρυστάλλωση του PLLA. Το μίγμα PLLA_{PG}/PEG_{3,000} που δεν έχει εκπλυθεί εμφανίζει ενθαλπία τήξης του PLLA_{PG} της τάξης των 33 J/g, τιμής ανάλογης με τα 29 J/g του εκπλυμένου μίγματος PLLA_{PG}/NaCl/PEG_{3,000}.

Πίνακας 7.6 Αποτελέσματα ενθαλπιών τήξης κατά τον πρώτο κύκλο θέρμανσης

1^{ος} Κύκλος Θέρμανσης

| | | $\Delta H_{mPLLAPG}$ (J/g) | |
|-------------------------------|--------------------------------------|--|--|
| Ικρίωμα 50/40/10 | | 29.35±2.33 | |
| | ΔH_m (J/g) | $\Delta H_{mPEG3,000}$ (J/g) | ΔH_m (J/g) |
| Μορφοποιημένο 50/40/10 | 30.49±0.81 | 152.45 | 26.44±0.30 |
| | | | $\Delta H_{mPLLAPG}$ (J/g) |
| | | | 33.05 |
| | | $\Delta H_{mPEG3,000}$ (J/g) | |
| PEG_{3,000} | | | 199.16±7.00 |

Κατά το δεύτερο κύκλο θέρμανσης ακολουθείται η ίδια τάση στις ενθαλπίες τήξης όπως έχει περιγραφεί προηγουμένως. Για το μη εκπλυμένο μίγμα PLLA_{PG}/PEG_{3,000} Κατά την τήξη της PEG_{3,000} καταγράφεται σχεδόν η μισή τιμή ενθαλπίας τήξης σε σχέση με τον πρώτο κύκλο θέρμανσης. Η κανονικοποιημένη αυτή τιμή (82 J/g) είναι μικρότερη της ενθαλπίας τήξης της καθαρής PEG 144 J/g. Από την κανονικοποίηση της ενθαλπίας τήξης του PLLA δε διαπιστώνεται σημαντική μείωση μεταξύ των τιμών πρώτου και δεύτερου κύκλου θέρμανσης κάτι που επιβεβαιώνει ότι είναι μόνιμη η επίτευξη κρυσταλλικότητας του PLLA_{PG} κι όχι αναστρέψιμη.

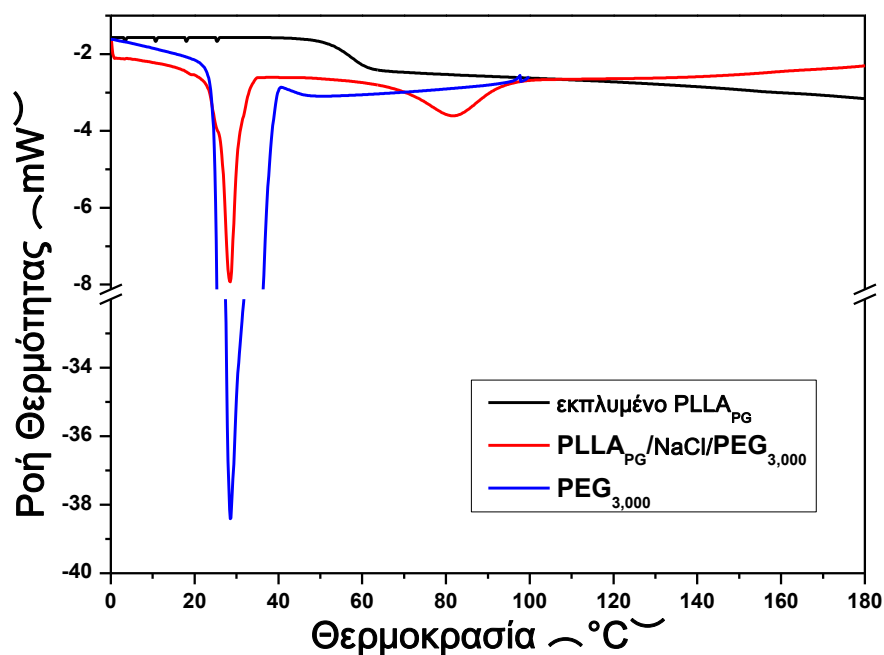
Πίνακας 7.7 Αποτελέσματα ενθαλπιών τήξης κατά το δεύτερο κύκλο θέρμανσης

| 2 ^{ος} Κύκλος Θέρμανσης | | | | |
|---|--------------------|------------------------------|--------------------|----------------------------|
| ΔH_m PLLAPG (J/g) | | | | |
| Ικρίωμα 50/40/10 | 23.90±4.12 | | | |
| | ΔH_m (J/g) | $\Delta H_{mPEG3,000}$ (J/g) | ΔH_m (J/g) | $\Delta H_{mPLLAPG}$ (J/g) |
| Μορφοποιημένο 50/40/10 | 16.33±0.17 | 81.65 | 26.11±1.06 | 32.64 |
| ΔH_m PEG _{3,000} (J/g) | | | | |
| PEG _{3,000} | 143.94±4.72 | | | |

Ο εφαρμοζόμενος θερμοκρασιακός προγραμματισμός και ο μελετώμενος ρυθμός ψύξης κατά την πραγματοποίηση των πειραμάτων DSC δεν οδήγησε στην εμφάνιση κορυφής κρυστάλλωσης κατά τον κύκλο ψύξης των δειγμάτων PLLAPG, όπως φαίνεται και στην αντίστοιχη καμπύλη του Σχήματος 7.4.

Αντίστοιχα αποτελέσματα, δηλαδή απουσία κρυστάλλωσης κατά τον κύκλο ψύξης εμφάνισε και το ικρίωμα PLLAPG που προέκυψε από την τεχνική έκπλυσης άλατος και πορογενούς μέσου μίγματος 50/40/10 PLLAPG/NaCl/PEG_{3,000}.

Κατά τον κύκλο ψύξης του μη εκπλυμένου μίγματος PLLAPG/PEG_{3,000} διαπιστώθηκε η εμφάνιση κορυφών κρυστάλλωσης. Τα δεδομένα που κατεγράφησαν παρατίθενται στον Πίνακα 7.8 που ακολουθεί.



Σχήμα 7.4 Συγκριτικές καμπύλες DSC δειγμάτων PLLAPG και PEG_{3,000} κατά τον κύκλο ψύξης

Πίνακας 7.8 Αποτελέσματα ενθαλπιών κρυστάλλωσης κατά τον κύκλο ψύξης

| | | Κύκλος Ψύξης | | | |
|-------------------------------|--|--|--|---|--|
| | | $\Delta H_{cPLLAPG}$ | | | |
| PLLA_{PG} | | - | | | |
| | | ΔH_{c1} (J/g) | $\Delta H_{cPEG3,000}$ (J/g) | ΔH_{c2} (J/g) | $\Delta H_{cPLLAPG}$ (J/g) |
| Μορφοποιημένο 50/40/10 | | -14.83±1.39 | -74.15 | -10.62±0.86 | -13.28 |
| | | $\Delta H_{cPEG3,000}$ (J/g) | | | |
| PEG_{3,000} | | -163.99±2.23 | | | |
| | | T_{c1} | T_{c2} | | |
| Μορφοποιημένο 50/40/10 | | 29.4±0.91 | 82.2±0.35 | | |
| | | T_{cPEG3000} | | | |
| PEG_{3,000} | | 29.5±0.86 | | | |

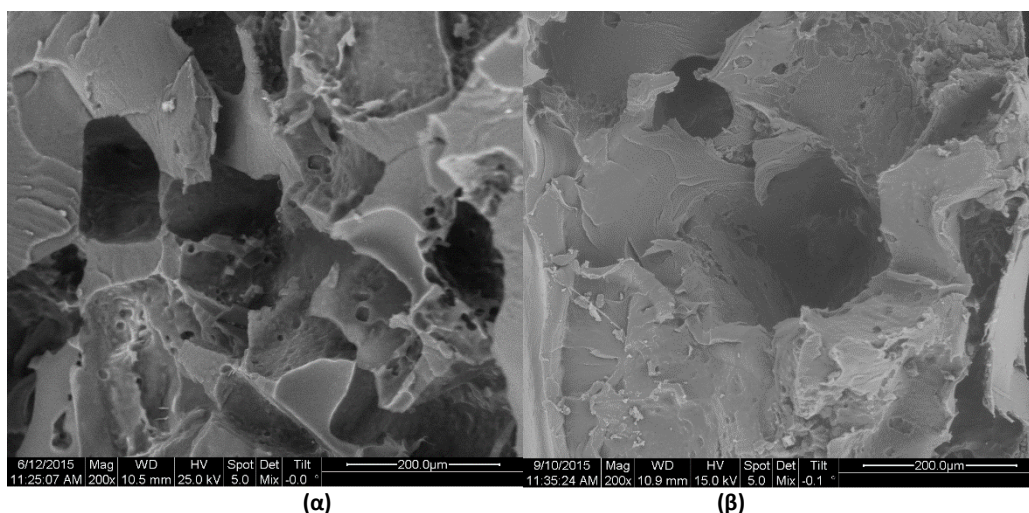
Στη θερμοκρασία 29.4°C εμφανίζεται η πρώτη κορυφή κρυστάλλωσης κατά τον κύκλο ψύξης. Η κορυφή αυτή αντιστοιχεί στην κρυστάλλωση της PEG_{3,000} η οποία γίνεται στη θερμοκρασία 29.5°C. Επομένως, η θερμοκρασία δεν εμφανίζει μεταβολή. Παρατηρώντας τις τιμές ΔH_c παρατηρείται από την κανονικοποίηση της ενθαλπίας που εκλύεται κατά την κρυστάλλωση (-74 J/g) ότι αυτή μειώνεται στο μισό σε σύγκριση με τη ΔH_c της σκέτης PEG (-164 J/g).

Η δεύτερη εξώθερμη κορυφή εμφανίζεται στη θερμοκρασία 82.2°C. Η θερμοκρασία αυτή βρίσκεται στο θερμοκρασιακό εύρος, 87.3°C, όπου το PLLA_{PG} του μη εκπλυμένου μίγματος PLLA_{PG}/NaCl/PEG_{3,000} εμφανίζει το φαινόμενο ψυχρής κρυστάλλωσης (Πίνακας 7.4). Επομένως, η κορυφή αυτή αντιστοιχεί στην κρυστάλλωση του PLLA και εμφανίζει κανονικοποιημένη ενθαλπία (-13 J/g) αντίστοιχη της κανονικοποιημένης ενθαλπίας ψυχρής κρυστάλλωσης κατά το δεύτερο κύκλο θέρμανσης (-9.2 J/g). Η κανονικοποιημένη ενθαλπία τήξης που καταγράφεται κατά το δεύτερο κύκλο θέρμανσης (Πίνακας 7.7) κατά την τήξη των κρυστάλλων του ημικρυσταλλικού PLLA, έχει μεγαλύτερη τιμή (32.6 J/g).

Αξίζει να σημειωθεί ότι οι ενθαλπίες κρυστάλλωσης και ψυχρής κρυστάλλωσης των κρυστάλλων του μίγματος βρίσκονται όπως είναι αναμενόμενο σε συμφωνία με τις ενθαλπίες τήξης που καταγράφονται.

7.1.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Το SEM χρησιμοποιήθηκε για να διερευνηθεί η μορφολογία των ικριωμάτων που έχουν παρασκευαστεί με την τεχνική έκπλυσης άλατος. Για τη χρήση των ικριωμάτων σε εφαρμογές της μηχανικής των ιστών είναι απαραίτητο να μελετηθεί το μέγεθος και η διασυνδεσιμότητα των πόρων. Για το λόγο αυτό οι εικόνες που ακολουθούν προέρχονται από την τομή ικριωμάτων που έχουν προέλθει από την έκπλυση μίγματος 50/50 PLLA_{PG}/NaCl και μίγματος 50/40/10 PLLA_{PG}/NaCl/PEG που έχουν σπάσει με κρυογενική θραύση σε υγρό άζωτο. Οι πληροφορίες, που ελήφθησαν αφορούν στη μορφολογία, το μέγεθος, την κατανομή και την επικοινωνία των πόρων καθώς και στα μορφολογικά χαρακτηριστικά της πλάγιας τομής των ικριωμάτων.



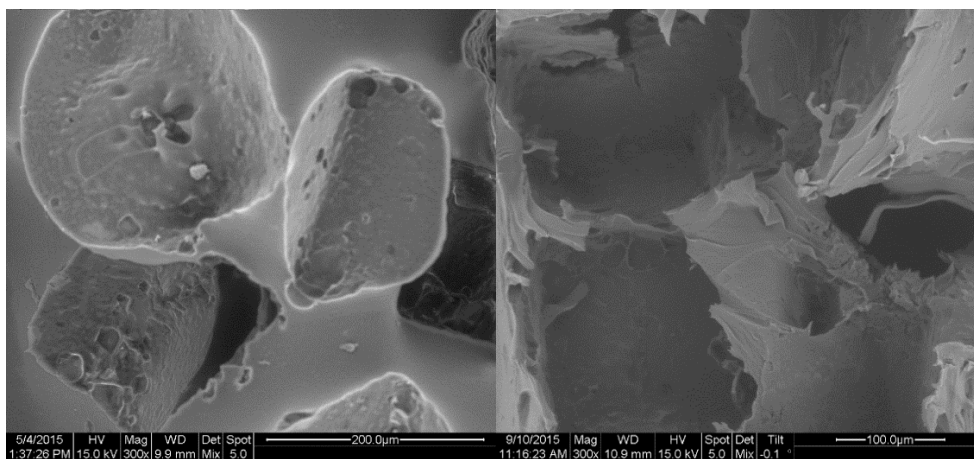
Σχήμα 7.5 Φωτογραφίες SEM (x200) (από την τομή) ικριωμάτων (α) PLLA_{PG}:NaCl, (50:50), (β) PLLA_{PG}:NaCl:PEG, (50:40:10)

Κατά τη μελέτη του σκελετού των ικριωμάτων αξίζει να σημειωθεί ότι δεν παρατηρήθηκαν μη εκπλυμένοι κρύσταλλοι χλωριούχου νατρίου, διαπίστωση που είναι σύμφωνη με τα αποτελέσματα των μετρήσεων μεταβολής βάρους μετά την έκπλυση των μιγμάτων. Το αποτέλεσμα αυτό επιβεβαιώνει ότι η πολυαιθυλενογλυκόλη και το χλωριούχο νάτριο συνεργάζονται κατά τη διαδικασία της έκπλυσης οδηγώντας το νερό στον κύριο όγκο του κορμού του ικριώματος [56].

Η μορφολογία του ικριώματος του εκπλυμένου μίγματος PLLA/NaCl/PEG φαίνεται ότι προέρχεται από πολυφασικό μίγμα με κενά πλέον διασκορπισμένα μέσα στη μήτρα PLA και στην εσωτερική επιφάνεια των πόρων.

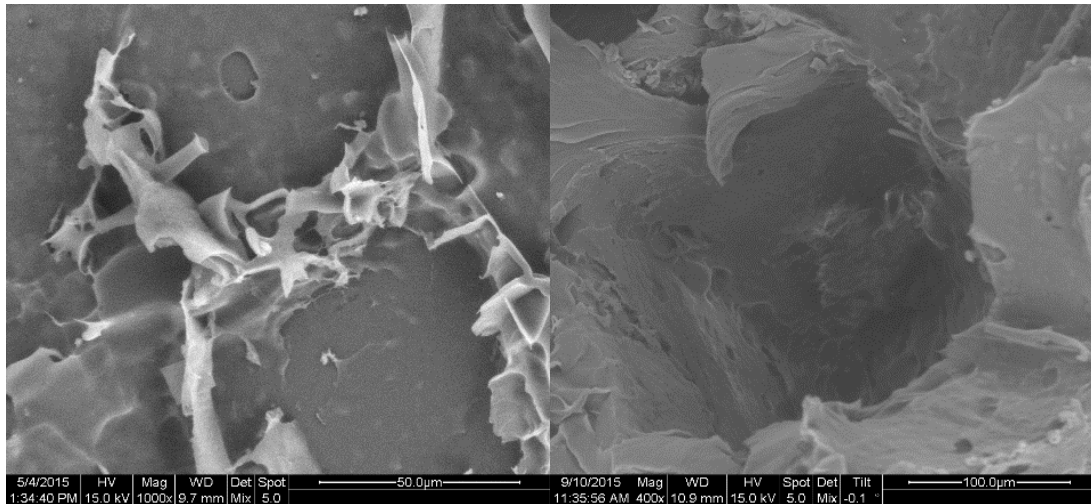
Χαρακτηριστικό των εικόνων, είναι η εμφάνιση τυχαίου μεγέθους των πόρων. Παρόλο που τα αρχικά σωματίδια, που χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία των μιγμάτων είχαν διάμετρο 200-300 μm , στις εικόνες, που παρατίθενται, οι πόροι έχουν και μικρότερη διάμετρο. Μεγάλοι πόροι με μέγεθος περίπου 200 μm συνυπάρχουν με μικρότερους πόρους. Σύμφωνα με τους μηχανισμούς που προτείνονται για την κατασκευή των μιγμάτων, οι κρύσταλλοι του χλωριούχου νατρίου σπάνε εκτενώς κατά τη διαδικασία μηχανικής ξηρής ανάμιξης, επιτυγχάνοντας διάφορες κοκκομετρίες. Η μικρότερη και τυχαία κοκκομετρία είναι αυτή, που κατά την έκπλυση των μιγμάτων οδηγεί στην εμφάνιση δαιδαλώδους και διασυνδεσιμότητας των πόρων. Το σχήμα ορθογώνιου παραλληλεπίπεδου, που εμφανίζεται, είναι χαρακτηριστικό της δομής σωματιδίων NaCl [57].

Στο Σχήμα 7.5 φαίνεται ότι η διάμετρος των πόρων εμφανίζει περαιτέρω μείωση στο σκελετό πολυ(γαλακτικού οξέος), που έχει προέλθει από την έκπλυση του μίγματος 50/40/10 PLLA_{PG}/NaCl/PEG της τάξης των 100 μm .



Σχήμα 7.6 Φωτογραφίες SEM (x300) (από την τομή) ικριωμάτων (α) PLLA_{PG}/NaCl, (50:50), (β) PLLA_{PG}/NaCl/PEG, (50:40:10)

Στο Σχήμα 7.6 φαίνεται ότι η μήτρα πολυ(γαλακτικού οξέος) εμφανίζει πλέον κενά στις θέσεις που προϋπήρχαν τα σωματίδια NaCl, ως αποτέλεσμα της έκπλυσης. Τα κενά αυτά συνολικά έχουν ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη πορώδους.

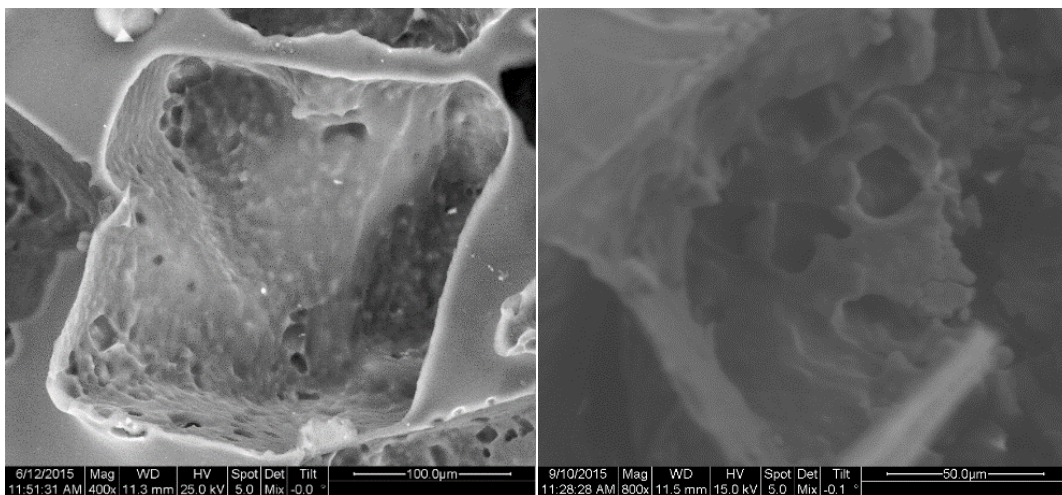


Σχήμα 7.7 Φωτογραφίες SEM (x600) (από την τομή) ικριωμάτων (α) PLLA_{PG}/NaCl, (50:50), (β) PLLA_{PG}/NaCl/PEG, (50:40:10)

Στο Σχήμα 7.7 διαπιστώνεται ότι η μορφολογία του σκελετού πολυγαλακτικού οξέος είναι σύμφωνη με αυτή ενός εύθραυστου υλικού που έχει σπάσει.

Η μορφολογία του ικριώματος, που προέρχεται από την έκπλυση μίγματος 50/40/10 PLLA_{PG}/NaCl/PEG είναι αντίστοιχη του ικριώματος, που έχει προέλθει από την έκπλυση μίγματος 50/50 PLLA_{PG}/NaCl, με κάποιες διαφορές, που θα αναλυθούν στη συνέχεια.

7.1.3.1 Η επίδραση της PEG στη μορφολογία του ικριώματος

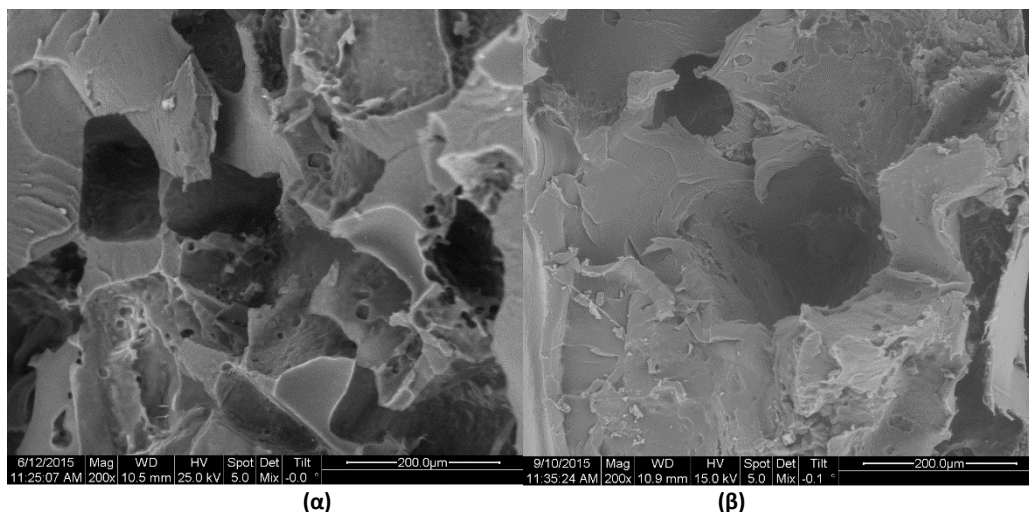


Σχήμα 7.8 Φωτογραφίες SEM (x800) (από την τομή) ικριωμάτων (α) PLLA_{PG}/NaCl, (50:50), (β) PLLA_{PG}/NaCl/PEG, (50:40:10)

Η PEG έχει πολύ χαμηλό μοριακό βάρος. Εξ' αιτίας αυτού του χαρακτηριστικού είναι εύκολα διαλυτή στο νερό με αποτέλεσμα να μετακινείται προς την επιφάνεια των εκπλυόμενων μιγμάτων με μεγαλύτερη ταχύτητα.

Επομένως, εξασφαλίζεται ότι δεν έχει παραμείνει ποσότητα της στον κύριο όγκο του ικριώματος [56]. Παράλληλα, η προσθήκη της υδατοδιαλυτής PEG στα συστήματα αυτά συνέβαλε και στην αποτελεσματικότερη και γρηγορότερη απομάκρυνση του χλωριούχου νατρίου ακόμα κι από το κέντρο της υδρόφοβης μορφοποιημένης μήτρας πολυ(γαλακτικού οξέος).

Κατά τη μορφοποίηση των μιγμάτων 50/40/10 PLLA_{PG}/NaCl/PEG η διάρκεια (7 λεπτά), η υψηλή θερμοκρασία (200° C) και το χαμηλό μοριακό βάρος είναι πιθανό να οδήγησαν σε μετανάστευση και επανασυσσωμάτωση της φάσης της PEG σε σταγονίδια διασκορπισμένα στη μήτρα του PLA. Αυτός ο διαχωρισμός φάσης ανταποκρίνεται στο σχηματισμό πορώδους, καθώς η PEG είναι υδατοδιαλυτή. [56]. Παράλληλα, και το μικροπορώδες, που παρατηρείται στα τοιχώματα των μεγαλύτερων πόρων του ικριώματος μπορεί να οφείλεται στην έκπλυση αυτών των σταγονιδίων από την πολυμερική μήτρα.



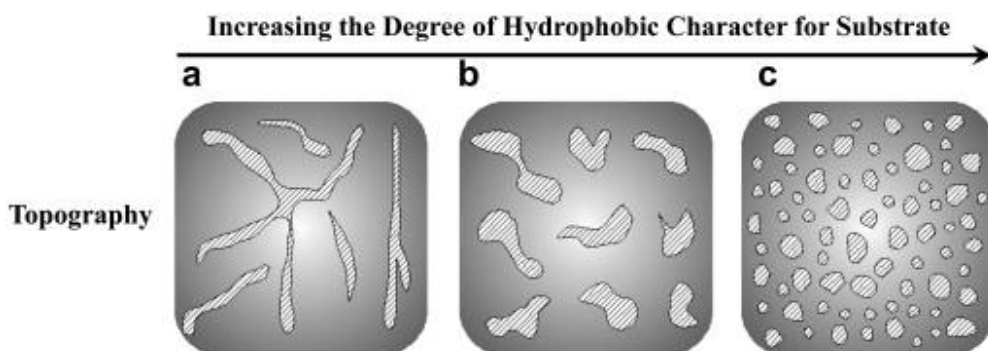
Σχήμα 7.9 Φωτογραφίες SEM (από την τομή) ικριωμάτων (x200) (α) PLLA_{PG}/NaCl, (50:50), (β) PLLA_{PG}/NaCl/PEG, (50/40/10)

Σύμφωνα με τους R. Huang et al., που μελέτησαν το τριφασικό αυτό σύστημα, με εισαγωγή ίδιας αναλογίας PEG, η εμφάνιση μεμβρανών με πόρους τις τάξης των 5μm στην επιφάνεια των ικριωμάτων αποτελεί χαρακτηριστικό του διαχωρισμού της φάσης της PEG από το PLA κατά τη διαδικασία μορφοποίησης. Στη συνέχεια, οι χώροι αυτοί απελευθερώνονται καθώς η PEG διαλύεται στο νερό κατά την έκπλυση [58].

Οι οπές που παρατηρούνται στο εσωτερικό των πόρων συνδέουν τους πόρους μεταξύ τους. Στο Σχήμα 7.9 α και β φαίνονται διακλαδώσεις, που σχηματίζονται από τη θέση των πόρων. Η εμφάνιση σκουρόχρωμων περιοχών υποδεικνύει σημεία διασύνδεσης των πόρων που έχουν σχηματιστεί στη μήτρα πολυ(γαλακτικού οξέος).

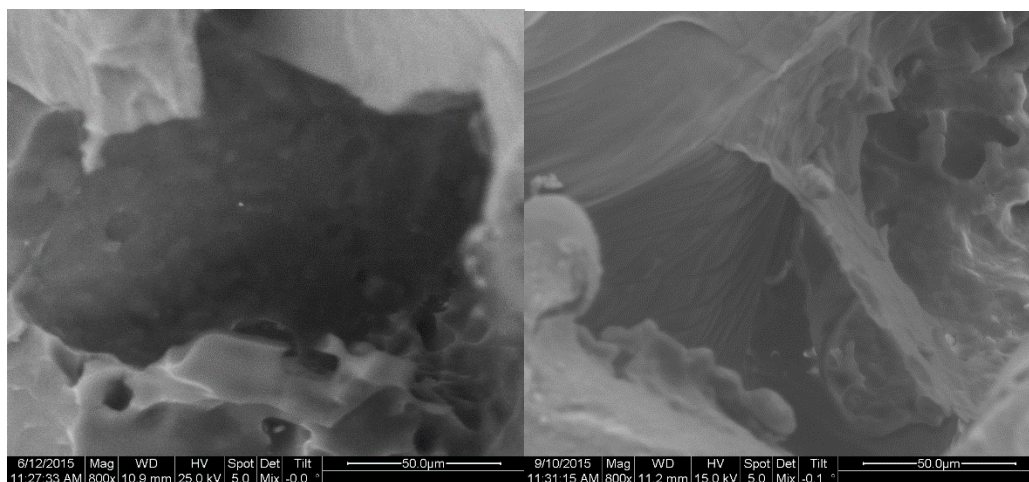
Στα πλαίσια της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας έγινε μελέτη της επίδρασης της ενσωμάτωσης της PEG στην υδροφοβικότητα της μήτρας πολυγαλακτικού οξέος. Από τη μελέτη με πειράματα SEM της μορφολογίας του πορώδους που σχηματίζεται από την τεχνική έκπλυση άλατος και υδατοδιαλυτού πορογενούς μέσου από μήτρα πολυ(γαλακτικού οξέος), διαπιστώνεται η επίτευξη έντονου δαιδαλώδους (Σχήμα 7.5 και Σχήμα 7.9).

Σύμφωνα με βιβλιογραφική ανασκόπηση που πραγματοποιήθηκε, η επίτευξη διασυνδεδεμένου πορώδους, δηλαδή συνεχούς δομής στον κύριο όγκο ενός υδρόφοβου υλικού (Σχήμα 7.10) αποτελεί παράγοντα που επιδρά στη σταδιακή μετατροπή ενός εγγενώς υδρόφοβου υλικού και με πόρους που δεν επικοινωνούν, σε περισσότερο υδρόφιλο [59]. Ο παράγοντας αυτός μένει να εξεταστεί περαιτέρω.



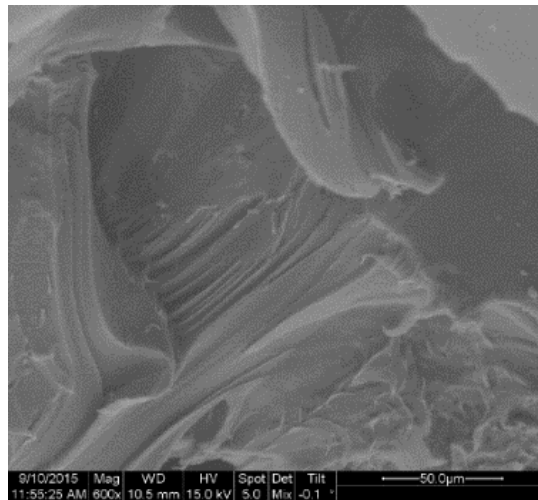
Σχήμα 7.10 Τοπογραφική απεικόνιση της εξέλιξης υδροφοβικότητας επιφανειών μιγμάτων (α) υδρόφιλη (συνεχής δομή), (b) ουδέτερη και (c) υδρόφοβη επιφάνεια (ασυνεχής δομή). [59]

Από την παρατήρηση των ικριωμάτων σε πειράματα SEM διαπιστώθηκε η ύπαρξη σχηματισμών στα τοιχώματα των πόρων των ικριωμάτων, που έχουν προέλθει από την έκπλυση μίγματος PLLA/NaCl/PEG, που δεν υπήρχαν στα ικριώματα από τα μίγματα PLLA/PEG.

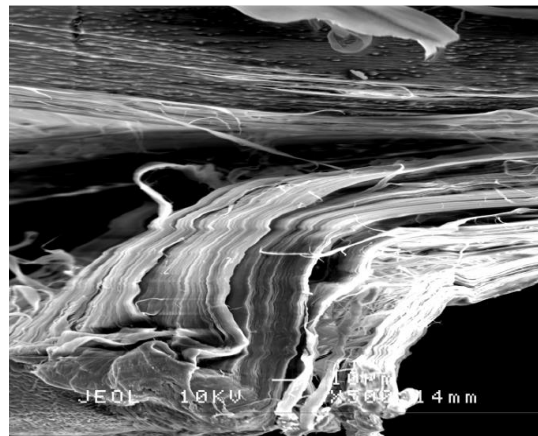


Σχήμα 7.11 Φωτογραφίες SEM (από την τομή) ικριωμάτων (α) PLLA_{PG}/NaCl, (50:50), (β) PLLA_{PG}/NaCl/PEG, (50:40:10)

Στο Σχήμα 7.12 που ακολουθεί εμφανίζεται η παραμόρφωση του ικριώματος που έχει προέλθει από την έκπλυση μίγματος 50/40/10 PLLA/NaCl/PEG κατά την κρυογενική θραύση με χρήση αζώτου. Είναι εμφανής έντονη παραμόρφωση της επιφάνειας τομής του πολυγαλακτικού σκελετού. Από τις εικόνες SEM μιγμάτων PLA/PEG, που έχουν μελετηθεί μετά από κρυογενική θραύση (Σχήμα 7.13), διαπιστώνεται ότι εμφανίζονται φαινόμενα πλαστικής παραμόρφωσης, αφού στην επιφάνεια θραύσης του δείγματος διακρίνονται νήματα παραμορφωμένου υλικού (Σχήμα 7.11 και Σχήμα 7.12) [34]. Το φαινόμενο αυτό δεν παρατηρήθηκε στα ικριώματα που έχουν προέλθει από την έκπλυση μίγματος 50/50 PLLA_{PG}/NaCl.



Σχήμα 7.12 Ικριώμα, που έχει προέλθει από την έκπλυση μίγματος 50/40/10 PLLA/NaCl/PEG_{3,000}.



Σχήμα 7.13 Εικόνα SEM μίγματος PLA/PEG [35]

7.2 Μελέτη αποικοδόμησης PLLA

7.2.1 Μελέτη μεταβολής (απώλειας) βάρους

Στη συνέχεια, παρατίθενται τα αποτελέσματα των μετρήσεων μεταβολής βάρους του PLA από τα πλακίδια, που εμβαπτίστηκαν στο ρυθμιστικό διάλυμα Φωσφορικών/Άλατος. Όπως φαίνεται στα Σχήματα, που ακολουθούν, η απώλεια μάζας πραγματοποιείται από όλη τη μάζα του ικριώματος και από τον Πίνακα 7.9 διαπιστώνεται ότι με την αποικοδόμηση του PLA η μεταβολής βάρους φτάνει στο 0.61% τον 1 μήνα, στο 0.96% τον 2^ο μήνα και το 1.34% τον τρίτο μήνα.

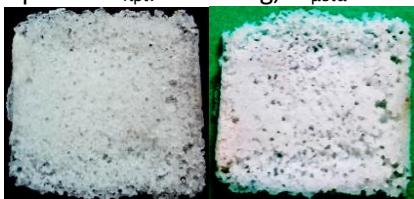
$$\text{Μεταβολή Βάρους} = \frac{m_{\text{τελική}} - m_{\text{αρχική}}}{m_{\text{αρχική}}} * 100\%$$

Πίνακας 7.9 Αποτελέσματα μετρήσεων μεταβολής βάρους των εμβαπτισμένων ικριωμάτων

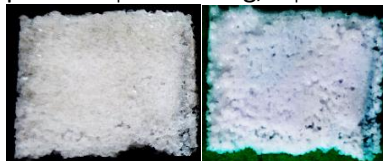
| Ικρίωμα PLLA _{PG} | Μεταβολή Βάρους (%) |
|----------------------------------|---------------------|
| 1 ^{ος} μήνας αποδόμησης | -0.61 |
| 2 ^{ος} μήνας αποδόμησης | -0.96 |
| 3 ^{ος} μήνας αποδόμησης | -1.34 |

Από τις εικόνες των δοκιμίων πριν και μετά την εμβάπτιση παρατηρείται επιφανειακή διάβρωση κατά τα πρώτα στάδια της αποικοδόμησης (μέχρι και τους δύο πρώτους μήνες) ενώ συνοδεύεται από μικρή απώλεια βάρους. Είναι φανερή η σταδιακή εισχώρηση του ρυθμιστικού διαλύματος από τις άκρες προς το κέντρο.:

Δοκίμιο A: $m_{\text{πριν}} = 0.4597\text{g}$, $m_{\text{μετά}} = 0.4569\text{g}$



Δοκίμιο B: $m_{\text{πριν}} = 0.4491\text{g}$, $m_{\text{μετά}} = 0.4448\text{g}$



Δοκίμιο Γ: $m_{\text{πριν}}=0.4693\text{g}$, $m_{\text{μετά}}=0.4630\text{g}$



Σχήμα 7.14 Φωτογραφίες των ικριωμάτων πριν και μετά την εμβάπτισή τους στο ρυθμιστικό διάλυμα με pH 7.4

Από τους τρεις μήνες και μετά, όπου ξεκινάει η διάβρωση και η αποικοδόμηση του πολυμερούς από όλη τη μάζα του, παρατηρείται απώλεια βάρους και η δυνατότητα αποκόλλησης μικρών περιοχών από το ικρίωμα. Χαμηλού μοριακού βάρους ολιγομερή αλλά και υδατοδιαλυτό L-λακτικό οξύ, ως προϊόν της αποικοδόμησης, απελευθερώνονται από τα ικρίωματα στον όγκο του ρυθμιστικού διαλύματος, οδηγώντας σε μείωση βάρους των ικριωμάτων.

Σύμφωνα, με τα παραπάνω, η δομή του υλικού καταστρέφεται σταδιακά. Το PLA χαρακτηρίζεται από πολύ αργό αποικοδόμησης. Σε αρχικό στάδιο αποδομούνται οι άμορφες περιοχές του PLA οπότε η κρυσταλλικότητα προσωρινά καταγράφεται αυξημένη σε μικρό ποσοστό. Με την πάροδο του χρόνου αρχίζουν να προσβάλλονται και οι κρυσταλλικές περιοχές του πολυμερούς, οπότε και η κρυσταλλικότητα σταδιακά μειώνεται μέχρι να υποβαθμιστεί όλο το υλικό.

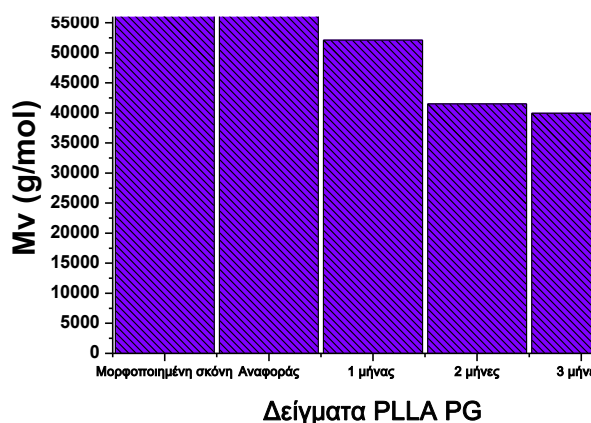
7.2. Έλεγχος μεταβολής του μοριακού βάρους κατά την παραμονή των ικριωμάτων στο ρυθμιστικό διάλυμα

Η αποικοδόμηση των ικριωμάτων PLLA_{PG} επιφέρει ανιχνεύσιμες αλλαγές στα μοριακά τους βάρη. Οι αλλαγές αυτές προσδιορίζονται με πειράματα ιξωδομετρίας διαλύματος. Τα αποτελέσματα, που προκύπτουν, συνοψίζονται στον Πίνακα 7.10.

Αρχικά, διαπιστώνεται μείωση του μοριακού βάρους κατά την έκπλυση των κρυστάλλων NaCl από το μίγμα PLLA_{PG}/NaCl σε σύγκριση με το καθαρό PLLA_{PG}, που έχει μορφοποιηθεί με την ίδια τεχνική. Η μείωση αυτή οφείλεται στην υδρολυτική αποδόμηση των εστερικών δεσμών του PLLA_{PG}, που εμφανίζεται σε περιορισμένη έκταση, λόγω της απομάκρυνσης του υδατοδιαλυτού πορογενούς μέσου κατά την εμβάπτιση του μίγματος PLLA_{PG}/NaCl στο νερό. Στη συνέχεια, από τη σύγκριση μεταξύ των αποδομημένων ικριωμάτων και του ικριώματος αναφοράς παρατηρείται σημαντική μείωση του M_n με το πέρασμα και του δεύτερου μήνα αποδόμησης. (Σχήμα 7.15). Οι μοριακές αλυσίδες των υδρολυόμενων πολυεστέρων υπόκεινται σε κατάτμηση, οδηγώντας στη δημιουργία ολιγομερών χαμηλού μοριακού βάρους, στο αρχικό στάδιο της αποικοδόμησης. Καθώς εξελίσσεται η διαδικασία της αποικοδόμησης, επακολουθεί μικροβιακή αφομοίωση των πολυμερικών αλυσίδων [22].

Πίνακας 7.10 Αποτελέσματα ιξωδομετρίας PLLA_{PG} και ικριωμάτων

| PLLA _{PG} | M _v (g/mol) | (M _{vii} - M _{vi}) / M _{vi} |
|---|------------------------|---|
| Σκόνη-μορφοποιημένη σε θερμόπρεσσα | 64,325±150 | 0 |
| Ικρίωμα 50/50 PLLA _{PG} /NaCl αναφοράς | 62,685±450 | -2.6% |
| Ικρίωμα 50/50 PLLA _{PG} /NaCl 1 μήνας αποδόμησης | 52,098±541 | -17% |
| Ικρίωμα 50/50 PLLA _{PG} /NaCl 2 μήνες αποδόμησης | 41,493±318 | -20% |
| Ικρίωμα 50/50 PLLA _{PG} /NaCl 3 μήνες αποδόμησης | 39,947±477 | -3.0% |



Σχήμα 7.15 Επίδραση της αποικοδόμησης στο μοριακό βάρος του PLLA_{PG}

Τα αποτελέσματα μείωσης βάρους του PLLA_{PG} είναι σύμφωνα με τη βιβλιογραφική ανασκόπηση. Σύμφωνα με τους Ren et al., σε αλκαλικό περιβάλλον γίνεται ενδομοριακή μετεστεροποίηση και με σταδιακή απελευθέρωση διμερών γίνεται διάσπαση της πολυμερικής αλυσίδας από τα άκρα (end-chain degradation). Ηλεκτρονιακή προσβολή οδηγεί σε κυκλική μορφή και καταλύεται με τη σύνδεση του υδροξυλίου (-OH) της ακριανής ομάδας στη δεύτερη καρβονυλική ομάδα (-C=O). Το πολυμερές μικραίνει με υδρόλυση του παραγόμενου λακτιδίου και σε δεύτερη φάση τα ελεύθερα λακτίδια υδρολύονται σε δύο μόρια γαλακτικού οξέος (LA). Η ενδομοριακή διάσπαση γίνεται με τυχαία αλκαλική προσβολή στον άνθρακα της εστερικής ομάδας, ακολουθούμενο από υδρόλυση του εστερικού συνδέσμου. Τελικά προκύπτουν νέα μόρια με χαμηλό μοριακό βάρος. [22]

Η υδρόλυση και η διάσπαση των εστερικών δεσμών του PLA λαμβάνει χώρα σε τυχαία σημεία. Οι μεγαλύτερες αλυσίδες είναι περισσότερο επιρρεπείς στη διάσπαση από τις μικρότερου μοριακού βάρους [31].

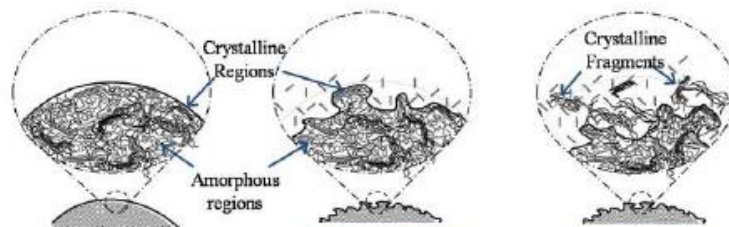
Επίδραση στο μοριακό βάρος φαίνεται να έχει και η απομάκρυνση των κόκκων άλατος από τον κύριο όγκο του πολυ(γαλακτικού οξέος) κατά την έκπλυση των αρχικών μιγμάτων.

Τα δείγματα PLLA, που εμβαπτίζονται σε διάλυμα PBS εμφανίζουν μία παρατηρήσιμη μεταβολή βάρους κατά τους δύο πρώτους μήνες και στη συνέχεια, η μεταβολή του μοριακού βάρους γίνεται με πολύ αργό ρυθμό [60].

Η διαδικασία μείωσης του μοριακού βάρους της μακροαλυσίδας πραγματοποιείται σε δύο στάδια, τον αποπολυμερισμό (εξωγενής τεμαχισμός) και τον τυχαίο (ενδογενή) τεμαχισμό. Κατά το πρώτο στάδιο, η αλυσίδα τεμαχίζεται στο τελικό της άκρο και ένα υδατοδιαλυτό μονομερές/ολιγομερές απελευθερώνεται στο μέσο το οποίο πραγματοποιείται η διαδικασία. Έτσι, το ποσοστό της μείωσης του μοριακού βάρους του εναπομείναντος πολυμερούς είναι μικρό. Στο στάδιο του ενδογενούς τεμαχισμού, το κόψιμο της πολυμερικής αλυσίδας είναι τυχαίο οπότε το μοριακό βάρος του πολυμερούς που απομένει ελαττώνεται ταχύτατα ενώ παράλληλα το ίδιο συμβαίνει και στις μηχανικές του ιδιότητες [61].

Τα συμπερασματικά αποτελέσματα που προκύπτουν από τη βιβλιογραφία για την βιοαποικοδόμηση του PLA, υποδεικνύουν ότι η διαδικασία χωρίζεται σε δύο στάδια: το πρώτο περιλαμβάνει το μη ενζυματικό, υδρολυτικό σπάσιμο των εστερικών δεσμών στην επιφάνεια του πολυμερούς. Κατά το δεύτερο στάδιο, όταν το πολυμερές μετατραπεί σε υψηλά κρυσταλλικό και μειωθεί το μοριακό του βάρος (λιγότερο από 3,000 g/mol), είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί η ενδοκυτταρική αποικοδόμηση. Τελικά, ο μηχανισμός της αποικοδόμησης του PLA αποδίδεται στο τυχαίο, υδρολυτικό σπάσιμο των εστερικών συνδέσμων των μακρομοριακών αλυσίδων, το οποίο επιφέρει μείωση του μοριακού βάρους.

Στο Σχήμα 7.16 απεικονίζεται η επιφανειακή διάβρωση του PLA και οι αναμενόμενες αλλαγές στην κρυσταλλικότητα με την πάροδο του χρόνου (εξαιτίας των κρυσταλλικών και άμορφων περιοχών του υλικού) [19].

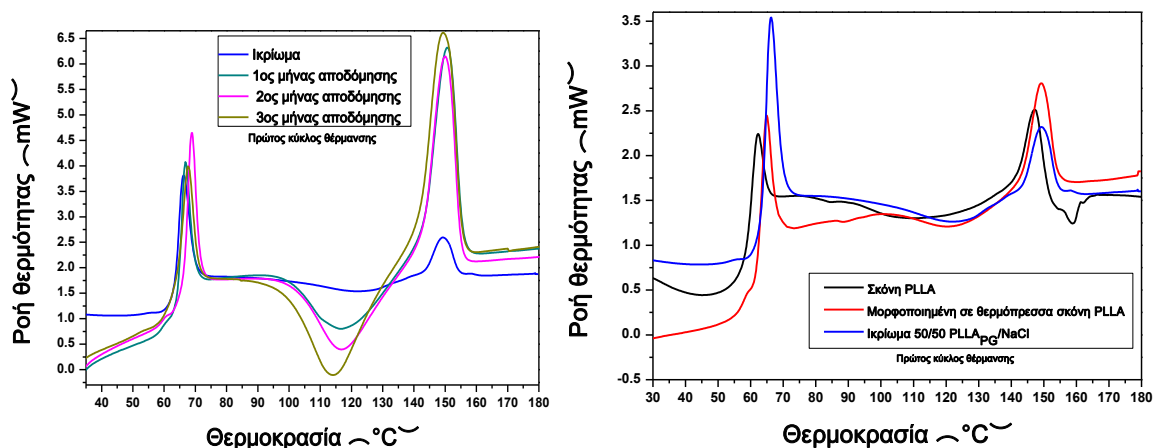


Σχήμα 7.16 Η επιφάνεια του PLA, η επιφάνεια κατά τη διάβρωση (αποικοδόμηση) των άμορφων περιοχών κι ο θρυμματισμός των κρυσταλλικών περιοχών κατά τη διάβρωση επιφάνειας PLA

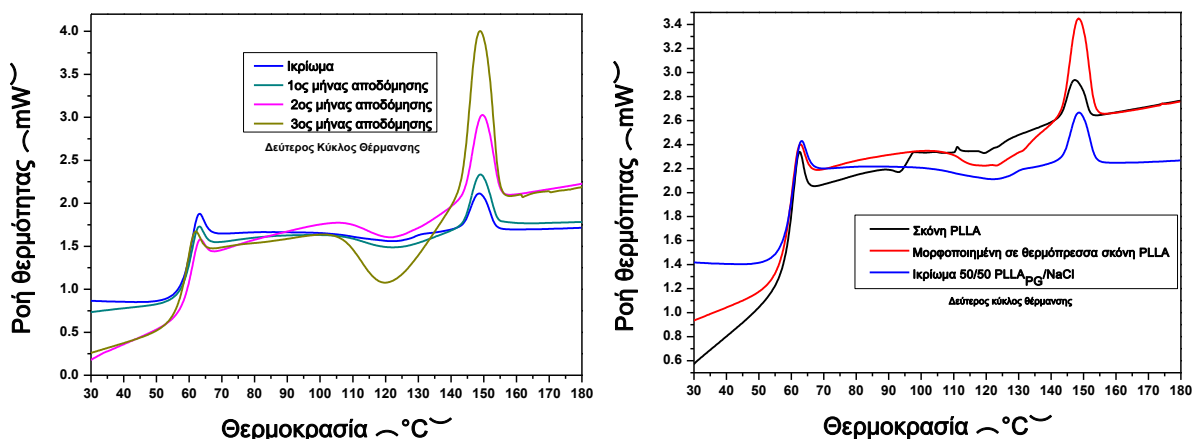
Η διαπιστωμένη ελάττωση του μοριακού βάρους προκαλεί την τάση ταπείνωσης της T_g . Η παρατήρηση αυτή θα εξεταστεί στη συνέχεια από τα αποτελέσματα του DSC (Πίνακας 7.11). Η επίδραση είναι ιδιαίτερα αισθητή συνήθως κάτω από ορισμένη τιμή μοριακού βάρους, μετά το πέρα του χρόνου αποικοδόμησης. Η ποιοτική ερμηνεία του φαινομένου είναι η εξής. Κάθε άκρη αλύσου έχει μεγαλύτερο ελεύθερο όγκο διότι έχει μεγαλύτερη ελευθερία κινήσεως απ' ότι ένα τμήμα στο μέσο της αλύσου. Αλλά για σταθερή μάζα δείγματος αύξηση των ελευθέρων άκρων συνεπάγεται ελάττωση του μέσου μοριακού βάρους του πολυμερούς (για γραμμικά πολυμερή). Συνεπώς, ελάττωση του μοριακού βάρους οδηγεί σε αύξηση του ελευθέρου όγκου και ελάττωση της T_g [22].

7.2.3 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

Ακολουθούν τα φάσματα DSC δειγμάτων PLA, Σχήματα 7.17 και 7.18, που ελήφθησαν μετά από ξήρανση έως σταθερού βάρους των εμβαπτισμένων στο ρυθμιστικό διάλυμα ικριωμάτων, για τους διάφορους χρόνους εμβάπτισης σε pH 7.4. Τα αποτελέσματα DSC έχουν προέλθει από δοκίμια τα οποία έχουν κατασκευαστεί με την ίδια θερμική μέθοδο (εκτός από το παρθένο PLLA_{PG} (σκόνη), που δεν έχει υποβληθεί σε θερμική μορφοποίηση). Αυτό σημαίνει ότι έχουν φτάσει στους 200°C κι έχουν διατηρηθεί σε αυτή τη θερμοκρασία για 7 λεπτά. Στη συνέχεια ακολούθησε ψύξη με σταθερό ρυθμό έως την επαναφορά τους σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.



Σχήμα 7.17 Συγκριτικές καμπύλες DSC PLLA_{PG} και ικριωμάτων κατά τον πρώτο κύκλο θέρμανσης



Σχήμα 7.18 Συγκριτικές καμπύλες DSC PLLA_{PG} και ικριωμάτων κατά τον πρώτο κύκλο θέρμανσης

Από τη σύγκριση των Σχημάτων 7.17 και 7.18 και τα δεδομένα των ενθαλιπών του Πίνακα 7.11, οι κορυφές, που αποδίδονται στην ψυχρή κρυστάλλωση και την τήξη του καθαρού PLLA δεν εμφανίζονται τόσο έντονες στο Δεύτερο Κύκλο

Θέρμανσης. Με το πέρας του χρόνου αποδόμησης διαπιστώνεται σταδιακή αύξηση των ενθαλπιών ψυχρής κρυστάλλωσης και τήξης των δειγμάτων

Στο Σχήμα 7.17 είναι εμφανείς οι ενδόθερμες κορυφές χαλάρωσης του άμορφου τμήματος του PLLA. Όσο αυξάνεται ο χρόνος αποδόμησης, η ενδόθερμη κορυφή γίνεται ψηλότερη και στενότερη, με μεγαλύτερη ένταση και μικρότερη ενθαλπία από αυτή του παρθένου PLA και των διαφόρων μορφών του.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφική ανασκόπηση των φαινομένων χαλάρωσης, που διαφαίνονται στις καμπύλες DSC, η δυναμική των φαινομένων χαλάρωσης των αλυσίδων επιφανείας είναι σημαντικά πιο γρήγορη από αυτή του κυρίως όγκου. Αυτό αποτελεί παγκόσμιο φαινόμενο των πολυμερικών αλυσίδων, επηρεάζοντας το σχεδιασμό, την επεξεργασία και τις εφαρμογές των πολυμερικών υλικών. Η συλλογική κίνηση βρόγχων αλυσίδων, που εκτείνεται στην επιφάνεια του δείγματος είναι υπεύθυνη για την ταχύτατη αύξηση της κινητικότητας των αλυσίδων κοντά στην επιφάνεια. [62]

Σύμφωνα με το Σχήμα 7.18, η αποδόμηση του PLLA_{PG} οδηγεί στην εμφάνιση τάσης μετατόπισης της καμπύλης ψυχρής κρυστάλλωσης, του δεύτερου κύκλου θέρμανσης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, για όλες τις διάρκειες αποδόμησης, συγκριτικά με το παρθένο PLLA_{PG} και η τήξη των αποδομημένων ικριωμάτων έχει ενθαλπία μεγαλύτερη από αυτή του μη αποδομημένου ικριώματος.

Η διαδικασία της φυσικής γήρανσης είναι συνδεδεμένη με την έννοια του ελεύθερου όγκου. Δηλώνει ότι η ικανότητα κινητικότητας των μορίων σε ένα καλά οργανωμένο σύστημα εξαρτάται από το βαθμό οργάνωσης (ελεύθερος όγκος). Πάνω από την T_g ο ελεύθερος όγκος και η κινητικότητα των αλυσίδων εμφανίζονται σε μεγάλο βαθμό. Κατά την ψύξη, τόσο ο ελεύθερος όγκος όσο και η κινητικότητα των αλυσίδων μειώνονται ταυτόχρονα. Επιπλέον, όταν ένα πολυμερές ψύχεται σε θερμοκρασία κάτω από την T_g και διατηρείται σε σταθερή θερμοκρασία για ένα χρονικό διάστημα, η κινητικότητα είναι μικρή αν και όχι μηδενική. Εξαιτίας αυτής της μειωμένης κινητικότητας, ο ελεύθερος όγκος είναι μεγαλύτερος σε αυτήν την κατάσταση απ' ό τι στη φάση της ισορροπίας. Αυτός ο μειωμένος ελεύθερος όγκος είναι υπεύθυνος για τη μετατόπιση των ενδόθερμων κορυφών και την αλλαγή των ιδιοτήτων του πολυμερούς. [63]

Πίνακας 7.11 Αποτελέσματα θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης., ψυχρής κρυστάλλωσης και τήξης δειγμάτων PLLA_{PG}

| PLLA _{PG} | 1 ^{ος} Κύκλος | 2 ^{ος} Κύκλος | 1 ^{ος} Κύκλος | 2 ^{ος} Κύκλος |
|----------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| | Θέρμανσης | Θέρμανσης | Θέρμανσης | Θέρμανσης |
| | T _g (°C) | T _g (°C) | T _{cc} (°C) | T _{cc} (°C) |
| Σκόνη | 57.9±0.70 | 59.2±0.09 | - | - |
| Μορφοποιημένο* | 60.4±1.68 | 58.9±0.45 | - | - |
| Ικρίωμα ** | 63.1±0.67 | 59.6±0.48 | - | - |
| 1 ^{ος} μήνας αποδόμησης | 63.2±0.48 | 59.4±0.31 | 116.6±0.44 | 124.2±0.54 |
| 2 ^{ος} μήνας αποδόμησης | 64.6±0.01 | 59.9±0.33 | 117.1±0.23 | 122.6±0.47 |
| 3 ^{ος} μήνας αποδόμησης | 68,1±.078 | 58.5±0.66 | 115.2±1.64 | 120.7±0.46 |

| PLLA _{PG} | 1 ^{ος} Κύκλος | 2 ^{ος} Κύκλος |
|----------------------------------|------------------------|------------------------|
| | Θέρμανσης | Θέρμανσης |
| | T _m (°C) | T _m (°C) |
| Σκόνη | 147.1±0.69 | 147.2±0.31 |
| Μορφοποιημένο* | 148.8±0.23 | 148.3±0.01 |
| Ικρίωμα ** | 149.4±0.74 | 148.6±0.60 |
| 1 ^{ος} μήνας αποδόμησης | 150.1±0.27 | 149.1±0.30 |
| 2 ^{ος} μήνας αποδόμησης | 149.8±0.14 | 149.6±0.11 |
| 3 ^{ος} μήνας αποδόμησης | 149.7±1.03 | 148.9±0.47 |

*σε θερμοπρεσσα (200°C για 7 λεπτά)

**που έχει προέλθει από έκλυση δοκιμίου 50/50 PLLA_{PG} /NaCl

Πίνακας 7.12 Αποτελέσματα ενθαλπίας. ψυχρής κρυστάλλωσης δειγμάτων PLLA_{PG}

| PLLA _{PG} | 1 ^{ος} Κύκλος | 2 ^{ος} Κύκλος | 1 ^{ος} Κύκλος | 2 ^{ος} Κύκλος |
|----------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| | Θέρμανσης | Θέρμανσης | Θέρμανσης | Θέρμανσης |
| | ΔH _{cc} (J/g) | ΔH _{cc} (J/g) | ΔH _m (J/g) | ΔH _m (J/g) |
| Σκόνη | -1.17±0.04 | -0.65±0.24 | 5.84±0.13 | 1.10±0.25 |
| Μορφοποιημένο* | - | - | 5.33±0.92 | 3.26±1.03 |
| Ικρίωμα ** | - | - | 5.74±0.50 | 2.42±0.22 |
| 1 ^{ος} μήνας αποδόμησης | -16.23±2.12 | -3.30±0.34 | 17.66±0.10 | 2.56±0.16 |
| 2 ^{ος} μήνας αποδόμησης | -17.35±0.69 | -4.29±0.11 | 21.21±0.06 | 5.04±0.05 |
| 3 ^{ος} μήνας αποδόμησης | -27.29±1.02 | -7.51±1.13 | 24.48±0.13 | 8.49±0.55 |

*σε θερμοπρεσσα (200°C για 7 λεπτά)

**που έχει προέλθει από έκλυση δοκιμίου 50/50 PLLA_{PG} /NaCl

Αξίζει να σημειωθεί ότι με τη μείωση του μοριακού βάρους των αλυσίδων του PLLA_{PG} αλλάζουν και οι θερμοκοί μηχανισμοί του και υπό τις μελετούμενες συνθήκες είναι δυνατόν να είναι καταγράψιμοι οι μηχανισμοί κρυστάλλωσής του.

Η αποικοδόμηση των ικριωμάτων φαίνεται να μη διαφοροποιεί έντονα τις θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης και τήξης του PLLA_{PG}. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 7.11, η υαλώδης μετάβαση των αποδομημένων ικριωμάτων παρατηρείται στις θερμοκρασίες μεταξύ των 63.2 και 68.1°C συγκριτικά με του μη αποδομημένου ικριώματος, που παρατηρείται στους 63.1°C. Κατά το δεύτερο κύκλο θέρμανσης, η T_g διατηρείται στα επίπεδα του παρθένου PLLA_{PG}, εμφανίζοντας μία μικρή τάση αύξησης με αύξηση των ημερών αποδόμησης, σε σύγκριση με τη μορφοποιημένη σε θερμόπρεσσα σκόνη PLLA_{PG}, που οδήγησε σε μείωση της T_g.

Για τη θερμοκρασία ψυχρής κρυστάλλωσης διαπιστώνεται πτώση της τάξης των 4°C και στους δύο κύκλους θέρμανσης. Επίσης, παρατηρούνται διαφοροποιήσεις τόσο στην ενθαλπία ψυχρής κρυστάλλωσης (αύξηση) όσο και στην ενθαλπία τήξης (αύξηση), που πιθανότατα οφείλονται στην καταγραφή της μεγαλύτερης κρυσταλλικότητας των αποικοδομημένων ικριωμάτων συγκριτικά με το παρθένο PLLA_{PG}, κατά τους τρεις πρώτους μήνες της αποικοδόμησής του. Στο αρχικό δηλαδή χρονικό διάστημα όπου έχει αρχίσει να προσβάλλεται η άμορφη φάση του PLLA.

Η T_g (Cp') (αποθηκευμένη θερμική χωρητικότητα) από την επικαλυπτόμενη ενθαλπία χαλάρωσης (Cp'') (απώλεια θερμικής χωρητικότητας), που συνδέεται με την υαλώδη μετάπτωση μπορεί να διαχωριστεί επιτυχώς με τη χρήση της μεθόδου Modulated-temperature DSC (mT-DSC) [63].

Η έντονη αύξηση που παρατηρείται στις ενθαλπίες ψυχρής κρυστάλλωσης και τήξης κατά το δεύτερο κύκλο θέρμανσης των δειγμάτων υποδεικνύει την προσβολή του άμορφου κομματιού του PLLA εξαιτίας της δράσης των μηχανισμών υδρόλυσης και την καταγραφή της εναπομείνουσας κρυσταλλικής φάσης [64].

Η αποδόμηση οδηγεί σε υποβάθμιση του PLA. Στα αρχικά στάδια προσβάλλεται το άμορφο τμήμα όπου το ρυθμιστικό διάλυμα έχει ευκολότερη πρόσβαση καθώς δεν είναι τόσο σκληρό πυκνό και σταθερό όπως η κρυσταλλική φάση του PLLA.

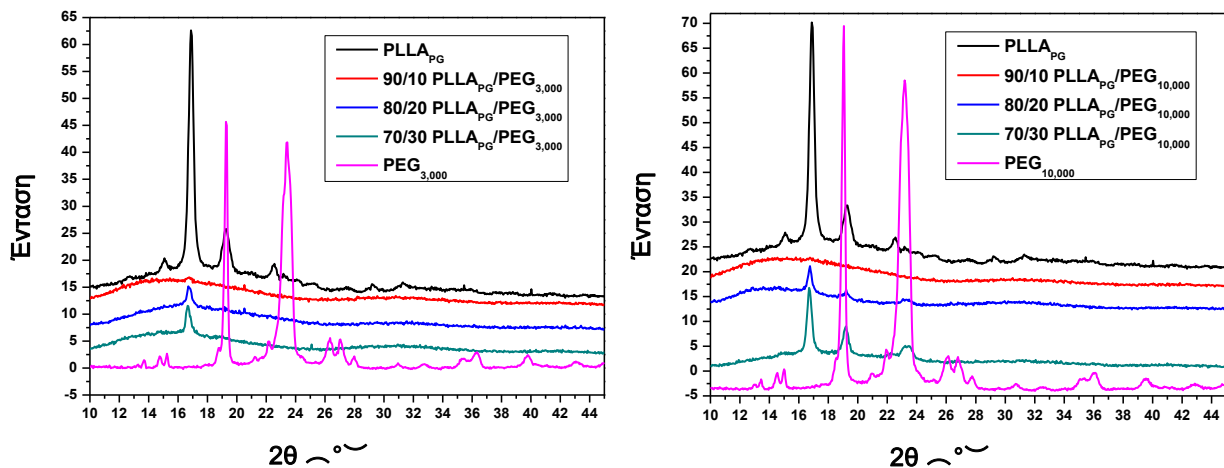
Συμπεράσματα

Στα πλαίσια της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας, έγινε μελέτη της υδροφιλικότητας και των θερμομηχανικών ιδιοτήτων μιγμάτων πολυ(γαλακτικού οξέος) με πολυ(αιθυλενογλυκόλη) με σκοπό την πρόβλεψη της συμπεριφοράς τους κατά την αξιοποίησή τους σε βιοϊατρικές εφαρμογές. Η μήτρα πολυ(γαλακτικού οξέος), που χρησιμοποιήθηκε ήταν άμορφη (PDLLA_{MG}) και ημι-κρυσταλλικής (PLLA_{PG}) δομής. Για λόγους σύγκρισης, εξετάσθηκαν δύο μοριακά βάρη πολυ(αιθυλενογλυκόλης) και ακολουθήθηκαν δύο πορείες για την παρασκευή των μιγμάτων: η τεχνική τήγματος και η τεχνική διαλύματος.

Για την τροποποίηση του υδρόφοβου χαρακτήρα του πολυ(γαλακτικού οξέος) παρασκευάστηκαν μίγματα με πολυ(αιθυλενογλυκόλη) μοριακών βαρών 3,000 g/mol και 10,000 g/mol, σε περιεκτικότητες από 0 έως 30%w/w. Στα μίγματα αυτά έγινε χαρακτηρισμός της υδροφιλικότητας, της δομής και των θερμομηχανικών τους ιδιοτήτων. Επιπλέον και για συγκριτικούς λόγους με προηγούμενη ερευνητική εργασία, έγινε χαρακτηρισμός της πορώδους δομής κριωμάτων ημι-κρυσταλλικού πολυ(γαλακτικού οξέος) που παρασκευάστηκαν με την τεχνική έκπλυσης χρησιμοποιώντας ως πορογενή μέσα άλας (NaCl) και υδατοδιαλυτό πολυμερές χαμηλού μοριακού βάρους (PEG). Επίσης, έγινε μελέτη της υδρολυτικής αποικοδόμησης κριωμάτων ημι-κρυσταλλικού πολυ(γαλακτικού οξέος) εμβαπτισμένων σε ρυθμιστικό διάλυμα με pH 7.4 για διάστημα τριών μηνών.

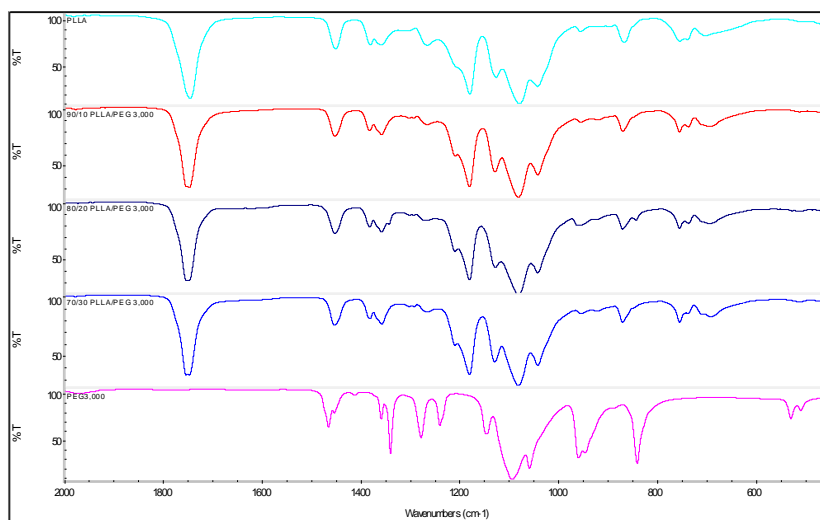
Σημαντικός παράγοντας για την αποφυγή εσφαλμένων αποτελεσμάτων είναι η απομάκρυνση της υγρασίας από τις πρώτες ύλες. Κατά την κατασκευή των μιγμάτων οι συνθήκες ευνοούν την εμφάνιση φαινομένων υδρόλυσης τα οποία επιταχύνονται με την παρουσία υγρασίας και αποικοδομούν τις αλυσίδες του πολυ(γαλακτικού οξέος).

Από το χαρακτηρισμό του μοριακού βάρους του PLLA_{PG} με ιξωδομετρία διαλύματος διαπιστώθηκε μείωση του M_n μετά την επεξεργασία του σε θερμόπρεσσα, εξαιτίας των συνθηκών της θερμικής επεξεργασίας. Για την προετοιμασία των μιγμάτων και για την καλύτερη ομογενοποίηση των προς ανάμειξη πολυμερών, κατά της φάση της ξηρής ανάμειξης, κρίθηκε απαραίτητη η κονιοποίηση των κόκκων του PLA. Από τα δείγματα του παρθένου PLLA_{PG} (κόκκος) και του κονιοποιημένου, διαπιστώνεται αύξηση του μοριακού βάρους του κονιοποιημένου PLLA_{PG} γεγονός, που αποδίδεται σε φαινόμενα επανένωσης των αλυσίδων κατά τη μηχανική επεξεργασία της κονιοποίησης.

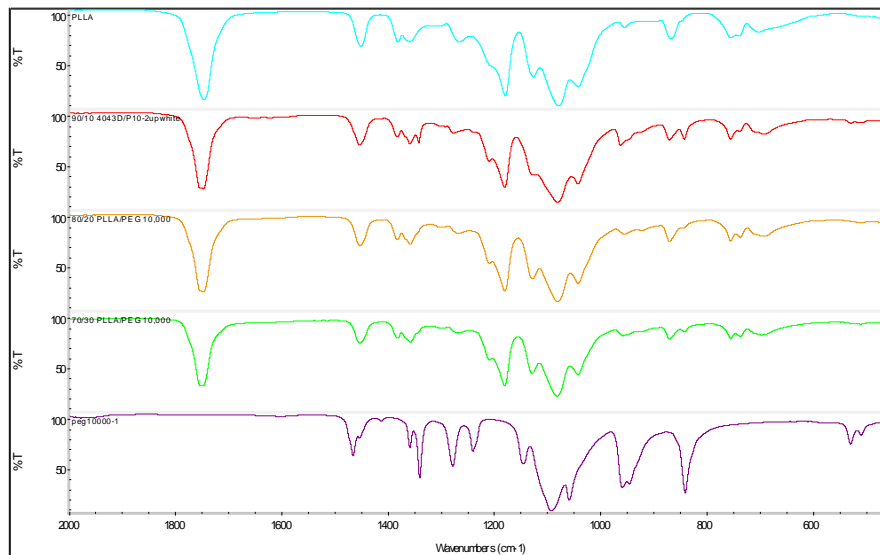


Σχήμα 8.1 Συγκριτικά φάσματα XRD μιγμάτων PLLA με PEG_{3,000} & PEG_{10,000}

Από τη μελέτη με την τεχνική XRD των μιγμάτων PLLA_{PG}/PEG που έχουν κατασκευαστεί με τεχνική διαλύματος, παρατηρείται μία χαμηλής έντασης κορυφή περίθλασης στις 16.7°, η παρουσία της οποίας γίνεται πιο εμφανής με την αύξηση της περιεκτικότητας σε PEG όπως φαίνεται και στο Σχήμα 8.1. Συγκεκριμένα, στο φάσμα των μεμβρανών με την υψηλότερη περιεκτικότητα στην υψηλότερου μοριακού βάρους PEG (70/30 PLLA_{PG}/PEG_{10,000}) εμφανίζονται περισσότερες οξείες κορυφές μικρής έντασης σε γωνίες χαρακτηριστικές της κρυσταλλικής φάσης των PLLA_{PG} και PEG_{10,000}.



Σχήμα 8.2 Συγκριτικά φάσματα IR μιγμάτων PLLA/PEG_{3,000}



Σχήμα 8.3 Συγκριτικά φάσματα IR μιγμάτων PLLA/PEG_{10,000}

Μέσω της φασματοσκοπίας υπεράυθρου με μετασχηματισμό Fourier, και δεδομένης της ευαισθησίας της μεθόδου, δεν παρατηρήθηκε διαφοροποίηση των φασμάτων των μιγμάτων PLLA_{PG}/PEG, που έχουν κατασκευαστεί με τεχνική διαλύματος (Σχήμα 8.3). Οι μετατοπίσεις που παρατηρήθηκαν αποδίδονται στην επίδραση της παραπάνω τεχνικής που χρησιμοποιήθηκε για την προετοιμασία των εξεταζομένων μιγμάτων, στις ιδιότητες των συστατικών τους. Η ένταση των κορυφών μεταβαλλόταν σε συνάρτηση με τη σύσταση των μιγμάτων.

Από τα πειράματα DSC σε μίγματα PDLLA/PEG διαπιστώθηκε η εμφάνιση ενδόθερμων κορυφών που αποδίδονται κυρίως στην κορυφή τήξης της PEG αλλά και σε φαινόμενα χαλάρωσης των μακροαλυσίδων που προέρχονται από τις άμορφες περιοχές του PDLLA ή και στην εκτόνωση συσσωρευμένων τάσεων από τη διαδικασία της κατασκευής των μιγμάτων.

Όσον αφορά στα μίγματα του άμορφου πολυ(γαλακτικού οξέος) (PDLLA) με την PEG_{3,000}, που έχουν μορφοποιηθεί μέσω τήγματος με θέρμανση υπό πίεση, παρουσίασαν σχεδόν ανεπηρέαστες τιμές $T_{g,PDLLA}$ για τις διαφορετικές εξεταζόμενες περιεκτικότητες σε PEG_{3,000}. Εν τούτοις, η T_g της φάσης του PDLLA στα μίγματα εμφάνισε αύξηση κατά 10 °C, σε σύγκριση με το καθαρό PDLLA_{MG}. Η T_m της PEG_{3,000} παρουσίασε τάση αύξησης αυξανόμενης της αναλογίας της στα μίγματα αλλά και πάλι διατηρήθηκε σε χαμηλότερα επίπεδα από τη θερμοκρασία τήξης της μη μορφοποιημένης και καθαρής PEG_{3,000}. Από την κανονικοποίηση των τιμών της ενθαλπίας τήξης της φάσης της PEG διαπιστώνεται ότι αυτή παραμένει στα ίδια σχεδόν επίπεδα με μία μικρή τάση μείωσης.

Η T_g του PDLLA_{MG} στα μίγματά του με PEG_{10,000} εμφανίζει την ίδια συμπεριφορά όπως με τα μίγματα με την PEG_{3,000}. Η εισαγωγή της PEG_{10,000} αύξησε την T_g της φάσης του PDLLA_{MG} κατά 12 με 14°C. Η T_m της φάσης της PEG_{10,000} παρουσιάζει επίσης την ίδια τάση με αυτή της PEG_{3,000}. Στα φάσματα των μιγμάτων PDLLA_{MG}/PEG_{10,000}, στην περιοχή των χαμηλών θερμοκρασιών της κορυφής τήξης της PEG παρατηρείται ένας «ώμος», που αποδίδεται πιθανά στην έναρξη τήξης ενός κρυσταλλικού πληθυσμού της PEG_{10,000} με ατελείς διαμορφώσεις, που σχηματίστηκε από μία πρωτογενή κρυστάλλωση του πολυμερούς.

Από τη μελέτη με DSC δοκιμίων PLLA_{PG} που μορφοποιήθηκαν με τεχνική διαλύματος, διαπιστώνεται ότι η τεχνική αυτή μορφοποίησης δεν έχει επηρεάσει τις θερμικές μεταπτώσεις του πολυμερούς. Κατά τον πρώτο κύκλο θέρμανσης διαπιστώθηκε σημαντική αύξηση της ενθαλπίας τήξης του καθαρού ημικρυσταλλικού PLLA γεγονός, που πιθανώς οφείλεται στο χρόνο που του δόθηκε για ανάπτυξη της κρυσταλλικότητας λόγω της αργής απομάκρυνσης του διαλύτη.

Επιπλέον, στα μίγματα PLLA_{PG}/PEG, δε διαπιστώθηκε μεταβολή της θερμοκρασίας τήξης του PLLA_{PG} ανεξαρτήτως αναλογίας εισαγωγής και μοριακού βάρους της PEG. Παρόλα αυτά, η $\Delta H_{m, PLLA_{PG}}$ της φάσης του PLLA που υπολογίσθηκε στα μίγματα εμφάνισε αύξηση έως και κατά 5 φορές, αυξανομένης της αναλογίας της PEG που ενσωματώνεται σε αυτά. Από την εξέταση των μιγμάτων παρατηρείται ότι η εισαγωγή της PEG από την αναλογία 10 wt%, οδήγησε στην εμφάνιση του φαινομένου ψυχρής κρυστάλλωσης του PLLA_{PG}. Η ενθαλπία ψυχρής κρυστάλλωσης της φάσης του PLLA δεν επηρεάζεται από την περιεκτικότητα των μιγμάτων σε PEG. Κατά τον πρώτο κύκλο θέρμανσης, η T_m της φάσης της PEG_{3,000} στα μίγματα μειώνεται κατά ~10°C και η αντίστοιχη καμπύλη τήξης παρουσιάζει αύξηση στο εύρος της και μετατόπιση στην περιοχή χαμηλότερων θερμοκρασιών σε σύγκριση με την PEG_{3,000} αναφοράς. Ανάλογη συμπεριφορά, αλλά σε μικρότερη έκταση, παρουσιάζει στα μίγματά της η PEG_{10,000}.

Η ενσωμάτωση της PEG_{3,000} στη μήτρα πολυ(γαλακτικού οξέος) διατήρησε την $T_{m, PLLA}$ στα ίδια επίπεδα, ενώ μία μικρή τάση αύξησης εμφανίστηκε με αύξηση της περιεκτικότητας της PEG_{10,000} στα μίγματα.

Από τις μετρήσεις της γωνίας επαφής, διαπιστώνεται ότι η προσθήκη των εξεταζομένων τύπων PEG στο PLA μειώνει τις τιμές της και επομένως βελτιώνει την υδροφιλικότητα των μιγμάτων που προκύπτουν, συμπεριφορά πολύ σημαντική για βιοϊατρικές εφαρμογές.

Η εισαγωγή της PEG_{10,000} στη μήτρα του PLA οδηγεί σε μεγαλύτερη μείωση της γωνίας επαφής απ' ό,τι η PEG_{3,000} για τις ίδιες εξεταζόμενες αναλογίες. Η

συμπεριφορά αυτή εμφανίζεται τόσο στα δείγματα άμορφου και χαμηλότερου μοριακού βάρους PDLLA όσο και του ημι-κρυσταλλικού και μεγαλύτερου μοριακού βάρους PLLA.

Η πραγματοποίηση δοκιμών εφελκυσμού είναι καθοριστικής σημασίας για την εξαγωγή συμπερασμάτων αναφορικά με τις μηχανικές ιδιότητες των μιγμάτων. Η συμπεριφορά τους εξαρτάται από το μοριακό βάρος της πολυ(αιθυλενογλυκόλης), την περιεκτικότητα της στο μίγμα και την ποιότητα της διασπορά της στην πολυμερική μάζα. Συγκεκριμένα, η κατασκευή των μιγμάτων με τεχνική διαλύματος φαίνεται να οδήγησε σε ικανοποιητική διασπορά της πολυ(αιθυλενογλυκόλης), ώστε να ευνοηθούν φυσικοχημικές αλληλεπιδράσεις. Από τις μετρήσεις, που πραγματοποιήθηκαν έγινε καταγραφή μεγαλύτερης μείωσης του μέτρου ελαστικότητας του PLLA_{PG} των μιγμάτων με PEG_{10,000} σε σύγκριση με τα αντίστοιχα μίγματα της PEG_{3,000}. Τα όλκιμα δοκίμια που προκύπτουν από την εισαγωγή της PEG εμφανίζουν υψηλότερη επιμήκυνση σε θραύση (αυξημένη κατά 5-20 φορές σε σύγκριση με το καθαρό PLA). Διαπιστώθηκε μεγαλύτερη αύξηση της επιμήκυνσης σε θραύση, των μιγμάτων με PEG_{3,000} σε σύγκριση με τα αντίστοιχα της PEG_{10,000}.

Ακολούθησε χαρακτηρισμός του PLLA που χρησιμοποιήθηκε στην κατασκευή ικρωμάτων με τεχνική έκπλυσης άλατος (χλωριούχου νατρίου). Διαπιστώθηκε μικρή μείωση του μοριακού βάρους του PLLA_{PG} μετά τη διαδικασία έκπλυσης και οφείλεται στην εισχώρηση των μορίων του νερού στον σκελετό του PLLA_{PG} και την υδρολυτική αποδόμηση των εστερικών δεσμών του πολυεστέρα.

Η μορφοποίηση με θερμή συμπίεση πλακιδίων PLLA_{PG} και χλωριούχου νατρίου και η μετέπειτα απομάκρυνση του άλατος με έκπλυση μέσω εμβάπτισης σε απεσταγμένο νερό για 6 μέρες, δε φαίνεται να έχει επίδραση στα θερμικά χαρακτηριστικά του PLLA_{PG}. Η εισαγωγή της PEG, ως πορογενές μέσο σε αναλογία 10% στο μίγμα PLLA_{PG}/NaCl φαίνεται να ενισχύει την ανάπτυξη κρυσταλλικότητας του PLA.

Κατά τον κύκλο ψύξης του εκπλυμένου και του μη-εκπλυμένου δοκιμίου 50/50 PLLA_{PG}/NaCl, δεν είναι εμφανής η καμπύλη κρυστάλλωσης του PLLA_{PG}. Επίσης, για το παραπάνω δείγμα δεν είναι εμφανής η παρουσία κορυφής ψυχρής κρυστάλλωσης κατά το στάδιο της δεύτερης θέρμανσης. Επομένως, η παρουσία και η απομάκρυνση του NaCl από τη μήτρα πολυ(γαλακτικού οξέος) δεν επηρεάζει την ανάπτυξη κρυσταλλικότητας του PLLA_{PG}.

Όσον αφορά στη μελέτη με DSC του συστήματος 50/40/10 PLLA_{PG}/NaCl/PEG_{3,000}, όπου έγινε συνδυασμός πορογενών μέσων, παρατηρείται ότι η παρουσία της PEG στη μήτρα PLLA_{PG} κατά την κατασκευή των μιγμάτων σε

θερμόπρεσσα λειτουργεί ενισχυτικά στο μηχανισμό κρυστάλλωσης του πολυμερούς. Η ίδια συμπεριφορά καταγράφεται και στο δείγμα PLLA_{PG}, που λαμβάνεται από την έκπλυση του μίγματος 50/40/10 PLLA_{PG}/NaCl/PEG_{3,000}. Με τον τρόπο αυτό επιβεβαιώνεται ότι η παρουσία της PEG κατά την κατασκευή των μιγμάτων στη θερμόπρεσσα ευνοεί την ανάπτυξη της κρυσταλλικότητας του PLLA_{PG} [64]. Συμπληρωματικά, η μη καταγραφή κορυφής τήξης της PEG στο εκπλυμένο μίγμα 50/40/10 PLLA_{PG}/NaCl/PEG_{3,000} αποδεικνύει την αποτελεσματικότητα της μεθόδου έκπλυσης των πορογενών μέσων.

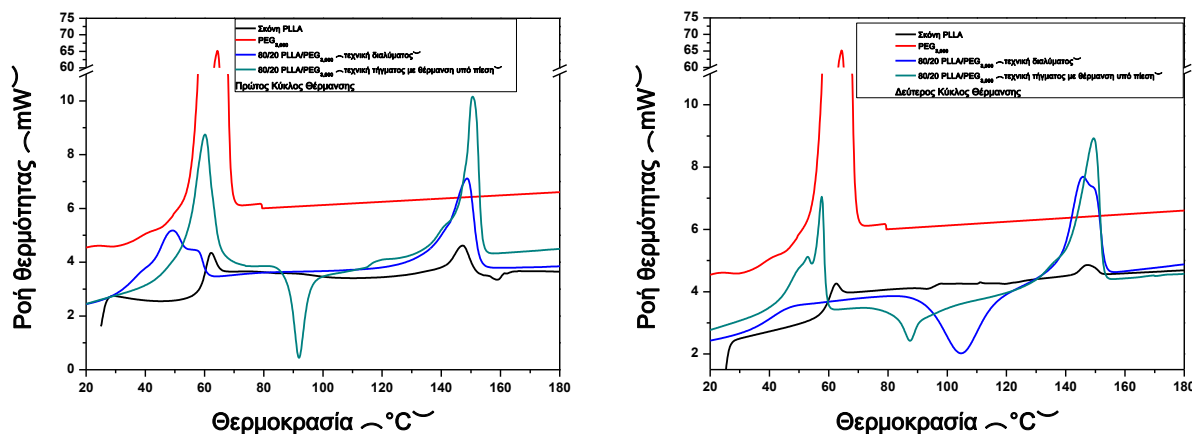
Αξίζει να σημειωθεί ότι το δείγμα PLLA_{PG} από το οποίο έχει εκπλυθεί η PEG, εμφανίζει κατά 3 φορές μεγαλύτερη ενθαλπία ψυχρής κρυστάλλωσης στο δεύτερο κύκλο θέρμανσης σε σύγκριση με το μη εκπλυμένο μίγμα PLLA_{PG}/PEG.

Η εξέταση της επιφάνειας και των τομών των ικριωμάτων με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης επέδειξε τη δημιουργία συνδεδεμένου πορώδους κατά περιοχές και όχι σε όλη τη μάζα του πολυμερούς. Επίσης, διαπιστώθηκε ότι η προσθήκη της PEG δεν επηρέασε περαιτέρω τη διασυνδεσιμότητα του πορώδους αυτού.

Από τον «in vitro» έλεγχο της αποικοδόμησης ικριωμάτων πολυ(γαλακτικού οξέος), με εμφύσηση σε ρυθμιστικό διάλυμα με pH 7.4 στους 37°C μετά από 1, 2 και 3 μήνες, διαπιστώθηκε μείωση του βάρους των ικριωμάτων σε χαμηλά ποσοστά (0.61%, 0.96% και 1.34% αντίστοιχα). Η μείωση αυτή αποδίδεται στην απελευθέρωση στον όγκο του ρυθμιστικού διαλύματος, χαμηλού μοριακού βάρους ολιγομερών αλλά και υδατοδιαλυτού L-λακτικού οξέος, ως προϊόν της αποικοδόμησης. Παράλληλα, ιδίως κατά τους δύο πρώτους μήνες αποικοδόμησης σημειώνεται μείωση του μοριακού βάρους των αλυσίδων του PLLA_{PG} (34%). Η μείωση αυτή αποδίδεται στο μηχανισμό της αποικοδόμησης του PLA, που χαρακτηρίζεται από το τυχαίο, υδρολυτικό σπάσιμο των εστερικών συνδέσμων των μακρομοριακών αλυσίδων.

Κατά τον πρώτο κύκλο θέρμανσης των δειγμάτων αποικοδομημένου PLLA_{PG} εμφανίζονται έντονα ενδόθερμα φαινόμενα μοριακής χαλάρωσης η ένταση των οποίων φαίνεται να μειώνεται μετά το πέρας του τρίτου μήνα αποδόμησης. Οι T_g και T_m του PLLA_{PG} των ικριωμάτων καταγράφονται ανεπηρέαστες κατά τους δύο κύκλους θέρμανσης. Η ενδόθερμη καμπύλη που καταγράφεται κατά την τήξη των κρυστάλλων, εμφανίζει σημαντική αύξηση με το πέρας του χρόνου αποικοδόμησης. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στην αναμενόμενη αύξηση της κρυσταλλικότητας του PLLA_{PG} λόγω της κατά προτεραιότητα αποικοδόμησης των άμορφων περιοχών του δείγματος.

Όσον αφορά στις θερμικές μεταπτώσεις των αποικοδομημένων ικριωμάτων διαπιστώθηκε αύξηση της ενθαλπίας ψυχρής κρυστάλλωση του PLLA_{PG} κατά τους τρεις πρώτους μήνες, γεγονός, που συνδέεται όπως προαναφέρθηκε με την αποικοδόμηση της άμορφης φάσης του PLLA, στα πρώτα στάδια της αποικοδόμησης. Παράλληλα, κατά το δεύτερο κύκλο θέρμανσης εμφανίζεται κορυφή ψυχρής κρυστάλλωσης με τάση μετατόπισης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες με το πέρασ του χρόνου αποικοδόμησης. Η ΔH_{cc} αυξάνεται σημαντικά και κατά τους τρεις μήνες που παρακολουθούνται τα ικριώματα.



Σχήμα 8.4 Συγκριτικό διάγραμμα τεχνικών μορφοποίησης μιγμάτων 80/20 PLLA/PEG_{3,000} κατά τον πρώτο και το δεύτερο κύκλο θέρμανσης

Από τα παραπάνω συγκριτικά διαγράμματα διαπιστώνονται οι θερμικές μεταβολές που επιφέρουν οι δύο τεχνικές μορφοποίησης (τεχνική τήγματος με θέρμανση υπό πίεση και τεχνική διαλύματος) στα μίγματα με σύσταση 80/20 PLLA/PEG. Αρχικά, αξίζει να σημειωθεί ότι η εισαγωγή της PEG κατά τη μορφοποίηση των μιγμάτων και με τις δύο τεχνικές φαίνεται να ευνοεί το μηχανισμό κρυστάλλωσης του PLLA. Κατά το δεύτερο κύκλο θέρμανσης διακρίνονται οι κορυφές τήξης του PLLA που εγκλείουν παρόμοια ποσά ενθαλπίας ενθαλπίας τήξης, κατά 30 περίπου φορές μεγαλύτερα από αυτά του καθαρού μη μορφοποιημένου PLLA. Όσον αφορά στην εμφάνιση της ψυχρής κρυστάλλωσης του PLLA, αυτή είναι εντονότερη κατά 3 περίπου φορές με τη μορφοποίηση των μιγμάτων με την τεχνική διαλύματος σε σύγκριση με την τεχνική τήγματος. Στην περιοχή υαλώδους μετάπτωσης του PLLA (59.2°C) και τήξης της PEG (59.8°C) διαπιστώνεται μία βηματική ενδόθερμη μετάβαση της φάσης του PLLA για τα μορφοποιημένα με τεχνική διαλύματος δείγματα (40.1°C) και μία διπλή κορυφή τήξης της φάσης της PEG_{3,000} (52.9°C και 57.5°C). Η εμφάνιση διπλής κορυφής πιθανώς οφείλεται στην τήξη μίας υποδεέστερης ποιότητας κρυστάλλων και των τέλεια σχηματισμένων κρυστάλλων του πολυμερούς.

Πίνακας 8.1 Αποτελέσματα Δεύτερου Κύκλου Θέρμανσης δειγμάτων PLLA

| 2^{ος} Κύκλος Θέρμανσης | | | |
|--|-------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|
| | T_{endo trans}(°C) | T_{m, PLLA PG} (°C) | ΔH_{m, PLLAPG}(J/g) |
| | | | •(Κανονικοποιημένη) |
| PLLA Κονιοποιημένο | T_g=59.2±0.09 | 147.2±0.31 | 1.10 |
| 80/20 PLLA/PEG_{3,000} | T_g=40.1±0.82 | 149.1±0.04 | 35.60 |
| (με τεχνική διαλύματος) | | | |
| 80/20 PLLA/PEG_{3,000} | T_{m1}=52.9±0.00 | 149.0±0.12 | 32.64 |
| (με τεχνική τήγματος) | T_{m2}=57.5±0.01 | | |
| PEG_{3,000} | T_m=59.8±0.54 | - | - |
| | T_{cc, PLLA PG} (°C) | ΔH_{cc, PLLAPG}(J/g). | |
| | | (Κανονικοποιημένη) | |
| PLLA Κονιοποιημένο | -113.6±0.19 | -0.7 | |
| 80/20 PLLA/PEG_{3,000} | 95.3±0.35 | -21.4 | |
| (με τεχνική διαλύματος) | | | |
| 80/20 PLLA/PEG_{3,000} | 87.3±0.12 | -9.2 | |
| (με τεχνική τήγματος) | | | |
| PEG_{3,000} | T_c=35.5±0.95 | ΔH_c=-163.6±5.04 | |

Ως γενικό συμπέρασμα μπορεί να αναφερθεί πως η δημιουργία μιγμάτων (πολυγαλακτικού οξέος) με τον κατάλληλο τύπο πολυ(αιθυλενογλυκόλης) αποτελεί μία απλή τεχνική που μπορεί να συμβάλει στο σχεδιασμό υλικών κατάλληλων για βιοϊατρικές εφαρμογές. Δίνει τη δυνατότητα ελέγχου της υδροφιλικότητας και του ρυθμού αποδόμησης του PLLA και επηρεάζει το μηχανισμό κρυστάλλωσης του πολυμερούς. Κατάλληλος χειρισμός πρέπει να γίνει ως προς τον έλεγχο των μηχανικών ιδιοτήτων, όπως η δοκιμή σε εφελκυσμό, ώστε η μείωση να διατηρηθεί σε επιτρεπτά για τις διάφορες εφαρμογές όρια.

Μελλοντική Έρευνα

Σε μελλοντική δουλειά προτείνεται η εκτενέστερη μελέτη της επίδρασης της πολυ(αιθυλενογλυκόλης) στους μηχανισμούς κρυστάλλωσης του πολυ(γαλακτικού οξέος) καθώς και στους μηχανισμούς υδρολυτικής αποδόμησης.

Καθώς οι ιδιότητες των μιγμάτων, που έχουν παρασκευαστεί με διαφορετικές τεχνικές καθορίζονται από παράγοντες όπως οι κρυσταλλικές ιδιότητες των συστατικών, η μορφολογία των τελικών δοκιμίων και οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις, είναι κατανοητή η ανάγκη μελέτης της επίδρασης βιοδραστικών ανόργανων σωματιδίων σε αυτές τις ιδιότητες.

Βιβλιογραφία

- [1] L. T. Lim, «Processing technologies for poly(lactic acid),» *Progress in Polymer Science*, τόμ. 3, αρ. 33, p. 820–852, 2008.
- [2] D. Garlotta, «A Literature Review of Poly(Lactic Acid),» *Journal of Polymers and the Environment*, pp. 63-84, 2001.
- [3] M. N. Belgacem, «Monomers, Polymers and Composites from renewable Resources,» pp. 433-450, 2008.
- [4] R. Mehta, «MODELING AND SIMULATION OF POLY(LACTIC ACID) POLYMERIZATION,» 2008.
- [5] T. Lima, «Processing technologies for poly(lactic acid),» *Progress in Polymer Science*, p. 820–852, 2008.
- [6] D. Garlotta, «A Literature Review of Poly(Lactic Acid),» *Journal of Polymers and the Environment*, pp. 63-84, 2001.
- [7] «<http://www.purac.com/>,» [Ηλεκτρονικό].
- [8] H. Tsuji, «Stereocomplex formation between enantiomeric poly(lactic acid)s.s. XI. Mechanical properties and morphology of solution-cast films,» *Polym.*, τόμ. 40, αρ. 24, pp. 6699-1708, 1999.
- [9] F. Hassouna, «New approach on the development of lastisized polylactide (PLA): Grafting of poly(ethylene glycol) (PEG) via reactive extrusion,» *European Polymer Journal*, αρ. 47\, pp. 2134-2144, 2011.
- [10] F.-J. Li, «Tensile Properties of Polylactide/Poly(ethylene glycol) Blends,» *Journal of Polymers and the Environment*, 22 March 2015.
- [11] K. Pielichowski, «Differential Scanning Calorimetry Studies on Poly(ethylene Glycol) with Different Molecular Weights For Thermal Energy Storage Materials,» *Polym. Adv. Technol.*, τόμ. 13, pp. 690-696, 2002.
- [12] Z. Kulinski και E. Piorkowska, «Crystallization, structure and properties of plasticized poly(l-lactide),» *Polymer*, τόμ. 46, αρ. 23, p. 10290–10300, 2005.
- [13] A. V. Tobolsky, «Polymer Science and Materials,» pp. 200-201.
- [14] Ι. Σμιτζής, Θερμοαναλυτικές μέθοδοι και θερμικές ιδιότητες υλικών, Αθήνα: ΕΜΠ, 2004.
- [15] A. Peterlin, «Plastic Deformation of Cystalline Polymers,» *Polymer Engineering and Science*, τόμ. 17, αρ. 3, pp. 183-193, 1977.

- [16] R. Chandra, «Biodegradable Polymers,» *Prog. Polym. Sci.*, τόμ. 23, p. 1273 – 1335, 1998.
- [17] A. VALAVANIDIS, «Physicochemical Properties, Spectroscopy, Mechanisms of Free Radicals, Synthesis of Organic Compounds and Applications,» σε *FREE RADICALS IN ORGANIC CHEMISTRY*, 2008, pp. 173-20.
- [18] L. Fambri, «Biodegradable polymers,» σε *Integrated Biomaterials Science*, New York, Kluwer, 2002 , p. 119–187.
- [19] L. Avérous, «Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review,» *Journal of Macromolecular Science*, τόμ. C4, αρ. 3, pp. 231-274, 2004.
- [20] D. Kaplan, «Biodegradable Polymers and Packaging,» Lancaster, Tecomic Publishing Co., 1993, pp. 1-42.
- [21] R. Smith, «Biodegradable polymers for industrial applications,» Cambridge England, Woodhead Publishing limited, 2005, pp. 360-361.
- [22] J. Ren, «Biodegradable Poly(Lactic Acid): Synthesis Modification, Processing and Applications,» Springer Berlin Heidelberg, 2011, pp. 273-295.
- [23] A. K. Mohanty, «Natural Fibers,» *Biopolymers, and Biocomposites*, pp. 527-579., 2005.
- [24] G. Xiaosong , «Construction of tissue engineered nerve grafts and their application in peripheral nerve regeneration,» *Progress in Neurobiology*, τόμ. 93, pp. 204-30, 2011.
- [25] X. Liu, «Polymeric Scaffolds for Bone Tissue Engineering,» *Annals of Biomedical Engineering*, τόμ. 34, p. 477–486, 2004.
- [26] M. Kessler, «Tissue engineering and cartilage,» *Organogenesis.*, τόμ. 4, αρ. 1, pp. 28-32, 2008.
- [27] A. Schindler και D. Harper, *J. Polymer Sci.*, τόμ. 17, pp. 2593-2599, 1979.
- [28] Chapman και Hall,, *Polymer Physics*, 1995.
- [29] A. Lafuma, «Superhydrophobic states,» *Nature Materials*, τόμ. 78, pp. 457-460., 2009..
- [30] H. Snoeijer, «A microscopic view on contact angle selection.,» *Phys. Fluids*, τόμ. 20, pp. 51701-51711., 2008.
- [31] G. Kale , «Degradation of commercial biodegradable packages under real composting and ambient exposure conditions,» *Journal of Polymer and Environments*, τόμ. 14, p. 317–334, 2006.
- [32] B. Woei Chieng, «Poly(lactic acid)/Poly(ethylene glycol) Polymer Nanocomposites:Effects of Graphene Nanoplatelets,» *Polymers*, τόμ. 6, pp. 93-

104, 2014.

- [33] . Z.-h. ZHOU, «Bioactivity of bioresorbable composite based on bioactive glass and poly-L-lactide,» *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, τόμ. 17, pp. 394-399, 2007.
- [34] B. W. Chieng, «Poly(lactic acid)/Poly(ethylene glycol) Polymer Nanocomposites: Effects of Graphene Nanoplatelets,» *Polymers*, τόμ. 6, pp. 93-104, 2014.
- [35] B. W. Chieng, «Poly(lactic acid)/Poly(ethylene glycol) Polymer Nanocomposites, Effects of Graphene Nanoplatelets,» *Polymers*, τόμ. 6, pp. 93-104, 2014.
- [36] D. Wang, «FT-IR Characterization and Hydrolysis of PLA-PEG-PLA Based Copolyester Hydrogels with Short PLA Segments and a Cytocompatibility Study,» *Journal of Polymer Science*, τόμ. 51, p. 5163–5176, 2013.
- [37] B. Stuard, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, Chichester: Wiley & Sons, 2004.
- [38] K. Shameli, «Synthesis and Characterization of Polyethylene Glycol Mediated Silver Nanoparticles by the Green Method,» *International Journal of Molecular Sciences*, τόμ. 13, pp. 6639-6650, 2012.
- [39] M. Noori, «Study the mechanical and thermal properties of biodegradable polylactic acid/poly ethylene glycol nanocomposites,» *International Journal of Application or Innovation in Engineering & Management (IJAIEM)*, τόμ. 3, αρ. 1, pp. 459-464, January 2014.
- [40] A. K. Mohapatra και S. Mohanty, «Effect of PEG on PLA/PEG Blends and Its Nanocomposites : A Study of Thermo-Mechanical and Morphological Characterization,» *Polymer Composites*, τόμ. 3, αρ. 12, pp. 283-293, 2014.
- [41] L. . C. Thomas, «Interpreting Unexpected Events and Transitions in DSC Results,» σε *TA Instruments, Thermal Analysis & Rheology*.
- [42] E. Vink, «Applications of life cycle assessment to NatureWorks™ polylactide (PLA) production,» *Polymer Degradation and Stability*, τόμ. 80, αρ. 3, p. 403–419, 2003.
- [43] J. ANDREW , «Crystallographic Changes in Cryogenically Pulverized Polymers,» *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, τόμ. 23, pp. 1449-1466, 1985.
- [44] R. Songa, «THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF CHITOSAN/POLYETHYLENEGLYCOL/SILICA TERNARY HYBRID ORGANIC-INORGANIC FILMS,» *Chinese Journal of Polymer Science*, τόμ. 26, αρ. 5, p.

621–630, 2008.

- [45] K. Shameli, «Synthesis and Characterization of Polyethylene Glycol Mediated Silver Nanoparticles by the Green Method,» *Int. J. Mol. Sci.*, τόμ. 13, pp. 6639-6650, 2012.
- [46] T. Tábi, «Crystalline structure of annealed polylactic acid and its relation to processing,» *Express Polymer Letters*, τόμ. 4, p. 659–668, 2010.
- [47] K. Pielichowski, «Differential scanning calorimetry studies on poly(ethylene glycol) with different molecular weights for thermal energy storage materials,» *Polym. Adv. Technol.*, τόμ. 13, pp. 10-12, 2002.
- [48] L. Feng-Jiao , «Effect of polyethylene glycol on the crystallization and impact properties of polylactide-based blends,» *Polymers for advanced technologies*, τόμ. 26 , p. 465–475, 2015.
- [49] X. Xu, «Ultrafine medicated fibers electrospun from W/O emulsions,» *Journal of Controlled Release*, τόμ. 108, αρ. 1, pp. 33-42, 2005.
- [50] I. Bertoti, «XPS and Wettability Characterization of Modified Poly(lactic acid) and Poly(lactic/glycolic acid) Films,» *Journal of Colloid and Interface Science*, τόμ. 245, αρ. 1, pp. 91-98, 2002.
- [51] T. L. Hill, *An Introduction to Statistical Thermodynamics*, New York,: Dover Publications, 1986, p. 225.
- [52] K. Menzies και L. Jones, «The Impact of Contact Angle on the Biocompatibility of Biomaterials,» *Optometry & Vision Science*, τόμ. 87, αρ. 6, pp. 387-399, 2010.
- [53] G. F. M. S. M. R. D. L. K. R. a. E. W. Massimo Baiardo, «Thermal and mechanical properties of plasticized poly(L-lactic acid),» *Journal of Applied Polymer Science*, τόμ. 90, αρ. 7, pp. 1731-1738, 2003.
- [54] I. M. Ward και J. Sweeney, *Mechanical properties of solid polymers*, Chichester: Wiley, 1983.
- [55] D. Battezzore, «Crystallization kinetics of poly(lactic acid)-talc composites,» *eXPRESS Polymer Letters*, τόμ. 5, αρ. 10, pp. 849-858, 2011.
- [56] R. Scaffaro, «3D polylactide-based scaffolds for studying human hepatocarcinoma processes in vitro,» *Sci. Technol. Adv. Mater.*, τόμ. 13, 2012.
- [57] Y. S. Cho, «Yong Sang Cho A novel technique for scaffold fabrication: SLUP (salt leaching using powder),» *Current Applied Physics*, τόμ. 14, αρ. 3, pp. 371-377, 2013.
- [58] R. Huang, «Preparation of tissue engineering porous scaffold with poly(lactic acid) and polyethylene glycol solution blend by solvent-casting/particulate-

leaching,» *Materials Research Express*, p. 045403, 2014.

- [59] L.-T. Lee, «Characterization of surface compositions of phase-separated structures in conjugated poly(phenylene vinylene) blends by scanning near-field optical microscopy,» *Polymer*, τόμ. 52, αρ. 25, p. 5897–5903, 2011.
- [60] M. Araque-Monros, «Study of the degradation of a new PLA braided biomaterial in buffer phosphate saline, basic and acid media, intended for the regeneration of tendons and ligaments,» *Polymer Degradation and Stability*, τόμ. 98, pp. 1563-1570, 2013.
- [61] H. Sawada, «Depolymerization,» σε *Encyclopedia of Polymer Science & Engineering*, New York, Wiley, 1986, pp. 719-745.
- [62] W. E. Wallace,, «Polymer Chain Relaxation: Surface Outpaces Bulk,» *Macromolecules*, τόμ. 34, pp. 5081-5082, 2001.
- [63] S. Spoljaric, «Annealing and thermal history relaxations of of Polymer Nanocomposites with Hyperbranched Polymer Particles,» *Research Gate*, 2015.
- [64] B. Ndazi, «Characterization of hydrolytic degradation of polylactic acid/rice hulls composites in water at different temperatures,» *eXPRESS Polymer Letters* , τόμ. 5, αρ. 2, p. 119–131, 2011.
- [65] «Thermal and X-ray analysis on the origin of double melting phenomena of poly-(L-lactic) acid films,» University of Tennessee, Tennessee, 2005.
- [66] Battezzatore, «Crystallization kinetics of poly(lactic acid)-talc composites,» *eXPRESS Polymer Letters*, τόμ. 5, αρ. 10, p. 849–858, (2011) .
- [67] H. Li, «Effect of nucleation and plasticization on the crystallization of poly(lactic acid),» *Polymer*, τόμ. 48, p. 6855–6866, 2007.
- [68] J. Ahmed, «Effect of high pressure treatment on thermal properties of polylactides,» *Journal of Food Engineering*, τόμ. 93, p. 308–312, (2009) .
- [69] B.-S. K. Yong Sang Cho, "A novel technique for scaffold fabrication: SLUP (salt leaching using powder)," *Current Applied Physics*, pp. 371-377, 2013.

Βιογραφικό Σημείωμα

της Ιωάννας-Γεωργίας Αθανασούλια
Χημικός Μηχανικός Ε.Μ.Π

Προσωπικές Πληροφορίες

Διεύθυνση κατοικίας Κουντουριώτου 63, Γαλάτσι
Τηλέφωνα Επικοινωνία 6944-953159
E-mail joanna.athanasoulia@gmail.com
Ημερομηνία Γέννησης 27/06/1990
Οικογενειακή κατάσταση Ανύπαντρη
Μέλος Τεχνικού Α.Μ.: 134758
Επιμελητηρίου Ελλάδας (ΤΕΕ)

Επαγγελματική Εμπειρία

- 09-10/2012, 07-09/2011 Μερική Απασχόληση
ΑΣΠΡΟΦΟΣ Α.Ε., Όμιλος ΕΛ.ΠΕ. Α.Ε.
Τμήμα Μελετών και Διεργασιών (Process Engineering)
Εκπαίδευση και συμμετοχή στο βασικό σχεδιασμό και τη λεπτομερή μελέτη βιομηχανικών συμβατικών, πνευματικών και ηλεκτρονικών συστημάτων ελέγχου, μέτρησης, συλλογής δεδομένων και ασφαλείας καθώς και χρήση Aspen Hysis
- 07-08/2012 Πρακτική Άσκηση
CORAL GAS Α.Ε.Β.Ε.Υ., Όμιλος MotorOil (ΕΛΛΑΣ) Διυλιστήρια Κορίνθου Α.Ε.
Τμήμα Εξυπηρέτησης Πελατών και Δρομολόγησης
Εκπαίδευση και συμμετοχή στην οργάνωση του συστήματος δρομολόγησης των προϊόντων υγραερίου κι απόκτηση εμπειρίας στη χρήση του λογισμικού SAP για τη συγκέντρωση κι ανάλυση δεδομένων, που αφορούν στις πωλήσεις, τα οικονομικά αποτελέσματα και τις λειτουργίες της επιχείρησης
- 07-08/2010 Θερινή Απασχόληση
ΕΛΛΗΝΙΚΑ ΠΕΤΡΕΛΑΙΑ Α.Ε.
Χημείο Διυλιστηρίου ΕΛ.ΠΕ. Α.Ε.,
Συμμετοχή στις συνεχείς ποιοτικές αναλύσεις καυσίμων στο διυλιστήριο και στις εγκαταστάσεις αποθήκευσης καθώς και στον έλεγχο διεργασιών παραγωγής του διυλιστηρίου.
- Σπουδές**
02/2014-06/2015 Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (Ε.Μ.Π.)
Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών
"Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών",
Σχολή Χημικών Μηχανικών, Μηχανολόγων Μηχανικών, Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών, Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Η/Υ
Μεταπτυχιακή εργασία: 'Παρασκευή και μελέτη μιγμάτων πολυ(γαλακτικού οξέος) και πολυ(αιθυλενογλυκόλης)'
Επιβλέπουσα Καθηγήτρια: Π.Α. Ταραντίλη
Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών Ε.Μ.Π.
Δίπλωμα αναμένεται τον Ιούνιο 2015
09/2008-07/2013 Δίπλωμα Χημικού Μηχανικού (ΕΜΠ)
7.69/10.00

| | |
|--|--|
| | Εμβάθυνση " Οργανικές Βιομηχανίες - Πολυμερή " Διπλωματική εργασία: "Υβριδικά Νανοσύνθετα Πολυσιλοξάνης με Βιοδραστικά Πληρωτικά για Βιοϊατρικές Εφαρμογές", Επιβλέπουσα Καθηγήτρια: Π.Α. Ταραντίλη Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών Ε.Μ.Π. 10.00/10.00 |
| 07/2008 | Απολυτήριο 1^{ου} Αρσακείου Λυκείου Ψυχικού με γενικό βαθμό 19.8/20.0 |
| Συνέδρια/Ημερίδες Νοέμβριος 2014 | 9^η Διημερίδα της Ελληνικής Εταιρείας Βιοϋλικών, Ίδρυμα Θεοχαράκη Ομιλήτρια με θέμα: «Μελέτη της επίδρασης νανοσωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου στη διεργασία βουλκανισμού και στις θερμικές ιδιότητες ελαστομερών πολυσιλοξάνης» |
| Νοέμβριος 2013 | 8^η Διημερίδα της Ελληνικής Εταιρείας Βιοϋλικών, Ξενοδοχείο Crowne Plaza Συντονίστρια της αίθουσας ομιλιών και ομιλήτρια με θέμα : «In vitro μελέτη βιοδραστικότητας υβριδικών νανοσυνθέτων πολυσιλοξανών με ανόργανα πληρωτικά» |
| Μάιος 2013 | 9^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Φορέας Διοργάνωσης: ΕΜΠ Συμμετοχή στη διοργάνωση (Συντονίστρια της Αίθουσας Συγκλήτου) |
| Μάιος 2012 | Ημερίδα Περιβάλλον & Ανάπτυξη: «Εφαρμογές, Διείσδυση και Προοπτικές Ανάπτυξης των Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας» |
| Δημοσιεύσεις | |
| | "Συγκριτική μελέτη υβριδικών νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης ως υλικών για εμφυτεύματα μαλακών ιστών", δεκτή προς παρουσίαση στην 7 ^η Διημερίδα της Ελληνικής Εταιρείας Βιοϋλικών, 23-24/11/2012 – Αθήνα Εκπόνηση-Παρουσίαση: Βασιλάκος Σ., Αθανασούλια Γ.-Ι., Ταραντίλη Π.Α., Κυριακίδου Κ., Παπαδόπουλος Τ. "Modified Silicone Elastomers for Biomedical Prosthetic Applications", 19 th ESB CONGRESS, August 25-28, 2013 - Patras, Greece Presentors: Vasilakos S. P., Athanasoulia I.-G., Tarantili P. A., Kyriakidou K., Papadopoulos Tr. "Υβριδικά νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης με βιοδραστικά πληρωτικά, για βιοϊατρικές εφαρμογές", 9 ^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, 23-25 Μαΐου 2013 – ΕΜΠ Εκπονητές: Βασιλάκος Σ.Π., Αθανασούλια Γ.-Ι., Ταραντίλη Π.Α., Ανδρεόπουλος Α.Γ., Κυριακίδου Κ., Παπαδόπουλος Τρ. |
| Ξένες Γλώσσες | |
| Αγγλικά | Certificate of Proficiency in English , (University of Cambridge, 2006) Certificate of Proficiency in English , (University of Michigan, 2005) |
| Γαλλικά | Diplôme d'études en langue française: Delf B2 , (Institut Français d' Athènes) |
| Ισπανικά | Καλή Γνώση (Επίπεδο B2) |
| Γνώσεις - Η/Υ | |
| | Άριστη χρήση Microsoft Office™ (Word, Excel, PowerPoint) και Internet Explorers. Λογισμικό μηχανικών στα πλαίσια της τριτοβάθμιας εκπαίδευσης: Matlab, AutoCad, COMSOL Multiphysics, MathCad, AspenPlus, Origin, MsProject Βασική γνώση επιχειρηματικού λογισμικού SAP Βασική γνώση προγραμματισμού σε γλώσσα Fortran 90/95 Συστατικές Επιστολές Διαθέσιμες εφόσον ζητηθούν |

Αναρτημένη ανακοίνωση

Study of Poly(Lactic Acid) Hybrid Systems for Preparation of Interconnected Porous Scaffolds, Ioanna-Georgia Athanasoulia, Maria Kanidi, Petroula Tarantili, 27th European Conference on Biomaterials, 30/8-3/9/2015, Krakow, Poland

