



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών

Παρασκευή υβριδικών συστημάτων του πολυ(γαλακτικού οξέος) με βιοδραστικά πρόσθετα και μελέτη λειτουργικών ιδιοτήτων για το σχεδιασμό βιοϋλικών

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΧΡΙΣΤΟΦΟΡΙΔΗΣ ΜΑΞΙΜΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΨΗ: Π.Α. Ταραντίλη
Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ 2021

Στην αγαπημένη μου Βασιλεία

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Κατάλογος Πινάκων	1
Κατάλογος Διαγραμμάτων	3
Κατάλογος Εικόνων.....	5
ΠΡΟΛΟΓΟΣ	7
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	8
ABSTRACT.....	11
Κεφάλαιο 1ο: Πολυ(γαλακτικό οξύ), νανοσύνθετα και μίγματα	13
1.1 Πολυ(γαλακτικό οξύ)	13
1.1.1. Εισαγωγή.....	13
1.1.2 Επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα πολυ(γαλακτικού οξέος)	14
1.1.3 Παραγωγή γαλακτικού οξέος	15
1.1.4 Φυσικές και χημικές ιδιότητες πολυ(γαλακτικού οξέος).....	18
1.1.5 Εφαρμογές πολυ(γαλακτικού οξέος).....	27
1.2 Νανοσύνθετα HA/PLLA.....	33
1.2.1 Πολυμερικά νανοσύνθετα.....	33
1.2.2 Υδροξυαπατίτης (HA).....	34
1.3 Μίγματα PEG/PLLA	36
1.3.1 PEG.....	36
Βιβλιογραφία κεφαλαίου 1	38
Κεφάλαιο 2ο: Κρυστάλλωση από τήγματα ημικρυσταλλικών πολυμερών	43
2.1 Μηχανισμός κρυστάλλωσης.....	43
2.1.1 Κρυστάλλωση πολυμερών.....	43
2.2 Κινητική της κρυστάλλωσης πολυμερών	45
2.3 Θερμοδυναμική της κρυστάλλωσης πολυμερών.....	46
2.4 Ρυθμός αύξησης σφαιρουλιτών	47
Βιβλιογραφία κεφαλαίου 2	49
Κεφάλαιο 3ο: Πειραματική Διαδικασία	50
3.1 Πρώτες Ύλες.....	50
3.1.1 Πολυ-(L-γαλακτικό οξύ) (Poly-L-lactide, PLLA)	50
3.1.2 Υδροξυαπατίτης (HA).....	51

3.1.3 Πολυαιθυλενογλυκόλη (Polyethylene glycol, PEG).....	51
3.1.4 Χλωροφόρμιο	51
3.2 Παρασκευή υβριδικών συστημάτων PLLA και μορφοποίηση δοκιμίων	52
3.2.1 Παρασκευή νανοσυνθέτων HA/PLLA	52
3.2.2 Παρασκευή μιγμάτων PEG/PLLA	52
3.2.3 Μορφοποίηση μεμβρανών και δοκιμίων εφελκυσμού	53
3.3 Μέθοδοι Χαρακτηρισμού	53
3.3.1 Ιξωδομετρία	53
3.3.2 Περίθλαση ακτίνων Χ (X-Ray Diffraction, XRD)	56
3.3.3 Φασματοσκοπία υπερέθρου με μετασχηματισμό Fourier - (Fourier Transform Infrared Spectrometry, FT-IR).....	57
3.3.4 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC)	59
3.3.5 Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA).....	64
3.3.6 Μέτρηση γωνίας επαφής (Contact angle, CA)	66
3.3.7 Δοκιμή Εφελκυσμού (Tensile Test).....	68
Βιβλιογραφία κεφαλαίου 3	70
Κεφάλαιο 4ο: Μελέτη της επίδρασης του HA στις ιδιότητες και στο μηχανισμό κρυστάλλωσης του PLLA	71
4.1 Ιξωδομετρία	71
4.2 Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD).....	71
4.3 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC).....	73
4.4 Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (TGA).....	75
4.5 Δοκιμή εφελκυσμού	76
4.6 Μελέτη κινητικής ισοθερμοκρασιακής κρυστάλλωσης PLLA παρουσία HA	77
4.7 Θερμοδυναμική μελέτη της ισοθερμοκρασιακής κρυστάλλωσης PLLA παρουσία HA	81
4.8 Συμπεράσματα.....	85
Βιβλιογραφία κεφαλαίου 4	86
Κεφάλαιο 5ο: Μελέτη της επίδρασης της PEG στις ιδιότητες και στο μηχανισμό κρυστάλλωσης του PLLA	89
5.1 Χαρακτηρισμός μιγμάτων PEG/PLLA.....	89
5.1.1 Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD).....	89

5.1.2 Φασματοσκοπία Υπέρυθρου Μετασχηματισμού Fourier με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση (FTIR/ATR).....	90
5.1.3 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC).....	91
5.1.4 Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (TGA).....	94
5.1.5 Δοκιμή εφελκυσμού	95
5.1.6 Μέτρηση γωνίας επαφής	96
5.2 Μελέτη με DSC της μη ισοθερμοκρασιακής κρυστάλλωσης μιγμάτων PEG/PLLA.....	97
5.2.1 Θερμικές μεταπτώσεις μιγμάτων PEG/PLLA	97
5.2.2 Κινητική μη ισοθερμοκρασιακής κρυστάλλωσης PLLA μιγμάτων PEG/PLLA.....	102
5.2.3 Κινητική μη ισοθερμοκρασιακής κρυστάλλωσης PEG μιγμάτων PEG/PLLA.....	107
5.2.4 Ενέργεια ενεργοποίησης μη ισοθερμοκρασιακής κρυστάλλωσης.....	108
5.3 Μελέτη με DSC της ισοθερμοκρασιακής κρυστάλλωσης μιγμάτων PEG/PLLA	109
5.3.1 Κινητική ισοθερμοκρασιακής κρυστάλλωσης PLLA στα μίγματα PEG/PLLA	111
5.3.2 Θερμοδυναμική μελέτη της ισοθερμοκρασιακής κρυστάλλωσης PLLA παρουσία PEG	114
5.4 Συμπεράσματα.....	118
Βιβλιογραφία κεφαλαίου 5	121
Δημοσιεύματα που περιλαμβάνουν αποτελέσματα της Διπλωματικής αυτής εργασίας.....	124

Κατάλογος Πινάκων

Κεφάλαιο 1

Πίνακας 1.1: Φυσικές και χημικές ιδιότητες γαλακτικού οξέος	18
Πίνακας 1.2: Φυσικές και χημικές ιδιότητες λακτιδίου [5]	19
Πίνακας 1.3: Επίδραση ισομερούς στις θερμικές ιδιότητες του πολυ(γαλακτικού οξέος) [16]	20
Πίνακας 1.4: Μηχανικές ιδιότητες PLLA διαφορετικών μοριακών βαρών [5]	23
Πίνακας 1.5: Μηχανικές ιδιότητες PDLLA διαφορετικών μοριακών βαρών [5].....	24
Πίνακας 1.6: Μηχανικές ιδιότητες φιλμ PLLA (98 %), PLLA (94 %), PS και PET	25
Πίνακας 1.7: Ιδιότητες φραγμού PLA σε σχέση με άλλα ευρείας χρήσεως πλαστικά [20][21]	26

Κεφάλαιο 3

Πίνακας 3.1: Ιδιότητες χρησιμοποιούμενου PLLA	50
Πίνακας 3.2: Ιδιότητες Χλωροφορμίου.....	51
Πίνακας 3.3: Θερμοκρασίες ζωνών εκβολέα για τα μίγματα PEG/PLLA	53

Κεφάλαιο 4

Πίνακας 4.1: Αποτελέσματα αναλύσεων Ιξωδομετρίας.....	71
Πίνακας 4.2: Θερμικές ιδιότητες του PLLA και των συνθέτων του HA/PLLA (w/w) κατά τον 2ο κύκλο θέρμανσης.....	75
Πίνακας 4.3: Χαρακτηριστικά θερμικής αποδόμησης του καθαρού PLLA και των συνθέτων HA/PLLA (w/w).	76
Πίνακας 4.4: Μηχανικές ιδιότητες του PLLA και των συνθέτων HA/PLLA (w/w).	77
Πίνακας 4.5: Αποτελέσματα ανάλυσης Ανγραμί του PLLA και των συνθέτων HA/PLLA (w/w).	81
Πίνακας 4.6: Αποτελέσματα τήξης του PLLA και των συνθέτων HA/PLLA (w/w) μετά από ισοθερμοκρασιακή κρυστάλλωση.	82
Πίνακας 4.7: Σημεία τήξης κατά την θερμοδυναμική ισορροπία του PLLA και των συνθέτων HA/PLLA (w/w) μετά από ισοθερμοκρασιακή κρυστάλλωση.	83
Πίνακας 4.8: Τιμές παραμέτρου πυρήνωσης Kg.....	84

Κεφάλαιο 5

Πίνακας 5.1: Αποτελέσματα δείκτη κρυσταλλικότητας (CI) από το λόγο εντάσεων I των κορυφών I ₁₁₈₀ /I ₁₃₈₃ των φασμάτων FTIR/ATR.....	91
Πίνακας 5.2: Αποτελέσματα DSC της φάσης του PLLA και της PEG κατά τους κύκλους ψύξης και 2ης θέρμανσης των μιγμάτων PEG/PLLA.....	93
Πίνακας 5.3: Αποτελέσματα DSC της φάσης του PLLA και της PEG κατά τους κύκλους ψύξης και 2ης θέρμανσης των μιγμάτων PEG/PLLA.....	94
Πίνακας 5.4: Χαρακτηριστικά θερμικής αποδόμησης του PLLA, της PEG και των μιγμάτων PEG/PLLA.....	95

Πίνακας 5.5: Αποτελέσματα δοκιμής εφελκυσμού του PLLA και των μιγμάτων PEG/PLLA	96
Πίνακας 5.6: Αποτελέσματα μέτρησης γωνίας επαφής του νερού με το PLLA και τα μίγματα PEG/PLLA.....	97
Πίνακας 5.7: Αποτελέσματα των πειραμάτων DSC με διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης για το PLLA και τα μίγματα PEG/PLLA	99
Πίνακας 5.8: Θερμοκρασία έναρξης κρυστάλλωσης, βαθμός υπόψυξης, χρόνος ημικρυστάλλωσης, παράμετροι της εξίσωσης Avrami, και συνολικό ενεργειακό φράγμα (ΔE) για τη μη-ισοθερμοκρασιακή κρυστάλλωση της φάσης του PLLA στα μίγματα PEG/PLLA	103
Πίνακας 5.9: Αποτελέσματα ανάλυσης Avrami του PLLA και των μιγμάτων PEG/PLLA (w/w).	114
Πίνακας 5.10: Τιμές Ενεργειακού φράγματος του PLLA και των μιγμάτων PEG/PLLA (w/w).	115
Πίνακας 5.11: Αποτελέσματα τήξης του PLLA και των μιγμάτων PEG/PLLA (w/w) μετά από ισοθερμοκρασιακή κρυστάλλωση.	117

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Κεφάλαιο 4

Διάγραμμα 4.1: Φάσματα XRD ανάλυσης (α) καθαρό PLLA, (β) 5/95, (γ) 10/90, (δ) 20/80 HA/PLLA (w/w) νανοσυνθέτων και (ε) καθαρού HA.	72
Διάγραμμα 4.2: Αντιπροσωπευτικές καμπύλες DSC (α) κατά την 1η και (β) κατά τη 2η θέρμανση του PLLA και των συνθέτων HA/PLLA (w/w).	73
Διάγραμμα 4.3: Αντιπροσωπευτικές καμπύλες DSC κατά τον κύκλο ψύξης του PLLA και των συνθέτων HA/PLLA (w/w).	74
Διάγραμμα 4.4: Διαγράμματα (α) μεταβολής βάρους και (β) παραγώγου μεταβολής του βάρους σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία κατά τη δοκιμή TGA του καθαρού PLLA και των συνθέτων HA/PLLA.	75
Διάγραμμα 4.5: Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης του PLLA και των συνθέτων HA/PLLA (w/w). ..	76
Διάγραμμα 4.6: Χαρακτηριστικές καμπύλες DSC ισοθερμοκρασιακής κρυστάλλωσης του PLLA και των συνθέτων HA/PLLA (w/w) σε θερμοκρασίες 100, 110, 115 και 120 °C αντίστοιχα.....	78
Διάγραμμα 4.7: Καμπύλες σχετικής κρυσταλλικότητας X_t του PLLA και των συνθέτων HA/PLLA (w/w) στις εξεταζόμενες περιεκτικότητες & θερμοκρασίες.	79
Διάγραμμα 4.8: Καμπύλες σχετικής κρυσταλλικότητας X_t του PLLA και των συνθέτων HA/PLLA (w/w), στις εξεταζόμενες θερμοκρασίες & περιεκτικότητες.	79
Διάγραμμα 4.9: Γραφικές παραστάσεις της εξίσωσης Avrami για το PLLA και τα συνθέτα HA/PLLA (w/w), στις εξεταζόμενες περιεκτικότητες & θερμοκρασίες.	80
Διάγραμμα 4.10: Καμπύλες τήξης μετά από ισοθερμοκρασιακή κρυστάλλωση του PLLA και των συνθέτων HA/PLLA (w/w) στις εξεταζόμενες περιεκτικότητες & θερμοκρασίες.	82
Διάγραμμα 4.11: Θερμοκρασία τήξης συναρτήσει της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης για τον προσδιορισμό του T_m^* σύμφωνα με το μοντέλο Hoffman – Weeks του PLLA και των συνθέτων HA/PLLA (w/w).	83
Διάγραμμα 4.12: Λογαριθμική μορφή εξίσωσης Lauritzen – Hoffman του PLLA και των συνθέτων HA/PLLA (w/w).	84

Κεφάλαιο 5

Διάγραμμα 5.1: Φάσματα XRD του καθαρού PLLA, της PEG και των μιγμάτων PEG/PLLA (w/w). .	89
Διάγραμμα 5.2: Συγκριτικό διάγραμμα φασμάτων FTIR/ATR του PLLA, της PEG και των μιγμάτων PEG/PLLA (w/w) [31].	91
Διάγραμμα 5.3: Αντιπροσωπευτικές καμπύλες DSC κατά την 1η θέρμανση του PLLA και των μιγμάτων PEG/PLLA (w/w).	92
Διάγραμμα 5.4: Αντιπροσωπευτικές καμπύλες DSC κατά τη 2η θέρμανση του PLLA και των μιγμάτων PEG/PLLA (w/w).	93
Διάγραμμα 5.5: Αντιπροσωπευτικές καμπύλες DSC κατά τον κύκλο ψύξης του PLLA και των μιγμάτων PEG/PLLA (w/w).	93
Διάγραμμα 5.6: Συγκριτικό διάγραμμα της μεταβολής βάρους του PLLA, της PEG και των μιγμάτων PEG/PLLA, συναρτήσει της θερμοκρασίας.	94
Διάγραμμα 5.7: Συγκριτικό διάγραμμα της παραγώγου της μεταβολής βάρους του PLLA, της PEG και των μιγμάτων PEG/PLLA, συναρτήσει της θερμοκρασίας.	95
Διάγραμμα 5.8: Αντιπροσωπευτικές καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης του PLLA και των μιγμάτων PEG/PLLA (w/w).	96

Διάγραμμα 5.9: Θερμογραφήματα DSC με ρυθμούς ψύξης 2, 3.5, 5, 10 °C/min (α) του καθαρού PLLA και των μιγμάτων PEG/PLLA με περιεκτικότητα (β) 10/90, (γ) 20/80, (δ) 30/70 (w/w).	98
Διάγραμμα 5.10: Θερμογραφήματα DSC 2ου κύκλου θέρμανσης μετά από ψύξη με ρυθμούς 2, 3.5, 5, 10 °C/min (α) του καθαρού PLLA και των μιγμάτων PEG/PLLA με περιεκτικότητα (β) 10/90, (γ) 20/80, (δ) 30/70 (w/w).....	101
Διάγραμμα 5.11: Καμπύλες σχετικής κρυσταλλικότητας, X_t στους εξεταζόμενους ρυθμούς ψύξης (α) του καθαρού PLLA, της φάσης του PLLA στα μίγματα PEG/PLLA με συστάσεις (β) 10/90, (γ) (20/80) και (δ) 30/70 (w/w) και της φάσης της PEG στα μίγματα PEG/PLLA με συστάσεις (ε) (20/80) και (στ) 30/70 (w/w).	105
Διάγραμμα 5.12: Γραφικές παραστάσεις της εξίσωσης Avrami για τη μη ισοθερμοκρασιακή κρυστάλλωση στους εξεταζόμενους ρυθμούς ψύξης (a) του καθαρού PLLA, της φάσης του PLLA στα μίγματα PEG/PLLA με συστάσεις (b) 10/90, (c) (20/80) και (d) 30/70 (w/w) και τη της PEG στα μίγματα PEG/PLLA με συστάσεις (e) (20/80) και (f) 30/70 (w/w) [31].	106
Διάγραμμα 5.13: Γραφικές παραστάσεις του $\ln(CR/T_c^2)$ συναρτήσει του $1/T_c$ για το καθαρό PLLA και τα μίγματα PEG/PLLA (w/w) [31].	108
Διάγραμμα 5.14: Χαρακτηριστικές καμπύλες DSC ισοθερμοκρασιακής κρυστάλλωσης του PLLA και των μιγμάτων PEG/PLLA (w/w) σε θερμοκρασίες 110, 115, 120 και 125 °C αντίστοιχα	110
Διάγραμμα 5.15: Καμπύλες σχετικής κρυσταλλικότητας X_t του PLLA και των μιγμάτων PEG/PLLA (w/w) στις εξεταζόμενες περιεκτικότητες & θερμοκρασίες.	111
Διάγραμμα 5.16: Καμπύλες σχετικής κρυσταλλικότητας X_t του PLLA και των μιγμάτων PEG/PLLA (w/w), στις εξεταζόμενες θερμοκρασίες & περιεκτικότητες.	112
Διάγραμμα 5.17: Γραφικές παραστάσεις της εξίσωσης Avrami για το PLLA και τα μίγματα PEG/PLLA (w/w), στις εξεταζόμενες περιεκτικότητες & θερμοκρασίες.	113
Διάγραμμα 5.18: Γραφικές παραστάσεις του $(1/n)\ln k$ συναρτήσει του $1/T_c$ για το καθαρό PLLA και τα μίγματα PEG/PLLA (w/w).	114
Διάγραμμα 5.19: Καμπύλες τήξης μετά από ισοθερμοκρασιακή κρυστάλλωση του PLLA και των μιγμάτων PEG/PLLA (w/w) στις εξεταζόμενες περιεκτικότητες & θερμοκρασίες.	116

Κατάλογος Εικόνων

Κεφάλαιο 1

Εικόνα 1.1: Στερεοϊσομερή γαλακτικού οξέος	14
Εικόνα 1.2: Επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα πολυ(γαλακτικού οξέος)	14
Εικόνα 1.3: Στερεοϊσομερείς μορφές λακτιδίου	15
Εικόνα 1.4: Εναντιομερή γαλακτικού οξέος και στερεοϊσομερείς μορφές λακτιδίου	16
Εικόνα 1.5: Σύνθεση μεγάλου M.W. PLA από L- και D- γαλακτικό οξύ	17
Εικόνα 1.6: Μετασταθείς καταστάσεις υψηλού μοριακού βάρους άμορφου PLA [17]	21
Εικόνα 1.7: Μετασταθείς καταστάσεις υψηλού μοριακού βάρους ημικρυσταλλικού PLA [17]	22
Εικόνα 1.8: Επί τοις εκατό διαπερατότητα προς το μήκος κύματος για τα φιλμ PLA (98% L- λακτίδιο), PS, LDPE, PET και σελοφάν [20]	26
Εικόνα 1.9: Εμπορικά βιοαπορροφήσιμα ράμματα	28
Εικόνα 1.10: Μεταφορά φαρμάκου από σύστημα ομοιόμορφης διάβρωσης (A) και επιφανειακής διάβρωσης (B)	29
Εικόνα 1.11: Μορφολογία υδροξυαπατίτη [ηλεκτρονική διεύθυνση https://molecular.com/products/bioactive-glass/]	34
Εικόνα 1.12: Δομική μονάδα πολυαιθυλενογλυκόλης	36

Κεφάλαιο 2

Εικόνα 2.1: Το μοντέλο της αναδιπλούμενης αλυσίδας για την κρυστάλλωση των πολυμερών [1]	44
Εικόνα 2.2: Σφαιρουλιτική μορφολογία ημικρυσταλλικού πολυμερούς. Κρυσταλλίτες εκτείνονται ακτινικά από έναν πρωταρχικό πυρήνα κρυστάλλωσης. Τοπικά φαίνονται σε μεγένθυση εναλλασσόμενες περιοχές ελασμάτων και άμορφης μάζας [2]	44
Εικόνα 2.3: Ρυθμός ανάπτυξης σφαιρουλιτών G και σημασία των διαφόρων παραμέτρων της Εξίσωσης 2.8 σε μια λαμέλα κρυστάλλου	48

Κεφάλαιο 3

Εικόνα 3.1: Χημική δομή χρησιμοποιούμενου PLLA [1]	50
Εικόνα 3.2: Τρεις τύποι ιξωδομέτρων τριχοειδούς ροής	54
Εικόνα 3.3: Διαθλασίμετρο BRUKER D8-ADVANCE	57
Εικόνα 3.4: Το θερμιδόμετρο Q200 της TA μαζί με τη συσκευή που ελέγχει τη ροή υγρού αζώτου (LNCS)	60
Εικόνα 3.5: Κυψελίδα οργάνου Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης [8]	60
Εικόνα 3.6: Τυπικό διάγραμμα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) [8]	61
Εικόνα 3.7: 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 [8]	63
Εικόνα 3.8: Όργανο TGA.	65

Εικόνα 3.9: Σχέση γωνίας επαφής και διαβροχής του υλικού [6]	66
Εικόνα 3.10: Η επιφανειακή τάση σε μια σταγόνα υγρού σε επιφάνεια με χαμηλή διαβροχή και σε μια επιφάνεια με υψηλή διαβροχή [7].....	67
Εικόνα 3.11: Πειραματική διάταξη μετρήσεων γωνίας επαφής	67
Εικόνα 3.12: Τυπικό δοκίμιο εφελκυσμού κατά τις προδιαγραφές του ASTM D638-03.....	68

Κεφάλαιο 5

Εικόνα 5.1: Χαρακτηριστικές φωτογραφίες μέτρησης γωνίας επαφής σε δείγμα 20/80 PEG/PLLA και 40/60 PEG/PLLA (w/w) αντίστοιχα	97
--	----

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών του Τομέα IV της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Αντικείμενο της εργασίας αποτέλεσε η μελέτη του πολυ(γαλακτικού οξέος) για την παρασκευή υβριδικών συστημάτων με σκοπό τον σχεδιασμό βιοϋλικών.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την επιβλέπουσα καθηγήτρια ΕΜΠ κ. Πετρούλα Α. Ταραντίλη, για την ευκαιρία που μου έδωσε να συνεργαστώ μαζί της, την υποστήριξη και την καθοδήγηση από την αρχή μέχρι το τέλος της εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα υπόλοιπα μέλη της τριμελούς επιτροπής.

Θερμές ευχαριστίες απευθύνω επίσης στη Δρ. Ιωάννα-Γεωργία Ι. Αθανασούλια για την καθημερινή συνεργασία, την ομαδικότητα, την αμέριστη καθοδήγηση και συμβολή της προς την ολοκλήρωση της διπλωματικής εργασίας.

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων DSC και TGA, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Δημήτρη Κορρέ (ΕΔΙΠ). Οι τεχνικές του γνώσεις και συμβουλές ήταν καθοριστικές.

Για τα πειράματα XRD, θα ήθελα να ευχαριστήσω το Δρ. Νικόλαο Παναγιώτου (ΕΔΙΠ) του Τομέα Ανάλυσης, Σχεδιασμού και Ανάπτυξης Διεργασιών και Συστημάτων.

Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή ΕΜΠ κ. Αθανάσιο Παπαθανασίου και το Δρ. Νικόλαο Χαμάκο, για τα πειράματα μέτρησης γωνίας επαφής στο Εργαστήριο Υπολογιστικής Μηχανικής στον Τομέα Ανάλυσης, Σχεδιασμού και Ανάπτυξης Διεργασιών και Συστημάτων.

Ευχαριστώ, επίσης, όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών που εργάζονταν παράλληλα με εμένα δημιουργώντας φιλικό και ευχάριστο κλίμα, καθιστώντας την προσπάθεια αυτή ευκολότερη.

Τέλος, ευχαριστώ πολύ την οικογένειά μου για την υποστήριξη που μου έδειξαν καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η τροποποίηση του πολυ(γαλακτικού οξέος) με στόχο την παρασκευή υβριδικών συστημάτων με κατάλληλες λειτουργικές ιδιοότητες ώστε να χρησιμοποιηθούν στο σχεδιασμό βιοϋλικών, όπως στην κατασκευή ικριωμάτων για τη μηχανική ιστών. Το πολυ(L-γαλακτικό οξύ) (PLLA) ανήκει στους βιοαποικοδομήσιμους, ημικρυσταλλικούς πολυεστέρες με καλές μηχανικές ιδιότητες, σχετικά αργό ρυθμό αποδόμησης και περιορισμένη υδροφιλικότητα. Για να βελτιωθεί η βιοσυμβατότητά του κατά τη χρήση του σε βιοϊατρικές εφαρμογές, εξετάσθηκε η τροποποίησή του με νανοσωματίδια συνθετικού υδροξυαπατίτη (HA). Επίσης, μελετήθηκε η τροποποίηση της υδροφιλικότητας με την παρασκευή μιγμάτων με πολυ(αιθυλενογλυκόλη) (PEG), η οποία επιπλέον παρουσιάζει πλαστικοποιητική δράση.

Η παρασκευή των νανοσυνθέτων και των μιγμάτων πραγματοποιήθηκε με τεχνολογία ανάμιξης τήγματος, σε ομόστροφο δικόχλιο σύστημα εκβολής. Στα υβριδικά συστήματα του PLLA που προέκυψαν πραγματοποιήθηκε μελέτη της δομής, των θερμομηχανικών ιδιοτήτων καθώς και του μηχανισμού κρυστάλλωσης του PLLA με τη χρήση διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC).

Αρχικά, εξετάστηκε η επίδραση της διαδικασίας ανάμιξης με δικόχλιο εκβολέα στο PLLA με προσδιορισμού του μοριακού του βάρους, μέσω ιξωδομετρίας διαλύματος, και διαπιστώθηκε ότι παραμένει αμετάβλητο. Στη συνέχεια, μελετήθηκαν τα σύνθετα του PLLA με HA σε αναλογίες 5, 10 και 20% w/w. Στα φάσματα που ελήφθησαν από το XRD, παρατηρείται ότι η αύξηση της περιεκτικότητας του HA επιφέρει αύξηση της έντασης της χαρακτηριστικής κορυφής του PLLA (16.7°) και γίνεται πιο στενή, φαινόμενο που υποδεικνύει την αύξηση της κρυσταλλικότητας και της ομοιογένειας των κρυστάλλων της πολυμερικής μήτρας. Η θερμοβαρυμετρική ανάλυση έδειξε μικρή υποβάθμιση της θερμικής σταθερότητας των συνθέτων. Από τις δοκιμές εφελκυσμού παρατηρήθηκε μικρή μείωση στη μηχανική αντοχή των συνθέτων σε σχέση με την πολυμερική μήτρα, με μικρή αύξηση του μέτρου ελαστικότητας και της παραμόρφωσης στη θραύση των δοκιμίων. Ο μηχανισμός της κρυστάλλωσης του PLLA μελετήθηκε ισοθερμοκρασιακά με τη μέθοδο DSC στις θερμοκρασίες 100, 110, 115 και 120°C. Παρατηρήθηκε ότι εξαρτάται όχι μόνο από την περιεκτικότητα του HA στα σύνθετα αλλά και από την θερμοκρασία στην οποία λαμβάνει χώρα το φαινόμενο. Ο μέγιστος ρυθμός κρυστάλλωσης των συνθέτων εντοπίσθηκε στους 100°C, ενώ στους 115 και 120°C παρατηρήθηκε πιο αργός ρυθμός λόγω προσέγγισης στη θερμοκρασία τήξης του PLLA. Οι καμπύλες τήξης του DSC μετά την ισοθερμοκρασιακή κρυστάλλωση, δίνουν στοιχεία για την ποιότητα των κρυστάλλων του PLLA στα σύνθετα. Μετά την ισοθερμοκρασιακή κρυστάλλωση στους 100°C και 110°C, ακολουθεί θέρμανση των δειγμάτων του PLLA και εμφανίζονται δύο κορυφές τήξης, φαινόμενο που συνδέεται με ευρεία κατανομή στο μέγεθος των κρυσταλλιτών

που σχηματίζονται κατά την κρυστάλλωσή του και οφείλεται σε ατελείς και μικρούς κρυστάλλους που δημιουργούνται κατά την κρυστάλλωση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Ακολούθησε ο χαρακτηρισμός μιγμάτων PLLA και PEG σε αναλογίες 5,10 και 20% w/w. Η PEG παρουσίασε μείωση της κρυσταλλικότητας στα μίγματά της με το PLLA. Σύμφωνα με τα φάσματα XRD, η χαρακτηριστική της κορυφή στην θέση $2\theta = 23.2^\circ$ εμφανίστηκε όταν η περιεκτικότητά της στο μίγμα ήταν 30 % κ.β.. Από την ανάλυση των μιγμάτων με FTIR/ATR, υπολογίστηκε ο δείκτης κρυσταλλικότητας της φάσης του PLLA (I_{1180}/I_{1383}) και παρουσίασε αύξηση με την αύξηση της περιεκτικότητας σε PEG. Ο χαρακτηρισμός των μιγμάτων με DSC επιβεβαίωσε πως η PEG διευκόλυσε την κρυστάλλωση του PLLA, η οποία ολοκληρωνόταν κατά τον κύκλο ψύξης σε όλα τα εξεταζόμενα μίγματα. Η θερμική σταθερότητα της φάσης της PEG δεν επηρεάστηκε, όπως διαπιστώθηκε από τη θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA). Οι δοκιμές εφελκυσμού που πραγματοποιήθηκαν σε μορφοποιημένα με θερμή συμπίεση δοκίμια, έδειξαν μείωση αντοχής και του μέτρου ελαστικότητας των μιγμάτων λόγω της πλαστικοποιητικής δράσης της PEG. Επίσης, η υδρόφιλη PEG, ενίσχυσε την υδροφιλικότητα του PLLA μειώνοντας αισθητά τις τιμές της γωνίας επαφής σταγόνων του νερού στην επιφάνεια πλακιδίων μορφοποιημένων μιγμάτων.

Κατά τη μη ισοθερμοκρασιακή μελέτη της κρυστάλλωσης του PLLA με ρυθμούς ψύξης 2, 3.5, 5 και $10^\circ\text{C}/\text{min}$, παρατηρήθηκε ότι με μείωση του ρυθμού ψύξης, η κρυστάλλωση του PLLA πραγματοποιήθηκε σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Μετά την ενσωμάτωση της PEG, η κρυστάλλωση έλαβε χώρα σε ακόμα υψηλότερες θερμοκρασίες. Η κορυφή ψυχρής κρυστάλλωσης του καθαρού PLLA εξαφανίστηκε κατά την ψύξη με ρυθμό $2^\circ\text{C}/\text{min}$, ενώ δεν εμφανίστηκε σε κανένα από τα εξεταζόμενα μίγματα, σε όλους τους ρυθμούς ψύξης που χρησιμοποιήθηκαν. Η κινητική μελέτη της μη ισοθερμοκρασιακής κρυστάλλωσης επιβεβαίωσε ότι η ενσωμάτωση της PEG βοήθησε και επιτάχυνε την κρυστάλλωση του PLLA σε όλους τους εξεταζόμενους ρυθμούς ψύξης, και οι τιμές του n που προσδιορίστηκαν ($n=4$ έως 6.4), υποδηλώνουν τρισδιάστατη ανάπτυξη σφαιρουλιτών. Αντίστοιχα, το ποσοστό της κρυσταλλικής φάσης της PEG μειώθηκε σε σύγκριση με την καθαρή PEG και οι τιμές του n κυμάνθηκαν στην περιοχή από 2.6 έως 3.6 που αντιστοιχεί στην ανάπτυξη δισδιάστατων δίσκων για το μίγμα 20/80 PEG/PLLA και στην περιοχή 2.3 έως 4.1 που αντιστοιχεί σε τρισδιάστατη ανάπτυξη σφαιρουλιτών για το μίγμα 30/70 PEG/PLLA.

Από τη μελέτη της ισοθερμοκρασιακής κρυστάλλωσης του PLLA και των μιγμάτων του με την PEG, παρατηρήθηκε αύξηση του χρόνου ημικρυστάλλωσης ($t_{1/2}$) του PLLA και αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης. Η ανάλυση Avrami έδειξε δισδιάστατη και τρισδιάστατη ανάπτυξη κρυστάλλων στα μίγματα.

Συνοψίζοντας, από τα αποτελέσματα της εργασίας αυτής διαπιστώθηκε ότι η προσθήκη PEG σε αναλογία 20 % κ.β. στο PLLA βελτίωσε σημαντικά την υδροφιλικότητα του μίγματος με το PLLA,

διευκόλυνε το μηχανισμό κρυστάλλωσης ενώ οι ιδιότητες κατά τη δοκιμή σε εφελκυσμό διατηρήθηκαν σε ικανοποιητικά επίπεδα. Ο ΗΑ επίσης διευκόλυνε την κρυστάλλωση του PLLA, και η προσθήκη του μέχρι και 10 % κ.β. δεν επηρέασε αισθητά την αντοχή των συνθέτων τους σε εφελκυσμό ενώ αύξηση παρουσίασε το μέτρο ελαστικότητας. Με βάση τα παραπάνω, προτείνεται η συνδυασμένη τροποποίηση του PLLA με ΗΑ (10 % κ.β.) και PEG (20 % κ.β.), ώστε να επιτευχθεί βελτίωση της βιοσυμβατότητας με το συνδυασμό της αυξημένης βιοδραστικότητας που προέρχεται από τον ΗΑ και της βελτιωμένης υδροφιλικότητας που προσδίδει η PEG, διατηρώντας σε ικανοποιητικά επίπεδα τις μηχανικές ιδιότητες του παραγόμενου υβριδικού συστήματος το οποίο θα μπορούσε να αξιοποιηθεί ως βιοϋλικό σε διάφορες εφαρμογές όπως στην παρασκευή ικριωμάτων για μηχανική ιστών.

ABSTRACT

The purpose of this dissertation is the modification of poly(lactic acid) in order to prepare hybrid systems with suitable functional properties to be used in the design of biomaterials applications, such as scaffolds in tissue engineering. Poly(L-lactic acid) (PLLA) belongs to the class of biodegradable, semi-crystalline polyesters with good mechanical properties, relatively slow degradation rate and limited hydrophilicity. To improve its biocompatibility, when used in biomedical applications, the modification with synthetic hydroxyapatite (HA) nanoparticles was tested. Also, the modification of hydrophilicity was studied, by the preparation of mixtures with poly (ethylene glycol) (PEG), which additionally has a plasticizing effect.

The preparation of nanocomposites and mixtures was carried out by melt mixing technology, in a homogeneous twin-screw extrusion system. In the resulting PLLA hybrid systems, a study of structural characteristics, thermomechanical properties and crystallization mechanisms was performed using differential scanning calorimetry (DSC).

Initially, PLLA compounds with HA were studied. In the spectra obtained from XRD, it was observed that the increase in HA content leads to an increase of the intensity and sharpening of the PLLA peak (16.7°), a phenomenon that indicates an increase of crystallinity in the polymeric matrix. Thermogravimetric analysis showed a slight degradation of the thermal stability of composites. The tensile tests showed a slight decrease in the mechanical strength of the composites, in relation to the polymer matrix, with a small increase in the modulus of elasticity and deformation at fracture. The mechanism of crystallization was studied isothermally with the DSC method at temperatures of 100, 110, 115 and 120°C and it was observed that it depends not only on the HA content of the compounds but also on the temperature at which it takes place. The maximum crystallization rate of the composites was found at 100°C , while at 115 and 120°C a slower rate was observed as this area approaches the melting temperature of PLLA. The melting curves obtained by DSC after isothermal crystallization, provide data for the quality of PLLA crystals in the composites. After the isothermal crystallization at 100°C and 110°C , two melting peaks appeared, a phenomenon related to the wide distribution in size of the crystallites formed during the crystallization and due to imperfect and small crystals formed at lower temperatures.

The characterization of PEG and PLLA mixtures ensued. PEG showed reduced crystallinity in its mixtures with PLLA. According to the XRD spectra, its characteristic peak at $2\theta = 23.2^\circ$ appeared when its content in the mixture was 30% w/w. From analysis of the mixtures with FTIR/ATR, the crystallinity index of the PLLA phase (I_{1180} / I_{1383}) was calculated and showed an increase with increasing PEG content. The characterization of the mixtures with DSC confirmed that PEG facilitated the crystallization of PLLA, which was completed during the cooling cycle in all the tested mixtures. The thermal stability of the PEG phase was not affected, as determined by

thermogravimetric analysis (TGA). Tensile tests, performed on hot-pressed specimens, showed a decrease in strength and modulus of elasticity of the mixtures due to the plasticizing effect of PEG. Also, the hydrophilic PEG, enhanced the hydrophilicity of PLLA by significantly reducing the values of the contact angle of water drops placed on the surface of molded mixtures.

During the non isothermal crystallization study of PLLA at cooling rates of 2, 3.5, 5 and 10°C/min, it was observed that decreasing cooling rate, results in PLLA crystallization at higher temperatures. Following PEG incorporation, crystallization took place at even higher temperatures. The cold crystallization peak of pure PLLA disappeared during cooling at 2°C/min and did not appear in any of the tested mixtures at every cooling rates used. The kinetic study of non-isothermal crystallization confirmed that the incorporation of PEG helped and accelerated the crystallization of PLLA at all the examined cooling rates, and the values of n determined ($n = 4$ to 6.4) indicate a three-dimensional spherulite growth. Respectively, the percentage of crystalline phase of PEG decreased compared to pure PEG and the values of n ranged from 2.6 to 3.6, corresponding to the development of two-dimensional disks for the 20/80 PEG PLLA mixture, whereas for the 30/70 PEG/PLLA mixture the values were in the range 2.3 to 4.1, which corresponds to 3D spherulite growth.

The study of isothermal crystallization of PLLA and its mixtures with PEG, showed an increase of the crystallization halftime ($t_{1/2}$) of PLLA and an increase in the crystallization temperature. Avrami analysis showed two-dimensional and three-dimensional growth of crystals in the mixtures.

To summarize, from the results of this work it was found that the addition of PEG in a ratio of 20% w/w in PLLA significantly improved the hydrophilicity of the mixture and facilitated the crystallization mechanism, while the tensile test properties were maintained at satisfactory levels. HA also improved the crystallization of PLLA and the addition of quantities up to 10% w/w does not significantly affect the tensile strength of their composites, while the modulus of elasticity increases. Based on the above, the combined modification of PLLA with HA (10% w/w) and PEG (20% w/w) might be recommended in order to achieve improved biocompatibility and increased bioactivity, derived from HA and the improved hydrophilicity provided by PEG. Maintaining a satisfactory level of mechanical properties, the produced hybrid systems could be utilized as the base biomaterials in various applications such as scaffolds in tissue engineering.

Κεφάλαιο 1ο: Πολυ(γαλακτικό οξύ), νανοσύνθετα και μίγματα

1.1 Πολυ(γαλακτικό οξύ)

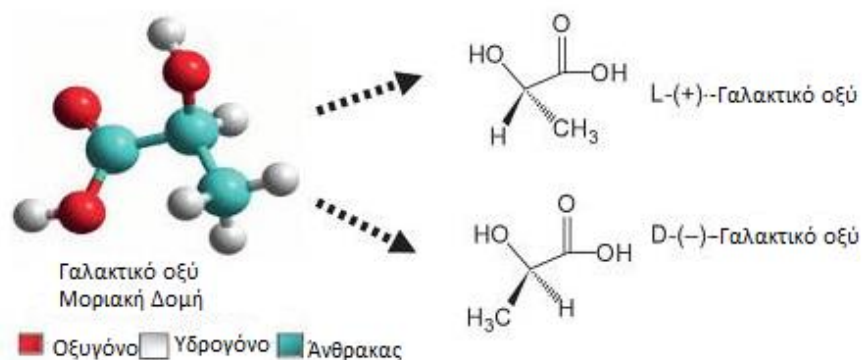
1.1.1. Εισαγωγή

Το πολυ(γαλακτικό οξύ) (PLA) αποτελεί ένα από τα πρωτοπόρα πολυμερή της ανερχόμενης αγοράς βιοπλαστικών αντιπροσωπεύοντας το 13.9% της ετήσιας παραγωγής τους [1]. Πρόκειται για έναν αλειφατικό, βιοδιασπώμενο πολυεστέρα με απλή διαδικασία παραγωγής, καθώς η πρώτη ύλη για την σύνθεσή του (γαλακτικό οξύ) είναι ευρέως διαθέσιμη, και μπορεί να προέρχεται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες. Είναι ένα θερμοπλαστικό υλικό με ακαμψία και διαύγεια παρόμοια με του πολυστυρενίου (PS) και του πολυ(αιθυλεστέρα) (PET) και συμπεριφέρεται παρόμοια με το πολυπροπυλένιο (PP). Μπορεί να θεωρηθεί ως το πολυμερές με το μεγαλύτερο εύρος εφαρμογών καθώς τα προϊόντα αποικοδόμησής του, κυρίως νερό και διοξείδιο του άνθρακα, δεν είναι ούτε τοξικά ούτε καρκινογόνα για τον ανθρώπινο οργανισμό. Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιείται από κοινά μπουκάλια, είδη ένδυσης, έως υψηλής θερμικής αντοχής σκεύη, συσκευασίες και ιατρικά εμφυτεύματα [2][3][4][5][6].

Το πολυ(γαλακτικό οξύ) αποτελεί το αντικείμενο ερευνών για πάνω από έναν αιώνα. Το 1845 ο Pelouze συμπύκνωσε γαλακτικό οξύ με απόσταξη νερού και κατάφερε να συνθέσει ολιγομερή PLA και κυκλικά διμερή γαλακτικού οξέος. Περίπου 50 χρόνια αργότερα, έγινε απόπειρα από τους Bischoff και Walden να παράξουν PLA από γαλακτικό οξύ χωρίς όμως επιτυχία. Ωστόσο, το 1932 μία ομάδα ερευνητών (Carothers et. al) παρήγαγε για πρώτη φορά χαμηλού μοριακού βάρους πολυ(γαλακτικό οξύ) από γαλακτικό οξύ. Η βιομηχανική παραγωγή και διαθεσή του στην αγορά δεν άργησαν να έρθουν. Το 1954 η DuPont de Nemours και η Ethicon Inc. άρχισαν να προωθούν το πολυ(γαλακτικό οξύ) σε ιατρικές εφαρμογές, όπως ράμματα, εμφυτεύματα και συστήματα ελεγχόμενης αποδέσμευσης φαρμάκων. Η πρώτη μαζική παραγωγή πολυ(γαλακτικού οξέος) από άμυλο έγινε το 2002 από την Cargill Dow LLC στις Η.Π.Α., με δυναμικότητα παραγωγής 140.000 τόνων ανά έτος [5][7]. Σήμερα η NatureWorks LLC είναι ο ηγέτης στην αναπτυσσόμενη αγορά του πολυ(γαλακτικού οξέος), κατέχοντας περίπου το 95% της παραγωγής, και δραστηριοποιείται στη σύνθεση δύο διαφορετικών τύπων PLA: ρητίνες για ευρείας χρήσεως πλαστικά ή συσκευασία και ίνες που χρησιμοποιούνται σε εξειδικευμένα κλωστοϋφαντουργικά και άλλα προϊόντα [8]. Η αγορά του PLA αναμένεται να αυξηθεί κατά 18.1% από το 2021 έως το 2028 [2].

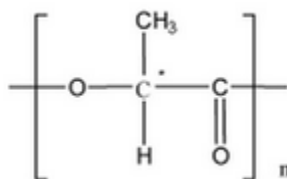
1.1.2 Επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα πολυ(γαλακτικού οξέος)

Το γαλακτικό οξύ ή αλλιώς 2-υδροξυπροπανικό οξύ ($\text{CH}_3\text{-CH}(\text{OH})\text{COOH}$), είναι το πιο διαδεδομένο υδροξυξύ στην φύση, έχοντας κυρίαρχη θέση σε εφαρμογές τροφίμων, φαρμάκων, κλωστοϋφαντουργίας και χημικών βιομηχανιών. Πρόκειται για μία χειρόμορφη ένωση, βρίσκεται δηλαδή σε δύο οπτικά ισομερείς αντίποδες (εναντιομερή) που διακρίνονται με τα προθέματα L-/D- ή S-/R- ή +/-, όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 1.1 Το L-γαλακτικό οξύ είναι φυσικό και βιολογικό ισομερές, ενώ το D-γαλακτικό οξύ μπορεί να παραχθεί μέσω μικροοργανισμών ή μέσω ρακεμικοποίησης. Το γαλακτικό οξύ βρίσκεται κυρίως στα προϊόντα ζύμωσης του γάλατος, όπως το γιαούρτι και το κεφίρ. Το γαλακτικό οξύ παράγεται εμπορικά από βακτηριακή διαδικασία ζύμωσης με χρήση διαφόρων υποστρωμάτων όπως καλαμπόκι, πατάτα, τεύτλα, ζάχαρη από ζαχαροκάλαμο, γαλακτοκομικά και αγροτικά απόβλητα [9].

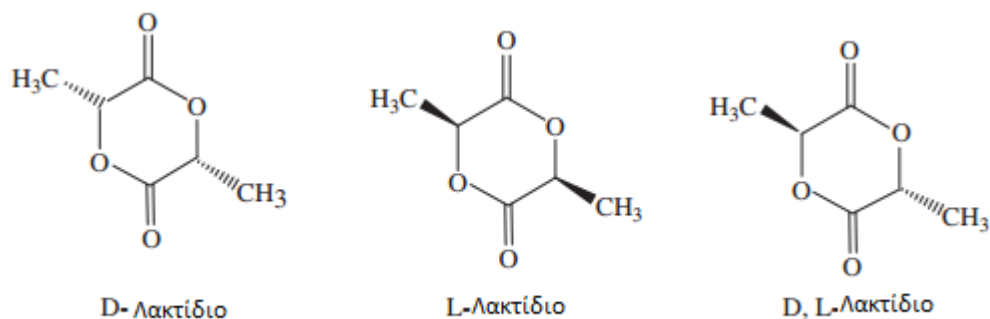


Εικόνα 1.1: Στερεοϊσομερή γαλακτικού οξέος

Το πολυ(γαλακτικό οξύ), του οποίου η επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα απεικονίζεται στην Εικόνα 1.2, παράγεται από το γαλακτικό οξύ ή το λακτίδιο. Το λακτίδιο αποτελεί ένα κυκλικό διμερές του γαλακτικού οξέος, το οποίο συναντάται σε τρεις στερεοϊσομερείς δομές, το L-, D- και μεσο- λακτίδιο, όπως απεικονίζονται στην Εικόνα 1.3.



Εικόνα 1.2: Επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα πολυ(γαλακτικού οξέος)



Εικόνα 1.3: Στερεοϊσομερείς μορφές λακτιδίου

1.1.3 Παραγωγή γαλακτικού οξέος

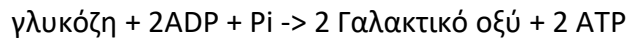
Το γαλακτικό οξύ (2-υδροξυ-προπιονικό οξύ), παράγεται μέσω ζύμωσης ή χημικής σύνθεσης και έχει δύο οπτικά ενεργές μορφές, τα L(+) και D(-)στερεοϊσομερή. Η παραγωγή του σε μεγάλες ποσότητες (περίπου 200kT ανά χρόνο) γίνεται κυρίως μέσω της βακτηριακής ζύμωσης υδατανθράκων. Στη βιομηχανική παραγωγή γαλακτικού 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 [10]. 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 διοξείδιο 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 [11].

Η απόδοση μετατροπής γλυκόζης σε γαλακτικό οξύ είναι μεγαλύτερη από 90% [12]. Η εξαγωγή σακχάρων ή αμύλου είναι το αρχικό στάδιο στην 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

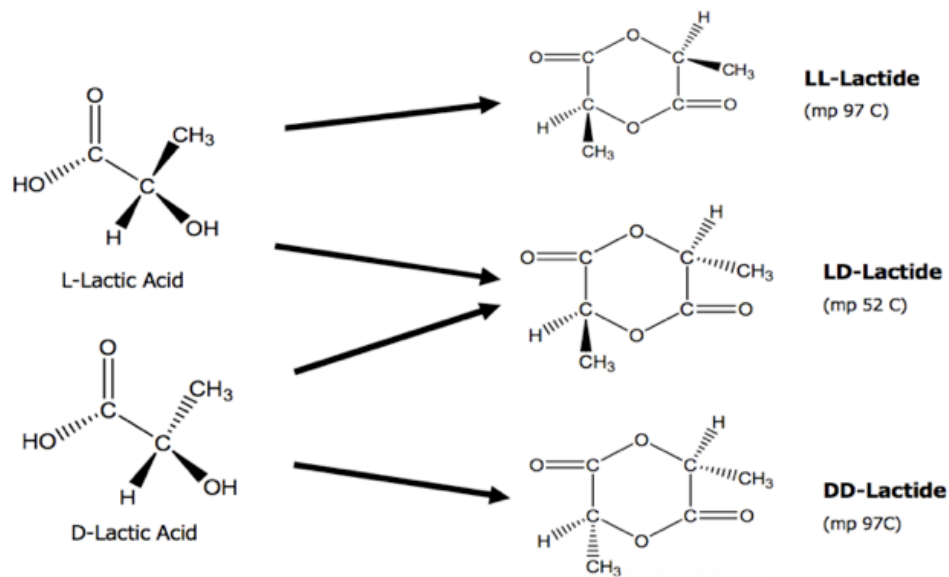
περιορισμένου οξυγόνου, μέσω του ενζύμου της γαλακτικής αφυδρογονάσης σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:



με ADP: διφωσφορική αδενοσίνη, ATP: τριφωσφορική αδενοσίνη και P_i : ανόργανο φωσφορικό άλας [13]. 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.

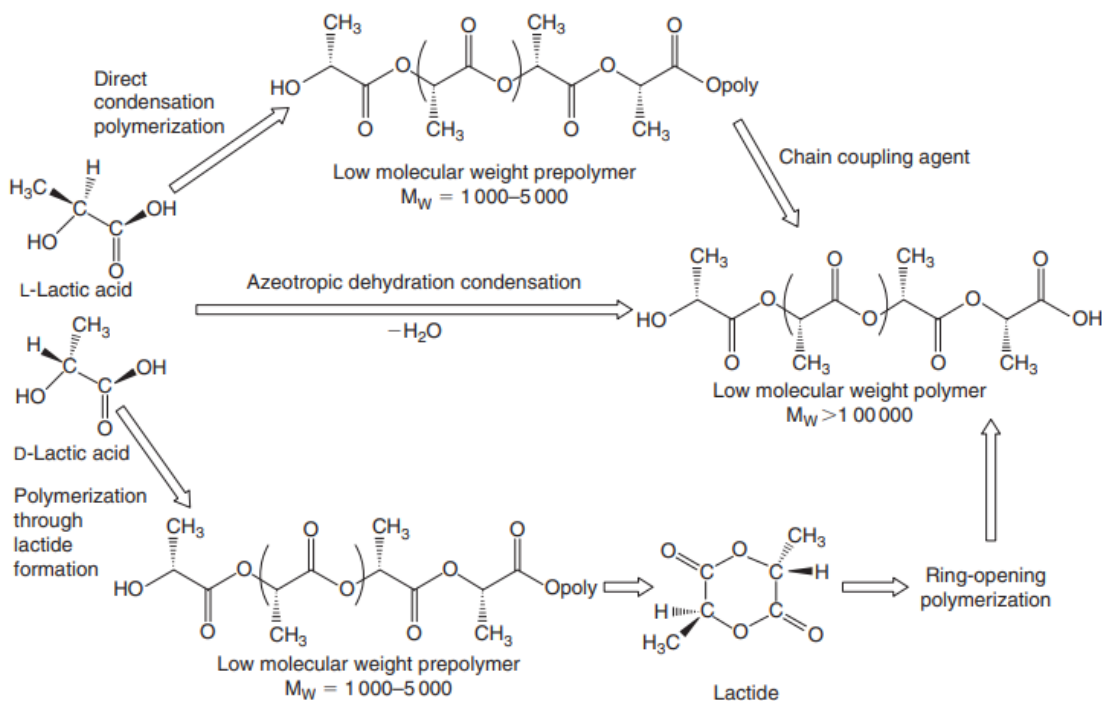


Εικόνα 1.4: Εναντιομερή γαλακτικού οξέος και στερεοϊσομερείς μορφές λακτιδίου

Η σύνθεση του PLA είναι μια διαδικασία πολλών σταδίων που ξεκινά από την παραγωγή γαλακτικού οξέος και τελειώνει με τον πολυμερισμό του. Ένα ενδιάμεσο 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 ($MW=1000-5000$), 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.



Εικόνα 1.5: Σύνθεση μεγάλου M.W. PLA από L- και D- γαλακτικό οξύ

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 τον 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 την παρουσία καταλυτών [9].

1.1.4 Φυσικές και χημικές ιδιότητες πολυ(γαλακτικού οξέος)

Το γαλακτικό οξύ ανήκει στην κατηγορία των α-υδροξυοξέων, καθώς το υδροξύλιο και το καρβοξύλιο είναι ενωμένα με τον ίδιο άνθρακα. Είναι ένα λευκό, άοσμο, μη πτητικό, κρυσταλλικό στερεό το οποίο διαλύεται στο νερό, την αλκοόλη, τη γλυκερόλη και την φουρφουρόλη. Αδιάλυτο παραμένει στο χλωροφόρμιο και τον πετρελαϊκό αιθέρα. Πρόκειται για ένα εξαιρετικά υγροσκοπικό στερεό και δύναται να απορροφήσει υγρασία από το περιβάλλον. Μερικές κύριες ιδιότητες του γαλακτικού οξέος παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.1.

Πίνακας 1.1: Φυσικές και χημικές ιδιότητες γαλακτικού οξέος

Ιδιότητα	Τιμή	Ισομερές
Μοριακό βάρος (g/mol)	90.08	L, D
Θερμοκρασία τήξης (°C)	53.2	L
	53	D
Θερμοκρασία βρασμού (°C)	>200	L, D
pK _a (25 °C)	3.79	L
	3.83	D
Οπτική περιστροφή (°)	+2.5	L
	-2.5	D

Το λακτίδιο, το κυκλικό διμερές του γαλακτικού οξέος, είναι διαλυτό στο τολουόλιο, το βενζόλιο, το χλωροφόρμιο, τη μεθανόλη, την ακετόνη, το τετραϋδροφουράνιο. Παρουσία νερού το λακτίδιο υδρολύεται προς γαλακτικό οξύ σε θερμοκρασία δωματίου. Ορισμένες ιδιότητές του παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.2 [5].

Πίνακας 1.2: Φυσικές και χημικές ιδιότητες λακτιδίου [5]

Ιδιότητα	Τιμή	Ισομερές
Μοριακό βάρος (g/mol)	144.3	L, D, μεσο
Θερμοκρασία τήξης (°C)	97	L, D
	125-127	μεσο
Θερμοκρασία βρασμού (°C)	255	L
Οπτική περιστροφή (°)	-260	L
	+260	D

Θερμικές Ιδιότητες

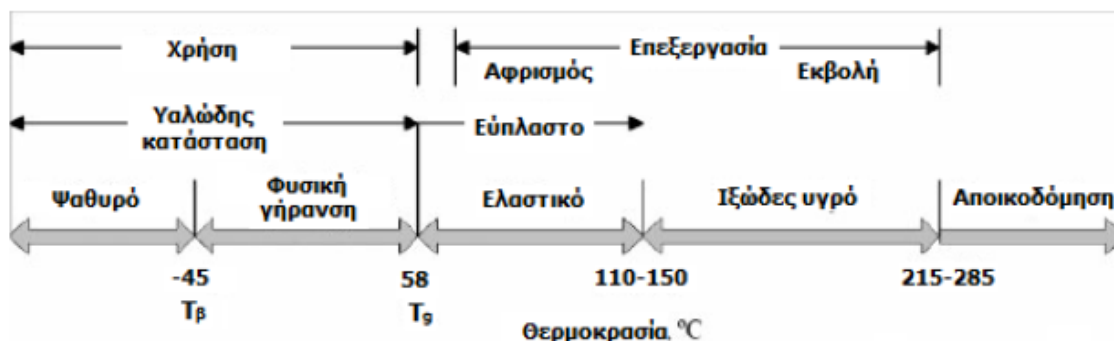
Οι φυσικές ιδιότητες του πολυ(γαλακτικού οξέος) εξαρτώνται από την δομή, τα μοριακά χαρακτηριστικά του, το μοριακό βάρος, τις συνθήκες πολυμερισμού και την θερμική ιστορία του.

Μεταξύ των διαφόρων λακτιδίων (Εικόνα 3), τα οπτικά καθαρά πολυλακτίδια, το πολυ(L-λακτίδιο) (PLLA) και το πολυ(D-λακτίδιο) (PDLA) είναι κρυσταλλικά πολυμερή με σημείο τήξης γύρω στους 180°C. Το ατακτικό πολυμερές, το πολυ(DL-λακτίδιο) (PDLLA) είναι άμορφο με θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης μεταξύ 50°C και 57°C. Λόγω της άμορφης φύσης του, το πολυμερές εμφανίζει ταχύτερο ρυθμό αποικοδόμησης από ότι οι στερεοκανονικοί ομόλογοί του, και προτιμάται για την ανάπτυξη συστημάτων ελεγχόμενης αποδέσμευσης φαρμάκων καθώς και για τη δημιουργία χαμηλής αντοχής ικριωμάτων για την αναγέννηση των ιστών. Αντίθετα, το κρυσταλλικό PLLA χρησιμοποιείται σε εφαρμογές όπου απαιτούνται μηχανικές και θερμομηχανικές αντοχές. Είναι γνωστό πως οι ιδιότητες του πολυ(γαλακτικού οξέος) ποικίλουν σε μεγάλο βαθμό ανάλογα με την αναλογία και την κατανομή των δύο ισομερών στο τελικό πολυμερές και το μοριακό βάρος του πολυμερούς [5][9][14][15]. Η επίδραση της στερεοχημικής καθαρότητας στις φυσικές ιδιότητες παρουσιάζονται στον Πίνακα 3 [16].

Πίνακας 1.3: Επίδραση ισομερούς στις θερμικές ιδιότητες του πολυ(γαλακτικού οξέος) [16]

Ισομερές	$M_n \cdot 10^3$	M_w/M_n	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)
L	4.7	1.09	45.6	157.8	55	98.3	47.8
DL	4.3	1.9	44.7	-	-	-	-
L	7	1.09	67.9	159.9	58.8	108.3	48.3
DL	7.3	1.16	44.1	-	-	-	-
D	13.8	1.19	65.7	170.3	67	107.6	52.4
L	14	1.12	66.8	173.3	61	110.3	48.1
D	16.5	1.2	69.1	173.5	64.6	109	51.6
L	16.8	1.32	58.6	173.4	61.4	105	38.1

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 αλύσων του πολυμερούς. Μία αντιπροσωπευτική περίπτωση υψηλού μοριακού βάρους άμορφου PLA παρουσιάζεται στην Εικόνα 1.6. Κάτω από τη θερμοκρασία β-χαλάρωσης (T_β) το PLA είναι ψαθυρό, ενώ σε θερμοκρασίες μεταξύ των T_β 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 άμορφο PLA αποσυντίθεται μεταξύ 215°C 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 [5][9][17][18].



Εικόνα 1.6: Μετασταθείς καταστάσεις υψηλού μοριακού βάρους άμορφου PLA [17]

Στην περίπτωση του ημικρυσταλλικού PLA, τόσο η T_g και η 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. Η T_m εξαρτάται από την παρουσία του μεσο-λακτιδίου στη δομή, η οποία προκαλεί πτώση της T_m , 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 T_m κυμαίνεται από 130°C έως 180°C. Οι 180°C αποτελούν το μέγιστο πρακτικά σημείο τήξεως στην περίπτωση καθαρού PLLA, ενώ μία μείωση της θερμοκρασίας τήξης μεταξύ 20°C και 50°C μπορεί να ληφθεί με την προσθήκη D-λακτιδίου στη δομή του πολυμερούς.

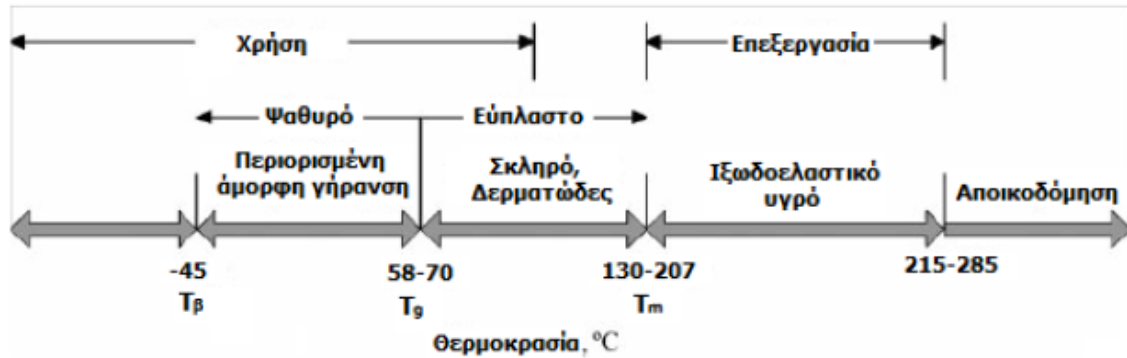
Για το ημικρυσταλλικό PLA η T_g δείχνει την μετάβαση από την ψαθυρή στην όλκιμη θραύση, καθορίζεται από την αναλογία των διαφορετικών λακτιδίων και κυμαίνεται μεταξύ 50°C και 80°C. Γενικά, η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του PLA περιγράφεται από την ακόλουθη Εξίσωση των Flory-Fox:

$$T_g = T_g^\infty - K/\overline{M_w}$$

όπου

T_g^∞ : η μέγιστη T_g που μπορεί να επιτευχθεί σε θεωρητικά άπειρο μοριακό βάρος (η τιμή της έχει προσδιοριστεί πειραματικά για το PLLA στους 58°C και για το PDLLA στους 57°C)

K: μία σταθερά που αντιπροσωπεύει την περίσσεια ελεύθερου όγκου των ακραίων ομάδων των αλυσίδων του πολυμερούς (η τιμή της έχει προσδιοριστεί πειραματικά για το PLLA στα 55.000 και για το PDLLA στα 73.000 g/mol).



Εικόνα 1.7: Μετασταθείς καταστάσεις υψηλού μοριακού βάρους ημικρυσταλλικού PLA [17]

Μηχανικές ιδιότητες

Οι μηχανικές ιδιότητες πολυμερών με παρόμοια μοριακά βάρη, τα οποία έχουν παρασκευαστεί με διαφορετικές μεθόδους πολυμερισμού, δε διαφέρουν πολύ. Αυτό έχει παρατηρηθεί και στην περίπτωση του πολυ(γαλακτικού οξέος). Οι παράμετροι που επηρεάζουν έντονα τις μηχανικές ιδιότητες είναι το μοριακό βάρος και ο βαθμός κρυσταλλικότητας.

Ένα ημικρυσταλλικό πολυ(γαλακτικό οξύ) παρουσιάζει τις εξής ιδιότητες: αντοχή σε εφελκυσμό από 50 MPa έως 70 MPa, μέτρο ελαστικότητας από 3000 MPa έως 4000 MPa, επιμήκυνση κατά την θραύση 2-10% και αντοχή σε κάμψη έως 100 MPa. Στους Πίνακες 4 και 5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα μετρήσεων μηχανικών ιδιοτήτων σε δείγματα πολυ(γαλακτικού οξέος) που λαμβάνονται από μία τυπική διεργασία έγχυσης. Τα δείγματα είναι σχεδόν άμορφα, λόγω της αργής κρυστάλλωσης που πραγματοποιείται [5][18].

Από την ανάλυση των μηχανικών ιδιοτήτων είναι προφανές ότι στην επιλεγμένη περιοχή μοριακών βαρών, οι εφελκυστικές και οι καμπτικές ιδιότητες ανάμεσα στο PLLA και το PDLLA είναι εντελώς διαφορετικές. Η αντοχή σε εφελκυσμό για τα δείγματα PLLA τυπικά κυμαίνεται από 50 MPa έως 70 MPa, ενώ για τα δείγματα PDLLA από 40 MPa έως 53 MPa. Αυτή η διαφοροποίηση στη συμπεριφορά οφείλεται κυρίως στην στερεοκανονικότητα των αλυσίδων του PLLA.

Η επίδραση του μοριακού βάρους στις καμπτικές και εφελκυστικές ιδιότητες είναι περισσότερο εμφανής στα δείγματα PLLA από ανόπτηση, με αύξηση της αντοχής σε εφελκυσμό από 47 MPa έως 66 MPa στο εύρος μοριακού βάρους 20000-70000 g/mol. Πάνω από την τιμή μοριακού

βάρους $M_n = 30000-40000$ g/mol, οι ιδιότητες του άμορφου PLLA αυξάνονται σταδιακά, ενώ για το PLLA από ανόπτηση η ίδια συμπεριφορά παρατηρείται για μεγαλύτερη τιμή μοριακού βάρους, κοντά στην τιμή $50000-60000$ g/mol. Στην περίπτωση του PDLLA αυτή η αύξηση των ιδιοτήτων σε σχέση με το μοριακό βάρος είναι λιγότερο έντονη, όταν το μοριακό βάρος είναι υψηλότερο από $45000-50000$ g/mol [5][18].

Πίνακας 1.4: Μηχανικές ιδιότητες PLLA διαφορετικών μοριακών βαρών [5]

Υλικό	PLLA I		PLLA II		PLLA III	
Ανόπτηση στους 105°C	Όχι	Ναι	Όχι	Ναι	Όχι	Ναι
Μοριακό βάρος (Da)	23000	20000	58000	47000	670000	71000
T_m (°C)	178	178	179	180	181	178
Κρυσταλλικότητα (%)	9	70	9	52	3	45
Χαρακτηριστικά εφελκυσμού						
Αντοχή σε εφελκυσμό στη Θραύση (MPa)	59	47	58	59	59	66
Παραμόρφωση στη Θραύση (%)	1.5	1.3	5.0	3.5	7.0	4.0
Μέτρο Ελαστικότητας (MPa)	3350	41000	3750	4050	3750	4150
Χαρακτηριστικά κάμψης						
Αντοχή σε κάμψη (MPa)	64	51	100	113	106	119
Μέγιστη παραμόρφωση (%)	2.0	1.6	4.1	4.8	4.7	4.6
Μέτρο Ελαστικότητας (MPa)	3600	4200	3600	4150	3650	4150
Αντοχή σε κρούση (kJ/m ²)						
Izod, χαραγμένο δείγμα	1.9	3.2	2.5	7.0	2.6	6.6
Izod, μη χαραγμένο δείγμα	13.5	18.0	18.5	34.0	19.5	35.0
Σκληρότητα Rockwell (κλίμακα H)	85	84	83	84	88	88

Η εξάρτηση των μηχανικών ιδιοτήτων του πολυ(γαλακτικού οξέος) με το μοριακό βάρος έχει ερευνηθεί από πολλούς συγγραφείς. Σύμφωνα με τους Engelberg και Kohn, η αύξηση του μοριακού βάρους από 107000 g/mol έως 550000 g/mol έχει ως αποτέλεσμα 20% αύξηση στην αντοχή σε εφελυσμό [19].

Η σκληρότητα κατά Rockwell του πολυ(γαλακτικού οξέος) κυμαίνεται μεταξύ 70 και 90 στην κλίμακα H, και επηρεάζεται πολύ λίγο από την κρυσταλλικότητα του πολυμερούς καθώς για άμορφο PLLA κυμαίνεται από 83 H έως 88 και για ημικρυσταλλικό PLLA από 82 H έως 88 H. Η εξάρτηση της σκληρότητας με το μοριακό βάρος φαίνεται να είναι αρκετά μικρή από τα στοιχεία των Πινάκων 1.4 και 1.5. Ωστόσο, η επίδραση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης είναι πιο εμφανής, καθώς το PDLLA έχει μικρότερες τιμές τιμές σκληρότητας από αυτές του PLLA [5][18].

Πίνακας 1.5: Μηχανικές ιδιότητες PDLLA διαφορετικών μοριακών βαρών [5]

Υλικό	PDLLA I	PDLLA II	PDLLA III
Μοριακό βάρος (Da)	47500	75000	114000
Χαρακτηριστικά εφελκυσμού			
Αντοχή σε εφελκυσμό στη Θραύση (MPa)	40	44	44
Παραμόρφωση στη Θραύση (%)	7.5	4.8	5.4
Μέτρο Ελαστικότητας (MPa)	3650	4050	3900
Χαρακτηριστικά κάμψης			
Αντοχή σε κάμψη (MPa)	84	86	88
Μέγιστη παραμόρφωση (%)	4.8	4.1	4.2
Μέτρο Ελαστικότητας (MPa)	3500	3550	3600
Αντοχή σε κρούση (kJ/m ²)			
Izod, χαραγμένο δείγμα	1.8	1.7	1.8
Izod, μη χαραγμένο δείγμα	13.5	14.0	15.0
Σκληρότητα Rockwell (κλίμακα H)	78	72	76

Η αντοχή σε εφελκυσμό, το μέτρο ελαστικότητας καθώς και άλλες μηχανικές ιδιότητες για φιλμ PLLA (98 %), PLLA (94 %), PS και PET παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.6. Οι τιμές της αντοχής σε εφελκυσμό των συμπολυμερών PLA, όπως προκύπτει από τον εν λόγω Πίνακα, είναι εντός του εύρους τιμών που προκύπτουν βιβλιογραφικά για το πολυστυρένιο, PS, υπό τις ίδιες συνθήκες δοκιμής, αλλά σημαντικά χαμηλότερες από αυτές του PET [5].

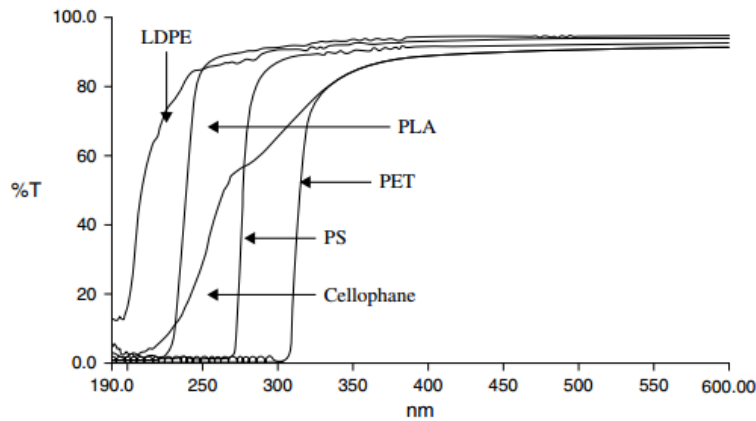
Πίνακας 1.6: Μηχανικές ιδιότητες φιλμ PLLA (98 %), PLLA (94 %), PS και PET

Ιδιότητα	PLLA (98%)	PLLA (94%)	PS	PET
Αντοχή σε εφελκυσμό στο όριο διαρροής (MPa)	65-72	74-84	55-82	275
Επιμήκυνση στο όριο διαρροής (%)	4-5	3-4	-	6
Επικήμυνση κατά τη θραύση (%)	5-11	78-97	3-40	60-165
Μέτρο Ελαστικότητας (GPa)	2.11-2.54	2.31-2.87	3.2	2.8-4.1

Οπτικές ιδιότητες

Το πολυ(γαλακτικό οξύ) όπως αναφέρεται σε επόμενο υποκεφάλαιο χρησιμοποιείται στην συσκευασία τροφίμων. Για να διατηρηθεί επαρκώς η ποιότητα των τροφίμων, τα υλικά συσκευασίας πρέπει να αποτελούν εμπόδιο για το φως, την υγρασία, τα ατμοσφαιρικά αέρια και τις πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs). Η απορρόφηση και η μετάδοση του φωτός από τα πολυμερή είναι ιδιαίτερα σημαντικές παράμετροι για την βιομηχανία συσκευασίας τροφίμων.

Οι οπτικές ιδιότητες φιλμ πολυ(γαλακτικού οξέος) σε σύγκριση με τα εμπορικά διαθέσιμα φιλμ πολυστυρενίου, πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενίου), χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλενίου LDPE, και σελοφάν στην περιοχή της ορατής και της υπεριώδους ακτινοβολίας (UV), 190-800 nm, παρουσιάζονται στη Εικόνα 1.8. Είναι εμφανές ότι η ακτινοβολία UV-C δε διαπερνά το φιλμ PLA, κάτι που δεν ισχύει και για τις ακτινοβολίες UV-A και UV-B. Ως εκ τούτου, για τη χρήση PLA σε ορισμένες εφαρμογές, όπως είναι η συσκευασία γαλακτοκομικών προϊόντων, απαιτείται η χρήση προσθέτων αποκλεισμού της υπεριώδους ακτινοβολίας [20].



Εικόνα 1.8: Επί τοις εκατό διαπερατότητα προς το μήκος κύματος για τα φιλμ PLA (98% L-λακτίδιο), PS, LDPE, PET και σελοφάν [20]

Ιδιότητες φράγματος

Εξαιρετικά σημαντικές είναι και οι ιδιότητες φράγματος του PLA στους υδρατμούς και σε αέρια, όπως το οξυγόνο, το άζωτο, το διοξείδιο του άνθρακα και το μεθάνιο. Στον Πίνακα 1.7 που ακολουθεί γίνεται σύγκριση των ιδιοτήτων φράγματος του PLA με άλλα ευρείας χρήσεως πολυμερή. Σύμφωνα με αυτά τα δεδομένα, οι ιδιότητες φράγματος του PLA είναι εξαιρετικά καλές και το καθιστούν κατάλληλο για εφαρμογές που σχετίζονται με τη συσκευασία τροφίμων [20][21].

Πίνακας 1.7: Ιδιότητες φραγμού PLA σε σχέση με άλλα ευρείας χρήσεως πλαστικά [20][21]

	Διαπερατότητα $\times 10^{-13}$ ($\text{cm}^3(\text{STP})\cdot\text{cm}/\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}$) ^a				Διαπερατότητα σε υδρατμούς $\times 10^{-13}$ ($\text{kg}\cdot\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}$) ^b
	O ₂	CO ₂	N ₂	CH ₄	
PLLA (96%)	2.48	7.65	0.97	0.75	80-360
PET	0.03	0.15	0.006	0.003	110
PS	1.95	7.88	2.65	1.73	670
LDPE	5.18	21	1.42	3	670

^a Οι μετρήσεις έχουν γίνει στους 23°C

^b Οι μετρήσεις έχουν γίνει στους 30°C

1.1.5 Εφαρμογές πολυ(γαλακτικού οξέος)

Όταν έκαναν την πρώτη τους εμφάνιση τα βιοπολυμερή, εξαιτίας της υψηλής τους τιμής, οι εφαρμογές τους παρέμεναν περιορισμένες στον τομέα της ιατρικής λόγω της υψηλής προστιθέμενης αξίας των προϊόντων σε αυτό τον τομέα. Πλέον η τιμή τους είναι ανταγωνιστική αυτής των κοινών πλαστικών και οι εφαρμογές τους έχουν επεκταθεί σε αρκετούς τομείς.

Το πολυ(γαλακτικό οξύ) αποτελεί ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο βιοπλαστικό με καλές μηχανικές ιδιότητες και δυνατότητα βιοδιάσπασης κατά την έκθεση του σε κατάλληλο περιβάλλον, όπως έχει ήδη αναλυθεί. Επιπρόσθετα πρόκειται για ένα βιοσυμβατό υλικό, δεν είναι δηλαδή τοξικό για τον άνθρωπο, καθώς κατά την αποδόμηση του παράγονται γαλακτικό οξύ, λακτίδιο, γραμμικό διμερές και κάποια ολιγομερή του γαλακτικού οξέος. Σε κάθε περίπτωση τόσο τα διμερή, όσο και τα ολιγομερή υδρολύονται προς γαλακτικό οξύ, το οποίο είναι ένα κοινό συστατικό των τροφίμων που έχει αποδειχθεί ότι είναι ασφαλές για τον ανθρώπινο οργανισμό, σε επίπεδα που υπερβαίνουν κατά πολύ οποιοδήποτε μικρό ποσό μπορεί να προκύψει από τις χρήσεις του PLA [22][23].

Οι κύριοι τομείς στους οποίους βρίσκει εφαρμογή το PLA είναι οι εξής:

- Ιατρική
- Συσκευασία
- Αγροτικά προϊόντα
- Υφάσματα-ΐνες
- Αυτοκινητοβιομηχανία
- Ηλεκτρικός εξοπλισμός

Ακολουθεί πιο αναλυτική προσέγγιση των προαναφερθέντων πεδίων εφαρμογής του πολυ(γαλακτικού οξέος).

Ιατρική

Στην ιατρική, οι εφαρμογές αποκατάστασης ιστού που έχει υποστεί βλάβη είναι είτε μακροχρόνιες είτε προσωρινές. Στις μακροχρόνιες εφαρμογές απαιτούνται σταθερά και ανθεκτικά υλικά, ενώ τα βιοαποικοδομήσιμα υλικά βρίσκουν εφαρμογή σε περιπτώσεις προσωρινών εφαρμογών. Δύο είναι τα κύρια πλεονεκτήματα της εφαρμογής βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών στην ιατρική. Πρώτον, το υλικό με το χρόνο χάνει την λειτουργικότητά του, ως αποτέλεσμα της βιοδιάσπασης, ενώ ταυτόχρονα εξελίσσεται σταδιακά η αποκατάσταση των λειτουργιών του σώματος που είχαν υποστεί βλάβη. Δεύτερον, δεν απαιτείται επιπλέον επέμβαση αφαίρεσης του εμφυτεύματος, αφού αυτό βιοδιασπάται σταδιακά στον οργανισμό [24].

Ράμματα

Τα πρώτα ράμματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οργανικά, ζωικής ή φυτικής προέλευσης, συνθετικά και μεταλλικά. Διακρίνονται σε απορροφήσιμα και μη- απορροφήσιμα. Το «catgut» θεωρείται το πρώτο φυσικό απορροφήσιμο υλικό που χρησιμοποιήθηκε ως ράμμα στη χειρουργική. Κατασκευάζεται από έντερα ζώων και έχει ως χαρακτηριστικό την υψηλή αντοχή και σκληρότητα.

Η αρχική εφαρμογή των βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών στον τομέα της ιατρικής πριν περίπου 60 χρόνια που εμφανίστηκαν στην αγορά, ήταν ως βιοαφομοιώσιμα ράμματα. Στη συγκεκριμένη αγορά των βιοαποικοδομήσιμων υλικών, τα βιοδιασπώμενα ράμματα κατέχουν τη μερίδα του λέοντος από το 1995. Πρόκειται επομένως για μια ήδη «ώριμη» αγορά. Το πλεονέκτημά τους είναι ότι μετά την εφαρμογή τους, αφομοιώνονται από τον οργανισμό χωρίς να απαιτείται επιπλέον διαδικασία για την αφαίρεσή τους, ενώ είναι απόλυτα συμβατά με τον οργανισμό. Διακρίνουμε δύο κατηγορίες ραμμάτων:

- ✓ Πεπλεγμένα (Braided)
- ✓ Μονοϊνικά (Monofilament)

Τα πεπλεγμένα ράμματα είναι περισσότερο εύκαμπτα ενώ τα μονοϊνικά είναι περισσότερο σκληρά. Η επιλογή του κατάλληλου τύπου ράμματος βασίζεται σε κριτήρια όπως η αντοχή στον εφελκυσμό, η πιθανότητα μόλυνσης, η ευκολία στη χρήση και η αντοχή. Τα πρώτα και πιο γνωστά εμπορικά βιοαπορροφήσιμα ράμματα είναι τα Dexon από PGA, που κυκλοφόρησαν στην αγορά το 1962 ενώ αργότερα χρησιμοποιήθηκαν ράμματα και από PLA (Εικόνα 1.9).



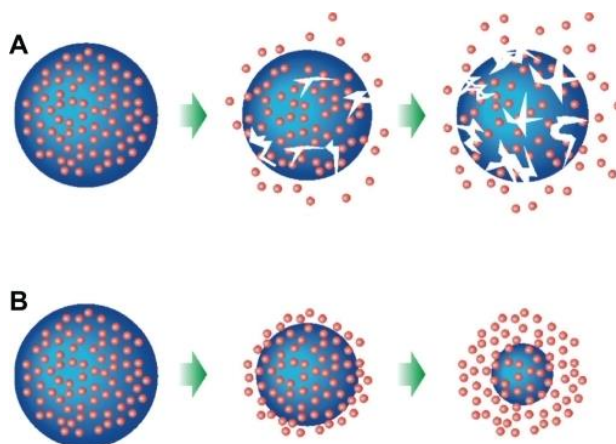
Εικόνα 1.9: Εμπορικά βιοαπορροφήσιμα ράμματα

Ελεγχόμενη μεταφορά φαρμάκου (drug delivery)

Η ελεγχόμενη μεταφορά φαρμάκου είναι η μέθοδος ή η διαδικασία για τη μεταφορά μίας φαρμακευτικής ένωσης σε έναν οργανισμό, με τέτοιο τρόπο ώστε να επιτευχθεί με ασφάλεια το επιθυμητό θεραπευτικό αποτέλεσμα. Τα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή τηρούν τις αυστηρές απαιτήσεις που επιβάλλονται στα συστήματα διανομής φαρμάκων, όπως η ικανότητα μεταφοράς στον οργανισμό με τη μορφή αερολύματος και η σταθερότητα έναντι των δυνάμεων που δημιουργούνται σε αυτή την περίπτωση, η βιοσυμβατότητα, η στοχευμένη δράση (σε

καθορισμένα όργανα ή σε συγκεκριμένους πληθυσμούς κυττάρων), η απελευθέρωση του φαρμάκου με ένα προκαθορισμένο τρόπο και, τελικά, η διάσπασή τους μέσα σε ένα αποδεκτό χρονικό διάστημα [24][25].

Οι τρόποι μεταφοράς φαρμάκου ποικίλουν ανάλογα με την περίπτωση. Η απελευθέρωση της φαρμακευτικής ουσίας μπορεί να είναι συνεχής, για ένα χρονικό διάστημα ή να είναι κυκλική με συγκεκριμένη περίοδο. Αυτό επιτυγχάνεται με τη δημιουργία, είτε πολυμερικών συστημάτων «πλασίου» και εναπόθεσης του φαρμάκου σε εξωτερικές στρώσεις, είτε πολυμερικών συστημάτων «αποθήκευσης» με εσώκληση του φαρμάκου σε βιοδιασπώμενη μεμβράνη. Στη πρώτη περίπτωση, έχουμε επιφανειακή βιοδιάσπαση (surface erosion) και μείωση του ρυθμού απελευθέρωσης φαρμάκου με τη πάροδο του χρόνου, ενώ στη δεύτερη έχουμε ομοιόμορφη βιοδιάσπαση (bulk erosion), με σταθερό ρυθμό διάχυσης του φαρμάκου, όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.10 [26].



Εικόνα 1.10: Μεταφορά φαρμάκου από σύστημα ομοιόμορφης διάθρωσης (A) και επιφανειακής διάθρωσης (B)

Τις τελευταίες δεκαετίες, η χρήση βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών και η εφαρμογή τους στη μεταφορά φαρμάκου είναι πλέον γεγονός, με κύριους εκπροσώπους το πολυ(γαλακτικό οξύ), το πολυ(γλυκολικό οξύ) και τα συμπολυμερή τους, τα οποία βιοαποικοδομούνται ομοιόμορφα στον οργανισμό. Για αυτό το σκοπό χρησιμοποιούνται βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή με μορφή νανοσφαιριδίων, η σύνθεση των οποίων θα περιγραφεί παρακάτω.

Ορθοπεδική - Εμφυτεύματα

Κατά τη διάρκεια του τελευταίου αιώνα, τα βιοσυμβατά υλικά, όπως τα μέταλλα, τα κεραμικά και τα πολυμερή έχουν χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα σε χειρουργικές εμφυτεύσεις. Τα μεταλλικά και τα κεραμικά υλικά συνέβαλαν στην πρόοδο της ορθοπεδικής αντικατάστασης ιστού, ωστόσο, δεν είναι βιοδιασπώμενα και η δυνατότητα επεξεργασίας τους είναι πολύ

περιορισμένη. Αντίθετα τα πολυμερή χαρακτηρίζονται από ελεγχόμενη βιοαποικοδομησιμότητα και ευκολία στην επεξεργασία τους [27].

Σε περιπτώσεις αποκατάστασης καταγμάτων, οι μεταλλικές συσκευές χρησιμοποιούνται για την ευθυγράμμιση και τον έλεγχο της σχετικής κίνησης των θραυσμάτων των οστών, μέχρι να αποκατασταθούν. Ωστόσο, η πλήρης επούλωση του οστού εξαρτάται από τα φορτία που δέχεται, τα οποία είναι μειωμένα όσο η συσκευή φέρει μέρος αυτών. Επιπλέον, η ξαφνική απομάκρυνση της συσκευής αφήνει το οστό προσωρινά αδύναμο, αυξάνοντας τις πιθανότητες να υποστεί νέο κάταγμα. Ωστόσο, στην περίπτωση των συσκευών που κατασκευάζονται από PLA, η αποικοδόμηση μειώνει σταδιακά την αντοχή σε τάση καθώς και το μέτρο ελαστικότητας του εμφυτεύματος και το φορτίο μεταφέρεται βαθμιαία στο οστό που επουλώνεται. Επίσης, μετά την αποικοδόμηση η συσκευή απορροφάται πλήρως, οπότε μία δεύτερη χειρουργική επέμβαση δεν είναι απαραίτητη. Επειδή οι συσκευές αποκατάστασης οστών με βάση το PLA παρουσιάζουν κατώτερες μηχανικές ιδιότητες από τις αντίστοιχες μεταλλικές συσκευές, κατά την κατασκευή τους πρέπει να γίνεται ενίσχυση μέσω ινών [28].

Μηχανική αποκατάστασης ιστών

Η μηχανική αποκατάστασης ιστών ορίζεται ως η 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. Το ιστικό ικρίωμα σχεδιάζεται με τέτοιο τρόπο ώστε να υποστηρίζει τον αποκατεστημένο ιστό είτε προστατεύοντας τα κύτταρα είτε βοηθώντας τα να απορροφηθούν από τον οργανισμό. Η μηχανική αποκατάστασης ιστών εφαρμόζεται για παράδειγμα στην αποκατάσταση δέρματος σε περίπτωση εγκαύματος.

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως υπόστρωμα για την αποκατάσταση ιστών στον οργανισμό θα πρέπει:

- να είναι βιοσυμβατά
- να έχουν παρόμοια μηχανική συμπεριφορά με τον ιστό που θα αντικαταστήσουν
- να είναι αρκετά πορώδη
- να μπορούν να στηρίξουν την ανάπτυξη των κυττάρων
- να προσφέρουν ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ υποστρώματος και ιστού
- να μπορούν να διασπαστούν χωρίς να αφήνουν τοξικά υπολείμματα στον οργανισμό.

Τα πρώτα πολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν για αυτό το σκοπό ήταν οι πρωτεΐνες (π.χ. το κολλαγόνο), ενώ σε άλλες περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκαν αποικοδομήσιμα συνθετικά πολυμερή όπως το πολυ(γαλακτικό οξύ) και συμπολυμερή τους [42][43].

Ικρίώματα

Η παραγωγή οστών και χόνδρων με την μεταμόσχευση κυττάρων ιστών είναι μία από τις πιο υποσχόμενες τεχνικές στην ορθοπεδική χειρουργική και γενικότερα στην βιοιατρική μηχανική. Θεραπείες βασισμένες σε αυτές τις τεχνικές εξαλείφουν προβλήματα, όπως η σπανιότητα του δότη, η ανοσοποιητική απόρριψη καθώς και παθογόνα επιμόλυνση. Έτσι, οι οστεοβλάστες, τα χονδροκύτταρα και τα μεσεγχυματικά βλαστικά κύτταρα που λαμβάνονται από τους σκληρούς και μαλακούς ιστούς των ασθενών μπορούν να επεκταθούν σε κυτταρικές καλλιέργειες και να μετατραπούν σε ικρίώματα που απορροφούνται μετέπειτα από τον ζώντα οργανισμό. 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 κυττάρων που εμφυτεύονται, έτσι ώστε να μπορεί να γίνεται η διάχυση των αερίων, των θρεπτικών ουσιών, αλλά και να μπορεί να αναπτυχθεί το αγγειακό σύστημα [44][45][46].

Τα τελευταία χρόνια η έρευνα για νέα υλικά ικριωμάτων στην μηχανική ιστών είναι όλο και εντονότερη με κυρίαρχα υλικά τον υδρόξυαπατίτη καθώς και βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή όπως το PLA, το κολλαγόνο και την χυτίνη. Η χρήση βιοαποδομήσιμων πολυμερών για την παραγωγή πορώδων 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 [47].

Κάποια από τα βασικά χαρακτηριστικά που πρέπει να έχει το ιδανικό ικρίωμα είναι: βιοσυμβατότητα, να είναι βιοαποδομήσιμο, να έχει τις κατάλληλες μηχανικές ιδιότητες, το κατάλληλο πορώδες και να είναι εμπορεύσιμο. Αυτά εξαρτώνται από την επιλογή του βιοϋλικού από το οποίο θα παραχθεί το ικρίωμα [48][49].

- Βιοσυμβατότητα: Αυτό είναι το πρώτο κριτήριο για οποιοδήποτε ικρίωμα. Τα κύτταρα θα πρέπει να μπορούν να προσκολληθούν στην επιφάνεια του ικριώματος, να λειτουργούν

φυσιολογικά, αλλά και να μεταναστεύουν επάνω στην επιφάνεια του ικρίωματος καθώς και τελικά μέσα από αυτό, να πολλαπλασιάζονται και να αναπτυχθεί έτσι ο ιστός.

- Βιοαποικοδόμηση - χρόνος ζωής των ικριωμάτων: Ο στόχος της Ιστικής μηχανικής είναι να επιτρέψει στα κύτταρα του σώματος, με την πάροδο του χρόνου, να αντικαταστήσουν τελικά το εμφυτευμένο ικρίωμα. Θα πρέπει επομένως το ικρίωμα να παραμένει σταθερό μέχρι την ανάπτυξη μίας συνεχής εξωκυτταρικής μήτρας (extra-cellular matrix ECM) από τα εμφυτευμένα κύτταρα και στην συνέχεια να αποδομηθεί (degrade) σταδιακά καθώς η μήτρα αυτή θα αναπτύσσεται. Τα παραπροϊόντα αυτής της βιοαποδόμησης θα 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. Ο ρυθμός όμως ανάπτυξης των ιστών του ανθρώπου εξαρτάται από την ηλικία του. Στα νεαρά άτομα ο ρυθμός ανάπτυξης είναι ταχύτερος από ότι αυτός των μεγαλύτερων σε ηλικία ανθρώπων, με αποτέλεσμα τα προσωρινά ικρίωματα να μην είναι κατάλληλα για τη δεύτερη περίπτωση αφού παρουσιάζεται αναντιστοιχία μεταξύ του ρυθμού ανάπτυξης των ιστών και του ρυθμού αποδόμησης των ικριωμάτων αυτών. Αυτό έχει ως συνέπεια για τέτοιους ασθενείς να απαιτούνται πιο σκληρά ικρίωματα που είτε θα είναι μόνιμα είτε θα έχουν πάρα πολύ αργό ρυθμό αποδόμησης.

- Μηχανικές ιδιότητες: Ιδανικά, το ικρίωμα θα πρέπει να έχει μηχανικές ιδιότητες παρόμοιες με αυτές του ιστού που θα αναπτυχθεί έτσι ώστε να μην φθείρεται διαφορετικά από τους γύρω ιστούς και, από πρακτική άποψη, θα πρέπει να είναι σκληρό αρκετά για να είναι δυνατός ο χειρισμός του κατά τη διάρκεια της χειρουργικής επέμβασης για την εμφύτευση. Επίσης, οι μηχανικές ιδιότητες των ικριωμάτων επηρεάζουν τη διαφοροποίηση των κυττάρων που εμφυτεύονται. Ένα σημαντικό και δύσκολο σημείο είναι ότι θα 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 ικρίωματος. Είναι επομένως, ιδιαίτερα σημαντικό να γίνεται η μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων των ικριωμάτων, τόσο όπως παράχθηκαν αλλά και κατά το διάστημα που βρίσκονται στον ανθρώπινο οργανισμό, πραγματοποιώντας εμβαπτίσεις των ικριωμάτων σε συνθήκες που προσομοιάζουν τον ανθρώπινο οργανισμό, όπως έχει γίνει και σε αυτή τη διπλωματική εργασία.

- Κατασκευή των ικριωμάτων – πορώδες: Τα ικρίωματα θα πρέπει να έχουν δίκτυο ανοιχτών πόρων που να επικοινωνούν και υψηλό πορώδες για να διασφαλιστεί η κυτταρική διείσδυση και η επαρκής διάχυση των θρεπτικών συστατικών στα κύτταρα τόσο σε όσων βρίσκονται εντός του ικρίωματος αλλά και σε όσων έχουν ήδη διαμορφώσει την εξωκυτταρική μήτρα. Επιπλέον το πορώδες αυτό είναι απαραίτητο για να επιτρέπεται η διάχυση των αποβλήτων από το ικρίωμα. Ένα από τα προβλήματα που παρουσιάζονται στον τομέα της Ιστικής Μηχανικής είναι η αποδόμηση του πυρήνα λόγω της έλλειψης αγγειακού συστήματος και απομάκρυνσης των

αποβλήτων. Ένα άλλο βασικό σημείο για το ικρίωμα, είναι το μέγεθος των πόρων. Για οποιοδήποτε ικρίωμα υπάρχει μία κρίσιμη περιοχή η οποία εξαρτάται από τον τύπο των κυττάρων που χρησιμοποιείται. Είναι απαραίτητος λοιπόν, ο σωστός συνδυασμός των κατάλληλων μηχανικών ιδιοτήτων και του κατάλληλου πορώδους.

- Εμπορευσιμότητα: Ένα ικρίωμα για να είναι κλινικά και εμπορικά βιώσιμο, θα πρέπει να είναι οικονομικά αποτελεσματικό και να είναι δυνατό να μεταφερθεί η παραγωγή από εργαστηριακή κλίμακα σε παραγωγή μικρών παρτίδων.

1.2 Νανοσύνθετα HA/PLLA

1.2.1 Πολυμερικά νανοσύνθετα

Ως πολυμερικό νανοσύνθετο ορίζεται ένα υβριδικό υλικό αποτελούμενο από μία πολυμερική μήτρα ενισχυμένη με ίνες, πλακίδια ή σωματίδια, τα οποία έχουν τουλάχιστον μία από τις διαστάσεις τους στην κλίμακα των νανομέτρων (10-9nm). Αυτά τα υψηλής τεχνολογίας υλικά παρουσιάζουν ασυνήθιστες ιδιότητες και μοναδικές δυνατότητες σχεδιασμού και για αυτό άλλωστε θεωρούνται τα υλικά του 21^{ου} αιώνα. Η αύξηση της ζήτησης πολυμερών μηχανικής έχει επιφέρει μεγάλη πρόοδο στα νανοσύνθετα υλικά, με τομείς εφαρμογών από την βιοιατρική έως την συσκευασία.

Είναι ευρέως γνωστό ότι οι ιδιότητες ενός υλικού αλλάζουν δραματικά στην κλίμακα νανο. Έτσι, με μόνο μία μείωση του μεγέθους του υλικού και χωρίς καμία αλλαγή στη χημική σύστασή του, το υλικό μπορεί να επιδείξει νέες ενισχυμένες ιδιότητες, όπως ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, μονωτική ικανότητα αυξημένες μηχανικές ιδιότητες και ιδιότητες φραγμού [29]. Τα μέσα ενίσχυσης που χρησιμοποιούνται στην περίπτωση των νανοσυνθέτων μπορούν να ταξινομηθούν στις ακόλουθες κατηγορίες: α) πληρωτικά υλικά, τα οποία παρουσιάζουν και τις τρεις διαστάσεις τους στην κλίμακα των νανομέτρων, π.χ. σφαιρική πυριτία, β) επιμηκυμένες δομές με δύο νανο-διαστάσεις, π.χ. νανοσωλήνες άνθρακα και γ) φυλλώδεις δομές με μία μόνο διάσταση στο επίπεδο των νανομέτρων, π.χ. φυλλοπυριτικά ορυκτά.

Το μικρό μέγεθος των νανοσωματιδίων σε συνδυασμό με τη μεγάλη διεπιφάνεια, οδηγεί στο σχηματισμό ισχυρότερων αλληλεπιδράσεων μεταξύ μέσου ενίσχυσης και πολυμερικής μήτρας, με αποτέλεσμα τη σημαντική βελτίωση των ιδιοτήτων του τελικού προϊόντος, ακόμη και σε πολύ μικρές αναλογίες του μέσου ενίσχυσης [30].

Τα πολυμερικά νανοσύνθετα εμφανίζουν σημαντική βελτίωση σε πολλές ιδιότητες, όπως:

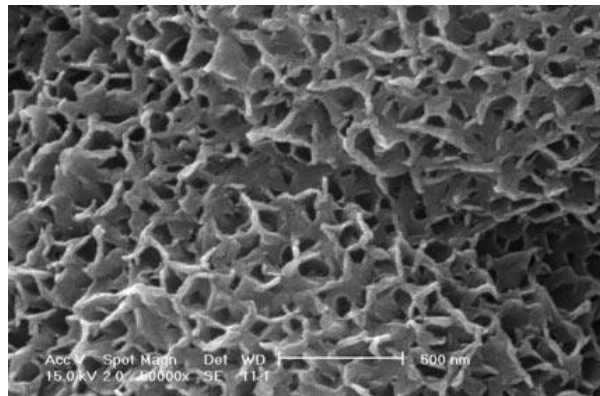
- Αποτελεσματική ενίσχυση με ελάχιστες απώλειες της αντοχής σε κρούση
- Θερμική σταθερότητα

- Επιβράδυνση στην καύση
- Βελτιωμένες ιδιότητες φράγματος
- Μείωση της συρρίκνωσης και των εσωτερικών τάσεων
- Μεταβολή ηλεκτρικών, ηλεκτρονικών και οπτικών ιδιοτήτων [31]

1.2.2 Υδροξυαπατίτης (HA)

Ο HA, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, είναι το βασικό δομικό ανόργανο συστατικό των οστών και των δοντιών. Ο στοιχειομετρικός απατίτης αποτελείται από 39,68% wt% Ca; 18,45% P; Ca/P wt 2,151; Ca/P molar 1,667. Οι απατίτες που σχηματίζονται στα βιολογικά συστήματα (οστά, δόντια κλπ.) είναι κατά κανόνα μη στοιχειομετρικοί και παρουσιάζουν είτε δομικές ατέλειες (π.χ. κρυσταλλικά κενά) είτε σε αντικαταστάσεις των ιόντων Ca^{2+} , PO_4^{3-} και OH^- από ξένα ιόντα όπως για παράδειγμα αντικατάσταση των φωσφορικών ή των υδροξυλίωντων από ανθρακικά ιόντα.

Ο συνθετικός υδροξυαπατίτης είναι ένα βιοκεραμικό υλικό έχοντας άριστη βιοσυμβατότητα με τον ανθρώπινο οργανισμό. Χρησιμοποιείται εδώ και αρκετά χρόνια σε ιατρικές εφαρμογές παρόλο που υφίσταται επεξεργασία κυρίως με συμβατικές μεθόδους. Τα εμφυτεύματα από HA απορροφούνται αργά από το σώμα κατά τη διάρκεια αρκετών ετών και αντικαθίστανται από το οστό. Ο υδροξυαπατίτης έχει την δυνατότητα να σχηματίζει άμεσα χημικό δεσμό με τους σκληρούς ιστούς του ανθρώπινου οργανισμού.



Εικόνα 1.11: Μορφολογία υδροξυαπατίτη [ηλεκτρονική διεύθυνση <https://mo-sci.com/products/bioactive-glass/>]

Κατά τα τελευταία έτη τα κεραμικά και τα σύνθετα υλικά τους χρησιμοποιούνται για να αντικαταστήσουν διάφορα μέρη του σώματος και ιδιαίτερα τα οστά. Η σχετική αδράνεια τους στα υγρά του σώματος, η υψηλή αντοχή σε θλίψη, και η αισθητικά ευχάριστη εμφάνιση τους οδήγησε στη χρήση των κεραμικών στην οδοντιατρική ως οδοντιατρικές κορώνες. Λόγω της

υψηλής ειδικής αντοχής τους ως ίνες και της βιοσυμβατότητάς τους, τα κεραμικά χρησιμοποιούνται επίσης ως ενισχυτικά συστατικά σύνθετων εμφυτευμάτων καθώς και για την κατασκευή τεχνητών τενόντων όπου απαιτείται μεγάλη αντοχή σε εφελκυσμό.

Βιοκεραμικά υλικά με βάση το φωσφορικό ασβέστιο, όπως ο υδροξυαπατίτης, έχουν χρησιμοποιηθεί στην ιατρική και οδοντιατρική τα τελευταία τριάντα χρόνια, σε διάφορες εφαρμογές: οδοντικά εμφυτεύματα, περιοδοντική θεραπεία, ορθοπεδική, γναθοπροσωπική χειρουργική, και ωτορινολαρυγγολογία.

Ωστόσο, η επιστημονική κοινότητα έρχεται αντιμέτωπη με τις περιορισμένες μηχανικές ιδιότητες του HA. Είναι γεγονός ότι η ευθραυστότητα, η χαμηλή αντοχή σε εφελκυσμό και η χαμηλή τιμή δυσθραυστότητας αποκλείει τον HA από χρήση σε καταστάσεις που φέρουν φορτίο. Η λύση ήρθε με τον συνδυασμό αυτού του βιοκεραμικού υλικού με ένα επίσης βιοσυμβατό για τον ανθρώπινο οργανισμό πολυμερές, το πολυ-L(γαλακτικό οξύ). Το σύνθετο, λοιπόν, υλικό HA/PLLA συνδυάζει την βιοαπορρόφηση (PLLA) με τη δυνατότητα συγκόλλησης των οστών (HA) με αποτέλεσμα την δημιουργία ενός βιονεργού και βιοαπορροφήσιμου σύνθετου με καλύτερες μηχανικές ιδιότητες, σε σχέση με το σκέτο PLLA [32][33][34].

Ακόμα, η Sonia Sahviev et al. [50] δημιούργησε 3D ικρίωμα PLA/PCL/HA με στόχο την αύξηση της ικανότητας επούλωσης. Η προσθήκη του HA βελτίωσε την ικανότητα οστεογονικής επαγωγής του ικρίωματος [51]. Το SEM έδειξε ότι η μέση διάμετρος των μικροπόρων στο ικρίωμα ήταν $141,0 \pm 47,0$ μm και το μέσο πάχος του τοιχώματος ήταν $27,87 \pm 2,21$ μm . Ο μέσος όρος του πορώδους ικρίωματος (%) εκτιμήθηκε σε 69-71%. Εκτός αυτού, ο συντελεστής συμπίεσης (MPa) μετρήθηκε $0,6339 \pm 0,03995$.

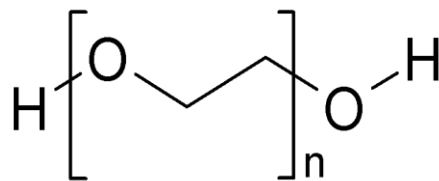
Οι Shuqiong Liu et al. [52] παρασκεύασαν πορώδη ικρίωματα PLA/HA με διαχωρισμό φάσεων. Τα αποτελέσματα SEM έδειξαν ότι η δομή μήτρας του ικρίωματος ήταν ακόμη πορώδης μετά την προσθήκη HA, αλλά το μέγεθος των πόρων αυξήθηκε σημαντικά από $13,80 \pm 4,54$ μm σε $21,60 \pm 6,21$ μm .

Σύμφωνα με τους Custodio et al. [53], όπου ενσωμάτωσαν σκόνη HA σε καθαρό PLA, τα δείγματα PLA/HA έδειξαν κορυφές περίθλασης XRD που χαρακτηρίζονται από την παρουσία HA με την ένταση κορυφής να αυξάνεται ανάλογα με τη περιεκτικότητα του HA. Επιπλέον, η πυκνότητα των σύνθετων υλών μειώνεται καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα του HA. Το μέτρο ελαστικότητας αυξήθηκε από 2,3 σε 3,5 GPa και η αντοχή εφελκυσμού αυξήθηκε από 32,7 σε 47,3 MPa στην περιεκτικότητα 15% HA.

1.3 Μίγματα PEG/PLLA

1.3.1 PEG

Η πολυαιθυλενογλυκόλη (polyethylene glycol, PEG) είναι ένας σύνθετος πολυαιθέρας με χημική ένωση $-H-(O-CH_2-CH_2)_n-OH$. Η παραγωγή της προέρχεται από την αντίδραση οξειδίων του αιθυλενίου με νερό ή με αιθυλενογλυκόλη ή με ολιγομερή αιθυλενογλυκόλης και οι καταλύτες της αντίδρασης μπορεί να είναι είτε βασικοί είτε όξινοι. Με την ονομασία PEG αναφερόμαστε συνήθως σε πολυμερή μοριακού βάρους μικρότερου από 20.000 g/mol, ενώ μεγαλύτερου μοριακού βάρους αποκαλούνται οξείδια του πολυαιθυλενίου (polyethylene oxide, PEO). Επίσης μπορεί να το συναντήσει κανείς με την ονομασία πολυοξυαιθυλένιο (polyoxyethylene, POE), ανεξαρτήτως του μοριακού του βάρους.



Εικόνα 1.12: Δομική μονάδα πολυαιθυλενογλυκόλης

Σε μικρά μοριακά βάρη, < 1000, η PEG είναι ένα παχύρευστο άχρωμο υγρό ενώ σε μεγαλύτερα μοριακά βάρη έχει τη μορφή άσπρου κερώδους στερεού. Η θερμοκρασία τήξης της στερεάς μορφής εξαρτάται επίσης από το μοριακό βάρος αλλά φτάνει σε πλατό σε θερμοκρασία περίπου 67°C. Μια ιδιότητα της PEG είναι η διαλυτότητά της στο νερό αλλά και σε άλλους οργανικούς διαλύτες όπως η τολουόλη, μεθανόλη, αιθανόλη, ακετονοτρίλη, βενζίνη και άλλοι. Γενικά συναντάται ως γραμμικό αλλά και ως διακλαδωμένο πολυμερές και παρά την απλή μορφή του έχει κάποια ιδιαίτερα χαρακτηριστικά που τη καθιστούν κατάλληλη για διάφορες βιοτεχνολογικές και βιοϊατρικές εφαρμογές. Για παράδειγμα, η ιδιότητά της όταν βρίσκεται σε υδατινό περιβάλλον να αποκλείει τα άλλα πολυμερή, μεταφράζεται σε δημιουργία δυο φάσεων με αυτά, δίνοντας τη δυνατότητα για διαχωρισμό βιολογικών μορίων, πρωτεϊνών και νουκλεϊκών οξέων. Επίσης άλλη συνέπεια αυτού είναι η απομάκρυνση και μη προσκόλληση πρωτεϊνών σε μόρια ή σωματίδια που είναι προσδεμένα ή επιστρωμένα με PEG, η αντιγονικότητα και η μη πρόκληση αντίδρασης του ανοσοποιητικού συστήματος. Επιπλέον είναι μη τοξική και αναγνωρισμένη από τον αμερικάνικο οργανισμό τροφίμων και φαρμάκων για εσωτερική κατανάλωση. Έτσι η PEG αποτελεί ένα άριστο βιοσυμβατό υλικό. [35]

Η PEG μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πλαστικοποιητής στο PLA. Η PEG είναι διαλυτή 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 [36][37]. Παράλληλα, κατά τη διαδικασία μορφοποίησης των μειγμάτων PEG/PLA με τεχνολογία τήγματος, είναι αναγκαίο να ξεπεραστούν οι δυσκολίες επεξεργασίας των μιγμάτων εξαιτίας της μεγάλης διαφοράς μεταξύ των ιξώδων των δύο τηγμένων πολυμερών [38]. Το πιθανό πλεονέκτημα για τη χρήση μειγμάτων 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 [39]. Στην βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί πολλές έρευνες όπου η PEG έχει αναμειχθεί σε διάφορα ποσοστά με το PLLA με σκοπό να αναπτυχθούν βιοαποικοδομήσιμα μίγματα με ποικίλες ιδιότητες ανάλογα τις απαιτήσεις της τελικής εφαρμογής τους [39][40][41].

Οι Nashchekina et al. [41] αναφέρουν ότι η προσθήκη PEG στο PLA οδήγησε σε μείωση τόσο της αντοχής εφελκυσμού όσο και του μέτρου ελαστικότητας, και αύξηση του ποσοστού επιμήκυνσης κατά τη θραύση. Η προσθήκη 10% κ.β. PEG είχε ως αποτέλεσμα περίπου πέντε φορές αύξηση της αντοχής στην κρούση σε σύγκριση με το καθαρό PLA.

Ο M. Baiardo απέδειξε ότι τα μίγματα PLA/PEG εμφανίζουν χαρακτηριστικά ευθραυστότητας που εξαρτώνται από το περιεχόμενο και το μοριακό βάρος της PEG που χρησιμοποιείται. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ικανότητα πλαστικοποίησης αυξήθηκε καθώς το μοριακό βάρος της PEG μειώθηκε. Η προσθήκη PEG μείωσε επίσης τη θερμοκρασία τήξης και τη θερμοκρασία υαλώσους μετάπτωσης [54].

Επίσης, οι Banrean et al. [55] μελέτησαν την συμπεριφορά της κρυστάλλωσης μίγματος PEG/PLLA όπου στις συνθήκες μελέτης παρατηρήθηκε ότι η PEG μπορεί να κρυσταλλωθεί μόνο μέσα στους ήδη σχηματισμένους σφαιρουλίτες του PLLA και όχι στην άμορφη περιοχή του μίγματος.

Βιβλιογραφία κεφαλαίου 1

- [1] Narancic, T., Cerrone, F., Beagan, N., & O'Connor, K. E. (2020). Recent Advances in Bioplastics: Application and Biodegradation. *Polymers*, 12(4), 920. doi:10.3390/polym12040920
- [2] Ltd, R. A. (n.d.) (2021). Polylactic Acid Market Size, Share & Trends Analysis Report by End-use (Packaging, Textile, Agriculture, Automotive & Transport, Electronics), by Region (North America, APAC, Europe) and Segment Forecasts, 2021 - 2028. Retrieved from <https://www.researchandmarkets.com/reports/5186217/polylactic-acid-market-size-share-and-trends>
- [3] Xiao, L., Wang, B., Yang, G., & Gauthier, M. (2012). Poly(Lactic Acid)-Based Biomaterials: Synthesis, Modification and Applications. *Biomedical Science, Engineering and Technology*. doi:10.5772/23927
- [4] Jem, K. J., & Tan, B. (2020). The development and challenges of poly (lactic acid) and poly (glycolic acid). *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 3(2), 60-70. doi:10.1016/j.aiepr.2020.01.002
- [5] Auras, R. A., Lim, L., Selke, S. E., & Tsuji, H. (2010). *Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications.*, Eds. John Wiley & Sons, New Jersey
- [6] Nampoothiri, K. M., Nair, N. R., & John, R. P. (2010). An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource Technology*, 101(22), 8493-8501. doi:10.1016/j.biortech.2010.05.092
- [7] Gruber, P., & O'Brien, M. (2002). Polylactides "NatureWorks® PLA". *Biopolymers Online*. doi:10.1002/3527600035.bpol4008
- [8] Abdel-Rahman, M. A., Tashiro, Y., & Sonomoto, K. (2013). Recent advances in lactic acid production by microbial fermentation processes. *Biotechnology Advances*, 31(6), 877-902. doi:10.1016/j.biotechadv.2013.04.002
- [9] Li, G., Zhao, M., Xu, F., Yang, B., Li, X., Meng, X., . . . Li, Y. (2020). Synthesis and Biological Application of Polylactic Acid. *Molecules*, 25(21), 5023. doi:10.3390/molecules25215023
- [10] Datta, R., & Henry, M. (2006). Lactic acid: Recent advances in products, processes and technologies — a review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 81(7), 1119-1129. doi:10.1002/jctb.1486
- [11] Mehta, R., Kumar, V., & Upadhyay, S. N. (2011). Kinetic parameters estimation of ring-opening poly(lactic acid) polymerization by modeling and simulation. *Journal of Polymer Engineering*, 31(2-3). doi:10.1515/polyeng.2011.050

- [12] Belgacem, M. N., & Gandini, A. (2008). Monomers, polymers and composites from renewable resources. Amsterdam: Elsevier, pp. 433-450
- [13] Chahal, S. P., & Starr, J. N. (2006). Lactic Acid. Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry. doi:10.1002/14356007.a15_097.pub2
- [14] Pan, P., & Inoue, Y. (2009). Polymorphism and isomorphism in biodegradable polyesters. *Progress in Polymer Science*, 34(7), 605-640. doi:10.1016/j.progpolymsci.2009.01.003
- [15] Hamad, K., Kaseem, M., Yang, H. W., Deri, F., & Ko, Y. G. (2015). Properties and medical applications of polylactic acid: A review. *Express Polymer Letters*, 9(5), 435-455. doi:10.3144/expresspolymlett.2015.42
- [16] Ahmed, J., & Varshney, S. K. (2011). Polylactides—Chemistry, Properties and Green Packaging Technology: A Review. *International Journal of Food Properties*, 14(1), 37-58. doi:10.1080/10942910903125284
- [17] Witzke, D.R. (1997) Introduction to properties, engineering and prospects of polylactide polymers. PhD Thesis, Michigan State University, East Lansing, p. 32-72
- [18] Perego, G., Cella, G. D., & Bastioli, C. (1996). Effect of molecular weight and crystallinity on poly(lactic acid) mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 59(1), 37-43. doi:10.1002/(sici)1097-4628(19960103)59:1<37::aid-app6>3.0.co;2-n
- [19] Engelberg, I., & Kohn, J. (1991). Physico-mechanical properties of degradable polymers used in medical applications: A comparative study. *Biomaterials*, 12(3), 292-304. doi:10.1016/0142-9612(91)90037-b
- [20] Sapuan, S. M., & Ilyas, R. A. (2021). Biobased packaging: Material, environmental and economic aspects. Hoboken, NJ: Wiley., 14, 245-260
- [21] Jamshidian, M., Tehrany, E. A., Imran, M., Jacquot, M., & Desobry, S. (2010). Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 9(5), 552-571. doi:10.1111/j.1541-4337.2010.00126.x
- [22] Bagde, P. (2021). Biodegradable Polymers for Food Packaging and Active Food Packaging. *Environmental and Microbial Biotechnology Advances in the Domain of Environmental Biotechnology*, 113-127. doi:10.1007/978-981-15-8999-7_5
- [23] Asgher, M., Qamar, S. A., Bilal, M., & Iqbal, H. M. (2020). Bio-based active food packaging materials: Sustainable alternative to conventional petrochemical-based packaging materials. *Food Research International*, 137, 109625. doi:10.1016/j.foodres.2020.109625

- [24] Sin, L. T., & Tveen, B. S. (2019). Utilizations of Poly(Lactic Acid). *Polylactic Acid*, 347-363. doi:10.1016/b978-0-12-814472-5.00011-x
- [25] Benoit, D. S., Overby, C. T., Jr., K. R., & Ackun-Farmmer, M. A. (2020). Drug Delivery Systems. *Biomaterials Science*, 1237-1266. doi:10.1016/b978-0-12-816137-1.00078-7
- [26] Bhise, K., Kotwal, V., Saifee, M., & Inamdar, N. (2007). Biodegradable polymers: Which, when and why? *Indian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 69(5), 616. doi:10.4103/0250-474x.38465
- [27] Lopes, M. S., Jardini, A., & Filho, R. M. (2012). Poly (Lactic Acid) Production for Tissue Engineering Applications. *Procedia Engineering*, 42, 1402-1413. doi:10.1016/j.proeng.2012.07.534
- [28] Gupta, A., & Kumar, V. (2007). New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: A critique. *European Polymer Journal*, 43(10), 4053-4074. doi:10.1016/j.eurpolymj.2007.06.045
- [29] Anandhan, S., & Bandyopadhyay, S. (2011). Polymer Nanocomposites: From Synthesis to Applications. *Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods*. doi:10.5772/17039
- [30] Bhoop, B. S. (2019). *Nanobioengineering: Emerging trends in nanobiomedicine*. Boca Raton, FL: Taylor et Francis, CRC Press
- [31] Α.Γ. Ανδρεόπουλος, Π.Α. Ταραντίλη (2018). Σημειώσεις μαθήματος Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών II, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 133-136
- [32] Du, M., Chen, J., Liu, K., Xing, H., & Song, C. (2021). Recent advances in biomedical engineering of nano-hydroxyapatite including dentistry, cancer treatment and bone repair. *Composites Part B: Engineering*, 215, 108790. doi:10.1016/j.compositesb.2021.108790
- [33] Cruz, F. (2010). Fabrication of HA/PLLA Composite Scaffolds for Bone Tissue Engineering Using Additive Manufacturing Technologies. *Biopolymers*. doi:10.5772/10264
- [34] Ν. Μπουρόπουλος (2008). Σημειώσεις Βιοϋλικά, Πάτρα: Πανεπιστήμιο Πατρών, Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Επιστήμης των Υλικών
- [35] Zarrintaj, P., Saeb, M. R., Jafari, S. H., & Mozafari, M. (2020). Application of compatibilized polymer blends in biomedical fields. *Compatibilization of Polymer Blends*, 511-537. doi:10.1016/b978-0-12-816006-0.00018-9
- [36] Li, F., Liang, J., Zhang, S., & Zhu, B. (2015). Tensile Properties of Polylactide/Poly(ethylene glycol) Blends. *Journal of Polymers and the Environment*, 23(3), 407-415. doi:10.1007/s10924-015-0718-7

- [37] Phromsopha, T., & Baimark, Y. (2021). Study on phase compatibility and water resistance of thermoplastic starch foams coated with flexible poly(L-lactide)-b-polyethylene glycol-b-poly(L-lactide) bioplastics. *Materials Today Communications*, 26, 101844. doi:10.1016/j.mtcomm.2020.101844
- [38] Lim, L.T., Auras, R. and Rubino, M. (2008) Processing Technology for Poly(lactic acid). *Progress in Polymer Science*, 33, 820-852. doi:10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004
- [39] Pielichowski, K., & Flejtuch, K. (2002). Differential scanning calorimetry studies on poly(ethylene glycol) with different molecular weights for thermal energy storage materials. *Polymers for Advanced Technologies*, 13(10-12), 690-696. doi:10.1002/pat.276
- [40] Bijarimi, M., Ahmad, S., Rasid, R., Khushairi, M. A., & Zakir, M. (2016). Poly(lactic acid) / Poly(ethylene glycol) blends: Mechanical, thermal and morphological properties. doi:10.1063/1.4945957
- [41] Nashchekina, Y., Nikonov, P., Nashchekin, A., & Mikhailova, N. (2020). Functional Polylactide Blend Films for Controlling Mesenchymal Stem Cell Behaviour. *Polymers*, 12(9), 1969. doi:10.3390/polym12091969
- [42] Lynch, C. R., Kondiah, P. P., & Choonara, Y. E. (2021). Advanced Strategies for Tissue Engineering in Regenerative Medicine: A Biofabrication and Biopolymer Perspective. *Molecules*, 26(9), 2518. doi:10.3390/molecules26092518
- [43] Osmani, R. A., Singh, E., Jadhav, K., Jadhav, S., & Banerjee, R. (2021). Biopolymers and biocomposites: Nature's tools for wound healing and tissue engineering. *Applications of Advanced Green Materials*, 573-630. doi:10.1016/b978-0-12-820484-9.00023-4
- [44] Kalsi, S., Singh, J., Sehgal, S., & Sharma, N. (2021). Biomaterials for tissue engineered bone Scaffolds: A review. *Materials Today: Proceedings*. doi:10.1016/j.matpr.2021.04.273
- [45] Godbey, W. (2022). Stem cells, tissue engineering, and regenerative medicine. *Biotechnology and Its Applications*, 389-409. doi:10.1016/b978-0-12-817726-6.00017-4
- [46] Hutmacher, D. (2006). Scaffolds in tissue engineering bone and cartilage. *The Biomaterials*, 175-189. doi:10.1016/b978-008045154-1/50021-6
- [47] Shuai, C., Yang, W., Feng, P., Peng, S., & Pan, H. (2021). Accelerated degradation of HAP/PLLA bone scaffold by PGA blending facilitates bioactivity and osteoconductivity. *Bioactive Materials*, 6(2), 490-502. doi:10.1016/j.bioactmat.2020.09.001
- [48] Tissue Engineering Scaffolds. (2008). *Encyclopedia of Biomaterials and Biomedical Engineering*, Second Edition, 2862-2870. doi:10.1081/e-ebbe2-120005552

[49] O'Brien, F. J. (2011). Biomaterials & scaffolds for tissue engineering. *Materials Today*, 14(3), 88-95. doi:10.1016/s1369-7021(11)70058-x

[50] Sahvieh, S., Oryan, A., Hassanajili, S., & Kamali, A. (2020). Role of bone stem cell-seeded 3D polylactic acid/polycaprolactone/hydroxyapatite scaffold on a critical-sized radial bone defect in rat. *Cell and Tissue Research*, 383(2), 735-750. doi:10.1007/s00441-020-03284-9

[51] Shahrezaee, M., Salehi, M., Keshtkari, S., Oryan, A., Kamali, A., & Shekarchi, B. (2018). In vitro and in vivo investigation of PLA/PCL scaffold coated with metformin-loaded gelatin nanocarriers in regeneration of critical-sized bone defects. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 14(7), 2061-2073. doi:10.1016/j.nano.2018.06.007

[52] Liu, S., Zheng, Y., Liu, R., & Tian, C. (2020). Preparation and characterization of a novel polylactic acid/hydroxyapatite composite scaffold with biomimetic micro-nanofibrous porous structure. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 31(8). doi:10.1007/s10856-020-06415-4

[53] Custodio, C. L., Broñola, P. J., R. Cayabyab, S., Lagura, V. U., Celorico, J. R., & Basilia, B. A. (2021). Powder Loading Effects on the Physicochemical and Mechanical Properties of 3D Printed Poly Lactic Acid/Hydroxyapatite Biocomposites. *International Journal of Bioprinting*, 7(1), 326. doi:10.18063/ijb.v7i1.326

[54] Baiardo, M., Frisoni, G., Scandola, M., Rimelen, M., Lips, D., Ruffieux, K., Wintermantel, E.J. (2019). Thermal and mechanical properties of plasticized poly (l-lactic acid). *Appl. Polym. Sci.*, 90, 1731–1738

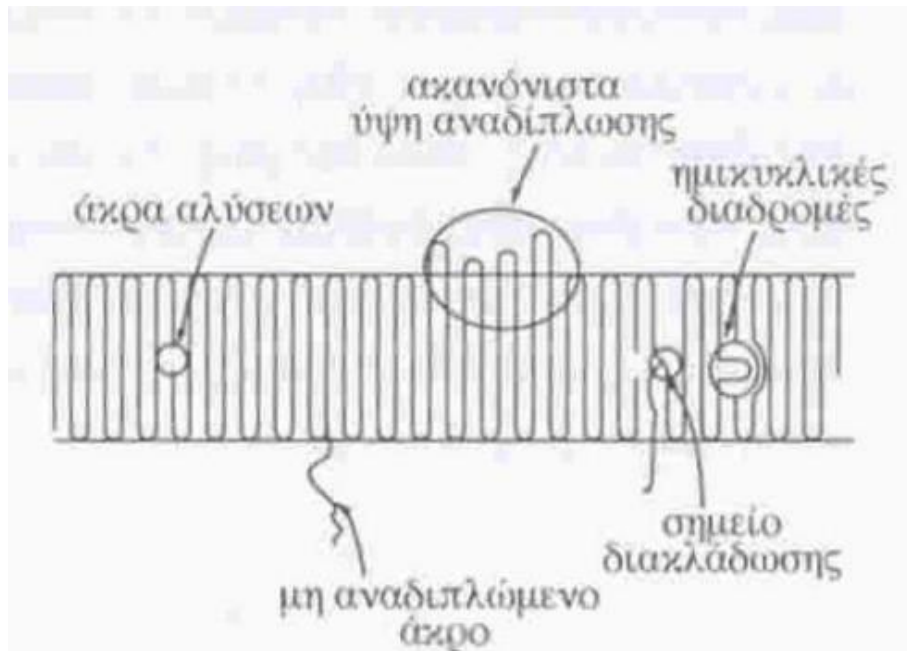
[55] Banpean, A., & Sakurai, S. (2021). Confined crystallization of Poly(ethylene glycol) in spherulites of Poly(L-lactic acid) in a PLLA/PEG blend. *Polymer*, 215, 123370. doi:10.1016/j.polymer.2020.123370

Κεφάλαιο 2ο: Κρυστάλλωση από τήγματα ημικρυσταλλικών πολυμερών

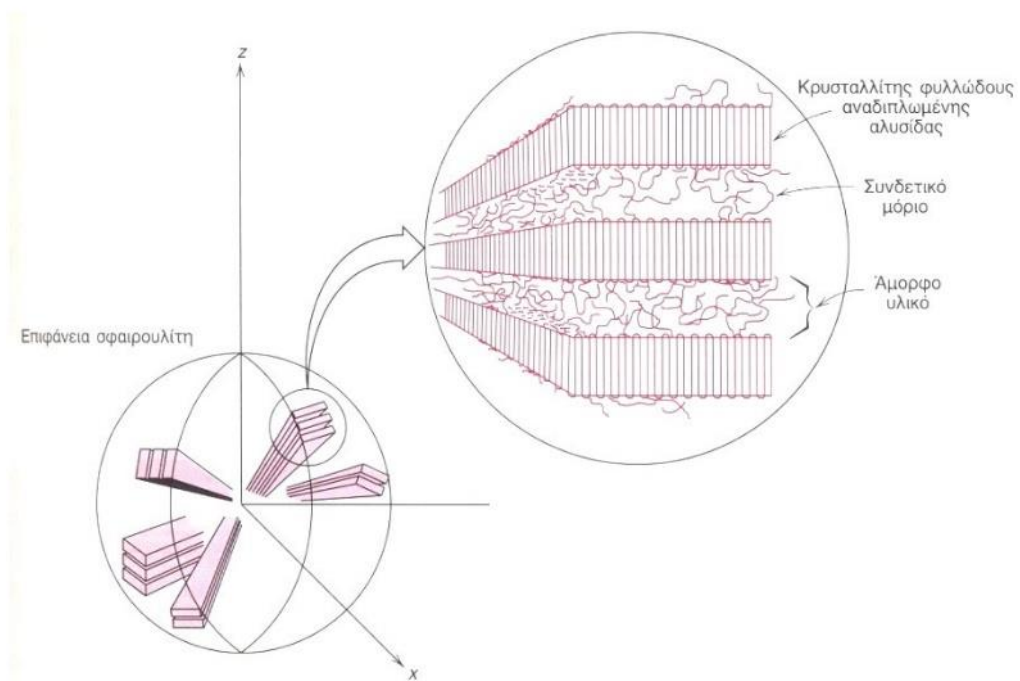
2.1 Μηχανισμός κρυστάλλωσης

2.1.1 Κρυστάλλωση πολυμερών

Για την κατανόηση των θερμομηχανικών ιδιοτήτων των πολυμερών είναι απαραίτητη η κατανόηση των διαφόρων τύπων μεταπτώσεων (transitions) που συμβαίνουν στη φυσική κατάσταση αυτών των υλικών. Οι μεταπτώσεις αυτές συντελούνται καθώς μεταβάλλεται η θερμοκρασία, η εξωτερική μηχανική τάση ή η κλίμακα χρόνου του πειράματος που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της κάθε μετάπτωσης. Στις μεταπτώσεις αυτές περιλαμβάνονται: η τήξη κρυστάλλων, οι κρυσταλλικές μεταπτώσεις πρώτης τάξης, οι υαλώδεις μεταπτώσεις και οι δευτερεύουσες μεταπτώσεις. Σχεδόν όλες οι μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών καθορίζονται από αυτές τις μεταπτώσεις και τις θερμοκρασίες στις οποίες συμβαίνουν. Το μεγάλο μήκος των πολυμερικών αλυσίδων και οι πολυάριθμες ατέλειες στη διάταξη των ατόμων σε αυτές, καθιστούν δυσχερή τη διάταξή τους σε απόλυτα περιοδική δομή και συνεπώς την κρυστάλλωση του πολυμερούς. Εξαίρεση αποτελούν πολυμερή με εύκαμπτες αλυσίδες και πλευρικές ομάδες μικρού μεγέθους. Συνήθως τα πολυμερή δεν κρυσταλλώνονται 100%, αλλά παραμένουν σε αυτά άμορφες περιοχές. Το πλήθος των ατελειών είναι αποτρεπτικό για την διαδικασία της κρυστάλλωσης. Κατά την κρυστάλλωση ημικρυσταλλικών πολυμερών τα μέλη των αλυσίδων που περιέχουν ατέλειες παραμένουν στις άμορφες περιοχές. Παρόλα αυτά, μερικές ομάδες ατελειών είναι δυνατόν να εγκλεισθούν στις κρυσταλλικές περιοχές. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας X_c ενός πολυμερούς εκφράζει το ποσοστό της μάζας του πολυμερούς που έχει κρυσταλλωθεί, και οι τυπικές μέθοδοι προσδιορισμού του είναι επιγραμματικά οι εξής: Περίθλαση ακτίνων X (XRD), ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σε συνδυασμό με άλλες τεχνικές, μέτρηση του ειδικού όγκου, NMR (nuclear magnetic resonance) και με μέτρηση της ενθαλπίας τήξεως (DSC). Το αποδεχτό μοντέλο για το σχηματισμό των κρυσταλλικών περιοχών σε ένα πολυμερές, είναι αυτό της αναδιπλούμενης αλυσίδας. Η εκπληκτική ιδιοτυπία του μοντέλου αυτού είναι ότι ο άξονας των ομοιοπολικών δεσμών των αλυσίδων είναι κάθετος προς την πλευρά των μεγαλύτερων διαστάσεων των κρυσταλλιτών. Η δομή αυτή οφείλεται σε πολλαπλή αναδίπλωση της αλυσίδας με τυπικό μήκος δίπλωσης μέσα στο κρυσταλλικό δίκτυο περίπου εκατό άτομα (ή εκατό δεσμούς) της κύριας αλυσίδας (Εικόνα 2.1). Οι κρυσταλλικοί σχηματισμοί (κρυσταλλίτες) έχουν τη μορφή ελασμάτων (lamellae) [1].



Εικόνα 2.1: Το μοντέλο της αναδιπλούμενης αλυσίδας για την κρυστάλλωση των πολυμερών [1]



Εικόνα 2.2: Σφαιρουλιτική μορφολογία ημικρυσταλλικού πολυμερούς. Κρυσταλλίτες εκτείνονται ακτινικά από έναν πρωταρχικό πυρήνα κρυστάλλωσης. Τοπικά φαίνονται σε μεγένδυση εναλλασσόμενες περιοχές ελασμάτων και άμορφης μάζας [2]

Σε ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές χαμηλού βαθμού κρυσταλλικότητας τα ελάσματα ή οι συστάδες τέτοιων ελασμάτων αποτελούν διάσπαρτους μικροκρυσταλλίτες στην άμορφη μάζα του υλικού, οι οποίοι μπορούν να θεωρηθούν σαν ογκώδεις σταυροδεσμοί (crosslinks) που προσδίδουν στο πολυμερές ένα χαρακτήρα ελαστοελαστικότητας, αλλά και έναν βαθμό αυξημένης διαστατικής σταθερότητας. Στην περίπτωση πολυμερούς με υψηλό βαθμό κρυσταλλικότητας, αυτό μπορεί να θεωρηθεί σαν σχεδόν καθαρός κρύσταλλος αλλά με πολυάριθμες αταξίες, σαν αυτές που φαίνονται στην Εικόνα 2.1. Η συνηθέστερη μορφολογία των κρυσταλλιτών είναι αυτή των σφαιρουλιτών (spherulites) και οφείλεται στην κινητική της κρυστάλλωσης. Πρόκειται για τρισδιάστατες δομές που προκύπτουν από την εξάπλωση των ελασμάτων στις τρεις διαστάσεις, με κέντρο εκκίνησης τον πυρήνα κρυστάλλωσης (Εικόνα 2.2). Οι κρυσταλλίτες τήκονται όταν η θερμοκρασία ξεπεράσει την θερμοκρασία τήξης T_m του υλικού και το πολυμερές επανέρχεται στην άμορφη φάση [1][2].

Η μορφολογία που ακολουθείται, όταν πολυμερές κρυσταλλώνεται από τήγμα του, είναι εκείνη της σφαιρουλιτικής ανάπτυξης. Οι κρύσταλλοι αναπτύσσονται ακτινωτά από τα κέντρα πυρήνωσης σε δομές που αναφέρονται ως σφαιρουλίτες. Οι σφαιρουλίτες αυξάνουν μέχρις ότου το μέτωπό τους συναντήσει το μέτωπο γειτονικών σφαιρουλιτών. Γενικά, οι σφαιρουλίτες είναι διαφορετικού μεγέθους και βαθμού κρυσταλλικής τελειότητας και τείνουν να καταλάβουν όλο τον όγκο του κρυσταλλικού υλικού [3].

2.2 Κινητική της κρυστάλλωσης πολυμερών

Η κρυστάλλωση των πολυμερών συντελείται σε θερμοκρασία γενικά κατώτερη του σημείου τήξης αυτών, για λόγους κινητικής. Τα δύο βασικά στάδια μετατροπής του υπόψυκτου τήγματος του πολυμερούς σε κρύσταλλο είναι: α) το στάδιο της εμπυρήνωσης (nucleation) κατά το οποίο δημιουργούνται τα κέντρα ή έμβρυα κρυστάλλωσης και β) το στάδιο αύξησης των κρυσταλλιτών (crystal growth). Η εμπυρήνωση μπορεί να είναι ετερογενής ή ομογενής. Στην ετερογενή εμπυρήνωση οι πυρήνες κρυστάλλωσης μπορεί να είναι ξένα σώματα, ή προυπάρχοντες μικροκρυσταλλίτες του πολυμερούς. Στην ομογενή ή σποραδική εμπυρήνωση ο σχηματισμός των πυρήνων είναι αποτέλεσμα θερμικών διαταραχών του τήγματος, κατά τις οποίες συμβαίνει αυθόρμητη συσπείρωση (aggregation) τμημάτων αλύσεων του πολυμερούς. Οι συσπειρώσεις αυτές είναι αντιστρεπτές μέχρι ένα κρίσιμο μέγεθος του συσπειρώματος. Για μεγαλύτερο μέγεθος συσπειρώματος, οι συσπειρώσεις είναι αναντίστρεπτες και αρχίζει το δεύτερο στάδιο της ανάπτυξης του κρυσταλλίτη. Η ομογενής εμπυρήνωση συντελείται πιο γρήγορα σε μεγάλους βαθμούς υπόψυξης. Η ταχύτητα κρυστάλλωσης της μάζας ενός υπόψυκτου τήγματος με σφαιρικά συμμετρική αύξηση του κρυστάλλου (σχηματισμός σφαιρουλιτών) δίνεται από την εξίσωση Avrami:

$$x_c = x_\infty [1 - \exp(-kt^n)] \quad [\text{Εξ. 2.1}]$$

όπου x_c και x_∞ είναι το κατά βάρος κλάσμα του κρυσταλλικού υλικού σε χρόνο t και σε ισορροπία ($t=\infty$) αντίστοιχα και όπου n είναι ο εκθέτης Avrami, ο οποίος εκφράζει τη διαδικασία πυρήνωσης και το k είναι η σταθερά ανάπτυξης, η οποία εξαρτάται από την πυρήνωση και την ανάπτυξη των κρυστάλλων.

Τιμές του εκθέτη n

$n=1$ Πυρήνωση σε μορφή ράβδων, Ανάπτυξη 1D, σε μια διάσταση,

$n=2$ Πυρήνωση σε μορφή δίσκων, Ανάπτυξη 2D, σε δύο διαστάσεις,

$n=3$ Ετερογενής πυρήνωση σε μορφή σφαιρών, Ανάπτυξη 3D, σε τρεις διαστάσεις,

$n=4$ Ομογενής πυρήνωση σε μορφή σφαιρών, Ανάπτυξη 3D, σε τρεις διαστάσεις [3][4]

2.3 Θερμοδυναμική της κρυστάλλωσης πολυμερών

Ο βαθμός κρυσταλλικότητας, γενικά, ενός πολυμερούς x_c υπολογίζεται από την ενθαλπία τήξης του δείγματος Δh προς την ενθαλπία τήξης του καθαρού κρυσταλλικού υλικού Δh_c :

$$x_c = \frac{\Delta h}{\Delta h_c} \quad [\text{Εξ. 2.2}]$$

Μια απλή σχέση δίνεται παρακάτω για τη μείωση του σημείου τήξης στην περίπτωση πολυμερούς με μοριακό κλάσμα X_A και X_B μοριακό κλάσμα κάποιας ακαθαρσίας στο πολυμερές:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = -\frac{R}{\Delta H_u} \ln X_A \quad [\text{Εξ. 2.3}]$$

Για μικρές τιμές του X_B , ισχύει:

$$-\ln X_A = -\ln(1 - X_B) \cong X_B \quad [\text{Εξ. 2.4}]$$

και έτσι,

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{R}{\Delta H_u} \ln X_B \quad [\text{Εξ. 2.5}]$$

Συναφές με τα παραπάνω είναι και το μέγιστο σημείο τήξης ενός πολυμερούς, που ουσιαστικά, είναι η θερμοκρασία τήξης στο σημείο θερμοδυναμικής ισορροπίας (equilibrium melting temperature) T_m^* . Η πιο απλή μέθοδος για τον προσδιορισμό του T_m^* είναι αυτή που προτάθηκε

από τους Hoffmann-Weeks. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή μετράται η θερμοκρασία τήξης T_m δειγμάτων του πολυμερούς, τα οποία έχουν κρυσταλλωθεί ισοθερμοκρασιακά σε διάφορες θερμοκρασίες T_c . Αν τα πειραματικά δεδομένα ενωθούν με ευθεία και γίνει προεκβολή αυτής στο σημείο όπου $T_m=T_c$, η θερμοκρασία που προκύπτει είναι το T_m^* . Η σχετική θεωρητική εξίσωση είναι [5][6]:

$$T_m = \frac{T_c}{2\beta} + T_m^* \left[1 - \frac{1}{2\beta} \right] \quad [\text{Εξ. 2.6}]$$

Όπου $\beta=l_c/l^*_c$ είναι ο λόγος του πάχους της λαμέλλας του ώριμου κρυστάλλου l_c στο χρόνο της τήξης προς το πάχος l^*_c του πυρήνα. Έτσι, το $\beta \geq 1$.

2.4 Ρυθμός αύξησης σφαιρουλιτών

Κινητικά δεδομένα της ισοθερμοκρασιακής κρυστάλλωσης των πολυμερών, συνήθως, περιγράφονται μέσω του ρυθμού ανάπτυξης σφαιρουλιτών, G , μέσω της θεωρίας δευτερογενούς πυρήνωσης των Lauritzen Hoffman από την παρακάτω εξίσωση συναρτήσεως της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης T_c [7]:

$$G = G_0 \exp \left[-\frac{U^*}{R(T_c - T_\infty)} \right] \exp \left[-\frac{K_g}{T_c \Delta T} \right] \quad [\text{Εξ. 2.7}]$$

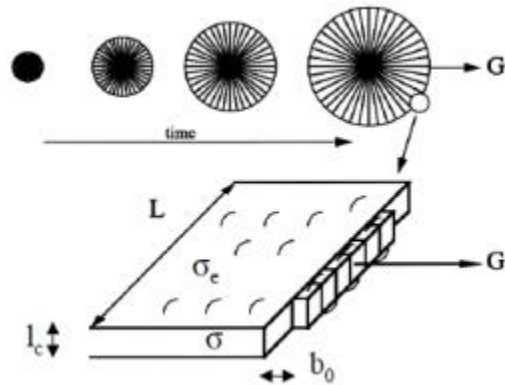
Όπου, G_0 είναι προεκθετικός παράγοντας. Ο πρώτος εκθετικός όρος εκφράζει την επίδραση της διάχυσης στο ρυθμό ανάπτυξης, ενώ ο δεύτερος τη συνεισφορά της διεργασίας πυρήνωσης. U^* είναι η ενέργεια ενεργοποίησης μοριακής διάχυσης στη διεπιφάνεια μεταξύ τήγματος και κρυστάλλου, τυπική τιμή είναι $U^*=1500$ cal/mol (6280 J/mol), K_g είναι ο παράγοντας πυρήνωσης, T_∞ είναι η θερμοκρασία κάτω από την οποία σταματά η διάχυση και εκφράζεται ως $T_g - 30$ K.

Για μια δευτερογενή ή ετερογενή πυρήνωση το K_g δίνεται από:

$$K_g = \frac{4\sigma\sigma_e b_0 T_m^0}{\Delta h_f \rho_c k_B} \quad [\text{Εξ. 2.8}]$$

Όπου, σ , σ_e είναι οι ελεύθερες ενέργειες της πλευρικής επιφάνειας και της επιφάνειας αναδίπλωσης, αντίστοιχα, οι οποίες δίνουν ένα μέτρο του έργου που απαιτείται για να δημιουργηθεί μια νέα επιφάνεια, b_0 είναι το πάχος μιας μονοστιβάδας, $\Delta h_f \rho_c = \Delta H_f = 1.93 \times 10^8$ Jm⁻³ είναι η ενθαλπία τήξης και k_B η σταθερά Boltzmann ($k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J K⁻¹).

Ο ρυθμός ανάπτυξης σφαιρουλιτών G , καθώς και η σημασία των παραπάνω ποσοτήτων σε μια λαμέλα κρυστάλλου φαίνονται στην Εικόνα 2.3.



Εικόνα 2.3: Ρυθμός ανάπτυξης σφαιρουλιτών G και σημασία των διαφόρων παραμέτρων της Εξίσωσης 2.8 σε μια λαμέλα κρυστάλλου

Ο ρυθμός ανάπτυξης σφαιρουλιτών κατά την ισόθερμη κρυστάλλωση σε δεδομένη θερμοκρασία υπολογίζεται από τη μεταβολή της ακτίνας με το χρόνο $G = dr/dt$ [6].

Βιβλιογραφία κεφαλαίου 2

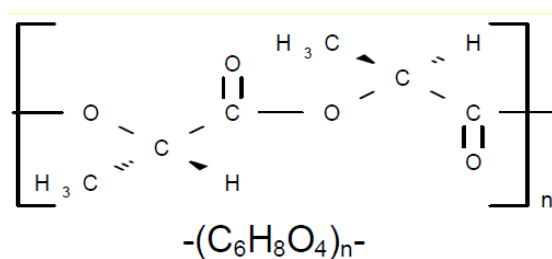
- [1] Παναγιώτου, Κ. (2000). Επιστήμη και τεχνολογία πολυμερών, Εκδόσεις Πήγασος
- [2] Ταραντίλη, Π.Α. (2015). Σημειώσεις Μαθήματος Μηχανική Πολυμερών, ΕΜΠ
- [3] Achilias, D.S., Papageorgiou, G. & Karayannides, G. (2006). Evaluation of the crystallisation kinetics of poly(propylene terephthalate) using DSC and polarized light microscopy. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 86, 791-795
- [4] Papageorgiou, G., Achilias, D.S., Bikiaris, D. & Karayannides, G. (2005). Crystallization kinetics under isothermal and non-isothermal conditions and nucleation activity of the filler in polypropylene/surface-treated SiO₂ nanocomposites. *Thermochimica Acta*, 427, 117-128
- [5] Hoffman, J. D., & Weeks, J. J. (1962). Melting process and the equilibrium melting temperature of polychlorotrifluoroethylene. *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry*, 66A(1), 13. doi:10.6028/jres.066a.003
- [6] Αχιλιάς, Δ. (2015). Η επιστήμη των πολυμερών μέσα από λυμένες ασκήσεις, 7
- [7] Lauritzen, J. I., & Hoffman, J. D. (1973). Extension of theory of growth of chain-folded polymer crystals to large undercoolings. *Journal of Applied Physics*, 44(10), 4340-4352. doi:10.1063/1.1661962

Κεφάλαιο 3ο: Πειραματική Διαδικασία

3.1 Πρώτες Ύλες

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

Το πολυ(γαλακτικό οξύ) που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρείας NatureWorks® (τύπος Ingeo™ 4032D Poly-L-lactide). Η χημική δομή (Εικόνα 3.1) και οι ιδιότητές του παρουσιάζονται παρακάτω:



Εικόνα 3.1: Χημική δομή χρησιμοποιούμενου PLLA [1]

Πίνακας 3.1: Ιδιότητες χρησιμοποιούμενου PLLA

4032D PLLA	
Περιγραφή	Λευκοί κόκκοι
Οσμή	Σχεδόν άοσμο
Εσωτερικό ιξώδες	dl/g (0.2% σε χλωροφόρμιο, 30°C)
Ποσοστό L/D	98:2
Θερμοκρασία Τήξης	155-170 °C
Θερμοκρασία Υαλώδους Μετάπτωσης	55-60 °C

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.

3.1.2 Υδροξυαπατίτης (HA)

Ο υδροξυαπατίτης που χρησιμοποιήθηκε στην πειραματική διαδικασία είναι σε μορφή σκόνης με μέγεθος σωματιδίων μικρότερο από 200 nm και αγοράστηκε από την εταιρεία Sigma-Aldrich (MO, USA). Πριν την επεξεργασία του, ξηράνθηκε σε φούρνο κενού στους 80°C για 4 ώρες και πίεση 600mmHg και στη συνέχεια φυλάχθηκε σε ξηραντήρες.

3.1.3 Πολυαιθυλενογλυκόλη (Polyethylene glycol, PEG)

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε πολυαιθυλενογλυκόλη (polyethylene glycol, PEG) με μοριακό βάρος $M_w=10,000$ g/mol (Alfa Aesar). 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 $H-(OCH_2CH_2)_n-OH$. Η διαλυτότητα της PEG στο νερό είναι 500 g/l (20 °C, 1 atm) και η πυκνότητά της είναι 1.20 g/cm³ (20 °C). Το σημείο τήξης της PEG κυμαίνεται από 58 – 63 °C.

3.1.4 Χλωροφόρμιο

Για την πραγματοποίηση των ιξωδομετριών έγινε χρήση χλωροφορμίου (CHCl₃) της εταιρείας Fisher Chemical. Οι ιδιότητές του παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 3.2: Ιδιότητες Χλωροφορμίου

Χλωροφόρμιο CHCl₃	
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

3.2 Παρασκευή υβριδικών συστημάτων PLLA και μορφοποίηση δοκιμίων

3.2.1 Παρασκευή νανοσυνθέτων HA/PLLA

Για την παρασκευή των νανοσυνθέτων ζυγίστηκαν κατάλληλες ποσότητες από το PLLA και τον HA, τέτοιες ώστε η συνολική μάζα να είναι περίπου 50 g και προαναμείχθηκαν μηχανικά ως έχουν (στην εμπορική τους μορφή). Πριν την ανάμειξη, οι πρώτες ύλες μεταφέρθηκαν σε φούρνο όπου ξηράνθηκαν υπό κενό στους 80°C για 4 ώρες έτσι ώστε να αποφευχθούν υδρολυτικά φαινόμενα. Τα νανοσύνθετα παρασκευάστηκαν έτσι ώστε να έχουν τις εξής περιεκτικότητες HA/PLLA: 100/0, 5/95, 10/90, 20/80, 0/100 (w/w). Στη συνέχεια, το φυσικό μείγμα HA/PLLA μεταφέρθηκε στην τροφοδοσία ομόστροφου δικόχλιου εκβολέα (Haake, PolyLab System, Haake Rheomex PTW16, Thermo Electron Corporation), με λόγο μήκους προς διάμετρο $L/D = 25$, διάμετρο $D=16\text{mm}$ και μήκος $L=400\text{mm}$. Οι θερμοκρασίες που επικρατούσαν στις ζώνες του εκβολέα από τη ζώνη τροφοδοσίας έως την μήτρα, ήταν 200-205-210-210-215 °C και η ταχύτητα περιστροφής του κοχλίου ήταν 40 rpm. Μετά την εκβολή, το νανοσύνθετο τεμαχίστηκε σε κυλινδρικά πέλλετς χρησιμοποιώντας κοκκοποιητή Brabender Co.

3.2.2 Παρασκευή μιγμάτων PEG/PLLA

Για την παρασκευή των μιγμάτων ζυγίστηκαν κατάλληλες ποσότητες από το PLLA και την PEG, τέτοιες ώστε η συνολική μάζα να είναι περίπου 50 g και προαναμείχθηκαν μηχανικά ως έχουν (στην εμπορική τους μορφή). Πριν την ανάμειξη, το PLLA μεταφέρθηκε σε φούρνο όπου ξηράνθηκε υπό κενό στους 80°C για 4 ώρες και η PEG στους 40°C για 4 ώρες έτσι ώστε να αποφευχθούν υδρολυτικά φαινόμενα. Τα νανοσύνθετα παρασκευάστηκαν έτσι ώστε να έχουν τις εξής περιεκτικότητες PEG/PLLA: 100/0, 10/90, 20/80, 30/70 και 40/60 (w/w). Στη συνέχεια, το φυσικό μείγμα PEG/PLLA μεταφέρθηκε στην τροφοδοσία ομόστροφου δικόχλιου εκβολέα (Haake, PolyLab System, Haake Rheomex PTW16, Thermo Electron Corporation), με λόγο μήκους προς διάμετρο $L/D = 25$, διάμετρο $D=16\text{mm}$ και μήκος $L=400\text{mm}$. Οι θερμοκρασίες που επικρατούσαν στις ζώνες του εκβολέα από τη ζώνη τροφοδοσίας έως την μήτρα παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.3 και η ταχύτητα περιστροφής του κοχλίου ήταν 40 rpm. Μετά την εκβολή, το νανοσύνθετο τεμαχίστηκε σε κυλινδρικά πέλλετς χρησιμοποιώντας κοκκοποιητή Brabender Co.

Πίνακας 3.3: Θερμοκρασίες ζωνών εκβολέα για τα μίγματα PEG/PLLA

	Θερμοκρασία ζωνών εκβολέα (°C)					
	1 ^η	2 ^η	3 ^η	4 ^η	5 ^η	6 ^η
PLLA	190	195	195	195	195	200
10/90	185	190	190	195	195	200
20/80	160	150	155	155	160	165
30/70	145	150	150	155	155	160
40/60	145	150	150	155	155	160

3.2.3 Μορφοποίηση μεμβρανών και δοκιμών εφελκυσμού

Για την παρασκευή μεμβρανών (φιλμς) και δοκιμών εφελκυσμού χρησιμοποιήθηκε υδραυλική θερμοπρέσσα. Η μορφοποίηση γίνεται υπό πίεση και θερμοκρασία που υπερβαίνει το σημείο τήξης του εκάστοτε υλικού. Η συσκευή αποτελείται από δύο θερμαινόμενες πλάκες όπου η άνω πλάκα κινείται με την βοήθεια υδραυλικού συστήματος. Ο έλεγχος της πρέσας είναι χειροκίνητος και η θέρμανση των πλακών γίνεται μέσω ηλεκτρικών αντιστάσεων και είναι ανεξάρτητη για κάθε πλάκα. Τέλος η ψύξη των πλακών γίνεται μέσω κυκλώματος νερού.

Για την δημιουργία φιλμ τοποθετείται το κοκκοποιημένο δείγμα (περίπου 2g) ανάμεσα σε δύο αντικολλητικές ταινίες από τεφλόν και συμπιέζεται στην θερμοπρέσα σε θερμοκρασία 150 °C για τα δοκίμια PEG/PLLA. Το υλικό παραμένει υπό θερμοκρασία και πίεση για 3 λεπτά συνολικά και έπειτα ακολούθησε ψύξη μέχρι την θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Για την δημιουργία των δοκιμών εφελκυσμού τοποθετείται το κοκκοποιημένο νανοσύνθετο (περίπου 4g) σε καλούπι μέχρι πληρώσεως και στη συνέχεια καλύπτεται με μία ανεξάρτητη μεταλλική πλάκα. Ανάμεσα στις μεταλλικές πλάκες και το υλικό τοποθετείται αντικολλητική ταινία από τεφλόν για την ευκολότερη αφαίρεση του υλικού από το καλούπι. Η θερμοκρασία των πλακών για την παρασκευή των δοκιμών HA/PLLA ήταν 200°C ενώ για τα δοκίμια PEG/PLLA ήταν 150°C. Τα δοκίμια παρέμειναν υπό θερμοκρασία και πίεση για 3 λεπτά συνολικά και έπειτα ακολούθησε ψύξη μέχρι την θερμοκρασία περιβάλλοντος.

3.3 Μέθοδοι Χαρακτηρισμού

3.3.1 Ιξωδομετρία

3.3.1.1 Αρχή της μεθόδου

Η ιξωδομετρία διαλύματος ανήκει στις "έμμεσες" μεθόδους προσδιορισμού του μοριακού βάρους. Είναι εφαρμόσιμη σε πολυμερή, που διαλύονται πλήρως, χωρίς δυνατότητα χημικής

αντίδρασης με το διαλύτη ή αντίδρασης αποπολυμερισμού, και που σχηματίζουν σταθερά διαλύματα σε θερμοκρασίες από 25 °C μέχρι 150 °C. Το ιξώδες αποτελεί χαρακτηριστική ιδιότητα των πολυμερικών διαλυμάτων, η οποία έχει ιδιαίτερη σημασία αφού σχετίζεται με το μέσο μοριακό βάρος. Ο προσδιορισμός του ιξώδους γίνεται με τη χρήση ιξωδομέτρων, τα οποία διακρίνονται στους εξής τύπους:

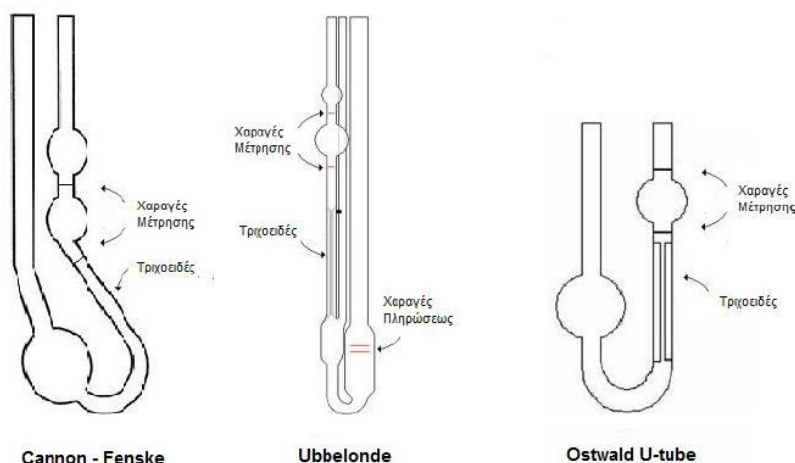
- Τριχοειδούς ροής
- Περιστροφής
- Ταλάντωσης
- Πτώσης πίεσης
- Άλλοι τύποι

Τα ιξωδομέτρα τριχοειδούς ροής διακρίνονται σε τρεις τύπους:

- ❖ Ubbelonde
- ❖ Ostwald U-tube και
- ❖ Cannon-Frenske

οι οποίοι αναπαρίστανται στην Εικόνα 3.2. Η αρχή λειτουργίας των τριχοειδών ιξωδομέτρων βασίζεται στη μέτρηση της ταχύτητας ροής των προς εξέταση υγρών, διαμέσου τριχοειδών σωλήνων, υπό την επίδραση της βαρύτητας ή εξωτερικώς εφαρμοζόμενης πίεσεως. Είναι όργανα που χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση του κινηματικού ιξώδους διάφανων νευτωνικών υγρών.

Στην πειραματική διαδικασία της παρούσας διπλωματικής εργασίας χρησιμοποιείται ιξωδομέτρο τριχοειδούς ροής, τύπου Ubbelonde.



Εικόνα 3.2: Τρεις τύποι ιξωδομέτρων τριχοειδούς ροής

Ο οριακός αριθμός ιξώδους συνδέεται με το μέσου-ιξώδους μοριακό βάρος, μέσω της Εξίσωσης 3.1 των Mark-Houwling-Sakurada:

$$[\eta] = KM_v^a \quad [\text{Εξ. 3.1}]$$

Όπου,

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

Οι σταθερές K και a , που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό του μοριακού βάρους των δειγμάτων PLLA [248]. $K = 5.45 \times 10^{-4} \text{ dl/g}$ και $a = 0.73$ (σε χλωροφόρμιο, 30 °C) [2].

3.3.1.2 Πειραματική διαδικασία

Οι διατάξεις και τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται για την ιξωδομετρία των διαλυμάτων πολυ(γαλακτικού οξέος) είναι τα εξής:

- ❖ Φούρνος κενού
- ❖ Ξηραντήρας με πεντοξείδιο του φωσφόρου (P_2O_5)
- ❖ Χλωροφόρμιο
- ❖ Κωνικές φιάλες των 50 ή 100 mL.
- ❖ Ιξωδόμετρο τύπου Ubbelohde σταθεράς $K = 0.002807 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-2}$.
- ❖ Λουτρό ελεγχόμενης θερμοκρασίας, όπου εμβαπτίζεται το ιξωδόμετρο.
- ❖ Χρονόμετρο με ικανότητα μέτρησης έως και 10^{-1} seconds.

Η ξήρανση του εκάστοτε δείγματος, πριν τη δημιουργία του διαλύματος, είναι απαραίτητη λόγω της ευαισθησίας του πολυ(γαλακτικού οξέος) στην υδρόλυση. Συνεπώς, ποσότητα περίπου 1 g ξηραίνεται σε κύπελλα αλουμινίου για 4 ώρες στους 80 °C μέσα σε φούρνο κενού. Ακολούθως, το δείγμα μεταφέρεται σε ξηραντήρα και αφήνεται να αποκτήσει τη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στη συνέχεια, ζυγίζονται περίπου 0.05 g από το ξηραμένο δείγμα και διαλύονται σε 25 mL χλωροφορμίου σε κωνική φιάλη, για την παρασκευή διαλύματος 0.2 % w/v. Η κωνική φιάλη τοποθετείται σε πλάκα ανάδευσης από 1 έως 24 ώρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ή με ελαφριά θέρμανση στους 35 με 40 °C. Ο χρόνος ανάδευσης και η θερμοκρασία ποικίλλουν ανάλογα με το δείγμα.

Στη συγκεκριμένη πειραματική εργασία, οι μετρήσεις του χρόνου εκροής πραγματοποιούνται στους 30 °C, χρησιμοποιώντας ιξωδόμετρο τριχοειδούς ροής, τύπου Ubbelohde σταθεράς $K = 0.002807 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-2}$. Αρχικά, πρέπει να αναφερθεί ότι πριν από κάθε μέτρηση είναι απαραίτητος ο προσεκτικός καθαρισμός του ιξωδομέτρου ώστε να απομακρυνθούν τυχόν υπολείμματα από προηγούμενα διαλύματα πολυμερούς και τυχόν ακαθαρσίες, όπως σκόνη. Ακολούθως, το προς μέτρηση διάλυμα διηθείται για απομάκρυνση ακαθαρσιών. Έπειτα, εισάγεται στο ιξωδόμετρο

και με αναρρόφηση η στάθμη του υγρού φτάνει σε σημείο έτσι ώστε να βρίσκεται πάνω από την άνω χαραγή του ιξωδομέτρου, το οποίο βρίσκεται σε λουτρό 30 °C και στη συνέχεια γίνονται οι πρώτες μετρήσεις. Μετρείται ο χρόνος εκροής του διαλύματος ανάμεσα στις δύο χαραγές του ιξωδομέτρου. Επισημαίνεται ότι από κάθε διάλυμα λαμβάνονται 3 μετρήσεις. Η απόκλιση μεταξύ των τριών μετρήσεων δεν πρέπει να ξεπερνά το 2% και τελικά ως αποτέλεσμα λαμβάνεται ο μέσος όρος τους.

3.3.2 Περίθλαση ακτίνων X (X-Ray Diffraction, XRD)

3.3.2.1 Αρχή της μεθόδου

Η ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X δίνει πληροφορίες για την τρισδιάστατη (3-D) διάταξη των ατόμων ή μορίων σε ένα κρυσταλλικό υλικό.

Με την XRD προκύπτει η κρυσταλλική δομή των υλικών, η οποία συμπληρώνει τη στοιχειακή ανάλυση στην ταυτοποίηση μιας ουσίας π.χ. η διαπίστωση ότι ένα υλικό αποτελείται από άνθρακα, δεν είναι ικανή για να συμπεράνει κάποιος ότι πρόκειται για γραφίτη ή διαμάντι ή ένα μίγμα τους. Η κρυσταλλική διάταξη των ατόμων του άνθρακα, που προκύπτει από μετρήσεις XRD, προσδιορίζει τις ιδιότητες του υλικού. Η ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X χρησιμοποιείται ευρέως σε ερευνητικούς και βιομηχανικούς τομείς για τη για τη διαπίστωση των διαφόρων κρυσταλλικών φάσεων ενός υλικού, όπως και για τη μετατροπή τους σε διάφορες θερμοκρασίες κατά την παραγωγική διαδικασία, για τη διευκρίνιση της δομής πολύπλοκων φυσικών προϊόντων, π.χ. στεροειδών, βιταμινών, αντιβιοτικών, για τη μελέτη της κατανομής βάθους υμενίων και γενικά για το σχεδιασμό και χαρακτηρισμό διαφόρων υλικών.

Η XRD βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης (ανακαλύφθηκε το 1912 από τον von Laue) μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X, γνωστού μήκους κύματος λ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στον προσδιορισμό των διαστημάτων d των κρυσταλλικών επιπέδων, μέσω του προσδιορισμού της περιθλώμενης γωνίας θ και της ακτινοβολίας λ , σύμφωνα με το νόμο του Bragg (1922):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad [\text{Εξ. 3.2}]$$

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.

Μέσω του προσδιορισμού των κρυσταλλικών επιπέδων d που είναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλική ένωση γίνεται η ποιοτική ανάλυση της εξεταζόμενης ουσίας, ενώ από τη μέτρηση της έντασης της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε μια επιλεγμένη γωνία θ γίνεται η ποσοτική ανάλυση μιας κρυσταλλικής ένωσης [3].

3.3.2.2 Πειραματική διαδικασία

Τα δείγματα 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 διαθλασίμετρο BRUKER D8-ADVANCE (Εικόνα 3.3) περιθλασίμετρο (40 kV, 40 mA), με ακτινοβολία Cu (μήκους κύματος $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$), ρυθμού 0.02°/sec σε εύρος 5–60°.



Εικόνα 3.3: Διαθλασίμετρο BRUKER D8-ADVANCE

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

3.3.3.1 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.

Η ποσότητα ενέργειας που περιλαμβάνει ένα μόριο δε 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 η αναφορά στα μήκη δεσμών είναι 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, μπορούν να διαπιστωθούν οι κινήσεις του μορίου, μελετώντας το φάσμα IR. Από την ερμηνεία αυτών των κινήσεων μπορούν να βρεθούν τι είδους δεσμοί (λειτουργικές ομάδες) υπάρχουν στο μόριο [4].

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 σε 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 το 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 είναι σχεδόν βέβαιο ότι είναι όμοιες. Δεν είναι απαραίτητο να ερμηνευτεί πλήρως ένα φάσμα IR, προκειμένου να ληφθούν 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, μπορούν να αποκτηθούν δομικές πληροφορίες από τα φάσματα IR [4].

3.3.3.2 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 υπέρυθη 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 διαδικασία. Αρχικά, λαμβάνεται το φάσμα του διαλύτη (φάσμα αναφοράς) και στη συνέχεια το φάσμα 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 [4].

3.3.3.3 Πειραματική διαδικασία

Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Nicolet 6700 FTIR για τη μελέτη των μίγμάτων PEG/PLLA. Τα δείγματα που συλλέχθηκαν τοποθετήθηκαν επιμελώς στον υποδοχέα που ήταν το smart ARK Accessory. Η φασματομετρία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier διεξήχθη με την μέθοδο εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (ATR) προς ταυτοποίηση των χαρακτηριστικών ομάδων και των αλληλεπιδράσεων που μπορεί να προκύψουν. Η ανάλυση έγινε με φασματόμετρο Nicolet 6700 FTIR με ARK accessory μεταξύ των κυματαριθμών $650 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. Ο ρυθμός σάρωσης ήταν 100 επαναλήψεις ανά δευτερόλεπτο και η ανάλυση ήταν 4 cm^{-1} . Όλες οι μετρήσεις έγιναν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ενώ τα δείγματα είχαν μορφοποιηθεί με χρήση θερμοπρέσας ώστε να προκύψουν δοκίμια σε μορφή φιλμ.

Τα φάσματα συλλέχθηκαν από την πάνω και την κάτω επιφάνεια του κάθε δείγματος σε εύρος $4000-650 \text{ cm}^{-1}$ με 100 σκαναρίσματα κατά μέσο όρο, ακρίβεια ανάλυσης 4 cm^{-1} και ταχύτητα 0.6327.

3.3.4 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC)

3.3.4.1 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.

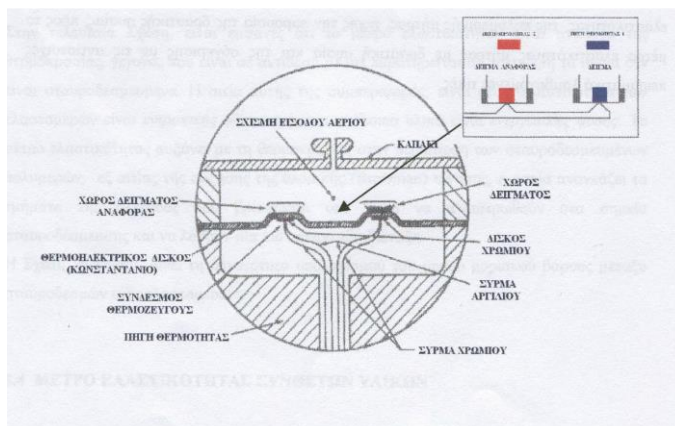
Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε ήταν η Q200 της TA (Thermal Analysis) η οποία φαίνεται παρακάτω.



Εικόνα 3.4: 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 [3].

Στην παρακάτω Εικόνα 3.5 φαίνεται η διαμόρφωση του χώρου μετρήσεων στο θερμιδόμετρο.



Εικόνα 3.5: Κυψελίδα οργάνου Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης [8]

3.3.4.2 Πειραματική διαδικασία

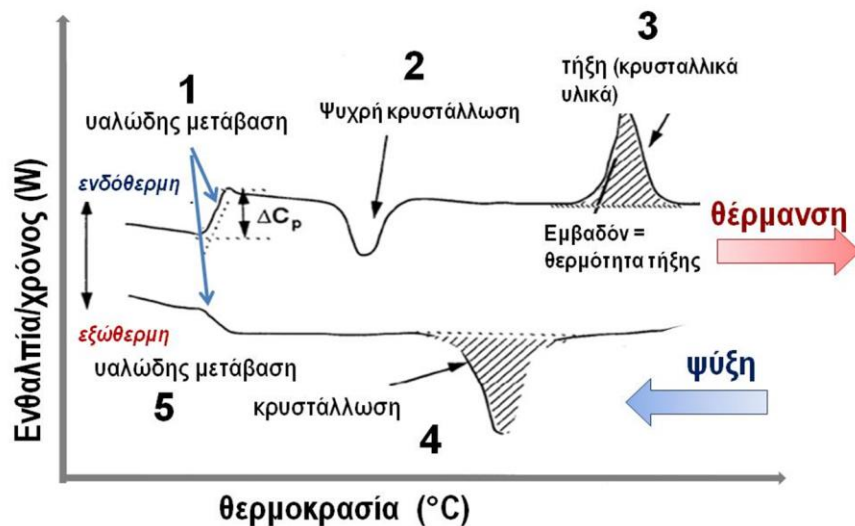
Από τα δοκίμια, που παρασκευάστηκαν ζυγίστηκαν 10–12mg και τοποθετήθηκαν σε ειδικά καψίδια αλουμινίου. Τα δοκίμια τοποθετήθηκαν στο φούρνο του οργάνου τοποθετώντας κι ένα κενό καψίδιο στην θέση αναφοράς. Η ροή του αζώτου για τη διατήρηση του ξηρού περιβάλλοντος τέθηκε ίση με 25 ml/min.

Ο θερμοκρασιακός προγραμματισμός, που ακολουθήθηκε για τα δείγματα HA/PLLA και PEG/PLLA με ταυτόχρονη διαβίβαση αζώτου είναι ο εξής:

Θέρμανση από τους 25 °C στους 190°C με ρυθμό +10°C/min, διατήρηση στους 190°C για 5 λεπτά, ψύξη έως τους 20°C με ρυθμό -10°C/min, θέρμανση από τους 20 °C έως τους 190°C με ρυθμό +10 °C/min.

Ερμηνεία διαγραμμάτων DSC

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



Εικόνα 3.6: Τυπικό διάγραμμα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) [8]

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.

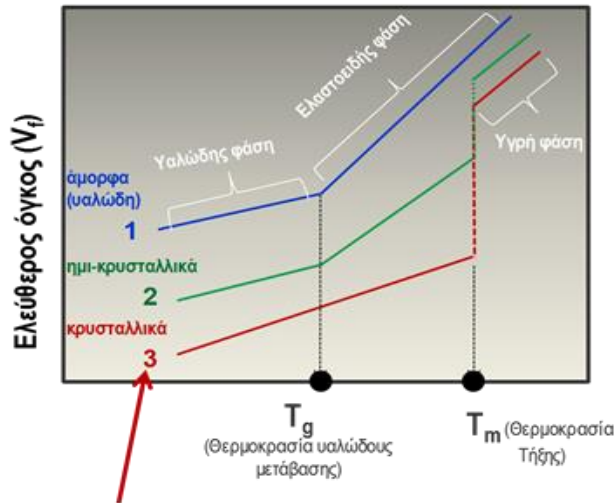
Ο υπολογισμός του βαθμού κρυσταλλικότητας των φάσεων των πολυ(L-γαλακτικών οξέων) και της PEG έγινε με την ακόλουθη Εξίσωση 3.3:

$$X_c(\%) = (\Delta H_m - (\Delta H_{cc} + \Delta H_c)) / \Delta H_{m0} \times 100 \quad [Εξ. 3.3]$$

Όπου, ΔH_{m0} ορίζεται η ενθαλπία τήξης του ολοκρυσταλλικού πολυ(L-γαλακτικού οξέος) ίση με 93.1 J/g και της PEG ίση με 197 J/g.

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 3.7, στη θερμοκρασία T_g παρατηρείται μία ασυνέχεια (αλλαγή της κλίσης της ευθείας).



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

Εικόνα 3.7: 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 [8]

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 .

3.3.4.3 Μελέτη μη ισοθερμοκρασιακής κρυστάλλωσης

Ακολούθησε κινητική μελέτη της κρυστάλλωσης με μη ισοθερμοκρασιακά πειράματα συγκεκριμένα, στο καθαρό PLLA και τα μίγματα του με 10, 20 και 30 % κ.β. PEG, ο θερμοκρασιακός προγραμματισμός των οποίων η ψύξη έγινε με ρυθμούς – 5, -3.5 και -2 °C/min.

3.3.4.4 Μελέτη ισοθερμοκρασιακής κρυστάλλωσης

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν ισοθερμοκρασιακά πειράματα κρυστάλλωσης, συγκεκριμένα στο PLLA τα μίγματα και τα σύνθετα.

Ο θερμοκρασιακός προγραμματισμός των πειραμάτων ισοθερμοκρασιακής κρυστάλλωσης περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια:

Θέρμανση από τη θερμοκρασία δωματίου (25 °C) στους 190 °C με ρυθμό +10 °C/min, παραμονή για 5 λεπτά στους 190 °C, ψύξη με ρυθμό -20 °C/min έως τους 100, 110, 115 και 120 °C για το καθαρό PLLA και τα σύνθετά του με HA, 100, 110, 115, 120, 125 και 130 °C για τα μίγματα του PLLA με την PEG, θέρμανση από τις εξεταζόμενες θερμοκρασίες έως τους 190 °C με ρυθμό +10°C.

3.3.5 Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA)

3.3.5.1 Αρχή της μεθόδου

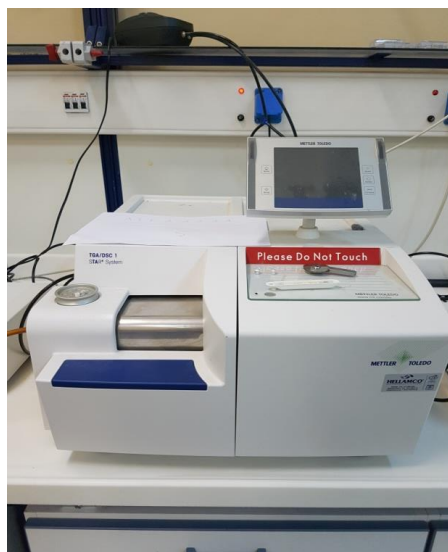
Η θερμοβαρυμετρική μέθοδος ανάλυσης είναι μια μέθοδος ανάλυσης που χρησιμοποιείται για την παρακολούθηση της θερμικής αποδόμησης από τη μεταβολή βάρους κατά τη θέρμανση των δοκιμίων.

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 αδρανής) 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.

3.3.5.2 Πειραματική διαδικασία

Ζυγίστηκαν 8–10mg του εκάστοτε δείγματος και τοποθετήθηκαν σε ειδικά κεραμικά καψίδια. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία 25–600°C, με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 10°C/min με διαβίβαση αζώτου, σε όργανο της εταιρείας Mettler – Toledo (μοντέλο TGA – DTA) (Εικόνα 3.8).



Εικόνα 3.8: Όργανο TGA.

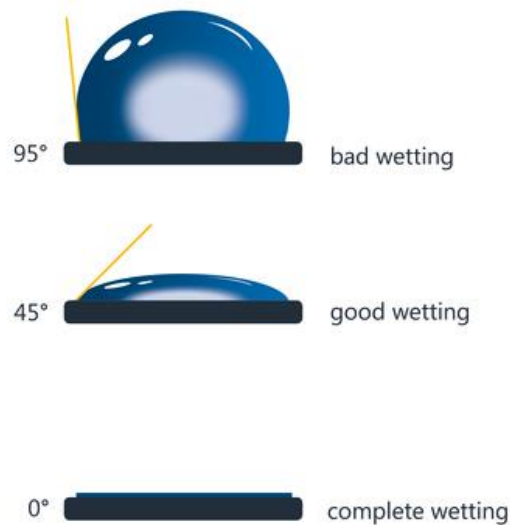
Η θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA) εφαρμόστηκε για τη μελέτη τόσο του μηχανισμού θερμικής διάσπασης όσο και της θερμικής σταθερότητας των δειγμάτων. Κατά τη διεξαγωγή των μετρήσεων, γίνεται θέρμανση υπό ελεγχόμενες συνθήκες του υπο εξέταση δείγματος και συνεχής καταγραφή της μεταβολής του βάρους του συναρτήσει της θερμοκρασίας. Στην καμπύλη μεταβολής του βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας φέρονται οι επαπτόμενες γραμμές στο σημείο πριν την έναρξη της αποδόμησης και στο σημείο όπου επιτυγχάνεται ο μέγιστος ρυθμός αποδόμησης. Η τομή των επαπτόμενων 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 του δείγματος.

3.3.6 Μέτρηση γωνίας επαφής (Contact angle, CA)

3.3.6.1 Αρχή της μεθόδου

Η βελτίωση της υδροφιλικότητας από διάφορες έρευνες επιβεβαιώνεται 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].

Ως γωνία επαφής ορίζεται η γωνία που σχηματίζεται μεταξύ της εφαπτομένης της διεπιφάνειας υγρού-ατμού και της στερεάς 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.

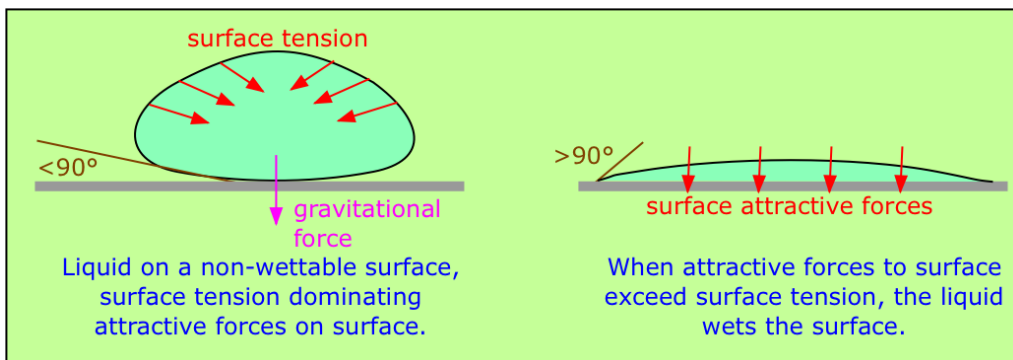


Εικόνα 3.9: Σχέση γωνίας επαφής και διαβροχής του υλικού [6]

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» [6].

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. Εξαιρέση 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 [7].



Εικόνα 3.10: Η επιφανειακή τάση σε μια σταγόνα υγρού σε επιφάνεια με χαμηλή διαβροχή και σε μια επιφάνεια με υψηλή διαβροχή [7]

3.3.6.2 Πειραματική διαδικασία

Η μελέτη της γωνίας επαφής των δοκιμίων PEG/PLLA πραγματοποιήθηκε με την πειραματική διάταξη που απεικονίζεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 3.11: 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.

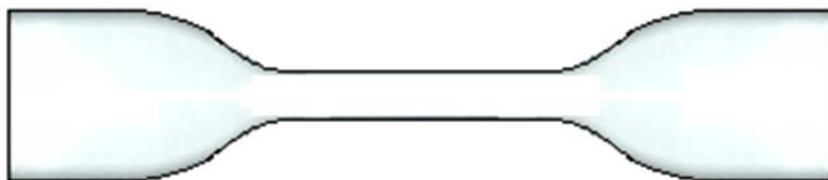
Η επεξεργασία των φωτογραφιών με κατάλληλο λογισμικό επεξεργασίας εικόνας (NI-IMAQ Vision σε συνδυασμό με LabVIEW, και Matlab) δίνει τόσο το σχήμα της ελεύθερης επιφάνειας των υγρών όσο και τη γωνία επαφής. Ειδικότερα, το σχήμα της ελεύθερης επιφάνειας “αναγνωρίζεται” από τον υπολογιστή με τεχνικές ανίχνευσης 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.

3.3.7 Δοκιμή Εφελκυσμού (Tensile Test)

3.3.7.1 Αρχή της μεθόδου

Η δοκιμή του εφελκυσμού είναι μια διαδικασία προσδιορισμού των μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών. Ο εφελκυσμός είναι η διαδικασία με την οποία το δοκίμιο που εξετάζεται τανύζεται και παράλληλα μετρώνται κάποιες μηχανικές του ιδιότητες. Μερικές από αυτές είναι το μέτρο ελαστικότητας (Young’s Modulus), η τάση θραύσης, το όριο διαρροής, η μέγιστη παραμόρφωση κ.α.

Τα δοκίμια του εφελκυσμού πρέπει να έχουν συγκεκριμένη γεωμετρία, η οποία ακολουθεί το πρότυπο ASTM D638-03 και την λαμβάνουμε υπόψη μας στους υπολογισμούς των διαφόρων ιδιοτήτων του υλικού μετά την μέτρησή του. Η πιο συνηθισμένη γεωμετρία είναι αυτή της Εικόνας 3.12. Οι διαστάσεις του δοκιμίου ποικίλουν και καθορίζονται από το πρότυπο το οποίο ακολουθείται κατά την μέτρηση.



Εικόνα 3.12: Τυπικό δοκίμιο εφελκυσμού κατά τις προδιαγραφές του ASTM D638-03.

Η μηχανή εφελκυσμού είναι της εταιρίας Instron (μοντέλο: 4466) και αποτελείται από δύο αρπάγες (ή σφικτήρες), στις οποίες και σταθεροποιείται το δοκίμιο για να μετρηθεί, όπου η μία είναι σταθερά τοποθετημένη και η άλλη κινείται με την βοήθεια μοτέρ. Η κίνησή είναι κατακόρυφη και μπορεί είτε να απομακρύνεται η μια από την άλλη (δοκιμή εφελκυσμού) είτε να πλησιάζει (δοκιμή θλίψης). Η δύναμη και η ταχύτητα με την οποία κινείται η αρπάγη

καθορίζεται μέσω προγράμματος από τον χρήστη. Η μηχανή του εφελκυσμού συνοδεύεται από έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή στον οποίο υπάρχει το κατάλληλο λογισμικό για τον υπολογισμό των διαφόρων ιδιοτήτων των δοκιμίων καθώς και για την εισαγωγή των γεωμετρικών χαρακτηριστικών των δοκιμίων.

Το αποτέλεσμα της μέτρησης αυτής είναι ένας αναλυτικός πίνακας με τα στοιχεία των μετρήσεων και τα ανάλογα διαγράμματα τάσης παραμόρφωσης για το δοκίμιο που μετρήθηκε.

Τα δοκίμια που μορφοποιήθηκαν με έγχυση υποβλήθηκαν σε δοκιμή εφελκυσμού τουλάχιστον μετά από μια ημέρα, για να μπορέσουν να σταθεροποιηθούν οι διαστάσεις τους. Αυτό έγινε διότι κατά την παραγωγή τους τα δοκίμια ήταν σε υψηλή θερμοκρασία και όταν ψύχονται είναι πιθανό να μην ολοκληρωθεί το φαινόμενο της συστολής τους, με συνέπεια την διαφοροποίηση στις διαστάσεις τους. Σε όλα τα δοκίμια εκτελέστηκε η δοκιμή του εφελκυσμού. Για κάθε εξεταζόμενο δοκίμιο εκτελέστηκαν 4 δοκιμές εφελκυσμού για να διαπιστωθεί η επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων. Τα δοκίμια τοποθετήθηκαν στις αρπάγες της μηχανής εφελκυσμού και εξασκήθηκε εφελκυστική τάση μέχρι την θραύση τους. Από την διαδικασία αυτή λήφθηκε το διάγραμμα τάσης παραμόρφωσης των δοκιμίων και οι τιμές για τις διάφορες μηχανικές ιδιότητες των υλικών (όπως: μέτρο ελαστικότητας, αντοχή σε θραύση, όριο διαρροής κ.α.).

Για την πραγματοποίηση μιας δοκιμής εφελκυσμού, μετριοούνται το πάχος του λαιμού του δοκιμίου σε τρία σημεία (πάνω, κάτω και μέση) και υπολογίζεται ο μέσος όρος.

Το κάθε δοκίμιο τοποθετείται στις αρπαγές αφού προηγουμένως έχει ρυθμιστεί η σωστή απόσταση μεταξύ τους. Ο κύριος άξονας κατά μήκος του δοκιμίου ευθυγραμμίζεται όσο το δυνατόν καλύτερα με τις αρπαγές. Κάθε φορά προτού ξεκινήσει μια δοκιμή μηδενίζονται οι ενδείξεις του φορτίου και της επιμήκυνσης από τον πίνακα ελέγχου. Μέσω του μεταβιβαστή (interface) γίνεται η εισαγωγή δεδομένων στο πρόγραμμα της μέτρησης όπου καταγράφεται το όνομα του δοκιμίου, το πάχος και το πλάτος του, καθώς επίσης δίνεται κάθε φορά η εντολή για την έναρξη της προεπιλεγμένης δοκιμής εφελκυσμού (start test). Μετά το τέλος κάθε δοκιμής απομακρύνεται το δείγμα και το κινητό μέρος επανέρχεται στην αρχική του θέση. Τελικά, παίρνουμε από τον υπολογιστή τα αρχεία με τις καμπύλες τάσης – παραμόρφωσης και τις χαρακτηριστικές τιμές για τις αντίστοιχες μηχανικές ιδιότητες.

Βιβλιογραφία κεφαλαίου 3

- [1] Lim, L., Auras, R., & Rubino, M. (2008). Processing technologies for poly(lactic acid). *Progress in Polymer Science*, 33(8), 820-852. doi:10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004
- [2] Tsuji, H., & Ikada, Y. (1996). Blends of aliphatic polyesters. I. Physical properties and morphologies of solution-cast blends from poly(DL-lactide) and poly(ϵ -caprolactone). *Journal of Applied Polymer Science*, 60(13), 2367-2375. doi:10.1002/(sici)1097-4628(19960627)60:13<2367::aid-app8>3.0.co;2-c
- [3] Παππά, Α. (2004). Φυσικές μέθοδοι ανάλυσης - Χρωματογραφικές θερμικές ηλεκτρομετρικές φασματοσκοπίες μάζας, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο - Σχολή Χημικών Μηχανικών - Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας
- [4] Αθανασούλια, Ι. Γ. (2019). Σχεδιασμός και ανάπτυξη βιοϋλικών από υβριδικά σύνθετα με βάση το πολυ(γαλακτικό οξύ), Διδακτορική Διατριβή ΕΜΠ
- [5] Quesnel, R., & Hildgen, P. (2005). Synthesis of PLA-b-PEG Multiblock Copolymers for Stealth Drug Carrier Preparation. *Molecules*, 10(1), 98-104. doi:10.3390/10010098
- [6] Lafuma, A., Quéré, D. (2003). Superhydrophobic states. *Nature Mater* 2, 457–460. doi:10.1038/nmat924
- [7] Snoeijer, J. H., & Andreotti, B. (2008). A microscopic view on contact angle selection. *Physics of Fluids*, 20(5), 057101-57111. doi:10.1063/1.2913675
- [8] Μπογιατζής, Σ. (2014), Επιστήμη Υλικών ΙΙ, Ενότητα 12 Θερμικές μεταβάσεις πολυμερών: Υαλώδης μετάβαση και τήξη, Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Αθήνας, ocp.teiath.gr

Κεφάλαιο 4ο: Μελέτη της επίδρασης του ΗΑ στις ιδιότητες και στο μηχανισμό κρυστάλλωσης του PLLA

4.1 Ιξωδομετρία

Στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ιξωδομετρίας που πραγματοποιήθηκε σε κόκκους PLLA (PLLA_{κoκ}) καθώς και σε δείγματα PLLA μετά από ένα κύκλο εκβολής (PLLA_{ext}), ο οποίος πραγματοποιήθηκε στους 200°C.

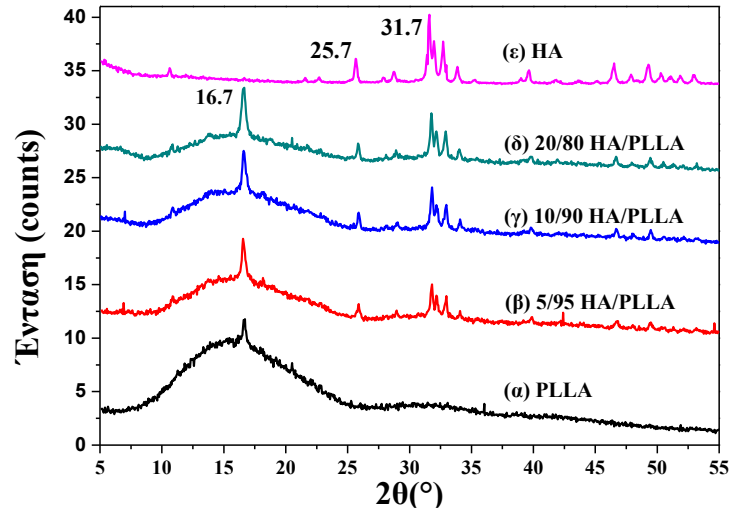
Πίνακας 4.1: Αποτελέσματα αναλύσεων Ιξωδομετρίας

Δείγμα	[η] (dL/g)	\overline{M}_v (g/mol)
PLLA _{κoκ}	1.91	70504 ± 1685
PLLA _{ext}	1.84	71817 ± 1276

Παρατηρείται ότι το μοριακό βάρος του PLLA στους αρχικούς κόκκους δεν αποκλείει σημαντικά από το μοριακό βάρος του PLLA που προήλθε μετά από ένα κύκλο εκβολής. Λόγω της θερμομηχανικής καταπόνησης κατά τη διεργασία εκβολής θα μπορούσε να επέλθει μείωση του μοριακού βάρους του PLLA_{ext} σε σχέση με το PLLA σε κόκκους, ωστόσο από τα αποτελέσματα παρατηρείται ότι επηρεάζεται σε πολύ μικρό βαθμό. Επίσης, η εξισορρόπηση του μοριακού βάρους μπορεί να οφείλεται και σε φαινόμενα επανένωσης των αλυσίδων που έχουν υποστεί σχάση. [1]

4.2 Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD)

Για την μελέτη της επίδρασης του υδροξυαπατίτη στην κρυσταλλικότητα της πολυμερικής μήτρας του PLLA σε νανοσύνθετα διαφόρων περιεκτικότητων, πραγματοποιήθηκε ανάλυση με περίθλαση ακτίνων Χ, XRD. Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται τα φάσματα που ελήφθησαν από το XRD.



Διάγραμμα 4.1: Φάσματα XRD ανάλυσης (α) καθαρό PLLA, (β) 5/95, (γ) 10/90, (δ) 20/80 HA/PLLA (w/w) νανοσυνθέτων και (ε) καθαρού HA.

Στο φάσμα περίθλασης (ε) του HA εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές στις γωνίες 25.7° και 31.7°. Στο φάσμα περίθλασης (α) του PLLA εμφανίζεται μία ευρεία κορυφή που αντιστοιχεί στις 16.7°.

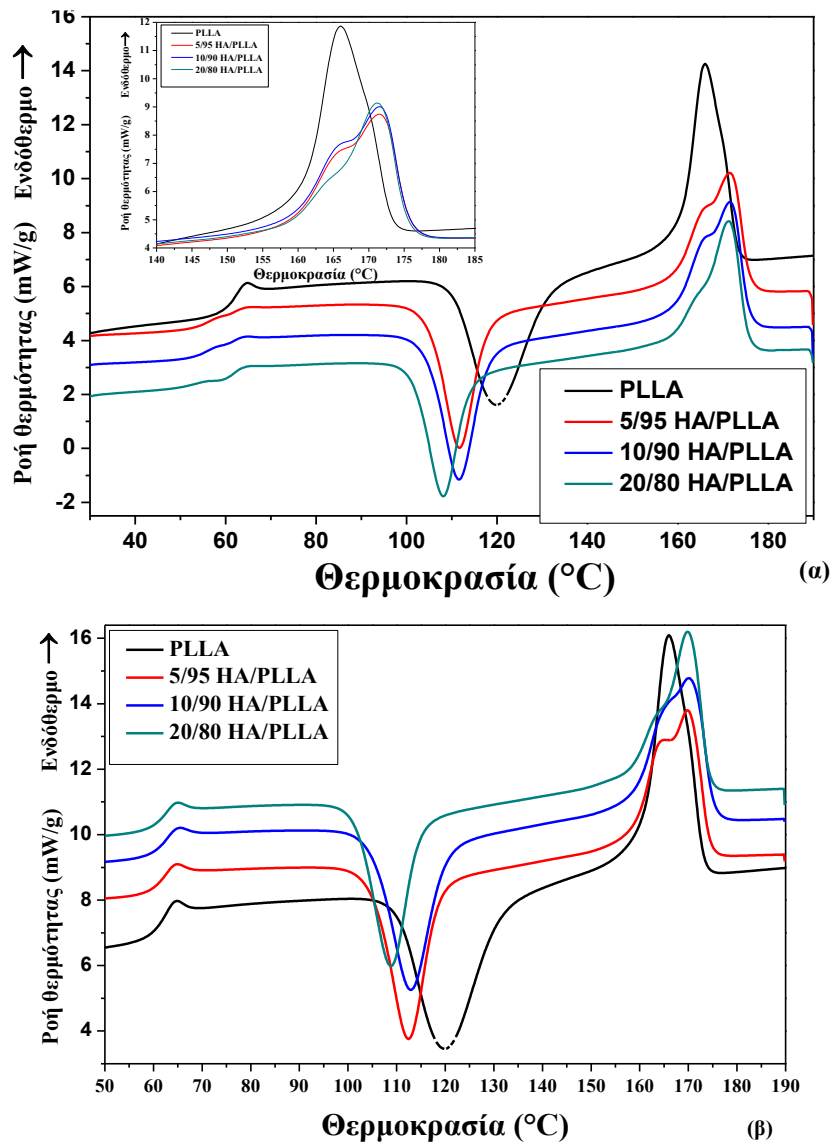
Στα φάσματα των συνθέτων HA/PLLA (β), (γ), (δ) εμφανίζονται όλες οι παραπάνω χαρακτηριστικές κορυφές των δύο συστατικών. Επίσης, παρατηρείται μία πολύ μικρή μείωση της έντασης κορυφής που αντιστοιχεί στον HA (31.7°), η οποία φαίνεται να συνδέεται με την περιεκτικότητα του HA στο σύνθετο.

Παράλληλα, οι κορυφές που αντιστοιχούν στο PLLA φαίνεται να διαφοροποιούνται. Πιο συγκεκριμένα, η αύξηση της περιεκτικότητας του HA επιφέρει αύξηση της έντασης της κορυφής του PLLA (16.7°) καθώς και μεταβολή στην μορφή της.

Συγκεκριμένα, η ευρεία κορυφή στην περιοχή $2\theta=10-25^\circ$, κάτω από την κύρια κορυφή του PLLA (16.7°) σχετίζεται με την αμορφότητα και την αταξία της δομής του υλικού. Όσο πιο ευρεία είναι αυτή η περιοχή και παρουσιάζει αυξημένο εμβαδόν, τόσο πιο άμορφο θεωρείται το υλικό [2][3]. Παρατηρείται, λοιπόν, ότι με την αύξηση της περιεκτικότητας του HA στα νανοσύνθετα, το εμβαδόν της περιοχής αυτής μικραίνει ενώ αυξάνει η ένταση και το εμβαδόν της στενής κορυφής που βρίσκεται πάνω από αυτή και η οποία συνδέεται με την οργανωμένη και κρυσταλλική δομή του PLLA. Συνεπώς, υπάρχει ένδειξη από την τεχνική αυτή ότι η αύξηση της περιεκτικότητας του HA στα νανοσύνθετα PLLA, επιφέρει αύξηση της κρυσταλλικότητας στην πολυμερική μήτρα.

4.3 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

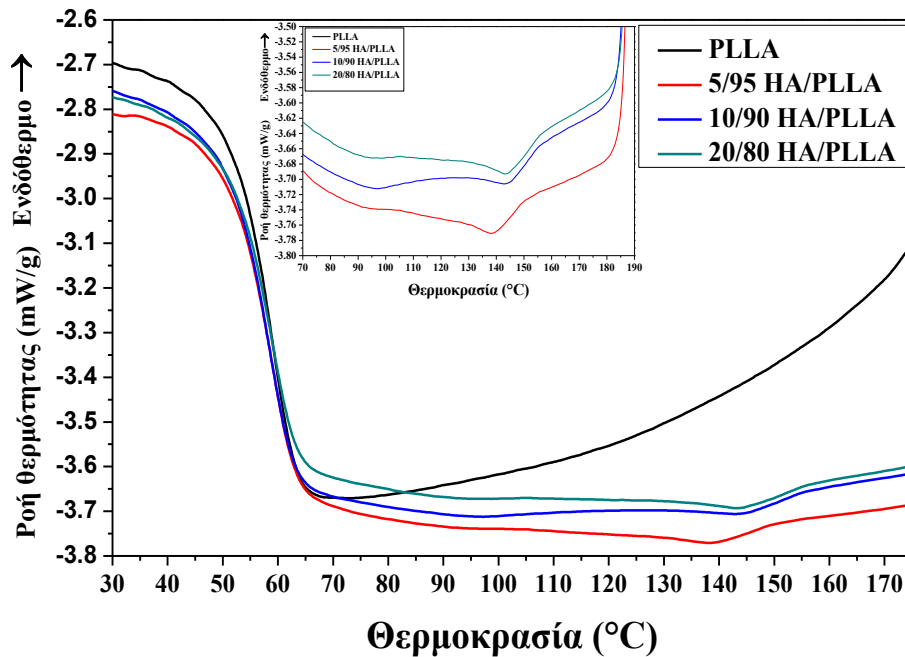
Κατά την ανάλυση των θερμογραφημάτων του καθαρού PLLA και των συνθέτων του με HA (Διάγραμμα 4.2), παρατηρείται αμετάβλητη η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g παρουσία του HA. Η διαδικασία της ψυχρής κρυστάλλωσης των συνθέτων λαμβάνει χώρα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σύγκριση με το καθαρό PLLA. Αυτό οφείλεται στην παρουσία του HA που διευκολύνει την έναρξη της κρυστάλλωσης του PLLA. Η μείωση της ΔH_{cc} στα νανοσύνθετα μπορεί να αποδοθεί σε δύο μηχανισμούς δράσης των σωματιδίων. Συγκεκριμένα, η παρουσία των σωματιδίων του HA μπορεί να ενισχύσει την ικανότητα πυρήνωσης αλλά και να περιορίσει την κινητικότητα των αλυσίδων κατά την διαδικασία της κρυστάλλωσης του PLLA και να περιορίσει το ποσοστό κρυσταλλικότητας [4][5].



Διάγραμμα 4.2: Αντιπροσωπευτικές καμπύλες DSC (α) κατά την 1η και (β) κατά τη 2η θέρμανση του PLLA και των συνθέτων HA/PLLA (w/w).

Επιπρόσθετα, παρατηρείται ότι η ΔH_m είναι σχεδόν ίδια με τη ΔH_{cc} υποδηλώνοντας ότι η κρυσταλλικότητα της μήτρας σχηματίζεται κυρίως με τον μηχανισμό της ψυχρής κρυστάλλωσης. Κατά την τήξη παρατηρείται μία μετατόπιση της κορυφής σε υψηλότερες θερμοκρασίες, φαινόμενο το οποίο αποδίδεται στη δημιουργία μεγαλύτερων και ποιοτικότερων κρυστάλλων. Παράλληλα όμως, η εμφάνιση ώμου στην περιοχή των χαμηλών θερμοκρασιών της κορυφής φανερώνει την ύπαρξη και κρυσταλλικών δομών με ατέλειες. Η θερμοκρασία τήξης εξαρτάται από το μέγεθος και την μορφολογία των κρυσταλλικών δομών του PLLA που αναπτύσσονται υπό την παρουσία του HA. Σε συμφωνία με τις παρατηρήσεις στα κρυσταλλογραφήματα XRD, δικαιολογείται η μετατόπιση των κορυφών στο σημείο τήξης του PLLA στα σύνθετά του σε μεγαλύτερη θερμοκρασία. Η μεταβολή αυτή δεν επηρεάζεται από την περιεκτικότητα του συνθέτου σε HA.

Η κρυστάλλωση του PLLA κατά τον κύκλο ψύξης (Διάγραμμα 4.3), φαίνεται πως διευκολύνεται σε μικρό βαθμό από την παρουσία του HA καθώς παρατηρείται ότι τα σύνθετα με αυξημένη περιεκτικότητα στο βιοδραστικό αυτό μέσο εμφανίζουν μετατόπιση του φαινομένου της κρυστάλλωσης σε υψηλότερες θερμοκρασίες.



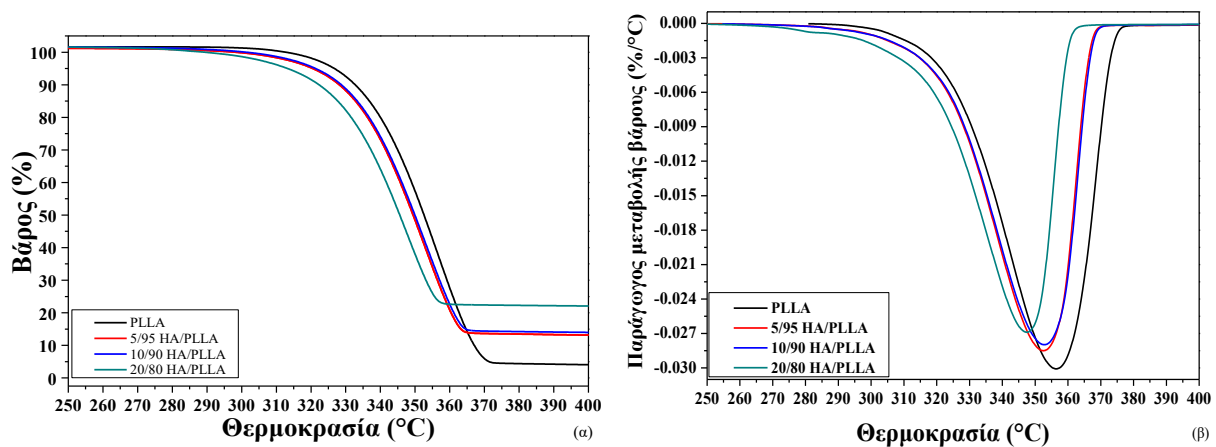
Διάγραμμα 4.3: Αντιπροσωπευτικές καμπύλες DSC κατά τον κύκλο ψύξης του PLLA και των συνθέτων HA/PLLA (w/w).

Πίνακας 4.2: Θερμικές ιδιότητες του PLLA και των συνθέτων του HA/PLLA (w/w) κατά τον 2ο κύκλο θέρμανσης

HA/PLLA (w/w)	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_m (°C)	$\Delta H_{cc, PLLA}$ (J/g)	$\Delta H_{m, PLLA}$ (J/g)
PLLA	60.8±0.1	120.2±0.3	165.6±0.3	-35.70±0.73	35.64±0.65
5/95	60.9±0.0	112.7±0.1	169.6±0.1	-32.18±1.42	32.27±0.10
10/90	61.7±0.4	113.2±0.5	169.7±0.1	-32.43±0.23	33.39±1.14
20/80	61.4±0.1	109.1±0.3	169.8±0.5	-31.94±0.33	31.55±1.68

4.4 Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (TGA)

Κατά την θερμοβαρυμετρική ανάλυση παρατηρήθηκε ότι κατά τη θέρμανση στα σύνθετα HA/PLLA, η μεταβολή της μάζας του δείγματος συμβαίνει ταχύτερα και σε μικρότερη θερμοκρασία σε σχέση με το καθαρό PLLA. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αποδοθεί στην θερμομηχανική καταπόνηση που υφίσταται το σύνθετο κατά την παρασκευή του στον εκβολέα ή/και σε συνδυασμό με φαινόμενα υδρόλυσης των αλυσίδων PLLA που οδηγούν στον σχηματισμό oligομερών μικρότερης θερμικής σταθερότητας [6]. Πιο αισθητή είναι η υποβάθμιση της θερμικής σταθερότητας, για το σύνθετο με την μεγαλύτερη αναλογία σε HA (20/80 w/w). Το ανόργανο υπόλειμμα συνάδει με την περιεκτικότητα του HA στο εκάστοτε σύνθετο, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 4.3.



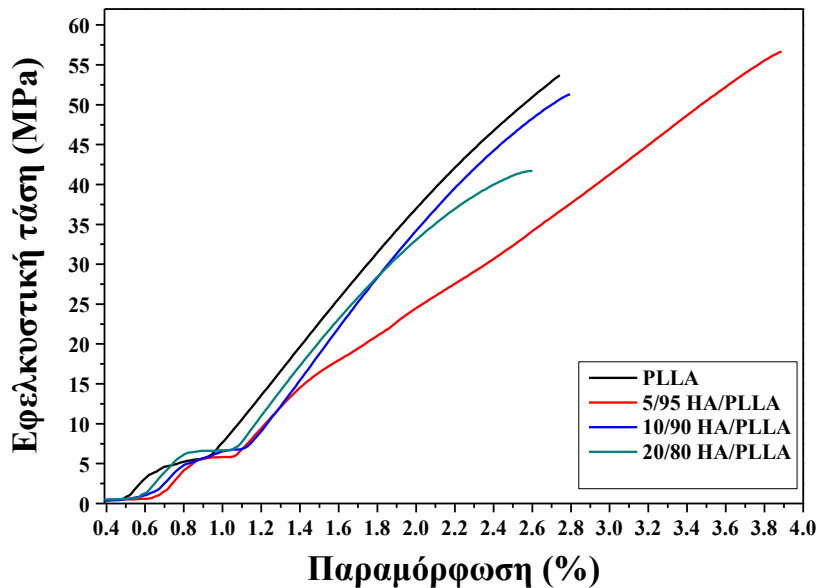
Διάγραμμα 4.4: Διαγράμματα (α) μεταβολής βάρους και (β) παραγώγου μεταβολής του βάρους σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία κατά τη δοκιμή TGA του καθαρού PLLA και των συνθέτων HA/PLLA.

Πίνακας 4.3: Χαρακτηριστικά θερμικής αποδόμησης του καθαρού PLLA και των συνθέτων HA/PLLA (w/w).

HA/PLLA (w/w)	T _{onset} (°C)	T _{peak} (°C)	Υπόλειμμα (%)	T _{endset} (°C)	T _{midpoint} (°C)
PLLA	347.2±0.6	366.1±0.2	3.8±0.2	378.2±0.5	361.4±0.1
5/95	344.5±0.2	363.5±0.1	8.7±0.5	375.4±0.1	358.9±0.0
10/90	342.9±0.2	362.6±0.3	13.3±0.7	373.3±0.0	357.1±0.3
20/80	337.9±0.3	358.1±0.0	21.9±0.2	366.5±1.0	351.4±0.3

4.5 Δοκιμή εφελκυσμού

Πραγματοποιήθηκε δοκιμή εφελκυσμού στα δοκίμια των συνθέτων του PLLA και διαπιστώθηκε αύξηση του μέτρου ελαστικότητας Young αυξανόμενης της περιεκτικότητας σε HA (Πίνακας 4.4). Η αύξηση αυτή αιτιολογείται από την παρουσία των ανόργανων νανοσωματιδίων που ευνοούν την αύξηση κρυσταλλικότητας της μήτρας [7][8], όπως αποδεικνύεται από τα αποτελέσματα DSC και XRD.



Διάγραμμα 4.5: Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης του PLLA και των συνθέτων HA/PLLA (w/w).

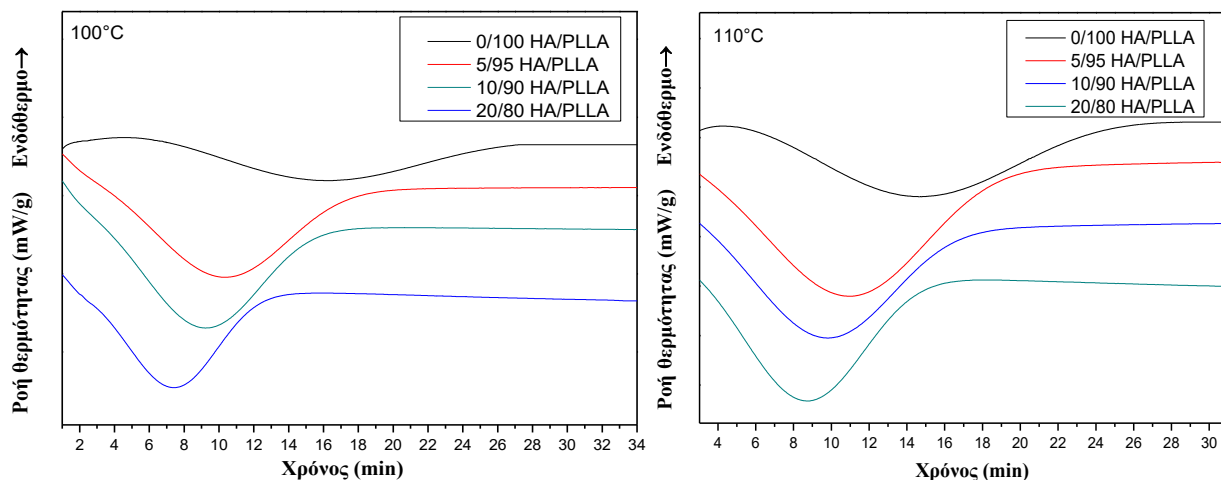
Πίνακας 4.4: Μηχανικές ιδιότητες του PLLA και των συνθέτων HA/PLLA (w/w).

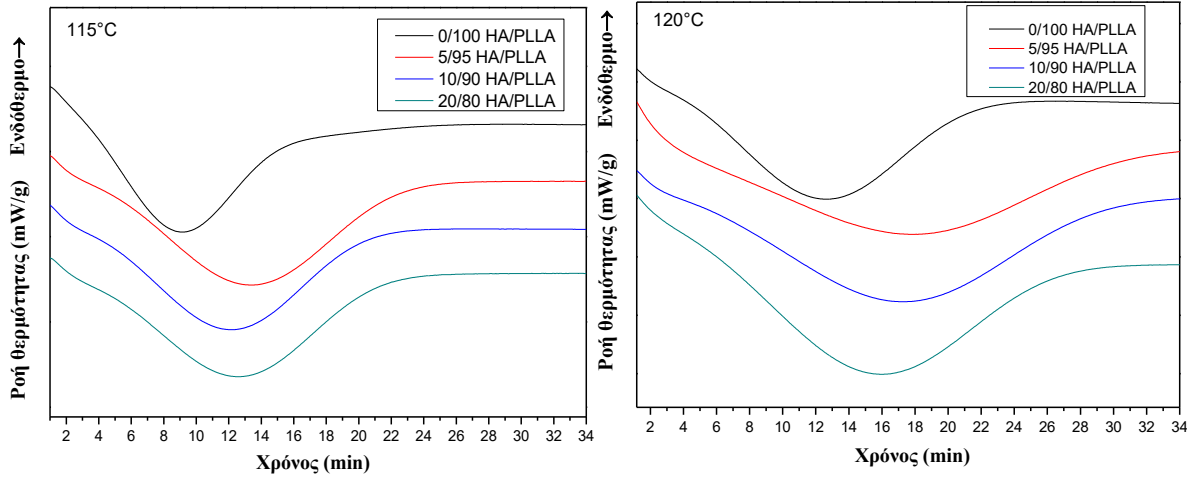
HA/PLLA (w/w)	Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	Μέτρο ελαστικότητας (MPa)	Παραμόρφωση στη θραύση (%)
PLLA	56.53±0.69	3058±30	2.75±0.07
5/95	55.99±3.65	2838±228	3.35±0.47
10/90	51.72±1.40	3145±184	2.82±0.31
20/80	43.64±2.77	3413±258	2.32±0.40

4.6 Μελέτη κινητικής ισοθερμοκρασιακής κρυστάλλωσης PLLA παρουσία HA

Για την μελέτη της κινητικής της κρυστάλλωσης του PLLA στα σύνθετα HA/PLLA, πραγματοποιήθηκαν πειράματα ισοθερμοκρασιακής κρυστάλλωσης στους 100, 110, 115 και 120 °C με την τεχνική DSC.

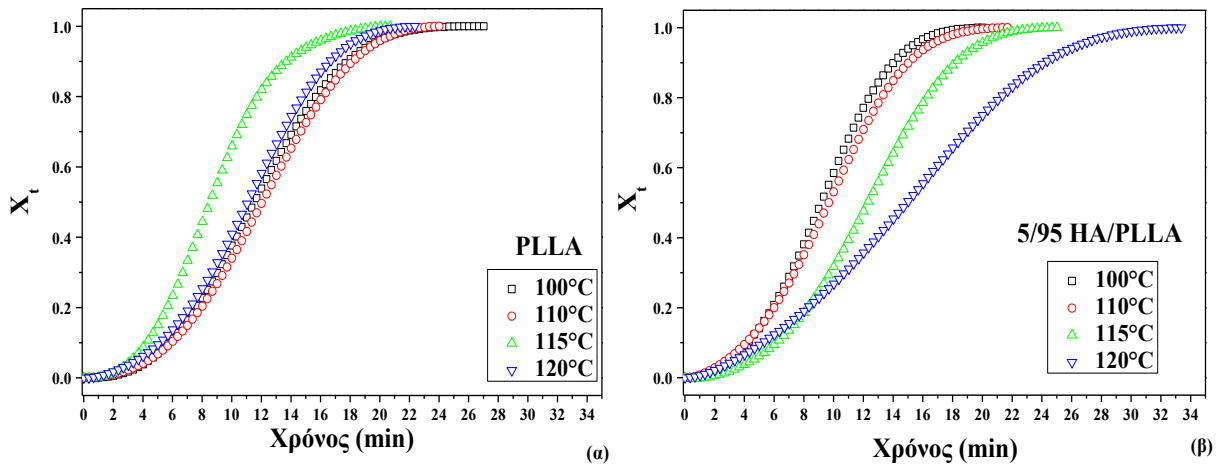
Σύμφωνα με τις καμπύλες της ισοθερμοκρασιακής κρυστάλλωσης παρατηρείται ότι στους 100 °C και 110 °C η κρυστάλλωση πραγματοποιείται ταχύτερα με αύξηση της περιεκτικότητας του HA. Παράλληλα, στις θερμοκρασίες 115 °C και 120 °C (που προσεγγίζουν την θερμοκρασία τήξης του καθαρού PLLA) παρατηρείται το αντίθετο, δηλαδή η κρυστάλλωση καθυστερεί στα νανοσύνθετα σε σύγκριση με το καθαρό PLLA. Έτσι λοιπόν και σε αντιπαράβολή με τις προηγούμενες μεθόδους ανάλυσης του φαινομένου της κρυστάλλωσης, συμπεραίνεται ότι δεν παίζει ρόλο μόνο η περιεκτικότητα του HA αλλά και η θερμοκρασία στην οποία λαμβάνει χώρα το φαινόμενο.

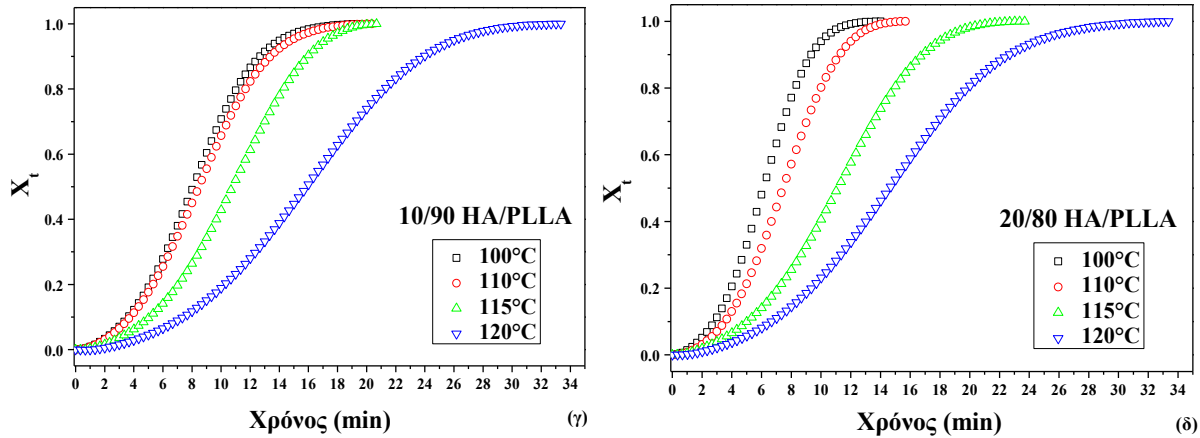




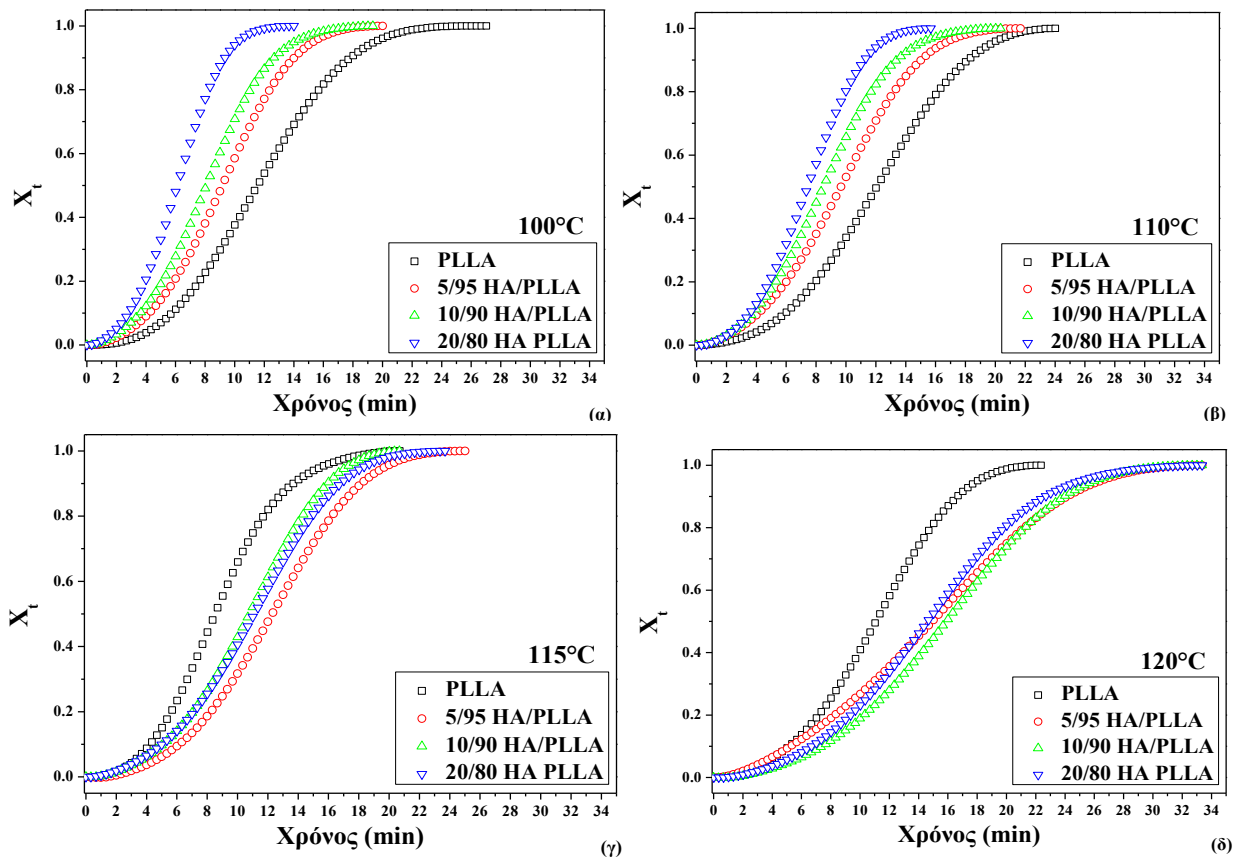
Διάγραμμα 4.6: Χαρακτηριστικές καμπύλες DSC ισοθερμοκρασιακής κρυστάλλωσης του PLLA και των συνθέτων HA/PLLA (w/w) σε θερμοκρασίες 100, 110, 115 και 120 °C αντίστοιχα

Σύμφωνα με το Διάγραμμα 4.7, παρατηρείται ότι ο ταχύτερος ρυθμός κρυστάλλωσης των συνθέτων καταγράφεται στους 100 °C, ενώ για το καθαρό PLLA στους 115 °C. Στο Διάγραμμα 4.8, παρατηρείται ότι στις θερμοκρασίες 100 °C και 110 °C ο ρυθμός κρυστάλλωσης των συνθέτων είναι ταχύτερος του καθαρού PLLA, ενώ στις θερμοκρασίες 115 °C και 120 °C παρατηρείται η αντίθετη συμπεριφορά.





Διάγραμμα 4.7: Καμπύλες σχετικής κρυσταλλικότητας X_t του PLLA και των συνθέτων HA/PLLA (w/w) στις εξεταζόμενες περιεκτικότητες & θερμοκρασίες.



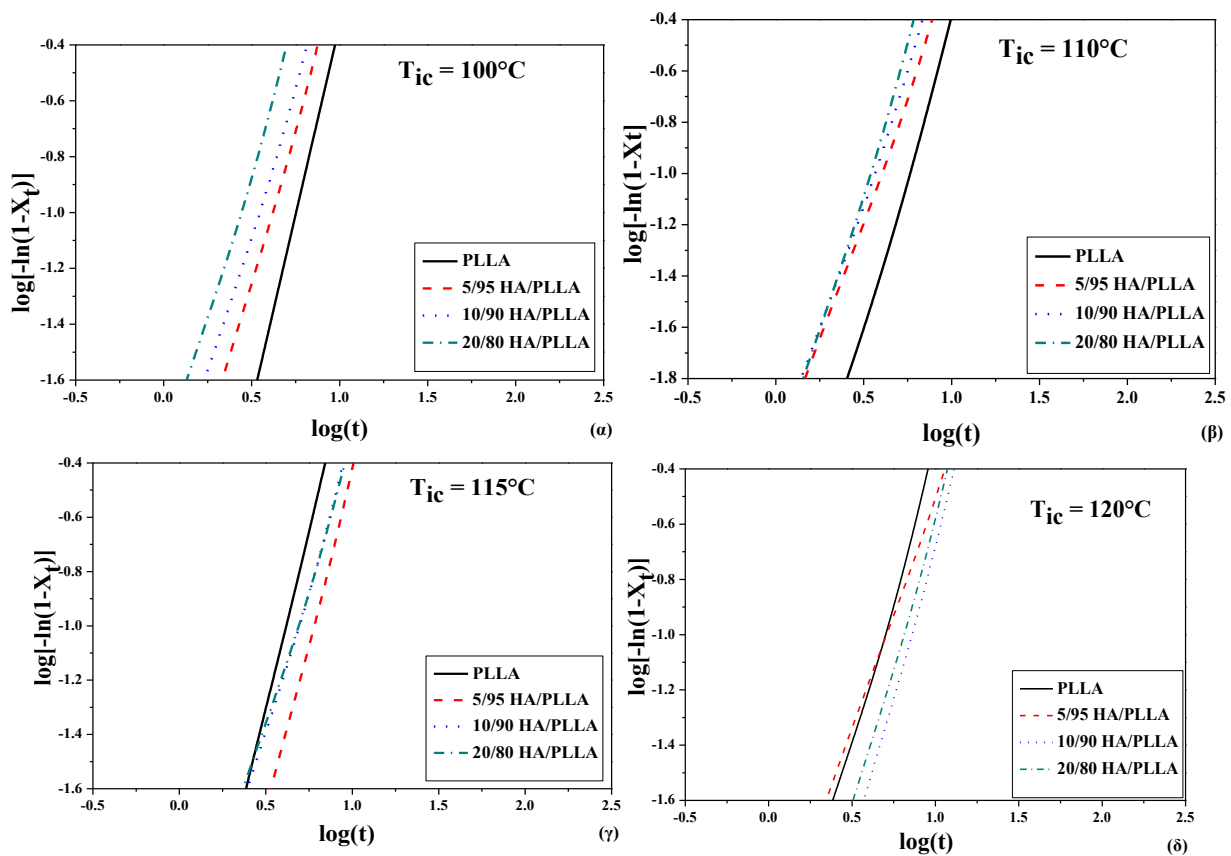
Διάγραμμα 4.8: Καμπύλες σχετικής κρυσταλλικότητας X_t του PLLA και των συνθέτων HA/PLLA (w/w), στις εξεταζόμενες θερμοκρασίες & περιεκτικότητες.

Επίσης, από τις καμπύλες σχετικής κρυστάλλωσης (Διάγραμμα 4.7) με προσαρμογή στο 10 % έως 90 % της κρυσταλλικής μετατροπής, μπορούν να εξαχθούν οι τιμές των n (ο εκθέτης Avrami, ο οποίος εκφράζει τη διαδικασία πυρήνωσης) και k (η σταθερά ανάπτυξης, η οποία εξαρτάται

από την πυρήνωση και την ανάπτυξη των κρυστάλλων) (Πίνακας 4.5). Στο εύρος αυτό, η σχέση μεταξύ των όρων $\log[-\ln(1-X_t)]$ και $\log(t)$ είναι γραμμική (Διάγραμμα 4.9). Οι σταθερές n και k προσδιορίζονται από την κλίση και την αποτέμνουσα αντίστοιχα [9].

Οι τιμές n για το καθαρό PLLA στο εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος είναι σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία και αντιστοιχούν σε ανάπτυξη σφαιρουλιτών που σχηματίστηκαν κατά την ισοθερμοκρασιακή κρυστάλλωση. Όταν η τιμή του n προσεγγίζει το 3 συμβαίνει ετερογενής πυρήνωση σε μορφή σφαιρών 3 διαστάσεων και στις περιπτώσεις όπου το n προσεγγίζει το 2 λαμβάνει χώρα πυρήνωση σε μορφή δίσκων 2 διαστάσεων [10][11][12]. Στις θερμοκρασίες 100 και 110 °C παρατηρείται μείωση του k στα σύνθετα σε σχέση με το καθαρό PLLA, και μείωση του χρόνου ημιζωής της κρυστάλλωσης $t_{1/2}$ με αύξηση της περιεκτικότητας σε HA (Πίνακας 4.5).

Αντιθέτως, στις θερμοκρασίες κρυστάλλωσης όπου βρισκόμαστε κοντά στο σημείο τήξης του PLLA, 115 & 120°C, παρατηρείται αύξηση του k και του χρόνου ημιζωής $t_{1/2}$. Σε όλες τις διαφορετικές περιεκτικότητες ο χρόνος ημιζωής αυξάνεται με την αύξηση της T_{ic} (Πίνακας 4.5) [10].



Διάγραμμα 4.9: Γραφικές παραστάσεις της εξίσωσης Avrami για το PLLA και τα συνθέτα HA/PLLA (w/w), στις εξεταζόμενες περιεκτικότητες & θερμοκρασίες.

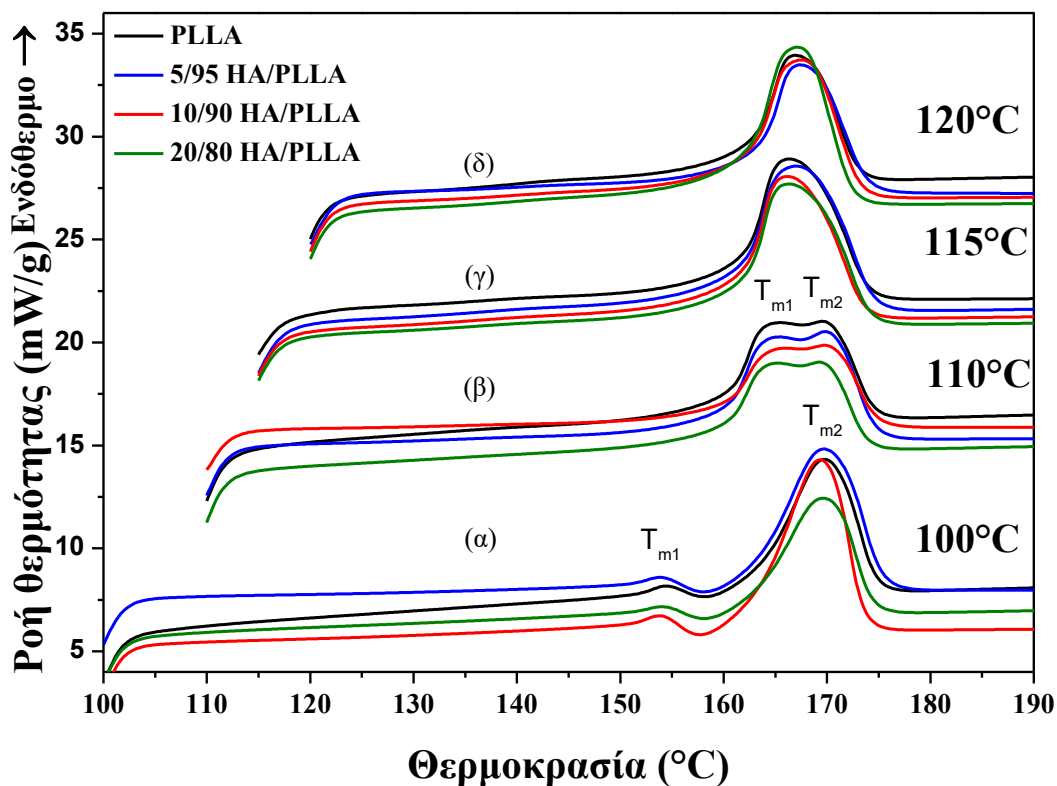
Πίνακας 4.5: Αποτελέσματα ανάλυσης Ανγραμτί του PLLA και των συνθέτων HA/PLLA (w/w).

HA/PLLA (w/w)		PLLA		5/95		
T _{ic} (°C)	n	k (min ⁻ⁿ)	t _{1/2} (min)	n	k (min ⁻ⁿ)	t _{1/2} (min)
100	2.73	8.80x10 ⁻⁴	11.55	2.62	2.16x10 ⁻³	8.36
110	2.76	7.30x10 ⁻⁴	11.98	2.44	2.83x10 ⁻³	9.50
115	2.72	2.05x10 ⁻³	8.54	2.88	1.04x10 ⁻³	12.20
120	2.68	1.14x10 ⁻³	10.93	2.49	2.94x10 ⁻³	14.43
HA/PLLA (w/w)		10/90		20/80		
T _{ic} (°C)	n	k (min ⁻ⁿ)	t _{1/2} (min)	n	k (min ⁻ⁿ)	t _{1/2} (min)
100	2.52	3.71x10 ⁻³	8.04	2.75	4.84x10 ⁻³	6.09
110	2.48	3.54x10 ⁻³	8.39	2.76	2.75x10 ⁻³	7.41
115	2.82	8.60x10 ⁻⁴	10.71	2.76	9.00x10 ⁻⁴	11.07
120	2.67	4.50x10 ⁻⁴	15.62	2.58	7.70x10 ⁻⁴	13.99

4.7 Θερμοδυναμική μελέτη της ισοθερμοκρασιακής κρυστάλλωσης PLLA παρουσία HA

Για την περαιτέρω μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης στην κρυσταλλικότητα και στην τήξη του PLLA, μελετήθηκαν οι καμπύλες τήξης του καθαρού PLLA και των συνθέτων, μετά τη διαδικασία της ισοθερμοκρασιακής κρυστάλλωσης για κάθε εξεταζόμενη θερμοκρασία (Διάγραμμα 4.10). Παρατηρήθηκε ότι στους 100°C και 110°C εμφανίστηκαν δύο κορυφές T_{m1} , T_{m2} , ενώ στις υψηλότερες θερμοκρασίες όπου πλησιάζουν την θερμοκρασία τήξης του καθαρού PLLA εμφανίζεται μονή κορυφή τήξης (Πίνακας 4.6).

Το φαινόμενο των δύο κορυφών οφείλεται σε ατελείς και μικρούς κρυστάλλους που δημιουργούνται κατά την κρυστάλλωση σε χαμηλές θερμοκρασίες. Οι κρύσταλλοι αυτοί είναι υπεύθυνοι για την εμφάνιση της 1^{ης} κορυφής T_{m1} [13].



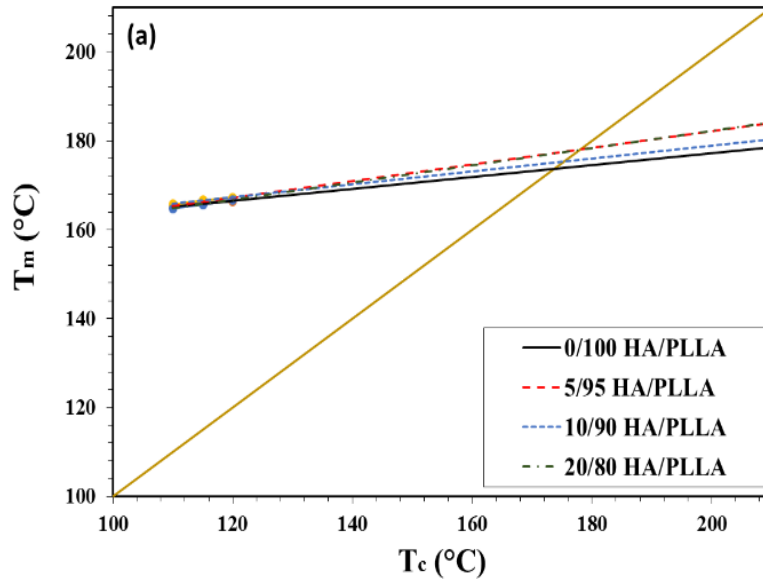
Διάγραμμα 4.10: Καμπύλες τήξης μετά από ισοθερμοκρασιακή κρυστάλλωση του PLLA και των συνθέτων HA/PLLA (w/w) στις εξεταζόμενες περιεκτικότητες & θερμοκρασίες.

Πίνακας 4.6: Αποτελέσματα τήξης του PLLA και των συνθέτων HA/PLLA (w/w) μετά από ισοθερμοκρασιακή κρυστάλλωση.

HA/PLLA (w/w)	PLLA		5/95		10/90		20/80	
T_{ic} (°C)	T_{m1}	T_{m2}	T_{m1}	T_{m2}	T_{m1}	T_{m2}	T_{m1}	T_{m2}
100	154.0	169.1	153.7	169.2	153.6	168.8	153.9	169.0
110	165.0	169.0	165.1	169.5	165.8	169.4	164.8	168.8
115	165.9		166.5		165.7		165.7	
120	166.9		167.0		167.2		166.7	

Εφαρμόστηκε η μέθοδος Hoffmann – Weeks [14], σύμφωνα με την οποία μετράται η θερμοκρασία τήξης T_m δειγμάτων του πολυμερούς, τα οποία έχουν κρυσταλλωθεί ισοθερμοκρασιακά σε διάφορες θερμοκρασίες T_c . Αν τα πειραματικά δεδομένα ενωθούν με ευθεία και γίνει προεκβολή αυτής στο σημείο όπου $T_m=T_c$, προκύπτει η θερμοκρασία T_m^0 , δηλαδή η θερμοκρασία τήξης στο σημείο θερμοδυναμικής ισορροπίας (Πίνακας 4.7). Η T_m^0 του καθαρού PLLA δηλώνει την θερμοκρασία τήξης των ιδανικά τέλειων κρυστάλλων του πολυμερούς. Η απόκλιση των τιμών T_m^0 του καθαρού PLLA σε σχέση με τα νανοσύνθετα μπορεί

να οφείλεται στην παρουσία του HA, που επεμβαίνει στο μηχανισμό κρυστάλλωσης του PLLA παρεμποδίζοντας την ανάπτυξη των κρυστάλλων και μειώνοντας το πάχος των κρυσταλλικών φυλλιδίων [15].



Διάγραμμα 4.11: Θερμοκρασία τήξης συναρτήσει της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης για τον προσδιορισμό του T_m^* σύμφωνα με το μοντέλο Hoffman – Weeks του PLLA και των συνθέτων HA/PLLA (w/w).

Πίνακας 4.7: Σημεία τήξης κατά την θερμοδυναμική ισορροπία του PLLA και των συνθέτων HA/PLLA (w/w) μετά από ισοθερμοκρασιακή κρυστάλλωση.

HA/PLLA (w/w)	Εξίσωση	R ²	T _m ⁰ (°C)
PLLA	$\gamma = 0.134x + 150.33$	0.9813	173.6
5/95	$\gamma = 0.187x + 144.69$	0.9438	177.9
10/90	$\gamma = 0.145x + 149.87$	0.9830	175.4
20/80	$\gamma = 0.194x + 143.39$	0.9991	177.9

Για την ανάλυση του ρυθμού ανάπτυξης των σφαιρουλιτών σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία χρησιμοποιήθηκε η κλασική θεωρία ανάπτυξης κρυστάλλων Lauritzen – Hoffman [16]. Ο ρυθμός ανάπτυξης κρυστάλλων G συνδέεται με τον βαθμό υπέρψυξης ($T_m^0 - T_c$) μέσω της Εξίσωσης 4.1:

$$\ln G + \frac{U^*}{R(T_c - T_\infty)} = \ln G_0 - \frac{K_g}{T_c(T_m^0 - T_c)} \quad [\text{Εξ. 4.1}]$$

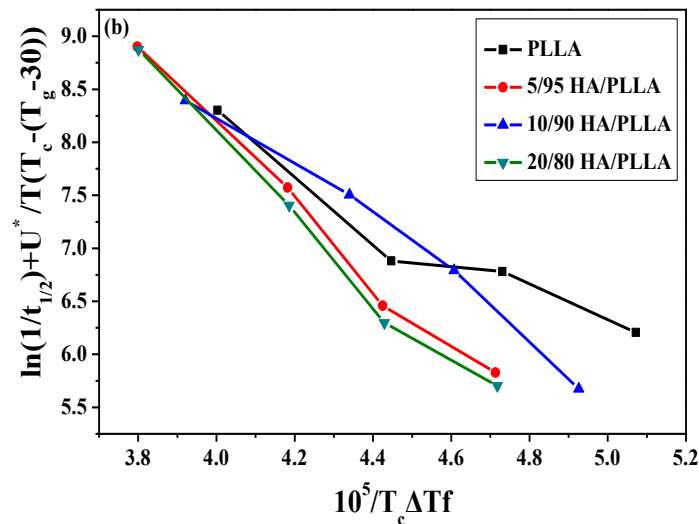
Όπου, G_0 είναι προεκθετικός παράγοντας. Ο πρώτος εκθετικός όρος εκφράζει την επίδραση της διάχυσης στο ρυθμό ανάπτυξης, ενώ ο δεύτερος τη συνεισφορά της διεργασίας πυρήνωσης. U^*

είναι η ενέργεια ενεργοποίησης μοριακής διάχυσης στη διεπιφάνεια μεταξύ τήγματος και κρυστάλλου, τυπική τιμή είναι $U^*=1500$ cal/mol (6280 J/mol), K_g είναι ο παράγοντας πυρήνωσης, T_∞ είναι η θερμοκρασία κάτω από την οποία σταματά η διάχυση και εκφράζεται ως $T_g - 30$ K [17].

Εισάγοντας την εξίσωση αυτή στην Εξίσωση 4.2, προκύπτει η έκφραση της L-H:

$$\left(\frac{1}{t_{1/2}}\right) = \left(\frac{1}{t_{1/2}}\right)_0 \exp[-U^*/R(T_c - T_\infty)] \times \exp[-K_g/T_c \cdot \Delta T \cdot f] \quad [\text{Εξ. 4.2}]$$

και κατασκευάζεται το Διάγραμμα 4.12, όπου τα δεδομένα για τον ρυθμό ανάπτυξης των σφαιρουλιτών εμφανίζονται σε σχεδόν ευθείες, για όλες τις θερμοκρασίες T_m^0 , πράγμα που υποδηλώνει ότι δεν υπάρχει μετάβαση από το καθεστώς I σε II ή από II σε III. Η κλίση των ευθειών αντιπροσωπεύει την παράμετρο πυρήνωσης K_g που σύμφωνα με την βιβλιογραφία δηλώνει καθεστώς κρυστάλλωσης II [18][19][20][21][22].



Διάγραμμα 4.12: Λογαριθμική μορφή εξίσωσης Lauritzen – Hoffman του PLLA και των συνθέτων HA/PLLA (w/w).

Πίνακας 4.8: Τιμές παραμέτρου πυρήνωσης K_g .

HA/PLLA (w/w)	Eq. Hoffman-Lauritzen	K_g (K ²)	$\ln G_0$
PLLA	$y = -1.9799x + 16.21$	1.98×10^5	16.21
5/95	$y = -3.4591x + 21.99$	3.46×10^5	21.99
10/90	$y = -3.1361x + 21.16$	3.14×10^5	21.16
20/80	$y = -3.5550x + 22.29$	3.56×10^5	22.29

4.8 Συμπεράσματα

Σύμφωνα με τις μεθόδους ανάλυσης που πραγματοποιήθηκαν, παρατηρήθηκε ότι η ικανότητα κρυστάλλωσης της μήτρα PLLA αυξήθηκε με την παρουσία νανοσωματιδίων HA. Συγκεκριμένα παρατηρήθηκε ότι η παρουσία των σωματιδίων του HA μπορεί να ενισχύσει την ικανότητα πυρήνωσης αλλά και να περιορίσει την κινητικότητα των αλυσίδων κατά την διαδικασία της κρυστάλλωσης του PLLA και να περιορίσει το ποσοστό κρυσταλλικότητας. Επίσης, παρατηρήθηκε αισθητή υποβάθμιση της θερμικής σταθερότητας για το σύνθετο με την μεγαλύτερη αναλογία σε HA (20/80 w/w).

Η μηχανική αντοχή των συνθέτων σε σύγκριση με την πολυμερική μήτρα, δεν εμφάνισε σημαντική μείωση για συγκεντρώσεις HA 5% κ.β. και 10% κ.β. Η μεγαλύτερη μείωση, 22%, παρατηρήθηκε στο σύνθετο περιεκτικότητας 20% κ.β. Το μέτρο ελαστικότητας αυξήθηκε 3% στην συγκέντρωση HA 10% κ.β. και 12% στην συγκέντρωση 20% κ.β. Η παραμόρφωση στη θραύση ήταν υψηλότερη σε σχέση με το καθαρό PLLA, στις συγκεντρώσεις 5% κ.β. και 10% κ.β.

Κατά τη μελέτη του φαινομένου της κρυστάλλωσης συμπεραίνεται ότι δεν παίζει ρόλο μόνο η περιεκτικότητα του HA αλλά και η θερμοκρασία στην οποία λαμβάνει χώρα. Εξετάζοντας το φαινόμενο ισοθερμοκρασιακά, παρατηρείται μέγιστος ρυθμός κρυστάλλωσης στους 100°C για τα σύνθετα, ενώ για το καθαρό PLLA στους 115°C. Στις θερμοκρασίες 100°C και 110°C, τα νανοσωματίδια επιτάχυναν την κρυστάλλωση της μήτρας, ενώ στους 115°C και 120°C παρατηρήθηκε αντίθετη συμπεριφορά λόγω προσέγγισης της θερμοκρασίας τήξης του PLLA όπου η αυξημένη κινητικότητα των αλυσίδων δυσχεραίνει την ένταξή τους στο κρυσταλλογραφικό πλέγμα.

Σύμφωνα με τις καμπύλες τήξης του καθαρού PLLA και των συνθέτων μετά την ισοθερμοκρασιακή κρυστάλλωση, παρατηρήθηκε ότι η μορφή τους εξαρτάται από την θερμοκρασία στην οποία λαμβάνει χώρα η κρυστάλλωση και όχι από την περιεκτικότητα του HA. Στους 100°C και 110°C εμφανίστηκαν δύο κορυφές τήξης ενώ στις υψηλότερες θερμοκρασίες όπου προσεγγίζεται η θερμοκρασία τήξης του καθαρού PLLA εμφανίζεται μονή κορυφή τήξης. Το φαινόμενο των δύο κορυφών συνδέεται με ευρεία κατανομή στο μέγεθος των κρυσταλλιτών που σχηματίζονται κατά την κρυστάλλωσή του και οφείλεται σε ατελείς και μικρούς κρυστάλλους που δημιουργούνται κατά την κρυστάλλωση σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Βιβλιογραφία κεφαλαίου 4

- [1] Kale, G., Auras, R., & Singh, S. P. (2006). Degradation of Commercial Biodegradable Packages under Real Composting and Ambient Exposure Conditions. *Journal of Polymers and the Environment*, 14(3), 317-334. doi:10.1007/s10924-006-0015-6
- [2] Mathew, A. P., Oksman, K., & Sain, M. (2005). Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC). *Journal of Applied Polymer Science*, 97(5), 2014-2025. doi:10.1002/app.21779
- [3] Halász, K., & Csóka, L. (2013). Plasticized Biodegradable Poly(lactic acid) Based Composites Containing Cellulose in Micro- and Nanosize. *Journal of Engineering*, 2013, 1-9. doi:10.1155/2013/329379
- [4] Liuyun, J., Chengdong, X., Lixin, J., & Lijuan, X. (2014). Effect of hydroxyapatite with different morphology on the crystallization behavior, mechanical property and in vitro degradation of hydroxyapatite/poly(lactic-co-glycolic) composite. *Composites Science and Technology*, 93, 61-67. doi:10.1016/j.compscitech.2013.12.026
- [5] Shikinami, Y. (1999). Bioresorbable devices made of forged composites of hydroxyapatite (HA) particles and poly-L-lactide (PLLA): Part I. Basic characteristics. *Biomaterials*, 20(9), 859-877. doi:10.1016/s0142-9612(98)00241-5
- [6] Ferri, J., Jordá, J., Montanes, N., Fenollar, O., & Balart, R. (2017). Manufacturing and characterization of poly(lactic acid) composites with hydroxyapatite. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 31(7), 865-881. doi:10.1177/0892705717729014
- [7] Dubinenko, G., Zinoviev, A., Bolbasov, E., Kozelskaya, A., Shesterikov, E., Novikov, V., & Tverdokhlebov, S. (2020). Highly filled poly(L-lactic acid)/hydroxyapatite composite for 3D printing of personalized bone tissue engineering scaffolds. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(2), 49662. doi:10.1002/app.49662
- [8] Kim, S., Kang, I., Cheon, K., Jang, T., Kim, H., Jung, H., & Kang, M. (2020). Enhanced Bioactivity of Micropatterned Hydroxyapatite Embedded Poly(L-lactic) Acid for a Load-Bearing Implant. *Polymers*, 12(10), 2390. doi:10.3390/polym12102390
- [9] Αχιλιάς, Δ. (2015). Η επιστήμη των πολυμερών μέσα από λυμένες ασκήσεις, 7
- [10] Souza, D. H., Andrade, C. T., & Dias, M. L. (2014). Isothermal crystallization kinetics of poly(lactic acid)/synthetic mica nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(11). doi:10.1002/app.40322

- [11] Wang, T., Chow, L. C., Frukhtbeyn, S. A., Ting, A. H., Dong, Q., Yang, M., & Mitchell, J. W. (2011). Improve the strength of PLA/HA composite through the use of surface initiated polymerization and phosphonic acid coupling agent. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 116(5), 785. doi:10.6028/jres.116.021
- [12] Wu, D., Wu, L., Zhou, W., Zhang, M., & Yang, T. (2010). Crystallization and biodegradation of polylactide/carbon nanotube composites. *Polymer Engineering & Science*, 50(9), 1721-1733. doi:10.1002/pen.21695
- [13] Zhang, R., Sun, D., Lu, A., Zhong, M., Xiong, G., & Wan, Y. (2017). Equilibrium Melting Temperature of Polymorphic Poly(l-lactide) and Its Supercooling Dependence on Growth Kinetics. *Polymers*, 9(11), 625. doi:10.3390/polym9110625
- [14] Hoffman, J. D., & Weeks, J. J. (1962). Melting process and the equilibrium melting temperature of polychlorotrifluoroethylene. *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry*, 66A(1), 13. doi:10.6028/jres.066a.003
- [15] Liao, R., Yang, B., Yu, W., & Zhou, C. (2007). Isothermal cold crystallization kinetics of polylactide/nucleating agents. *Journal of Applied Polymer Science*, 104(1), 310-317. doi:10.1002/app.25733
- [16] Lauritzen, J. I., & Hoffman, J. D. (1973). Extension of theory of growth of chain-folded polymer crystals to large undercoolings. *Journal of Applied Physics*, 44(10), 4340-4352. doi:10.1063/1.1661962
- [17] Achilias, D. S., Papageorgiou, G. Z., & Karayannidis, G. P. (2005). Evaluation of the Isoconversional Approach to Estimating the Hoffman-Lauritzen Parameters from the Overall Rates of Non-Isothermal Crystallization of Polymers. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 206(15), 1511-1519. doi:10.1002/macp.200500175
- [18] Marega, C., Marigo, A., Noto, V.D., Zannetti, R., Martorana, A., Paganetto, G. (1992). Structure and crystallization kinetics of poly(L-lactic acid). *Die Makromol. Chem.*, 193, 1599-1606
- [19] Tsuji, H., Tezuka, Y., Saha, S. K., Suzuki, M., & Itsuno, S. (2005). Spherulite growth of l-lactide copolymers: Effects of tacticity and comonomers. *Polymer*, 46(13), 4917-4927. doi:10.1016/j.polymer.2005.03.069
- [20] Lorenzo, M. L. (2005). Crystallization behavior of poly(l-lactic acid). *European Polymer Journal*, 41(3), 569-575. doi:10.1016/j.eurpolymj.2004.10.020

[21] Abe, H., Kikkawa, Y., Inoue, Y., & Doi, Y. (2001). Morphological and Kinetic Analyses of Regime Transition for Poly[(S)-lactide] Crystal Growth. *Biomacromolecules*, 2(3), 1007-1014. doi:10.1021/bm015543v

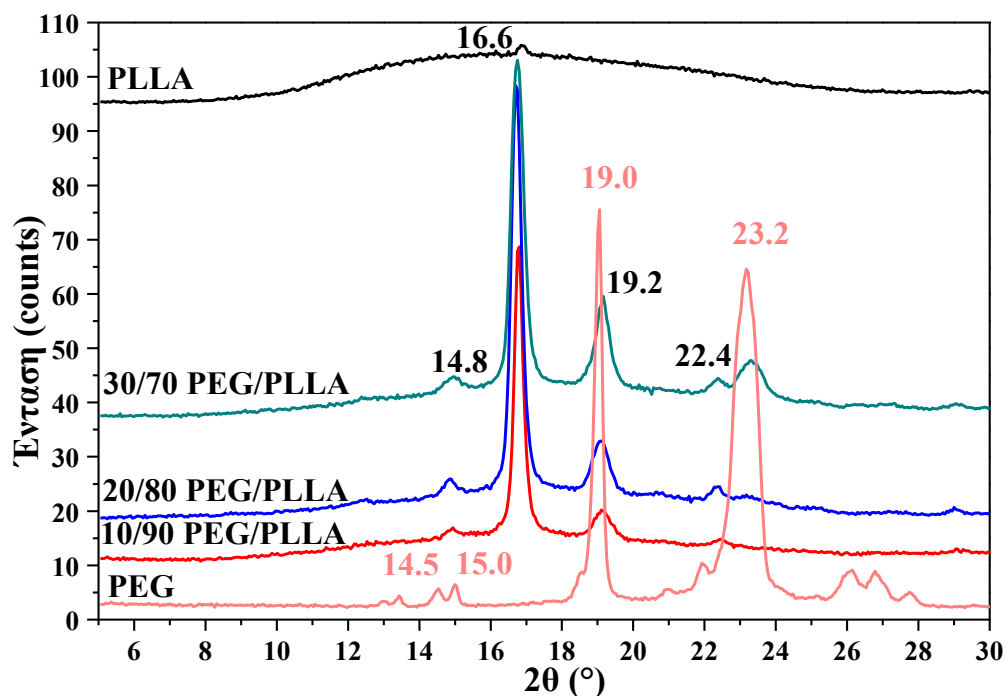
[22] Abe, H., Harigaya, M., Kikkawa, Y., Tsuge, T., & Doi, Y. (2005). Crystal Growth and Solid-State Structure of Poly(lactide) Stereocopolymers. *Biomacromolecules*, 6(1), 457-467. doi:10.1021/bm049497l

Κεφάλαιο 5ο: Μελέτη της επίδρασης της PEG στις ιδιότητες και στο μηχανισμό κρυστάλλωσης του PLLA

5.1 Χαρακτηρισμός μιγμάτων PEG/PLLA

5.1.1 Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD)

Για την μελέτη της επίδρασης της πολυαιθυλενογλυκόλης στην κρυσταλλικότητα της πολυμερικής μήτρας του PLLA σε μίγματα διαφόρων περιεκτικότητας, πραγματοποιήθηκε ανάλυση με περίθλαση ακτίνων Χ, XRD. Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται τα φάσματα που ελήφθησαν από το XRD.



Διάγραμμα 5.1: Φάσματα XRD του καθαρού PLLA, της PEG και των μιγμάτων PEG/PLLA (w/w).

Η ευρεία περιοχή $2\theta=10-25^\circ$, κάτω από την κύρια κορυφή του PLLA (16.6°) σχετίζεται με την αταξία του υλικού. Η κύρια ασθενής κορυφή αποδίδεται στο (200) ή/και το (110) επίπεδο του κρυσταλλικού πλέγματος των α και α' – μορφής κρυστάλλων του PLLA [1]. Όσο πιο ευρεία είναι αυτή η περιοχή τόσο πιο άμορφο είναι το υλικό [2][3]. Οι μεγαλύτερης έντασης κορυφές περίθλασης της καθαρής PEG εμφανίστηκαν στις $2\theta=19^\circ$ και 23.2° .

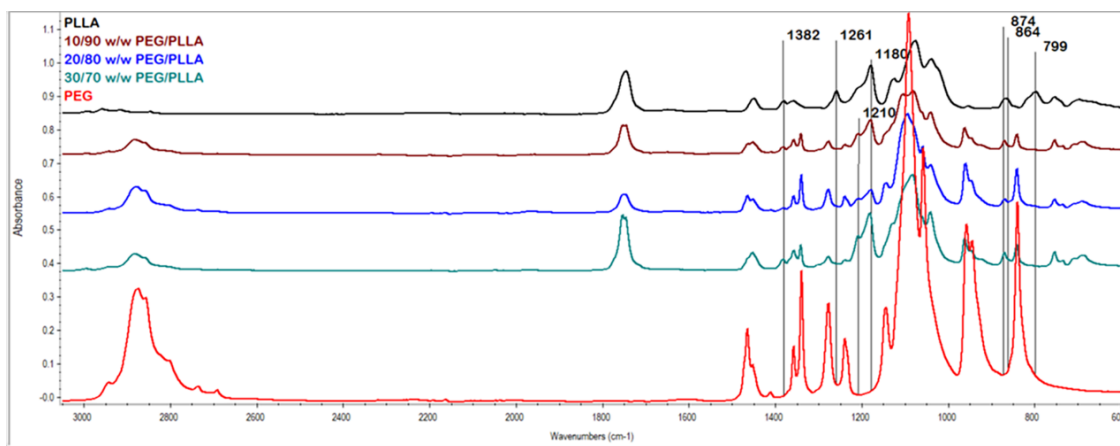
Μετά την ενσωμάτωση της PEG στο PLLA, η ένταση της περίθλασης στις 16.9° αποκτά μεγαλύτερη τιμή από αυτή του καθαρού PLLA. Η συμπεριφορά αυτή αποτελεί ένδειξη ότι η παρουσία της PEG βοηθά στο μηχανισμό κρυστάλλωσης των αλυσίδων του PLLA. Σύμφωνα με τους Li et al. [4], που παρασκεύασαν μίγματα PLLA/PEG-10,000 με ομόστροφο δικόχλιο εκβολέα και 5, 10, 15 και 20 % κ.β. PEG, η συμπεριφορά αυτή υποδηλώνει ότι το PLLA μπορεί να σχηματίσει μεγαλύτερη ποσότητα α – μορφής κρυστάλλων. Η αύξηση της έντασης των κορυφών στις $2\theta = 14.8^\circ, 19.2^\circ$ και 22.4° φαίνεται να συνδέεται με την PEG αφού ακολουθεί την ίδια τάση με την αύξηση της περιεκτικότητας των μιγμάτων σε PEG [5].

5.1.2 Φασματοσκοπία Υπέρυθρου Μετασχηματισμού Fourier με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση (FTIR/ATR)

Σύμφωνα με τα φάσματα του FTIR (Διάγραμμα 5.2) για το καθαρό PLLA, την καθαρή PEG και τα μίγματα αυτών στο εύρος $600-3100\text{ cm}^{-1}$, τα μίγματα εμφανίζουν σχεδόν τις ίδιες κορυφές απορρόφησης με τα καθαρά PLLA και PEG. Παρόλα αυτά η χαρακτηριστική κορυφή του PLLA στα 1261 cm^{-1} για τη δόνηση απορρόφησης του C-OO-C δεν εμφανίστηκε στα φάσματα των μιγμάτων. Επίσης, η χαρακτηριστική κορυφή απορρόφησης του PLLA στα 799 cm^{-1} , που οφείλεται στη δόνηση των οξυγονούχων ομάδων στις ακραίες θέσεις του PLLA, δεν παρατηρήθηκε στα μίγματα. Ο ιονισμός των οξυγόνων των ακραίων αυτών ομάδων φέρνει αλληλεπίδραση με τις παρακείμενες ομάδες της PEG, που περιέχουν υδρογόνα, φαινόμενο που οδηγεί στην αλλαγή πολικότητας του δεσμού λόγω της δημιουργίας δεσμών υδρογόνου. Η απουσία της κορυφής μπορεί να οφείλεται στην αλλαγή αυτή.

Η κορυφή που εμφανίζεται στα 1210 cm^{-1} οφείλεται στο συνδυασμό δονήσεων των ομάδων C-O-C και $-\text{CH}_3$. Σύμφωνα με τους Tan et al. [6] και Buzarovska et al. [7], η κορυφή στα 1210 cm^{-1} συνδέεται με την κρυσταλλική φάση. Η κορυφή αυτή εμφανίζεται μετά την ενσωμάτωση της PEG στο PLLA και γίνεται εντονότερη με την αύξηση της περιεκτικότητας. Το γεγονός ότι η κορυφή στη θέση 864 cm^{-1} έγινε στενότερη και μετατοπίστηκε σε μεγαλύτερο κυματαριθμό (874 cm^{-1}) σημαίνει την εντονότερη οργάνωση της δομής των μιγμάτων PEG/PLLA [6].

Σύμφωνα με τους Buzarovska et al. [7], ο δείκτης κρυσταλλικότητας μπορεί να προσδιοριστεί από την κανονικοποίηση της έντασης των κορυφών που είναι ευαίσθητες στο βαθμό κρυσταλλικότητας στη θέση 1180 cm^{-1} , λόγω επιμήκυνσης του δεσμού C-O-C, ως προς την θέση 1382 cm^{-1} , εξαιτίας της συμμετρικής παραμόρφωσης του $-\text{CH}_3$. Ο δείκτης κρυσταλλικότητας χρησιμοποιείται για τη σύγκριση της κρυσταλλικότητας μεταξύ των διαφορετικών δειγμάτων. Στον Πίνακα 5.2 συνοψίζονται οι μέσοι όροι τριών διαφορετικών FTIR μετρήσεων και παρατηρείται αύξηση του CI με αύξηση της περιεκτικότητας σε PEG.



Διάγραμμα 5.2: Συγκριτικό διάγραμμα φασμάτων FTIR/ATR του PLLA, της PEG και των μιγμάτων PEG/PLLA (w/w) [31].

Πίνακας 5.1: Αποτελέσματα δείκτη κρυσταλλικότητας (CI) από το λόγο εντάσεων I των κορυφών I_{1180}/I_{1383} των φασμάτων FTIR/ATR

PEG/PLLA (w/w)	CI
PLLA	4.82±0.60
10/90	5.31±0.74
20/80	5.86±0.21
30/70	7.32±0.46

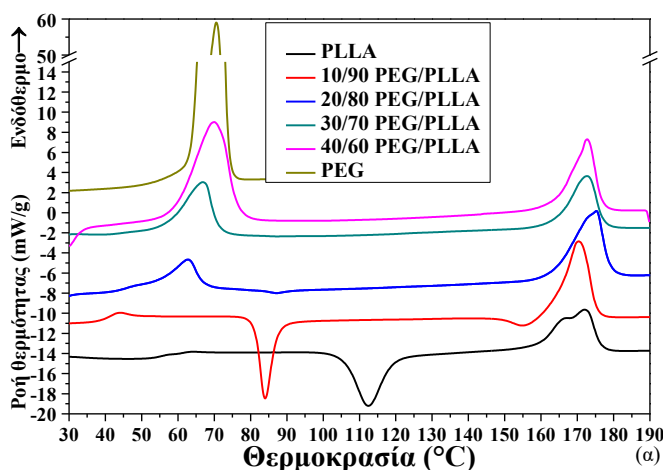
5.1.3 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

Κατά την ανάλυση των θερμογραφημάτων του καθαρού PLLA και των μιγμάτων με PEG (Διάγραμμα 5.3) στον 1^ο κύκλο θέρμανσης, παρατηρείται μετατόπιση της T_g και της T_c σε χαμηλότερες θερμοκρασίες κατά την ενσωμάτωση 10% κ.β. PEG [8]. Επίσης, η κορυφή τήξης της φάσης του PLLA έγινε συμμετρική, οξεία και εμφανίστηκε σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Αυτό οφείλεται, στη δράση της PEG που διευκολύνει την κρυστάλλωση των αλυσίδων του PLLA και βελτιώνει την ποιότητα των σχηματιζόμενων κρυστάλλων.

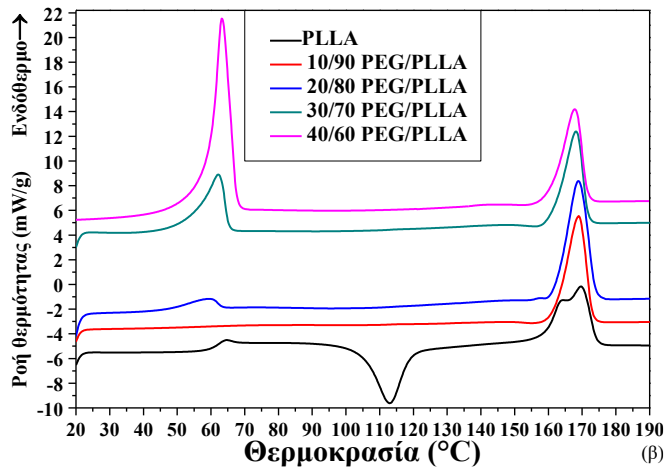
Στο Διάγραμμα 5.5 του κύκλου ψύξης του καθαρού PLLA με ρυθμό 10°C/min δεν παρατηρήθηκε κορυφή κρυστάλλωσης. Όμως, με ενσωμάτωση PEG 10% κ.β., εμφανίζεται κορυφή κρυστάλλωσης κατά την ψύξη περίπου στους 93°C (Πίνακας 5.4). Μετατόπιση της ίδιας κορυφής κατά 6°C εμφανίστηκε κατά την ενσωμάτωση 20% κ.β. PEG. Περαιτέρω όμως αύξηση της περιεκτικότητας σε PEG οδήγησε σε σταδιακή μείωση της $T_{c, PLLA}$. Οι τιμές της $\Delta H_{c, PLLA}$ δε διαφοροποιήθηκαν έως 20 % κ.β. PEG, ενώ με 30 % κ.β. PEG, οι αντίστοιχες τιμές εμφάνισαν μείωση. Επίσης, παρατηρήθηκε κρυστάλλωση της φάσης PEG στα μίγματα 20, 30 και 40% κ.β. PEG, σε αρκετά χαμηλότερο θερμοκρασιακό εύρος από την $T_{c, PLLA}$. Η αύξηση της περιεκτικότητας σε PEG επέφερε αύξηση της $T_{c, PEG}$, που δεν ξεπέρασε όμως την αντίστοιχη T_c της καθαρής PEG.

Ακόμα, με αύξηση της συγκέντρωσης σε PEG αυξήθηκε και η ικανότητα κρυστάλλωσης της φάσης της ($\Delta H_{C,PEG}$, Πίνακας 5.3).

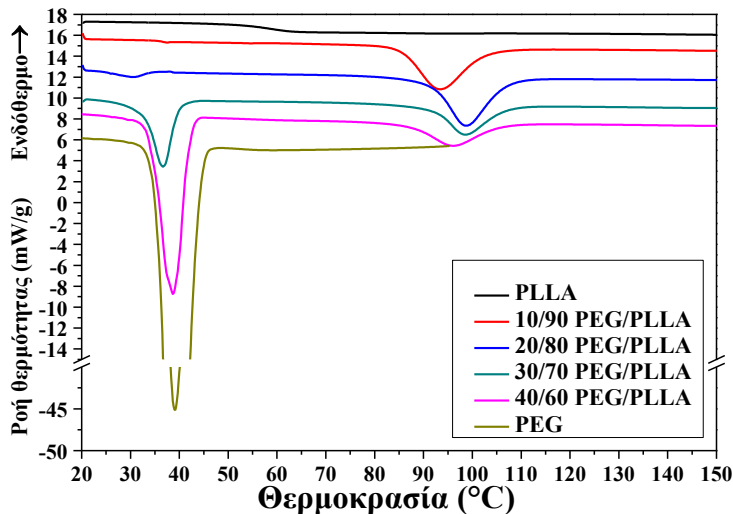
Κατά τη 2^η θέρμανση του PLLA και των μιγμάτων του (Διάγραμμα 5.4), παρατηρείται ότι με ενσωμάτωση 10% κ.β. PEG στο PLLA, η υαλώδης μετάπτωση του δεν ήταν εύκολα διακριτή. Η διαπίστωση αυτή αποδίδεται στην αλληλεπικάλυψή της από την τήξη της PEG, είτε από την μετατόπισή της σε χαμηλότερες τιμές λόγω της πλαστικοποίησης που επέρχεται στο PLLA [9]. Στα μίγματα με 20, 30 και 40% κ.β. PEG, εμφανίστηκε ενδόθερμη κορυφή περίπου στους 60°C που αντιστοιχεί στην τήξη των κρυστάλλων της PEG και είναι εντονότερη όσο αυξάνεται η περιεκτικότητά της. Το φαινόμενο αυτό συνοδεύτηκε από σημαντική αύξηση του ποσοστού κρυσταλλικότητας $X_{C,PEG}$ (Πίνακας 5.3). Περίπου στους 120°C παρατηρήθηκε η ψυχρή κρυστάλλωση του καθαρού PLLA. Παρ'όλα αυτά, σε κανένα από τα εξεταζόμενα μίγματα δεν εμφανίστηκε αυτή η μετάπτωση πιθανότατα επειδή η παρουσία της PEG ευνόησε την ολοκλήρωση της κρυστάλλωσης του PLLA κατά τον κύκλο ψύξης. Η κορυφή τήξης των κρυστάλλων του καθαρού PLLA, έγινε συμμετρική και μετατοπίστηκε σε υψηλότερες τιμές στα μίγματα με την PEG. Ενδεχομένως αυτά τα χαρακτηριστικά κρυστάλλωσης του PLLA να συνδέονται με το γεγονός ότι στα μίγματα με την PEG, η κρυστάλλωση του PLLA πραγματοποιείται κατά την ψύξη, ενώ δεν παρατηρείται ψυχρή κρυστάλλωση. Επίσης, με αύξηση της περιεκτικότητας σε PEG διαπιστώθηκε αύξηση του ποσοστού κρυστάλλωσης $X_{C,PLLA}$.



Διάγραμμα 5.3: Αντιπροσωπευτικές καμπύλες DSC κατά την 1η θέρμανση του PLLA και των μιγμάτων PEG/PLLA (w/w).



Διάγραμμα 5.4: Αντιπροσωπευτικές καμπύλες DSC κατά τη 2η θέρμανση του PLLA και των μιγμάτων PEG/PLLA (w/w).



Διάγραμμα 5.5: Αντιπροσωπευτικές καμπύλες DSC κατά τον κύκλο ψύξης του PLLA και των μιγμάτων PEG/PLLA (w/w).

Πίνακας 5.2: Αποτελέσματα DSC της φάσης του PLLA και της PEG κατά τους κύκλους ψύξης και 2ης θέρμανσης των μιγμάτων PEG/PLLA.

PEG/PLLA (w/w)	$T_{g, PLLA}$ (°C)	$T_{c, PLLA}$ (°C)	$T_{cc, PLLA}$ (°C)	$T_{c, PEG}$ (°C)	$T_{m, PEG}$ (°C)	$T_{m, PLLA}$ (°C)
PLLA	60.8 ± 0.1		120.2 ± 0.3			165.6 ± 0.3
10/90		93.6 ± 0.2				168.7 ± 0.2
20/80		99.2 ± 0.1		30.6 ± 0.0	59.3 ± 0.3	168.2 ± 0.0
30/70		98.7 ± 0.0		36.8 ± 0.1	61.9 ± 0.0	167.6 ± 0.2
40/60		96.4 ± 0.0		38.5 ± 1.0	63.0 ± 0.6	167.4 ± 0.1
PEG				41.8 ± 0.1	64.8 ± 0.2	

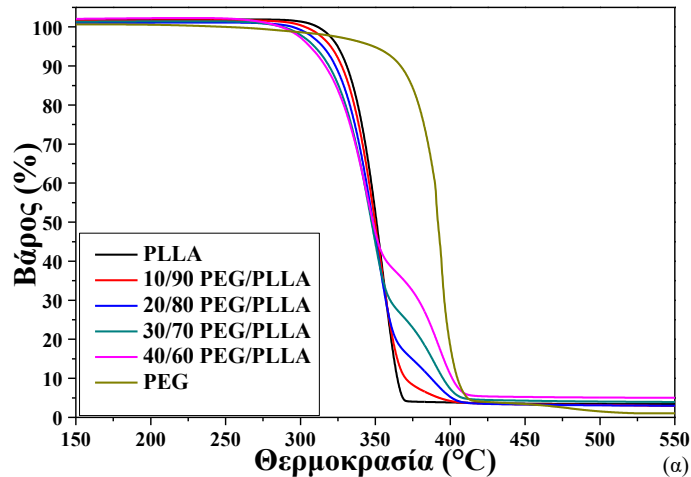
Πίνακας 5.3: Αποτελέσματα DSC της φάσης του PLLA και της PEG κατά τους κύκλους ψύξης και 2ης θέρμανσης των μιγμάτων PEG/PLLA.

PEG/PLLA (w/w)	$\Delta H_{c, PLLA}$ (J/g)	$\Delta H_{c, PEG}$ (J/g)	$\Delta H_{cc, PLLA}$ (J/g)	$\Delta H_{m, PEG}$ (J/g)	$X_{c, PEG}$ (%)	$\Delta H_{m, PLLA}$ (J/g)	$X_{c, PLLA}$ (%)
PLLA			-35.70±0.73			35.64±0.65	-
10/90	-30.29±1.12					38.36±1.41	41.2
20/80	-29.35±0.90	-8.60±0.19		15.87±0.36	8.1	37.60±2.32	40.4
30/70	-26.25±0.33	-68.62±0.62		82.4±0.44	41.9	41.39±1.27	44.5
40/60	-22.41±1.08	-118.61±5.14		134.53±3.61	68.3	42.18±1.24	45.3
PEG		-149.00±5.30		162.33±0.86	82.5		

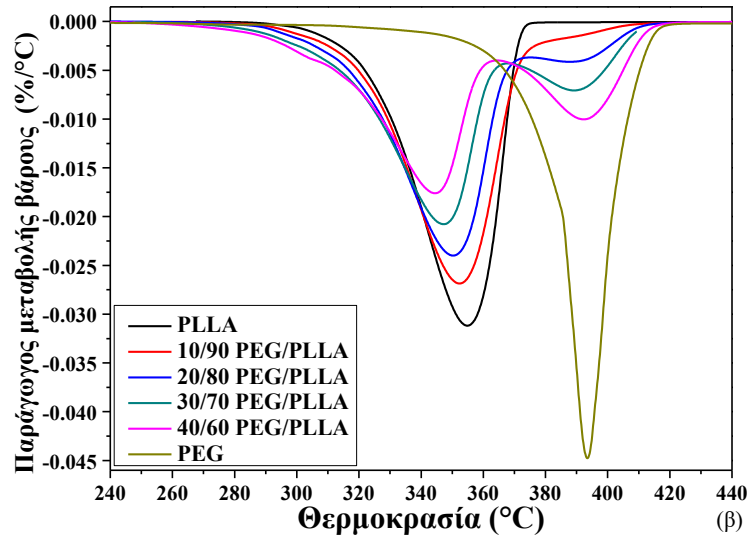
5.1.4 Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (TGA)

Από τα φάσματα TGA της παραγωγού της μεταβολής βάρους σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία των μιγμάτων PEG/PLLA (Διάγραμμα 5.7), παρατηρούμε να εμφανίζονται δύο κορυφές: η πρώτη αντιστοιχεί στη θερμική αποδόμηση της φάσης του PLLA και η δεύτερη στη φάση της PEG.

Από την επεξεργασία των φασμάτων αυτών (Διάγραμμα 5.6) παρατηρήθηκε ότι οι θερμοκρασίες T_{onset} και T_{peak} του PLLA στα μίγματα μειώθηκαν. Αντίθετα, η θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται 50% απώλεια του βάρους του δείγματος $T_{midpoint}$ δεν επηρεάστηκε από την παρουσία της PEG (Πίνακας 5.5). Ομοίως, η $T_{peak,PEG}$ στα μίγματα παραμένει σχεδόν σταθερή, ενώ η ολοκλήρωση της αποδόμησης της πραγματοποιείται σε χαμηλότερο θερμοκρασιακό εύρος.



Διάγραμμα 5.6: Συγκριτικό διάγραμμα της μεταβολής βάρους του PLLA, της PEG και των μιγμάτων PEG/PLLA, συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Διάγραμμα 5.7: Συγκριτικό διάγραμμα της παραγώγου της μεταβολής βάρους του PLLA, της PEG και των μιγμάτων PEG/PLLA, συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Πίνακας 5.4: Χαρακτηριστικά θερμικής αποδόμησης του PLLA, της PEG και των μιγμάτων PEG/PLLA

PEG/PLLA (w/w)	T_{onset} (°C)	$T_{\text{peak,PLLA}}$ (°C)	$T_{\text{peak,PEG}}$ (°C)	Υπόλειμμα (%)	T_{midpoint} (°C)
PLLA	332.2±0.4	365.8±0.1	-	3.7±0.0	360.4±0.8
10/90	323.1±0.9	363.5±0.5	-	3.7±0.4	359.8±0.6
20/80	321.2±2.2	362.5±1.3	405.0±0.1	3.3±0.0	359.6±1.4
30/70	320.1±0.1	360.5±0.8	406.3±1.3	4.5±0.3	359.4±0.9
40/60	319.9±0.6	355.7±0.9	407.3±0.2	5.0±0.4	356.8±1.8
PEG	393.5±0.1	-	404.3±0.0	1.6±0.7	402.0±0.2

5.1.5 Δοκιμή εφελκυσμού

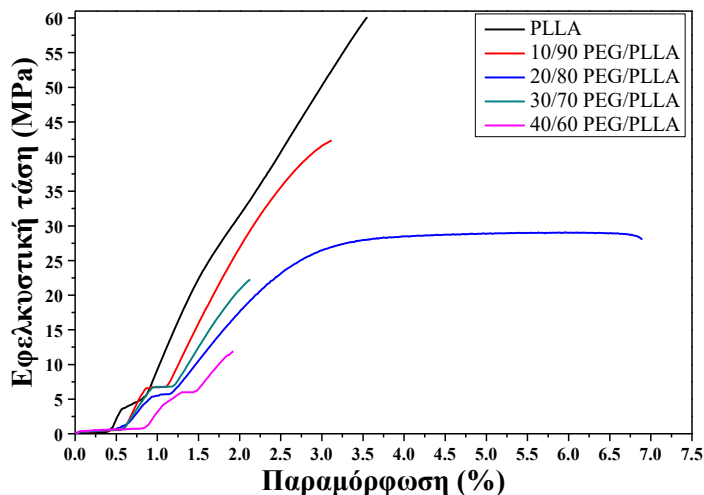
Κατά τη δοκιμή εφελκυσμού των μιγμάτων PEG/PLLA παρατηρήθηκε υποβάθμιση των ιδιοτήτων τους (Διάγραμμα 5.8) και ύστερα από την ενσωμάτωση της PEG για συγκεντρώσεις μέχρι 20% κ.β., η επιμήκυνση έφτασε στο 5.5% (Πίνακας 5.6).

Το μίγμα 20% PEG/PLLA εμφάνισε την πιο όλκιμη συμπεριφορά σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα. Το μέτρο ελαστικότητας καθώς και η αντοχή των μιγμάτων μειώθηκαν. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι η πλαστικοποίηση που επιφέρει η PEG, οδηγεί σε αύξηση της παραμόρφωσης του PLLA με την αύξηση της περιεκτικότητάς της [10][11][12][13]. Για περιεκτικότητες μεγαλύτερες από 20% κ.β., η παραμόρφωση θραύσης μειώθηκε λόγω της σημαντικής μείωσης της αντοχής του υλικού.

Σύμφωνα με τη μελέτη των Sheth et al. [14], διαπιστώνεται ότι η αντοχή σε εφελκυσμό και το μέτρο ελαστικότητας των μιγμάτων με λιγότερο από 50 % κ.β. PEG, μειώθηκαν, ενώ η επιμήκυνση αυξήθηκε με αύξηση της συγκέντρωσης σε PEG. Πέραν τούτου, παρατήρησαν ότι με περισσότερο από 50 % κ.β. PEG, η κρυσταλλικότητα του μίγματος αυξήθηκε αισθητά, και η παραμόρφωση στη θραύση εμφάνισε μείωση.

Πίνακας 5.5: Αποτελέσματα δοκιμής εφελκυσμού του PLLA και των μιγμάτων PEG/PLLA

PEG/PLLA (w/w)	Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	Μέτρο ελαστικότητας (MPa)	Επιμήκυνση σε θραύση (%)
PLLA	53.22±0.69	3058±30	2.78±0.06
10/90	41.74±1.98	2333±152	3.41±0.35
20/80	27.96±0.87	1840±28	5.44±1.40
30/70	21.26±1.33	1869±57	3.43±0.16
40/60	10.64±0.81	1451±114	2.43±0.24



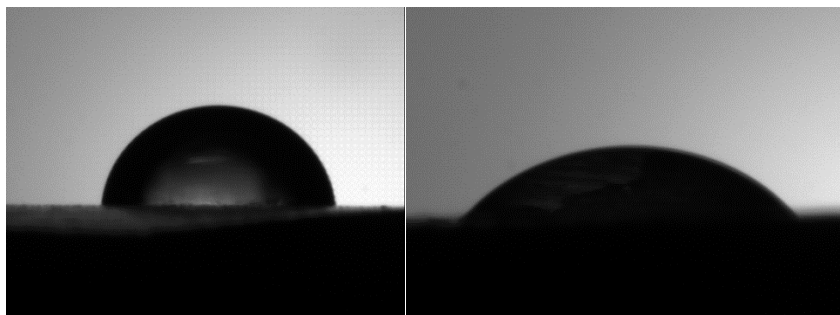
Διάγραμμα 5.8: Αντιπροσωπευτικές καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης του PLLA και των μιγμάτων PEG/PLLA (w/w).

5.1.6 Μέτρηση γωνίας επαφής

Κατά τη μέτρηση της γωνίας επαφής του νερού με το PLLA και τα μίγματά του με την PEG, παρατηρήθηκε ότι η ενσωμάτωση της υδρόφιλης PEG μείωσε αισθητά τις τιμές της γωνίας επαφής του νερού με τις επιφάνειες των εξεταζόμενων μιγμάτων, συναρτήσει της περιεκτικότητας της PEG [15]. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Πίνακα 5.7, διαπιστώνεται η επίδραση της PEG στη βελτίωση της υδροφιλικότητας του PLLA.

Πίνακας 5.6: Αποτελέσματα μέτρησης γωνίας επαφής του νερού με το PLLA και τα μιγμάτα PEG/PLLA

PEG/PLLA (w/w)	Γωνία επαφής (°)
PLLA	87.9±0.2
10/90	78.5±0.6
20/80	53.9±1.6
30/70	49.7±0.2
40/60	43.6±1.3



Εικόνα 5.1: Χαρακτηριστικές φωτογραφίες μέτρησης γωνίας επαφής σε δείγμα 20/80 PEG/PLLA και 40/60 PEG/PLLA (w/w) αντίστοιχα

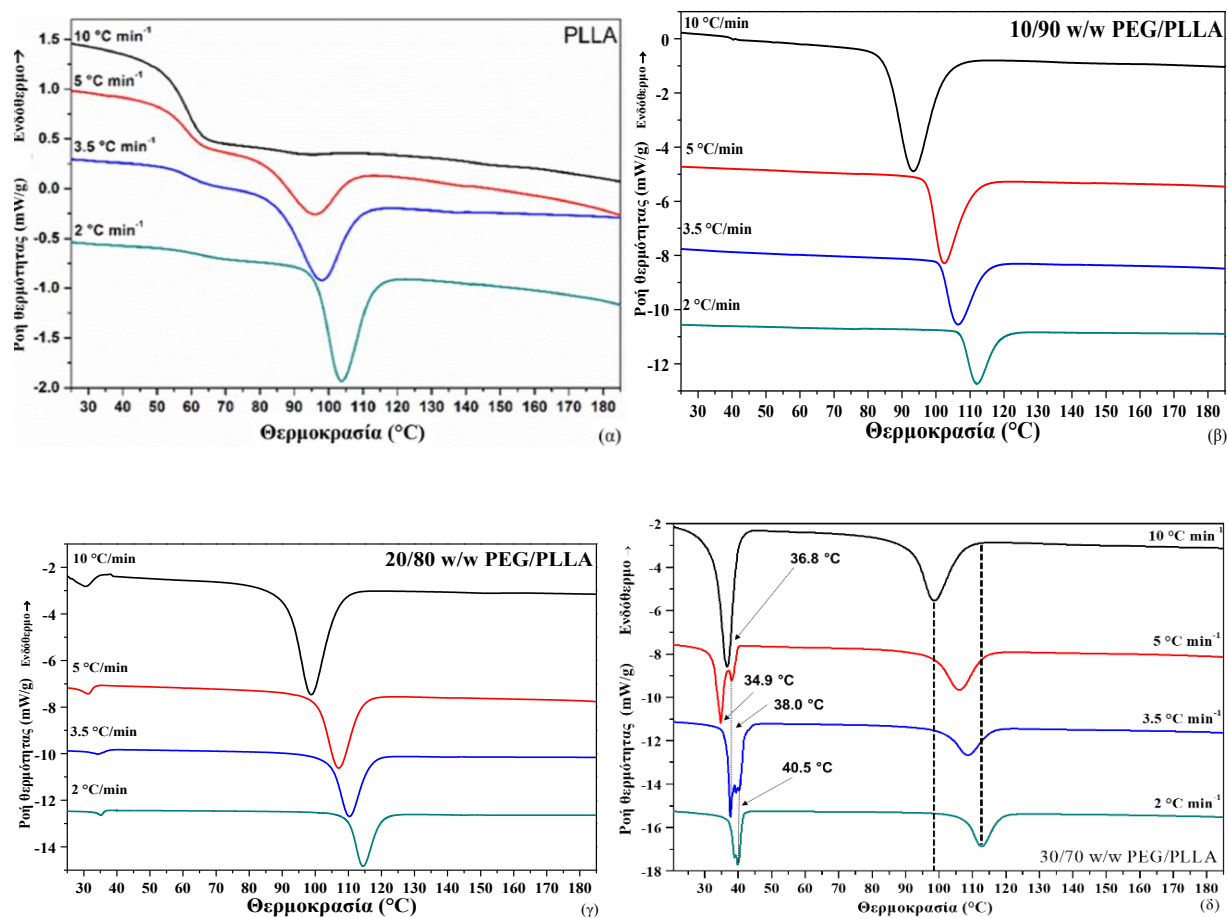
5.2 Μελέτη με DSC της μη ισοθερμοκρασιακής κρυστάλλωσης μιγμάτων PEG/PLLA

5.2.1 Θερμικές μεταπτώσεις μιγμάτων PEG/PLLA

Για την μελέτη της επίδρασης της PEG στην μη ισοθερμοκρασιακή κρυστάλλωση των μιγμάτων της με το PLLA, πραγματοποιήθηκαν πειράματα DSC με ρυθμούς ψύξης 10, 5, 3.5 και 2 °C/min των οποίων τα θερμογραφήματα παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 5.9 και τα αποτελέσματα στον Πίνακα 5.7.

Στους χαμηλούς ρυθμούς ψύξης το PLLA κρυσταλλώθηκε κατά την ψύξη. Παρατηρείται λοιπόν μία μικρή και ευρεία κορυφή κρυστάλλωσης στους 95.2°C για ρυθμό ψύξης 5°C/min (Διάγραμμα 5.9α). Με την μείωση του ρυθμού ψύξη η εξώθερμη αυτή κορυφή του PLLA έγινε πιο οξεία και μετατοπίστηκε σε μεγαλύτερη θερμοκρασία και η ενθαλπία κρυστάλλωσης ΔH_c αυξήθηκε (Πίνακας 5.7) [16]. Στους ρυθμούς ψύξης μεγαλύτερους από 2 °C/min, μέρος της κρυστάλλωσης του PLLA πραγματοποιήθηκε κατά τη διάρκεια της ψύξης και ολοκληρώθηκε στον επόμενο κύκλο θέρμανσης. Με μείωση του ρυθμού ψύξης από 10 σε 3.5°C/min, η κορυφή της ψυχρής κρυστάλλωσης του PLLA έγινε μικρότερη και μετατοπίστηκε σε χαμηλότερη θερμοκρασία (Διάγραμμα 5.9α). Η κορυφή ψυχρής κρυστάλλωσης του PLLA δεν εμφανίστηκε σε ρυθμό ψύξης 2 °C/min. Το ημικρυσταλλικό PLLA συνήθως χρειάζεται αργό ρυθμό ψύξης για να κρυσταλλωθεί

και ο βαθμός κρυσταλλικότητας του εξαρτάται από τον ρυθμό ψύξης, έτσι ο αργός ρυθμός ψύξης 2 °C/min αποφέρει μεγαλύτερο βαθμό κρυσταλλικότητας [5].



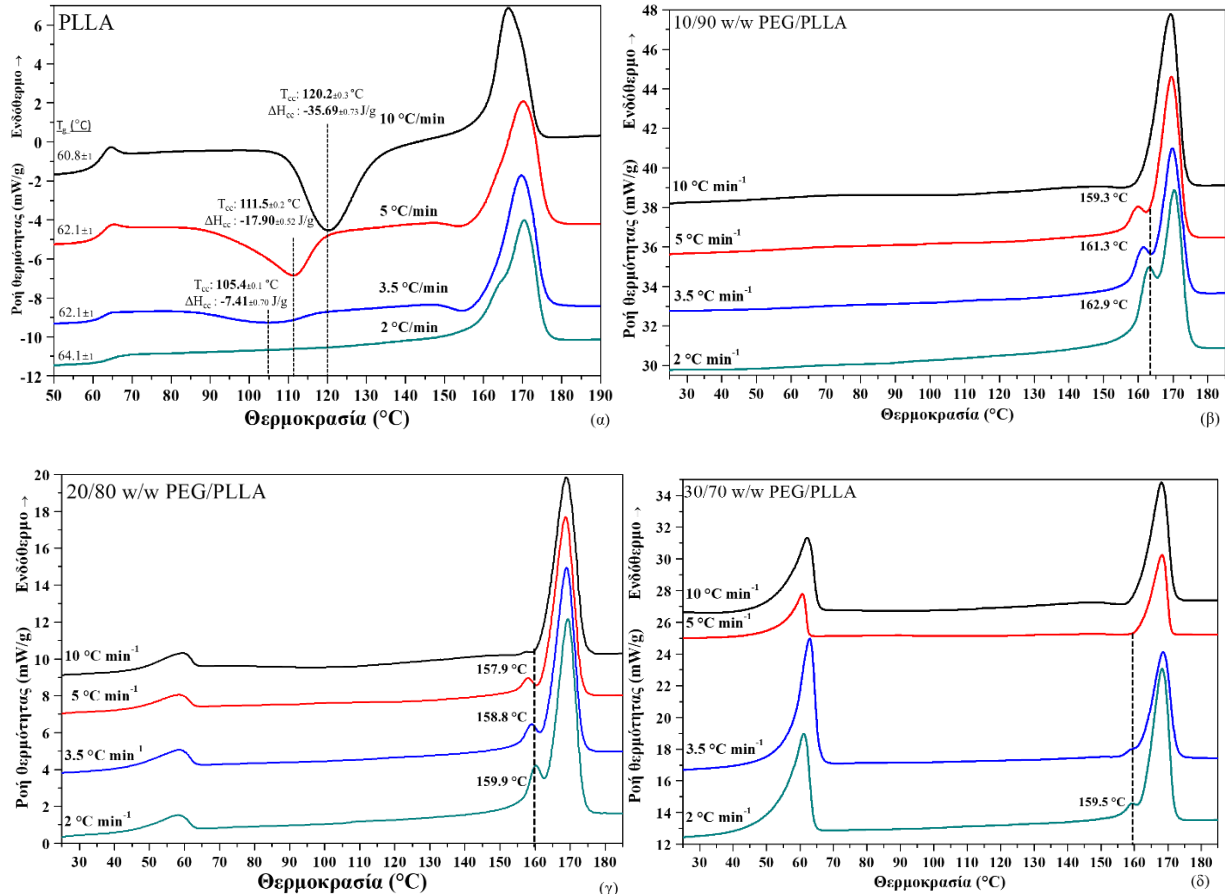
Διάγραμμα 5.9: Θερμογραφήματα DSC με ρυθμούς ψύξης 2, 3.5, 5, 10 °C/min (α) του καθαρού PLLA και των μιγμάτων PEG/PLLA με περιεκτικότητα (β) 10/90, (γ) 20/80, (δ) 30/70 (w/w).

Πίνακας 5.7: Αποτελέσματα των πειραμάτων DSC με διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης για το PLLA και τα μιγμάτα PEG/PLLA

CR /°C min ⁻¹	Ψύξη				Επακόλουθη θέρμανση /10 °C min ⁻¹				
	Κρυστάλλωση PLLA		Κρυστάλλωση PEG		Τήξη PEG		Τήξη PLLA		
	T _{c,PLLA} /°C	ΔH _{c,PLLA} /Jg ⁻¹	T _{c,PEG} /°C	ΔH _{c,PEG} /Jg ⁻¹	T _{m,PEG} /°C	ΔH _{m,PEG} /Jg ⁻¹	T _{m,PLLA} /°C	ΔH _{m,PLLA} /Jg ⁻¹	X _{c,PLLA} /% [†]
PLLA									
10/90									
10	-	-	-	-	-	-	165.6 ±0.3	35.64 ±0.65	-
5	95.2 ±0.1	-17.03 ±0.25	-	-	-	-	169.7 ±0.1	30.67 ±0.69	13.7
3.5	98.0 ±0.2	-23.50 ±0.94	-	-	-	-	169.6 ±0.4	30.66 ±0.04	25.0
2	103.9 ±0.2	-28.50 ±0.69	-	-	-	-	170.1 ±0.1	31.47 ±0.45	33.8
20/80									
10	93.6 ±0.2	-30.29 ±1.12	-	-	-	-	168.7 ±0.2	38.36 ±1.41	41.2
5	102.6 ±0.3	-32.49 ±0.83	-	-	-	-	169.0 ±0.1	36.53 ±0.79	39.2
3.5	106.7 ±0.6	-32.54 ±0.65	-	-	-	-	169.5 ±0.2	35.89 ±0.84	38.6
2	112.1 ±0.7	-37.06 ±0.88	-	-	-	-	169.8 ±0.2	40.86 ±0.95	43.9
30/70									
10	99.2 ±0.1	-29.35 ±0.90	30.6 ±0.0	-8.60 ±0.19	59.3 ±0.3	15.87 ±0.36	168.2 ±0.0	37.60 ±2.32	40.4
5	107.3 ±0.0	-32.28 ±0.97	31.3 ±0.0	-4.16 ±0.13	58.1 ±0.2	18.65 ±0.81	168.1 ±0.1	38.49 ±0.83	41.4
3.5	110.5 ±0.2	-35.39 ±0.85	34.2 ±0.1	-4.85 ±0.27	58.3 ±0.2	26.65 ±0.53	168.4 ±0.2	42.32 ±0.99	45.5
2	114.6 ±0.1	-39.58 ±0.63	35.2 ±0.0	-3.65 ±0.21	57.9 ±0.0	31.40 ±0.49	168.7 ±0.1	44.35 ±0.69	47.6
PEG									
10	98.7 ±0.0	-26.25 ±0.33	36.8 ±0.1	-68.62 ±0.62	61.9 ±0.0	82.4 ±0.44	167.6 ±0.2	41.39 ±1.27	44.5
5	106.1 ±0.2	-29.94 ±0.70	34.9 ±0.3	-74.82 ±0.60	61.3 ±0.9	87.55 ±0.95	168.0 ±0.0	41.95 ±0.68	45.1
3.5	108.8 ±0.2	-31.44 ±0.52	38.0 ±0.3	-75.03 ±0.74	62.2 ±0.6	87.47 ±0.84	168.2 ±0.0	40.41 ±0.46	43.4
2	112.9 ±0.0	-38.64 ±1.16	40.5 ±0.7	-75.72 ±0.45	61.4 ±0.7	91.10 ±0.21	168.2 ±0.6	45.05 ±0.75	48.4
10	-	-	41.8 ±0.1	149.00 ±5.30	64.8 ±0.2	162.33 ±0.86	-	-	-

Ως ΔH_m^θ του 100 % κρυσταλλικού πολυμερούς χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές 197 J/g για την PEG[†] και 93.1 J/g για το PLLA[†]

Στα εξεταζόμενα μίγματα PEG/PLLA δεν παρατηρήθηκε κορυφή ψυχρής κρυστάλλωσης, λόγω του ότι με παρουσία της PEG το PLLA κρυσταλλώθηκε κατά τον κύκλο ψύξης. (Διάγραμμα 5.9β-δ). Αυτό αποτυπώνεται και στην αύξηση των τιμών $T_{c,PLLA}$ και $\Delta H_{c,PLLA}$ σε σύγκριση με τις τιμές του καθαρού PLLA. Η ίδια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και από τους Li et al. [17]. Ακόμα, στο καθαρό PLLA και τα μίγματα οι τιμές της θερμοκρασίας $T_{c,PLLA}$ και ενθαλπίας $\Delta H_{c,PLLA}$ κρυστάλλωσης αυξήθηκαν με την μείωση του ρυθμού ψύξης. Επειδή η θερμοκρασία κρυστάλλωσης της PEG είναι πολύ χαμηλότερη από την θερμοκρασία κρυστάλλωσης του PLLA, η PEG κρυσταλλώθηκε περιορισμένη από τους ήδη σχηματισμένους κρυσταλλίτες PLLA στις περιεκτικότητες PEG 20 και 30 % κ.β [9]. Εξετάζοντας κάθε ρυθμό ψύξης ξεχωριστά παρατηρείται ότι με μείωση της περιεκτικότητας PEG μειώνεται η θερμοκρασία κρυστάλλωσης της PEG (Πίνακας 5.7). Η κρυσταλλικότητα της PEG μειώνεται αισθητά μέχρι την εξαφάνιση της κορυφής στο μίγμα 10/90 PEG/PLLA, όπως διαπιστώθηκε και από τους Hu et al. [18]. Στο Διάγραμμα 5.9δ παρατηρείται πως με ρυθμό ψύξης μικρότερο του 10 °C/min, το μίγμα 30/70 PEG/PLLA διαχωρίζει την κορυφή κρυστάλλωσης της PEG σε κύρια και δευτερεύουσα κορυφή, μετατοπισμένη σε υψηλότερη θερμοκρασία. Με περαιτέρω μείωση του ρυθμού ψύξης, η κορυφή αυτή έχασε τη συμμετρικότητά της και μετατοπίστηκε σε ακόμη υψηλότερες θερμοκρασίες $T_{c,PEG}$.



Διάγραμμα 5.10: Θερμογραφήματα DSC 2ου κύκλου θέρμανσης μετά από ψύξη με ρυθμούς 2, 3.5, 5, 10 °C/min (α) του καθαρού PLLA και των μιγμάτων PEG/PLLA με περιεκτικότητα (β) 10/90, (γ) 20/80, (δ) 30/70 (w/w).

Κατά τη διάρκεια του 2^{ου} κύκλου θέρμανσης παρατηρήθηκε ότι η κορυφή που αντιστοιχεί στο σημείο υαλώδους μετάπτωσης έγινε πιο ήπια με μείωση του ρυθμού ψύξης. Πιο αργοί ρυθμοί ψύξης επέφεραν μεγαλύτερο βαθμό κρυσταλλικότητας μειώνοντας την άμορφη φάση του PLLA και κατά συνέπεια αυξήθηκε το T_g λόγω της παρεμπόδισης κινητικότητας των αλυσίδων στις άμορφες περιοχές. Στο μίγμα 10/90 % PEG/PLLA η κορυφή στο σημείο υαλώδους μετάπτωσης έγινε πολύ ευρεία και δύσκολα αναγνωρίσιμη (Διάγραμμα 5.10β). Το φαινόμενο αυτό επιβεβαιώνει ότι η κρυστάλλωση του PLLA έγινε κατά τον κύκλο ψύξης. Για τα μίγματα 20 και 30% κ.β. (Διάγραμμα 5.10γ-δ) εμφανίζεται μία ενδόθερμη κορυφή που αντιστοιχεί στη τήξη της PEG περίπου στους 60°C. Με την αύξηση της περιεκτικότητας σε PEG η κορυφή αυτή γίνεται πιο οξεία. Η ικανότητα κρυστάλλωσης της PEG στα μίγματα ($\Delta H_{C,PEG}$, Πίνακας 5.7) αυξάνεται με την μείωση του ρυθμού ψύξης όπως επιβεβαιώνεται και από τον υπολογισμό του X_c . Κατά την ψύξη, το PLLA κρυσταλλώνεται και η PEG λειτουργεί ως μη κρυσταλλικός διαλύτης. Με περαιτέρω μείωση της θερμοκρασίας, η PEG κρυσταλλώνεται περιορισμένη από τους ήδη σχηματισμένους κρυστάλλους του PLLA. Σύμφωνα με τους Hu et al. [18] όταν το PLLA επιτυγχάνει τον μέγιστο

βαθμό κρυσταλλικότητας μεγάλο ποσοστό της PEG υπάρχει ως ένα μη αναμίξιμο μίγμα με την άμορφη φάση του PLLA.

Η συμμετρική ενδόθερμη κορυφή τήξης των κρυστάλλων του PLLA μετατοπίστηκε σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες με την μείωση του ρυθμού ψύξης (Διάγραμμα 5.10α). Η ίδια τάση παρατηρήθηκε και στα μίγματα PEG/PLLA. Μία μικρή ενδόθερμη κορυφή εμφανίστηκε στην πλευρά των χαμηλών θερμοκρασιών της καμπύλης τήξης των μιγμάτων 10 και 20% κ.β. PEG/PLLA, όταν ο ρυθμός ψύξης ήταν μικρότερος των 5 °C/min (Διάγραμμα 5.10β-γ). Η ίδια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και από τους Hu et al. [18], οι οποίοι την απέδωσαν στην τήξη κρυσταλλικών φυλλιδίων με διαφορετική οργάνωση. Στο μίγμα 30% κ.β. PEG/PLLA η κορυφή τήξης ήταν συμμετρική και μόνο στον ρυθμό ψύξης 2 °C/min εμφανίστηκε ένας ώμος στην πλευρά των χαμηλών θερμοκρασιών (Διάγραμμα 5.10δ).

Η κρυσταλλικότητα του PLLA στα μίγματα ήταν πολύ μεγαλύτερη από αυτή του καθαρού PLLA, όπως αυτό διαπιστώνεται και από τα δεδομένα του Πίνακα 5.7, όπου παρατηρείται ότι με ίδιο ρυθμό ψύξης και αυξάνοντας την περιεκτικότητα σε PEG η μήτρα PLLA παρουσίασε μεγαλύτερο βαθμό κρυστάλλωσης. Επίσης παρατηρείται ότι το καθαρό PLLA είναι πιο ευαίσθητο στις αλλαγές του ρυθμού ψύξης από την περίπτωση που εξετάζεται η κρυστάλλωσή του σε μίγματα του με PEG.

5.2.2 Κινητική μη ισοθερμοκρασιακής κρυστάλλωσης PLLA μιγμάτων PEG/PLLA

Η κινητική μελέτη της μη ισοθερμοκρασιακής κρυστάλλωσης του καθαρού PLLA και του PLLA στα μίγματα PEG/PLLA δομεί τη βάση για τον τρόπο επεξεργασία τους. Η θερμοκρασία έναρξης της κρυστάλλωσης ($T_{c,onset}$) στον χρόνο $t=0$ μετατοπίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες με αύξηση του ρυθμού ψύξης (Πίνακας 5.8). Ο βαθμός υπόψυξης (η διαφορά θερμοκρασίας τήξης από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης $\Delta T_c = T_m - T_c$) αυξήθηκε με αύξηση του ρυθμού ψύξης (Πίνακας 5.8).

Για τους ίδιους ρυθμούς ψύξης οι τιμές του βαθμού υπόψυξης είναι μεγαλύτερες για το καθαρό PLLA, σε σύγκριση με τα μίγματα και η θερμοκρασία έναρξης της κρυστάλλωσης του PLLA μετατοπίζεται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες λόγω της πλαστικοποιητικής δράσης της PEG. Όπως επιβεβαιώθηκε από τις τιμές του ποσοστού κρυσταλλικότητας X_c σε χαμηλότερους ρυθμούς ψύξης ο περισσότερος διαθέσιμος χρόνος ευνοούσε την ανάπτυξη κρυσταλλικότητας. Οι Kodai et al. [19] μελέτησαν την συμπεριφορά της μη ισοθερμοκρασιακής κρυστάλλωσης ενός μίγματος PLLA με PEG και διαπίστωσαν ότι αυτό μπορεί να αποδοθεί στη μείωση του ιξώδους τήγματος λόγω της παρουσίας του πλαστικοποιητή PEG.

Πίνακας 5.8: Θερμοκρασία έναρξης κρυστάλλωσης, βαθμός υπόψυξης, χρόνος ημικρυστάλλωσης, παράμετροι της εξίσωσης Avrami, και συνολικό ενεργειακό φράγμα (ΔE) για τη μη-ισοθερμοκρασιακή κρυστάλλωση της φάσης του PLLA στα μίγματα PEG/PLLA

% κ.β. PEG	CR (°C/min)	$T_{c,onset}$ (°C)	ΔT_c	$t_{1/2,calc}$ (min)	n	K (min ⁻ⁿ)	ΔE (KJ/mol)
0	2	113.3	66.2	9.40	4.9	1.1×10^{-5}	-126.0
	3.5	108.4	71.6	6.03	3.9	6.0×10^{-4}	
	5	106.9	74.5	4.11	3.7	3.8×10^{-3}	
Φάση του PLLA στα μίγματα							
10	2	118.5	50.8	6.85	5.2	3.1×10^{-5}	-107.0
	3.5	114.7	54.6	5.42	5.6	9.5×10^{-5}	
	5	111.0	56.7	4.89	5.6	6.9×10^{-4}	
	10	103.0	75.1	2.19	5.4	9.7×10^{-3}	
20	2	119.8	45.3	7.42	6.4	1.8×10^{-6}	-128.9
	3.5	116.6	48.3	4.00	4.9	7.6×10^{-4}	
	5	114.2	50.6	3.44	5.3	9.5×10^{-4}	
	10	107.4	69.0	2.00	5.2	1.9×10^{-2}	
30	2	118.4	46.6	5.85	4.3	3.6×10^{-4}	-139.6
	3.5	115.4	59.4	3.52	4.0	4.3×10^{-3}	
	5	113.1	61.9	2.64	4.1	1.3×10^{-2}	
	10	107.2	68.9	1.94	4.9	2.7×10^{-2}	
Φάση της PEG στα μίγματα							
20	2	36.4	22.7	1.34	3.6	2.4×10^{-1}	
	3.5	37.5	24.1	1.51	3.1	2.0×10^{-1}	
	5	33.3	26.8	1.04	3.0	6.2×10^{-1}	
	10	35.4	28.7	1.10	2.6	5.4×10^{-1}	
30	2	41.4	20.9	1.70	2.3	2.1×10^{-1}	
	3.5	40.1	22.8	1.82	4.7	4.2×10^{-2}	
	5	42.8	23.3	2.05	5.8	1.1×10^{-2}	
	10	40.0	25.1	0.97	4.1	7.9×10^{-1}	

Η τιμή της σχετικής κρυσταλλικότητας X_t συναρτήσει της θερμοκρασίας εξάγεται από τα θερμογραφήματα DSC και μπορεί να υπολογιστεί από την παρακάτω Εξίσωση 5.1 [20]:

$$X_t = \frac{\int_{T_{c,onset}}^T (dH_c/dT)dT}{\int_{T_{c,onset}}^{T_\infty} (dH_c/dT)dT} = \frac{A_0}{A_\infty} \quad [\text{Εξ. 5.1}]$$

Όπου T η θερμοκρασία την χρονική στιγμή t , T_∞ η θερμοκρασία στην οποία ολοκληρώνεται η διαδικασία της κρυστάλλωσης, dH_c/dt ο ρυθμός ροής θερμότητας του DSC και A_0 και A_∞ οι περιοχές κάτω από τις καμπύλες DSC από $T_{c,onset}$ έως T και από $T_{c,onset}$ έως T_∞ , αντίστοιχα.

Για την μελέτη της συμπεριφοράς του X_t συναρτήσει του t για το PLLA και τα μίγματα PEG/PLLA, η εξάρτηση από την θερμοκρασία μετατράπηκε σε κλίμακα χρόνου χρησιμοποιώντας την Εξίσωση 5.2:

$$t = \frac{T_{c,onset} - T}{CR} \quad [\text{Εξ. 5.2}]$$

Από τα γραφήματα σχετικής κρυσταλλικότητας συναρτήσει του χρόνου (Διάγραμμα 5.11), ελήφθησαν μία σειρά από σιγμοειδείς καμπύλες. Η μορφή των καμπυλών αυτών στα χαμηλά ποσοστά κρυσταλλικότητας αποδίδεται στο σχηματισμό των πυρήνων. Μετά την πυρήνωση οι κρυσταλλίτες αρχίζουν να μεγαλώνουν. Η κρυστάλλωση συνεχίζεται μέχρι οι κρυσταλλίτες να ακουμπήσουν ο ένας τον άλλον. Με την αύξηση του ρυθμού ψύξης παρατηρείται μετατόπιση των σιγμοειδών καμπυλών στα αριστερά, υποδηλώνοντας την μείωση του χρόνου ολοκλήρωσης της κρυστάλλωσης.

Η κινητική της μη ισοθερμοκρασιακής κρυστάλλωσης μελετήθηκε χρησιμοποιώντας την εξίσωση Avrami. Παρότι το μοντέλο Avrami αναπτύχθηκε για τη μελέτη της ισοθερμοκρασιακής κρυστάλλωσης, παρέχει σημαντικές πληροφορίες για την πυρήνωση και την ανάπτυξη των κρυστάλλων σε μη ισοθερμοκρασιακές συνθήκες κρυστάλλωσης [16][20]. Από την λογαριθμμένη Εξίσωση 2.1 προκύπτει η παρακάτω Εξίσωση 5.3:

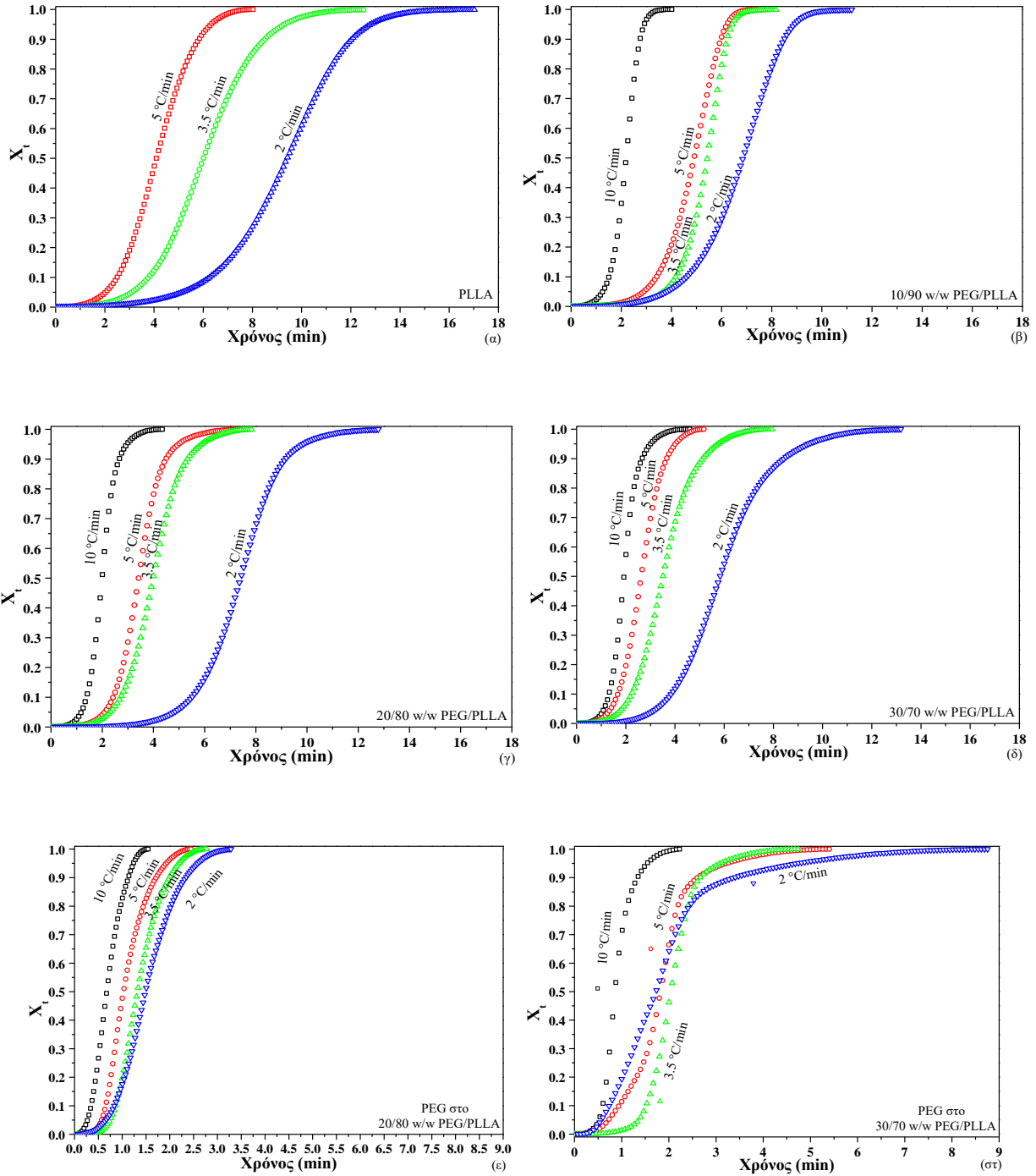
$$\log[-\ln[1 - X_t(t)]] = \log(k) + n \log(t) \quad [\text{Εξ. 5.3}]$$

Η κλίση και η αποτέμνουσα της Εξίσωσης 5.3 δίνουν τις τιμές των παραμέτρων Avrami n και k .

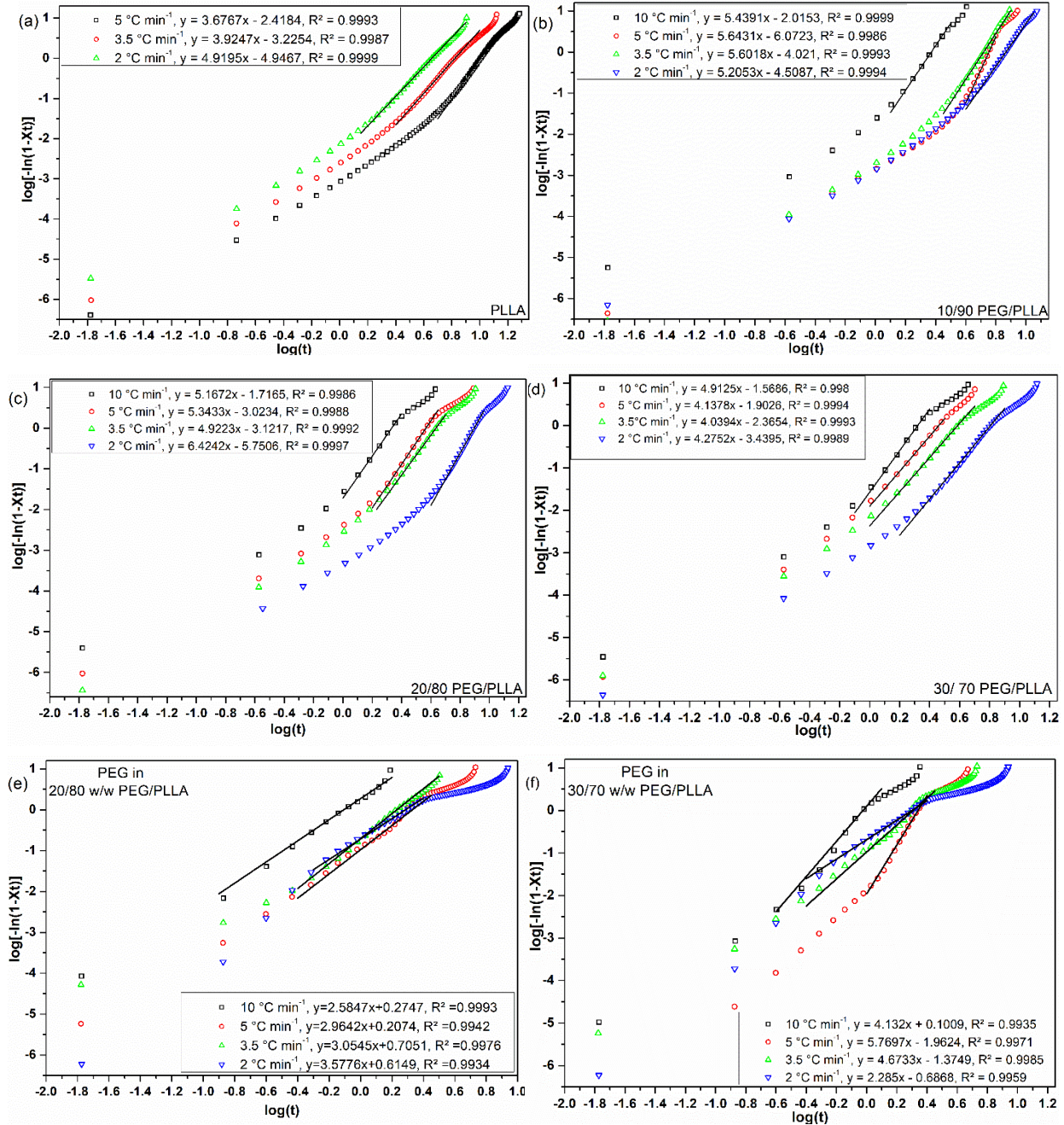
Οι παράμετροι αυτές έχουν διαφορετική ερμηνεία στην περίπτωση της μη ισοθερμοκρασιακής κρυστάλλωσης αφού η αλλαγή της θερμοκρασίας επηρεάζει τον σχηματισμό πυρήνων και τον ρυθμό ανάπτυξης των κρυστάλλων. Σύμφωνα με την τροποποίηση που πρότεινε ο Jeziorny [20], ο αναθεωρημένος ρυθμός κρυστάλλωσης K , προκύπτει από το ρυθμό κρυστάλλωσης k διαιρώντας τον με το ρυθμό ψύξης CR . Έτσι ενσωματώνεται η αλλαγή θερμοκρασίας στην εξίσωση Avrami για μη θερμοκρασιακή κρυστάλλωση:

$$\ln K = \frac{\ln k}{CR} \quad [\text{Εξ. 5.4}]$$

Στο Διάγραμμα 5.12 παρουσιάζονται οι καμπύλες Avrami, για τους εξεταζόμενους ρυθμούς ψύξης. Η αρχική περιοχή όπου $X_t < 0.05$, ονομάζεται περίοδος επώασης και αποδίδεται στο σχηματισμό των πρωταρχικών πυρήνων. Οι τιμές των παραμέτρων κρυστάλλωσης σε αυτή την περιοχή είναι αμελητέες. Στην ενδιάμεση περιοχή, $0.05 < X_t < 0.80$, ξεκινάει και εξελίσσεται με ταχύ ρυθμό η ανάπτυξη των κρυσταλλιτών PLLA. Στην τελευταία περιοχή $0.80 < X_t < 0.99$ λαμβάνει χώρα πιο αργή κρυστάλλωση σε σύγκριση με τα αρχικά στάδια, όπου τα ήδη κρυσταλλωμένα μακρομόρια PLLA αναπτύσσονται πάνω σε ήδη σχηματισμένους κρυσταλλίτες [16].



Διάγραμμα 5.11: Καμπύλες σχετικής κρυσταλλικότητας, X_t στους εξεταζόμενους ρυθμούς ψύξης (α) του καθαρού PLLA, της φάσης του PLLA στα μίγματα PEG/PLLA με συστάσεις (β) 10/90, (γ) (20/80) και (δ) 30/70 (w/w) και της φάσης της PEG στα μίγματα PEG/PLLA με συστάσεις (ε) (20/80) και (στ) 30/70 (w/w).



Διάγραμμα 5.12: Γραφικές παραστάσεις της εξίσωσης Avrami για τη μη ισοθερμοκρασιακή κρυστάλλωση στους εξεταζόμενους ρυθμούς ψύξης (a) του καθαρού PLLA, της φάσης του PLLA στα μίγματα PEG/PLLA με συστάσεις (b) 10/90, (c) (20/80) και (d) 30/70 (w/w) και τη της PEG στα μίγματα PEG/PLLA με συστάσεις (e) (20/80) και (f) 30/70 (w/w) [31].

Ο χρόνος που απαιτείται ώστε να επιτευχθεί το 50% σχετικής κρυσταλλικότητας $t_{1/2}$, υπολογίζεται χρησιμοποιώντας την Εξίσωση 5.5 [21]:

$$t_{1/2} = [\ln 2/k]^{1/n} \quad [\text{Εξ. 5.5}]$$

Οι παράμετροι Avrami, n και K καθώς και οι τιμές του χρόνου ημικρυστάλλωσης $t_{1/2}$ για το PLLA και τα μίγματα PEG/PLLA συνοψίζονται στον Πίνακα 5.8. Οι τιμές του n είναι στο εύρος 3.7 έως 4.9 για το καθαρό PLLA και μειώνονται με την αύξηση του ρυθμού ψύξης. Είναι προφανές ότι οι τιμές n για τα μίγματα του PLLA είναι μεγαλύτερες από αυτές του καθαρού κατά τον ίδιο ρυθμό ψύξης, φαινόμενο που υποδηλώνει ότι η μη ισοθεμοκρασιακή κρυστάλλωση πραγματοποιήθηκε με τρισδιάστατη ανάπτυξη ομογενούς πυρήνωσης. Πιο συγκεκριμένα το n λαμβάνει τιμές από 4 έως 4.9 για το μίγμα 30% κ.β., 4.9 έως 6.4 για το μίγμα 20% κ.β. και 5.2 έως 5.6 για το μίγμα 10% κ.β. PEG.

Οι τιμές του K για το καθαρό PLLA και τα μίγματά του αυξήθηκαν με την αύξηση του ρυθμού ψύξης, με την μεγαλύτερη τιμή ρυθμού κρυστάλλωσης να λαμβάνεται στον ταχύτερο ρυθμό ψύξης 10 °C/min. Με αύξηση της περιεκτικότητας PEG αυξάνονται στα μίγματα, αυξάνονται οι τιμές του K .

Στον ίδιο ρυθμό ψύξης οι τιμές $t_{1/2}$ είναι μικρότερες στα μίγματα σε σχέση με το καθαρό PLLA και μειώνονται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε PEG. Αυτό υποδηλώνει την εναλλαγή στους ρυθμούς ανάπτυξης των κρυστάλλων PLLA κατά την κρυστάλλωση. Από τον Πίνακα 5.8 παρατηρείται και η μείωση του χρόνου ημικρυστάλλωσης $t_{1/2}$ με την αύξηση του ρυθμού ψύξης, φαινόμενο που υποδηλώνει ότι η κρυστάλλωση είναι ταχύτερη σε υψηλότερο ρυθμό ψύξης.

5.2.3 Κινητική μη ισοθεμοκρασιακής κρυστάλλωσης PEG μιγμάτων PEG/PLLA

Έπειτα από την ολοκλήρωση της κρυστάλλωσης του PLLA στα μίγματα 20/80 και 30/70 PEG/PLLA, ελήφθη εξώθερμη κορυφή στη θερμοκρασία 35°C (Διάγραμμα 5.9γ-δ), η οποία αντιστοιχεί στην κρυστάλλωση της PEG. Η πολυπλοκότητα της μη ισοθεμοκρασιακής κρυστάλλωσης της PEG στα μίγματα οφείλεται στην ετερογένεια του συστήματος όπου η PEG πρέπει να κρυσταλλωθεί στις ελεύθερες περιοχές από τις ήδη κρυσταλλικές πολυμερικές αλυσίδες του PLLA. Η διακύμανση της σχετικής κρυσταλλικότητας ως προς τον χρόνο κρυστάλλωσης PEG στα μίγματα παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 5.11ε-στ. Οι τιμές του n της εξίσωσης Avrami παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.8. Για το μίγμα 20/80 PEG/PLLA το εύρος τιμών τους είναι από 2.6 έως 3.6, υποδηλώνοντας ανάπτυξη σφαιρουλιτών με ετερογενή πυρήνωση τριών διαστάσεων. Στο μίγμα 30/70 PEG/PLLA, οι τιμές του n είναι μεγαλύτερες από 4, υποδηλώνοντας ομογενή πυρήνωση σε τρεις διαστάσεις. Οι τιμές n στο εύρος 2.3 έως 2.6 και για τα δύο μίγματα φανερώνουν τον συνδυασμό δισδιάστατης και τρισδιάστατης ανάπτυξης

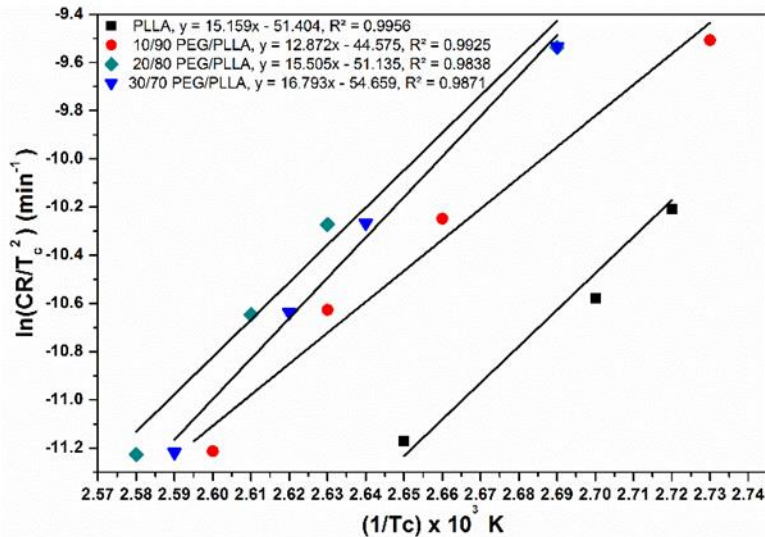
κυλινδρικών και σε μορφή δίσκων κρυστάλλων. Οι τιμές του n μεταξύ 2 και 4 δηλώνουν την ύπαρξη δισκόμορφων σφαιρουλιτικών δομών και την ύπαρξη διαφόρων κινητικών πυρήνωσης και ανάπτυξης. Οι ρυθμοί κρυστάλλωσης K της PEG στα μίγματα είναι σημαντικά υψηλοί και τείνουν να αυξάνονται με την αύξηση του ρυθμού ψύξης.

5.2.4 Ενέργεια ενεργοποίησης μη ισοθερμοκρασιακής κρυστάλλωσης

Για τη μη ισοθερμοκρασιακή κρυστάλλωση, η μέθοδος του Kissinger εφαρμόστηκε για την αξιολόγηση του συνολικού αποτελεσματικού ενεργειακού φράγματος (ΔE) για το PLLA και τα μίγματα [16]. Η ΔE περιλαμβάνει την ενέργεια ενεργοποίησης της πυρήνωσης ΔF που είναι η ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού κρίσιμου μεγέθους κρυστάλλων καθώς και την ενέργεια ενεργοποίησης μεταφοράς ΔE^* που είναι η ενέργεια ενεργοποίησης που απαιτείται για τη μεταφορά μακρομοριακών τμημάτων κατά μήκος του ορίου της φάσης στην επιφάνεια κρυστάλλωσης [5]. Για τα δείγματα του PLLA, η ΔE υπολογίστηκε από την Εξίσωση 5.6 [16]:

$$\frac{d[\ln(CR/T_c^2)]}{d(1/T_c)} = -\frac{\Delta E}{R} \quad [\text{Εξ. 5.6}]$$

Όπου, R είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων ($8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$). Η γραμμική σχέση του όρου $\ln(CR/T_c^2)$ συναρτήσει του $1/T_c$ φαίνεται στο Διάγραμμα 5.13. Η κλίση ισοδυναμεί με $-\Delta E/R$ και οι τιμές της ΔE για το καθαρό PLLA και τα μίγματά του με την PEG παρατίθεται στον Πίνακα 5.9.



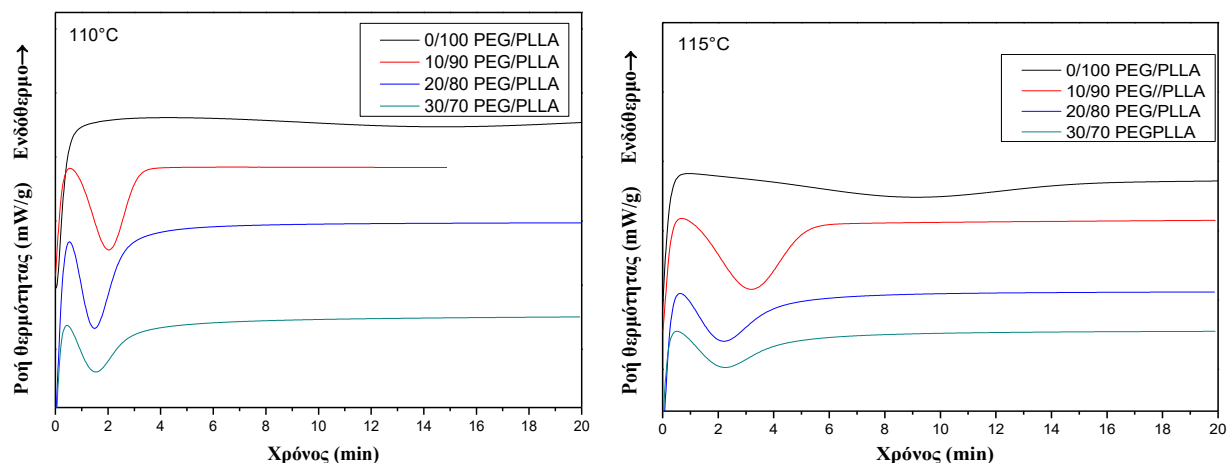
Διάγραμμα 5.13: Γραφικές παραστάσεις του $\ln(CR/T_c^2)$ συναρτήσει του $1/T_c$ για το καθαρό PLLA και τα μίγματα PEG/PLLA (w/w) [31].

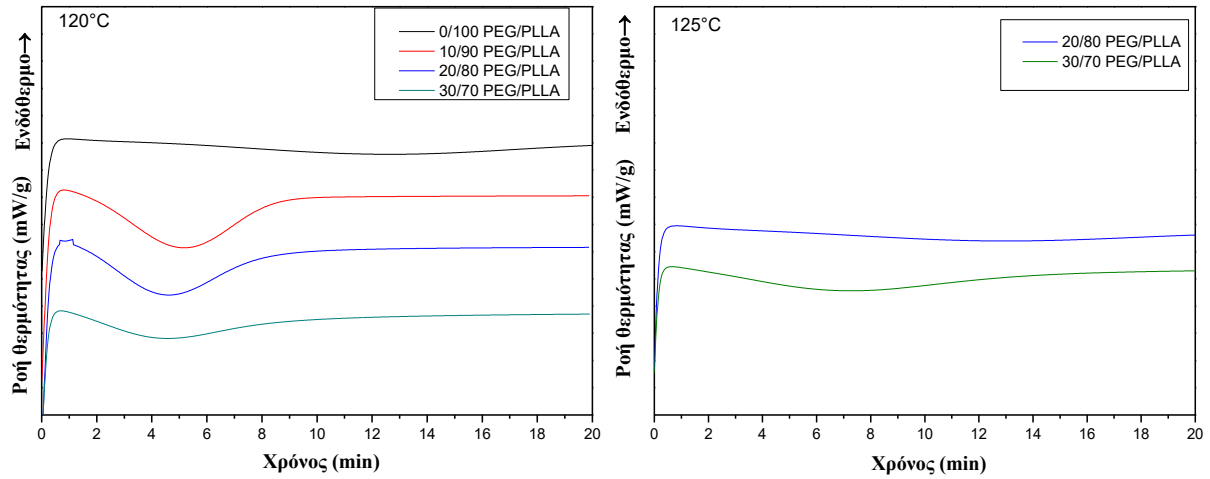
Η προσθήκη 10% κ.β. PEG στο PLLA οδήγησε σε μείωση την ΔE δηλώνοντας την ενίσχυση της ικανότητας μεταφοράς των πολυμερικών αλυσίδων στον αναπτυσσόμενο κρύσταλλο. Σύμφωνα με τους Shi et al. [22], η PEG βελτιώνει την κινητικότητα των αλυσίδων του PLLA και αυξάνει τον ρυθμό κρυστάλλωσης μειώνοντας την αλληλεπίδραση των αλυσίδων αποφέροντας μείωση της ΔE . Στο μίγμα 20% κ.β. PEG η ΔE διατηρήθηκε στα επίπεδα αυτής του καθαρού PLLA. Περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας σε PEG αύξησε την ΔE αφού οδηγεί σε αύξηση της απόστασης μεταξύ των αλυσίδων PLLA, με συνέπεια να χρειάζεται περισσότερη ενέργεια για τη μεταφορά αλυσίδων PLLA στην επιφάνεια ανάπτυξης του κρυστάλλου [5].

5.3 Μελέτη με DSC της ισοθερμοκρασιακής κρυστάλλωσης μιγμάτων PEG/PLLA

Για την μελέτη της κινητικής της κρυστάλλωσης του PLLA στα μίγματα PEG/PLLA, πραγματοποιήθηκαν πειράματα ισοθερμοκρασιακής κρυστάλλωσης στους 110, 115, 120 και 125 °C με την τεχνική DSC.

Σύμφωνα με τις καμπύλες της ισοθερμοκρασιακής κρυστάλλωσης παρατηρείται ότι με αύξηση της θερμοκρασίας μελέτης του φαινομένου οι κορυφές της κρυστάλλωσης έγιναν ευρύτερες, που υποδηλώνει ότι η ολοκλήρωση της κρυστάλλωσης απαιτεί περισσότερο χρόνο. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι στους 125 °C δεν καταγράφηκε εξώθερμο για το καθαρό PLLA και το μίγμα 10/90 PEG/PLLA (Διάγραμμα 5.14).

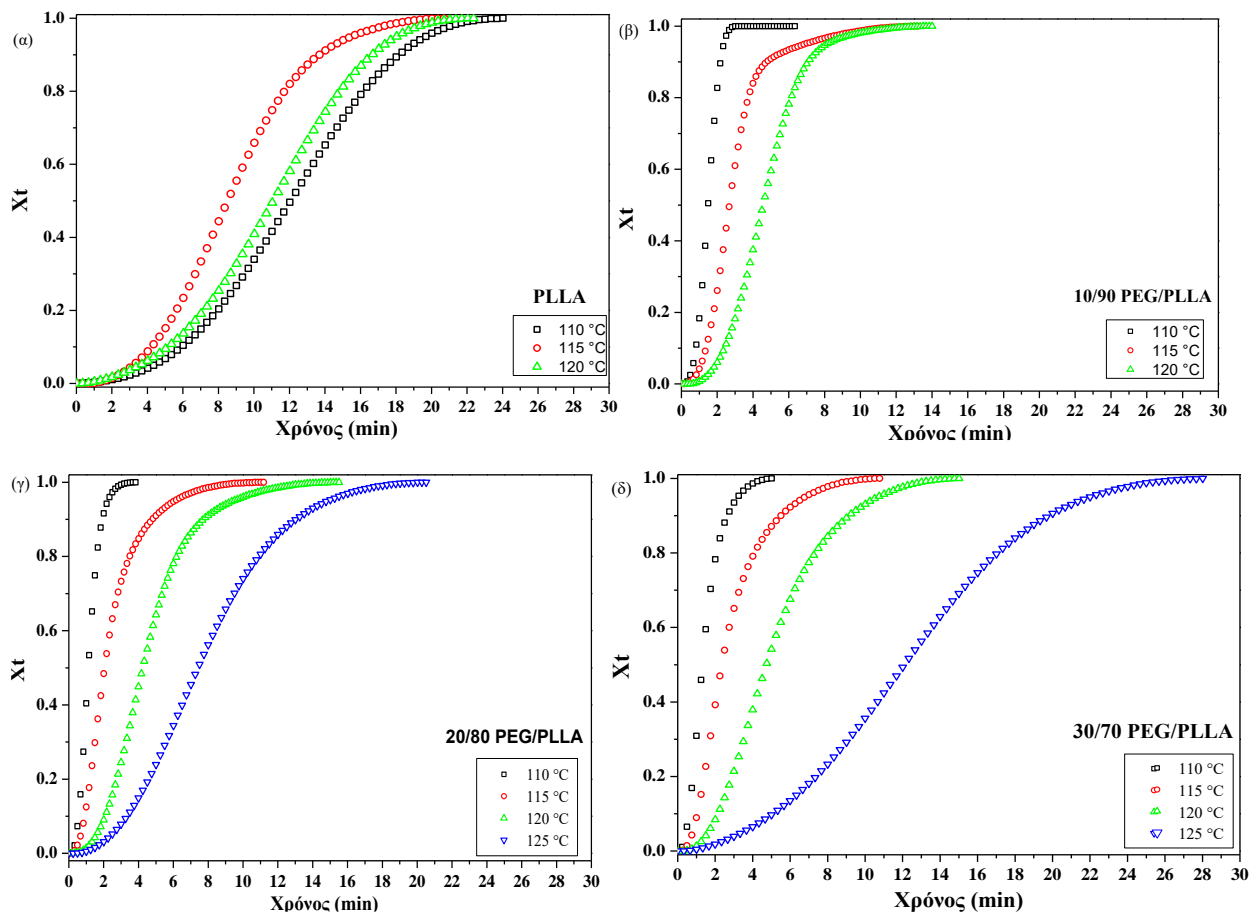




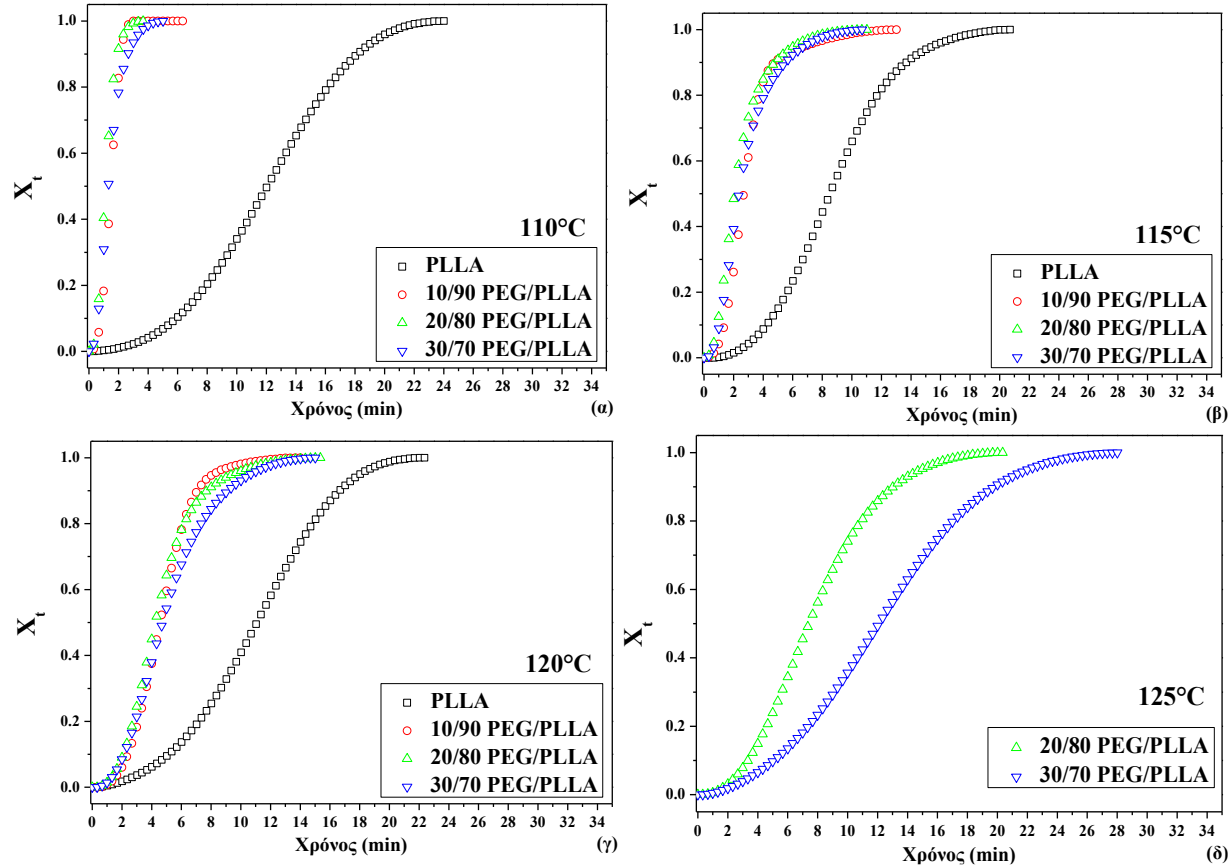
Διάγραμμα 5.14: Χαρακτηριστικές καμπύλες DSC ισοθερμοκρασιακής κρυστάλλωσης του PLLA και των μιγμάτων PEG/PLLA (w/w) σε θερμοκρασίες 110, 115, 120 και 125 °C αντίστοιχα

5.3.1 Κινητική ισοθερμοκρασιακής κρυστάλλωσης PLLA στα μίγματα PEG/PLLA

Σύμφωνα με το Διάγραμμα 5.15, παρατηρήθηκε ότι ο ταχύτερος ρυθμός κρυστάλλωσης του PLLA για όλα τα μίγματα συμβαίνει στους 110 °C, όπου η κρυστάλλωση πραγματοποιείται ταχύτερα. Για το καθαρό PLLA ο ταχύτερος ρυθμός κρυστάλλωσης παρατηρείται στους 115 °C.



Διάγραμμα 5.15: Καμπύλες σχετικής κρυσταλλικότητας X_t του PLLA και των μιγμάτων PEG/PLLA (w/w) στις εξεταζόμενες περιεκτικότητες & θερμοκρασίες.



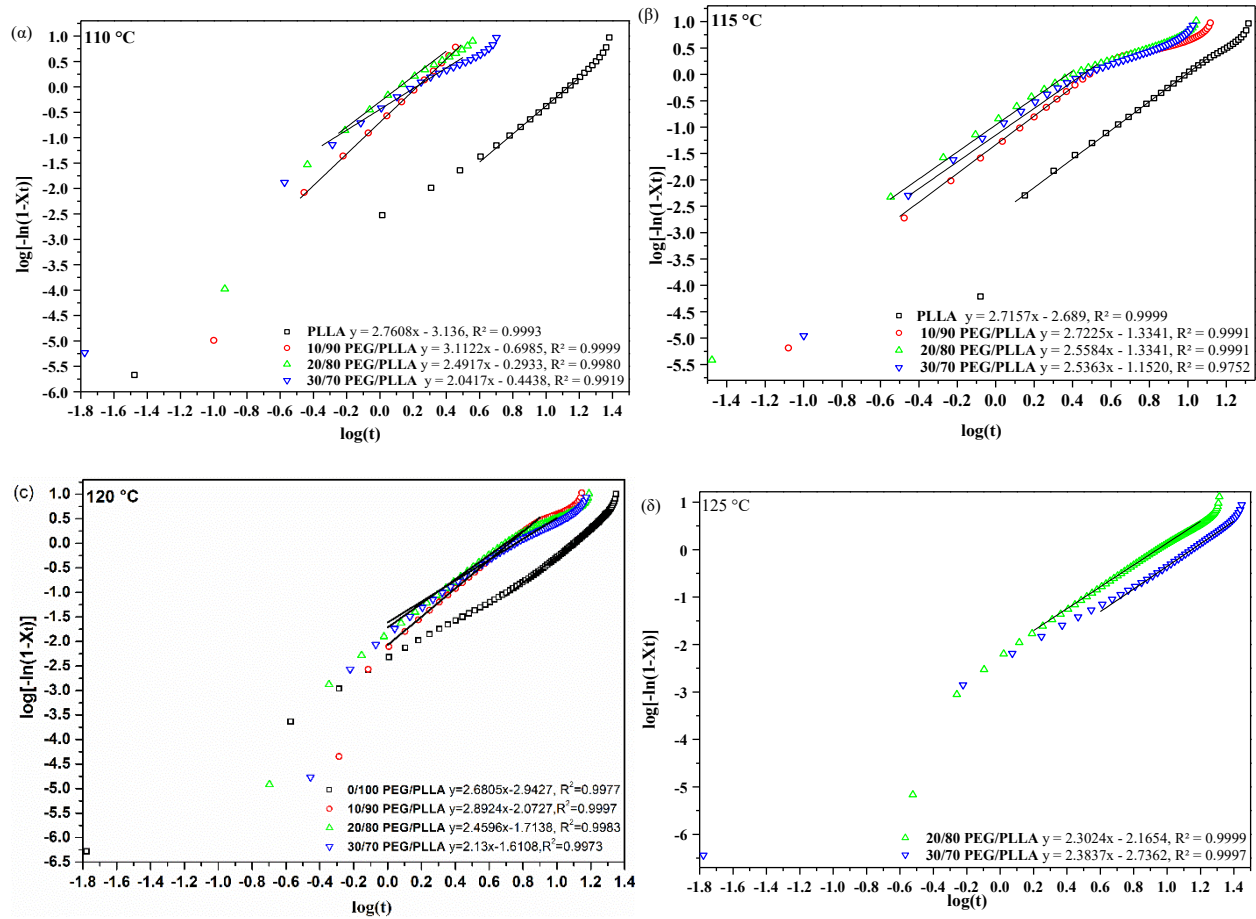
Διάγραμμα 5.16: Καμπύλες σχετικής κρυσταλλικότητας X_t του PLLA και των μιγμάτων PEG/PLLA (w/w), στις εξεταζόμενες θερμοκρασίες & περιεκτικότητες.

Από τις καμπύλες σχετικής κρυστάλλωσης (Διάγραμμα 5.15) με προσαρμογή στο 20 % έως 80 % της κρυσταλλικής μετατροπής, μπορούν να εξαχθούν οι τιμές των n (ο εκθέτης Avrami, ο οποίος εκφράζει τη διαδικασία πυρήνωσης) και k (η σταθερά ανάπτυξης, η οποία εξαρτάται από την πυρήνωση και την ανάπτυξη των κρυστάλλων) (Πίνακας 5.9). Στο εύρος αυτό η σχέση μεταξύ των όρων $\log[-\ln(1-X_t)]$ και $\log(t)$ είναι γραμμική (Διάγραμμα 5.17). Οι σταθερές n και k προσδιορίζονται από την κλίση και την αποτέμνουσα αντίστοιχα [23]. Οι τιμές της παραμέτρου n για το καθαρό PLLA ποικίλλουν από 2.68 έως 2.76. Στην ιδανική περίπτωση όπου $n=3$, υποδηλώνεται ανάπτυξη σφαίρας, ενώ με $n=2$ ανάπτυξη κυκλικού δίσκου [23]. Σύμφωνα με τους Xiao et al. [24], για το καθαρό PLLA, η πυρήνωση είναι κυρίως ομογενής σε δύο διαστάσεις ανάπτυξης. Για τα μίγματα με 10 % κ.β. PEG, οι τιμές του n πλησίαζαν το 3. Το αποτέλεσμα αυτό συνδέεται με ανάπτυξη σε τρεις διαστάσεις. Για τα μίγματα με 20 και 30 % κ.β. PEG, οι τιμές του n ήταν πιο κοντά στο δύο, υποδηλώνοντας ανάπτυξη κρυστάλλων σε δύο διαστάσεις με κρυστάλλους σε μορφή δίσκων και γραμμική ανάπτυξη [25].

Παρατηρήθηκε μείωση της παραμέτρου k με αύξηση της T_{ic} , φαινόμενο που φανερώνει ότι η εξεταζόμενη θερμοκρασία ήταν υψηλότερη από την θερμοκρασία στην οποία επιτυγχάνεται ο

μέγιστος ρυθμός κρυστάλλωσης. Σε όλες τις περιπτώσεις η σταθερά k ήταν υψηλότερη στα μίγματα σε σχέση με το καθαρό PLLA.

Ο χρόνος ημικρυστάλλωσης αυξάνεται με την αύξηση της T_{ic} . Το μίγμα με 20% κ.β. PEG παρουσίασε το μικρότερο χρόνο $t_{1/2}$, ενώ η αύξηση του χρόνου ημικρυστάλλωσης στα μίγματα 30% κ.β. PEG οφείλεται πιθανότατα στην πλαστικοποιητική δράση της PEG που αύξησε την απόσταση μεταξύ των αλυσίδων και επιβράδυνε την κρυστάλλωση [24].



Διάγραμμα 5.17: Γραφικές παραστάσεις της εξίσωσης Avrami για το PLLA και τα μίγματα PEG/PLLA (w/w), στις εξεταζόμενες περιεκτικότητες & θερμοκρασίες.

Πίνακας 5.9: Αποτελέσματα ανάλυσης Ανραμι του PLLA και των μιγμάτων PEG/PLLA (w/w).

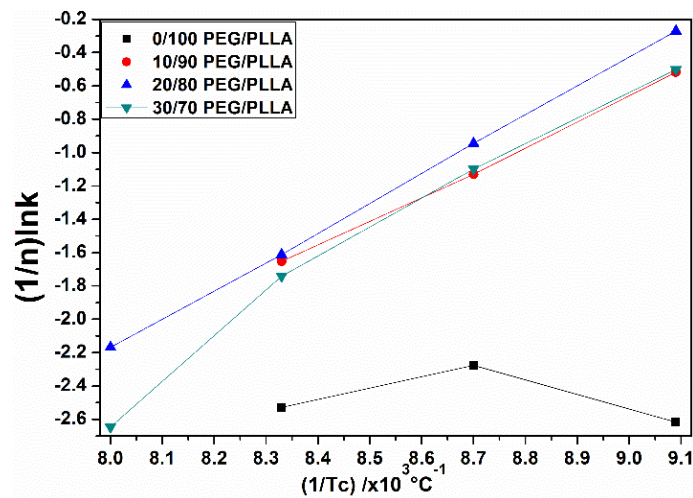
PEG/PLLA (w/w)	T _{ic} (°C)	n	k (min-n)	t _{1/2, calc} (min)
PLLA	110	2.76	7.30x10 ⁻⁴	11.98
	115	2.72	2.05x10 ⁻³	8.54
	120	2.68	1.14x10 ⁻³	10.93
10/90	110	3.11	2.00x10 ⁻¹	1.49
	115	2.72	4.63x10 ⁻²	2.70
	120	2.89	8.45x10 ⁻³	4.59
20/80	110	2.49	5.09x10 ⁻¹	1.13
	115	2.56	1.10x10 ⁻¹	2.05
	120	2.45	1.93x10 ⁻²	4.29
	125	2.30	6.83x10 ⁻³	7.44
30/70	110	2.04	3.60x10 ⁻¹	1.38
	115	2.54	7.05x10 ⁻²	2.46
	120	2.13	2.45x10 ⁻²	4.80
	125	2.38	1.84x10 ⁻³	12.09

5.3.2 Θερμοδυναμική μελέτη της ισοθερμοκρασιακής κρυστάλλωσης PLLA παρουσία PEG

Η διαδικασία της κρυστάλλωσης ενεργοποιείται θερμικά και ο ρυθμός της κρυστάλλωσης k μπορεί να εκφραστεί συναρτήση του ενεργειακού φράγματος (ΔE_a) με την εξίσωση

$$\left(\frac{1}{n}\right) \ln k = \ln k_0 - \frac{\Delta E_a}{RT_{ic}} \quad [\text{Εξ. 5.7}]$$

Όπου, k_0 είναι ο προεκθετικός παράγοντας και R είναι η σταθερά των αερίων. Η ΔE_a λαμβάνεται από την κλίση του διαγράμματος $(1/n)\ln k$ σε συνάρτηση με το $1/T_{ic}$.



Διάγραμμα 5.18: Γραφικές παραστάσεις του $(1/n)\ln k$ συναρτήσεως του $1/T_c$ για το καθαρό PLLA και τα μίγματα PEG/PLLA (w/w).

Η αρνητική τιμή της ΔE_a (Πίνακας 5.10) αποδίδεται στην ενέργεια που απελευθερώνει το PLLA κατά την ισοθερμοκρασιακή κρυστάλλωση. Ακόμα παρατηρείται μείωση στην απόλυτη τιμή της ΔE_a του PLLA στα μίγματα με PEG, σε σχέση με το καθαρό πολυμερές. Σύμφωνα με τους Chen & Dou [26] η μείωση της ΔE_a οφείλεται στην αυξημένη κινητικότητα των αλυσίδων που διευκολύνει το φαινόμενο της κρυστάλλωσης. Συγκρίνοντας τα μίγματα PEG/PLLA παρατηρείται πως με αύξηση της περιεκτικότητας σε PEG, λόγω της αύξησης της απόστασης μεταξύ των αλυσίδων του PLLA, αυξάνεται αντίστοιχα και η απόλυτη τιμή της ΔE_a . [27]

Πίνακας 5.10: Τιμές Ενεργειακού φράγματος του PLLA και των μιγμάτων PEG/PLLA (w/w).

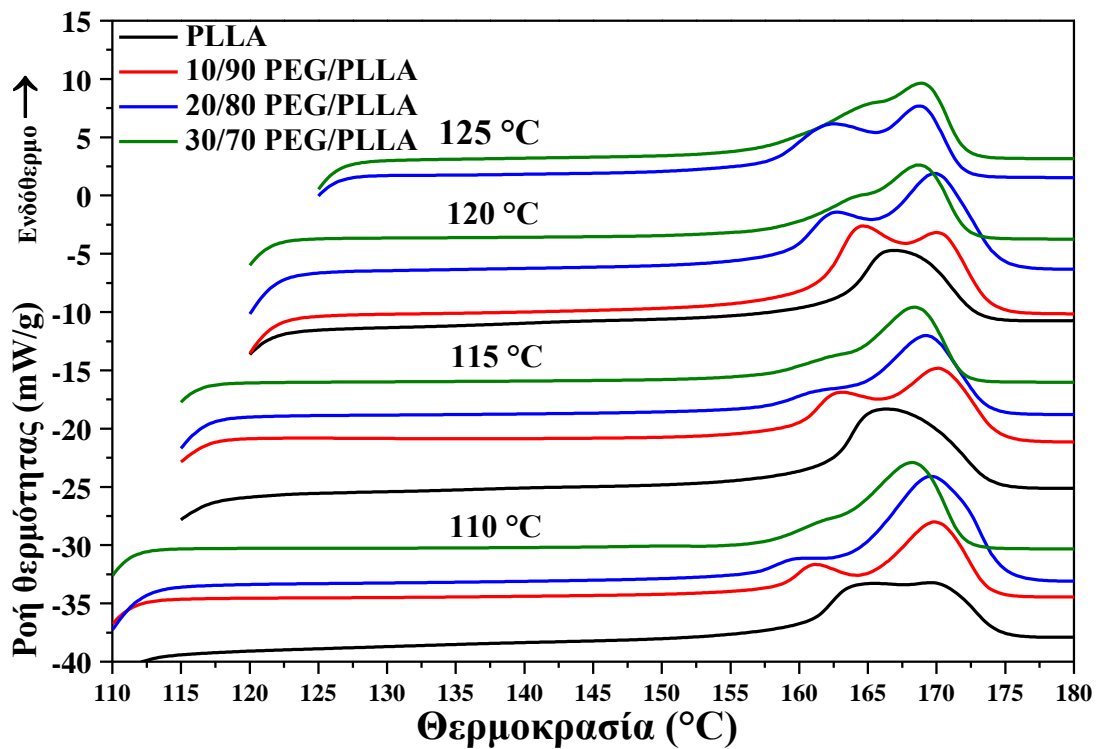
PEG/PLLA (w/w)	T _{ic} (°C)	ΔE_a (KJ/mol)
PLLA	110	-283
	115	
	120	
10/90	110	-124
	115	
	120	
20/80	110	-142
	115	
	120	
	125	
30/70	110	-170
	115	
	120	
	125	

Για την περαιτέρω μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης στην κρυσταλλικότητα και στην τήξη του PLLA, μελετήθηκαν οι καμπύλες τήξης του καθαρού PLLA και των μιγμάτων, αμέσως μετά τη διαδικασία της ισοθερμοκρασιακής κρυστάλλωσης για κάθε εξεταζόμενη θερμοκρασία (Διάγραμμα 5.19). Παρατηρήθηκε ότι μετά την ισοθερμοκρασιακή κρυστάλλωση στους 110°C το PLLA εμφανίζει δύο κορυφές τήξης λόγω της παρουσίας διαφόρων μορφολογιών κρυσταλλικών φυλλιδικών πλακιδίων [28][29]. Μετά την ισοθερμοκρασιακή κρυστάλλωση στους 115°C και 120°C, το PLLA εμφανίζει μία κορυφή τήξης.

Η πρόσθηση της PEG οδήγησε στην εμφάνιση δύο ειδών κρυσταλλικών φυλλιδικών πλακιδίων με διαφορετική θερμοκρασία τήξης (T_{m1} και T_{m2}). Πιο συγκεκριμένα, η διαίρεση της κορυφής τήξης αποδίδεται στην τήξη μεγαλύτερων ή/και τελειότερων κρυσταλλικών φυλλιδικών πλακιδίων σε περιοχή υψηλότερων θερμοκρασιών ή τήξη κρυστάλλων που έχουν επανακρυσταλλωθεί κατά τη διάρκεια του κύκλου θέρμανσης, και τήξη κρυσταλλιτών PLLA με περισσότερες ατέλειες ή/και μικρότερου μεγέθους στην περιοχή χαμηλότερων θερμοκρασιών

τήξης [30]. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται σε όλες τις εξεταζόμενες θερμοκρασίες ισοθερμοκρασιακής κρυστάλλωσης για το μίγμα 10 % κ.β. PEG.

Στα μίγματα με 20 και 30 % κ.β. PEG, το PLLA στις εξεταζόμενες θερμοκρασίες εμφάνισε μία κορυφή τήξης ελαφρώς μετατοπισμένη σε υψηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με το καθαρό PLLA. Σύμφωνα με τα δεδομένα του Πίνακα 5.11, παρατηρείται η αύξηση της κρυσταλλικότητας του καθαρού PLLA και των μιγμάτων του με την αύξηση της T_{ic} , που επαληθεύεται από τον αυξημένο χρόνο κρυστάλλωσης (Πίνακας 5.9). Επιπλέον, η τιμή του υψηλού σημείου τήξης T_{m2} φαίνεται αμετάβλητη σε όλες τις εξεταζόμενες θερμοκρασίες, γεγονός που πιθανόν συνδέεται με τη διατήρηση του μεγέθους του επανακρυσταλλώμενου κρυστάλλου κατά τη διαδικασία της θέρμανσης [28].



Διάγραμμα 5.19: Καμπύλες τήξης μετά από ισοθερμοκρασιακή κρυστάλλωση του PLLA και των μιγμάτων PEG/PLLA (w/w) στις εξεταζόμενες περιεκτικότητες & θερμοκρασίες.

Πίνακας 5.11: Αποτελέσματα τήξης του PLLA και των μιγμάτων PEG/PLLA (w/w) μετά από ισοθερμοκρασιακή κρυστάλλωση.

PEG/PLLA (w/w)	T _{ic} (°C)	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	ΔH _{m,PLLA} (J/g)	X _c (%)
PLLA	110	165.0	169.0	31.19	33.5
	115	165.9	-	36.80	39.5
	120	166.9	-	40.21	43.2
10/90	110	161.0	169.4	38.22	41.1
	115	163.0	169.8	33.37	35.8
	120	164.2	169.5	43.93	47.2
20/80	110	-	169.1	41.75	44.8
	115	-	168.7	41.04	44.1
	120	162.4	169.3	45.57	48.9
	125	162.2	168.3	51.91	55.8
30/70	110	-	168.1	42.67	45.8
	115	-	168.0	42.67	45.8
	120	-	168.3	42.51	45.7
	125	-	168.4	50.64	54.4

5.4 Συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τη μελέτη μιγμάτων PEG και PLLA, και συγκεκριμένα ο χαρακτηρισμός της δομής, των θερμομηχανικών ιδιοτήτων των μιγμάτων καθώς και οι μεταβολές που λαμβάνουν χώρα στο μηχανισμό και στην κινητική της κρυστάλλωσης των δύο αυτών ημικρυσταλλικών πολυμερών.

Η PEG παρουσίασε μείωση της κρυσταλλικότητάς της μετά από την ενσωμάτωσή της στο PLLA. Σύμφωνα με τα φάσματα XRD, η χαρακτηριστική της κορυφή στην θέση $2\theta = 23.2^\circ$ εμφανίστηκε όταν η περιεκτικότητά της στο μίγμα ήταν 30 % κ.β..

Ο δείκτης κρυσταλλικότητας (I_{1180}/I_{1383}) της φάσης του PLLA, όπως υπολογίστηκε κατά την ανάλυση με FTIR/ATR από την κανονικοποίηση της κορυφής στη θέση 1180 cm^{-1} (επιμήκυνση δεσμού C-O-C) που είναι ευαίσθητη στο βαθμό κρυσταλλικότητας, αυξήθηκε με την αύξηση της περιεκτικότητας σε PEG και μία νέα κορυφή εμφανίστηκε στη θέση 1210 cm^{-1} που οφείλεται στο συνδυασμό δονήσεων των ομάδων C-O-C και $-\text{CH}_3$. Η κορυφή αυτή συνδέεται με την κρυσταλλική φάση και εμφανίζεται μετά την ενσωμάτωση της PEG στο PLLA και γίνεται εντονότερη με την αύξηση της περιεκτικότητας. Επίσης, η κορυφή στη θέση 864 cm^{-1} έγινε στενότερη και μετατοπίστηκε σε μεγαλύτερο κυματαριθμό, γεγονός που σημαίνει βελτιωμένη ομοιομορφία της δομής των μιγμάτων PEG/PLLA.

Με την ανάλυση DSC διαπιστώθηκε ότι η παρουσία της PEG διευκόλυε την κρυστάλλωση του PLLA, με αποτέλεσμα την εμφάνιση κρυστάλλωσης κατά το στάδιο της ψύξης. Η εξαφάνιση της κορυφής της ψυχρής κρυστάλλωσης του PLLA στα μίγματα δηλώνει πως η κρυστάλλωση ολοκληρωνόταν κατά την ψύξη του δείγματος. Επίσης, παρατηρήθηκε αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης του PLLA με την αύξηση της περιεκτικότητας της PEG στο μίγμα.

Τέλος, η θερμική σταθερότητα της PEG παρέμεινε ανεπηρέαστη στα μίγματα, όπως παρατηρήθηκε με την μέθοδο TGA, ενώ η θερμική σταθερότητα του PLLA υποβαθμίστηκε ελαφρώς, αφού με αύξηση της περιεκτικότητας σε PEG η T_{onset} και T_{peak} του PLLA στα μίγματα μειώθηκαν.

Η δοκιμή εφελκυσμού έδειξε έως και διπλασιασμό της ικανότητας επιμήκυνσης στο μίγμα 20 % κ.β. PEG. Το μέτρο ελαστικότητας καθώς και η αντοχή σε εφελκυσμό των μιγμάτων μειώθηκαν. Η πλαστικοποιητική δράση της PEG υπερίσχυσε της αύξησης της κρυσταλλικότητας που επέφερε στο PLLA, και οδήγησε σε αύξηση της παραμόρφωσης των μιγμάτων τους.

Η τροποποίηση της υδροφιλικότητας του PLLA ήταν εφικτή σε όλες τις εξεταζόμενες αναλογίες. Πιο συγκεκριμένα, η ενσωμάτωση της υδρόφιλης PEG μείωσε αισθητά τις τιμές της γωνίας επαφής του νερού στις επιφάνειες των εξεταζόμενων μιγμάτων, συναρτήσει της περιεκτικότητας της PEG.

Από τη μελέτη της κρυστάλλωσης του PLLA με μη ισοθερμοκρασιακά πειράματα DSC (ρυθμοί ψύξης 2, 3.5, 5, 10 °C/min) διαπιστώθηκε ότι με μείωση του ρυθμού ψύξης, η κρυστάλλωση του PLLA πραγματοποιήθηκε σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Μετά την ενσωμάτωση της PEG, η κρυστάλλωση έλαβε χώρα σε ακόμα υψηλότερες θερμοκρασίες, σε σχέση με το καθαρό PLLA. Σε ρυθμούς ψύξης μεγαλύτερους από 2 °C/min, η κρυστάλλωση του PLLA πραγματοποιήθηκε τόσο κατά τον κύκλο ψύξης όσο και θέρμανσης. Όταν ο ρυθμός ψύξης ήταν 2 °C/min και μετά την ενσωμάτωση της PEG, σε όλα τα μίγματα του PLLA η κρυστάλλωση ολοκληρώθηκε κατά τον κύκλο ψύξης και δεν παρατηρήθηκε ψυχρή κρυστάλλωση κατά τον κύκλο θέρμανσης, φαινόμενο συνυφασμένο με την βελτίωση της ικανότητας κρυστάλλωσης του πολυεστέρα. Η κινητική μελέτη της μη ισοθερμοκρασιακής κρυστάλλωσης επιβεβαίωσε ότι η ενσωμάτωση της PEG βοήθησε και επιτάχυνε την κρυστάλλωση του PLLA σε όλους τους εξεταζόμενους ρυθμούς ψύξης. Οι τιμές της παραμέτρου n στα μίγματα 10/90 και 20/80 PEG/PLLA ήταν υψηλότερες από αυτές του καθαρού PLLA σε όλους τους εξεταζόμενους ρυθμούς ψύξης, φαινόμενο που υποδηλώνει την τρισδιάστατη ανάπτυξη σφαιρουλιτών. Πιο συγκεκριμένα το n λαμβάνει τιμές από 4 έως 4.9 για το μίγμα 30% κ.β., 4.9 έως 6.4 για το μίγμα 20% κ.β. και 5.2 έως 5.6 για το μίγμα 10% κ.β. PEG. Ο αναθεωρημένος ρυθμός κρυστάλλωσης K αυξήθηκε με την αύξηση του ρυθμού ψύξης και με την αύξηση της περιεκτικότητας σε PEG στα μίγματα.

Οι T_c και T_m της PEG στα μίγματα με το PLLA ήταν μικρότερες από αυτές της καθαρής PEG, αλλά αυξήθηκαν με την μείωση του ρυθμού ψύξης και την αύξηση της περιεκτικότητας σε PE. Η παρουσία της στεροποιημένης φάσης του PLLA κατά την κρυστάλλωση και την τήξη της PEG οδήγησε σε μείωση του ποσοστού κρυσταλλικότητας (X_c) της φάσης της στο μίγμα, σε σύγκριση με την καθαρή PEG. Οι τιμές του n κυμάνθηκαν στην περιοχή από 2.6 έως 3.6 που αντιστοιχεί στην ανάπτυξη δισδιάστατων δίσκων για το μίγμα 20/80 PEG/PLLA και στην περιοχή 2.3 έως 4.1 τρισδιάστατης ανάπτυξης σφαιρουλιτών για το μίγμα 30/70 PEG/PLLA. Όλες οι τιμές του αναθεωρημένου ρυθμού κρυστάλλωσης K για την PEG ήταν υψηλότερες από αυτές του PLLA και αυξήθηκαν με την αύξηση του ρυθμού ψύξης. Οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης της κρυστάλλωσης του PLLA (ΔE) στα μίγματα 10/90 και 20/80 PEG/PLLA, όπως προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο Kissinger παρουσίασαν μείωση.

Κατά την μελέτη της ισοθερμοκρασιακής κρυστάλλωσης του καθαρού PLLA και των μιγμάτων PEG/PLLA στο θερμοκρασιακό εύρος 110 – 125 °C, παρατηρήθηκε αύξηση των τιμών του $t_{1/2}$ του PLLA με αύξηση της T_{ic} στα μίγματα αλλά παρέμειναν χαμηλότερες σε σχέση με τις τιμές του καθαρού PLLA, ενώ μειώθηκαν με αύξηση της περιεκτικότητας σε PEG, φτάνοντας ένα ελάχιστο στο μίγμα με 20 % κ.β. PEG. Η κινητική ανάλυση της κρυστάλλωσης χρησιμοποιώντας την εξίσωση Avrami έδειξε ότι η ανάπτυξη κρυστάλλων ήταν δύο και τριών διαστάσεων στα μίγματα PEG/PLLA και οι τιμές του k παρουσίασαν μια σημαντική αύξηση σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές του καθαρού PLLA στις χαμηλότερες T_{ic} . Η ενέργεια ενεργοποίησης της κρυστάλλωσης του

PLLA μειώθηκε κατά 56 % μετά την προσθήκη 10 % κ.β. PEG και στη συνέχεια έδειξε να αυξάνεται με περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας σε PEG.

Από τη μελέτη του μηχανισμού κρυστάλλωσης του PLLA και των μιγμάτων του με PEG εξάγονται χρήσιμες πληροφορίες για τις συνθήκες μορφοποίησης των υλικών αυτών με τεχνολογίες τήγματος, που επιτρέπουν έλεγχο των χαρακτηριστικών της δομής τους, όπως η κρυσταλλικότητα που αναπτύσσεται στα τελικά μορφοποιημένα προϊόντα.

Βιβλιογραφία κεφαλαίου 5

- [1] Li, R., Wu, Y., Bai, Z., Guo, J., & Chen, X. (2020). Effect of molecular weight of polyethylene glycol on crystallization behaviors, thermal properties and tensile performance of polylactic acid stereocomplexes. *RSC Advances*, 10(69), 42120-42127. doi:10.1039/d0ra08699a
- [2] Mathew, A. P., Oksman, K., & Sain, M. (2005). Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC). *Journal of Applied Polymer Science*, 97(5), 2014-2025. doi:10.1002/app.21779
- [3] Halász, K., & Csóka, L. (2013). Plasticized Biodegradable Poly(lactic acid) Based Composites Containing Cellulose in Micro- and Nanosize. *Journal of Engineering*, 2013, 1-9. doi:10.1155/2013/329379
- [4] Lai, W., Liau, W., & Lin, T. (2004). The effect of end groups of PEG on the crystallization behaviors of binary crystalline polymer blends PEG/PLLA. *Polymer*, 45(9), 3073-3080. doi:10.1016/j.polymer.2004.03.003
- [5] Athanasoulia, I. I., Christoforidis, M. N., Korres, D. M., & Tarantili, P. A. (2019). The effect of poly(ethylene glycol) mixed with poly(L -lactic acid) on the crystallization characteristics and properties of their blends. *Polymer International*, 68(4), 788-804. doi:10.1002/pi.5769
- [6] Tan, H., Wang, H., Tang, Y., Zhang, S., Yang, W., Liu, Z., & Yang, M. (2018). Preparation of functionalized cellulose nanoparticles and their effect on the crystallization behaviors of poly(l-lactide) based nanocomposites. *Polymer International*, 67(11), 1535-1544. doi:10.1002/pi.5675
- [7] Buzarovska, A., & Grozdanov, A. (2011). Biodegradable poly(L-lactic acid)/TiO₂ nanocomposites: Thermal properties and degradation. *Journal of Applied Polymer Science*, 123(4), 2187-2193. doi:10.1002/app.34729
- [8] Akhir, N. A., Othman, M., Buys, Y. F., Shaffiar, N., Jimat, D. N., & Shaharuddin, S. I. (2021). Characterisation And Production Of Poly (Lactic Acid)/poly(Ethylene Glycol) Microfiber Via Melt Drawn Spinning Process. *IJUM Engineering Journal*, 22(1), 201-212. doi:10.31436/ijumej.v22i1.1364
- [9] Banpean, A., & Sakurai, S. (2021). Confined crystallization of Poly(ethylene glycol) in spherulites of Poly(L-lactic acid) in a PLLA/PEG blend. *Polymer*, 215, 123370. doi:10.1016/j.polymer.2020.123370
- [10] Bijarimi, M., Ahmad, S., Rasid, R., Khushairi, M. A., & Zakir, M. (2016). Poly(lactic acid) / Poly(ethylene glycol) blends: Mechanical, thermal and morphological properties. doi:10.1063/1.4945957

- [11] Li, Y., Li, X., Xiang, F., Huang, T., Wang, Y., Wu, J., & Zhou, Z. (2010). Crystallization, rheological, and mechanical properties of PLLA/PEG blend with multiwalled carbon nanotubes. *Polymers for Advanced Technologies*, 22(12), 1959-1970. doi:10.1002/pat.1702
- [12] Zarinkolah, Z., Bagheri, H., Hosseinkhani, S., & Nikkhah, M. (2021). Investigation On The Mechanical, Thermal, Bio-Degradation, And Bio-Compatibility Properties Of Poly (Lactic Acid) / Poly (Ethylene Glycol) Blend. *IJUM Engineering Journal*, 22(1), 223-233. doi:10.31436/iiumej.v22i1.1478
- [13] Wasti, S., Triggs, E., Farag, R., Auad, M., Adhikari, S., Bajwa, D., ... Ragauskas, A. J. (2020). Influence of plasticizers on thermal and mechanical properties of biocomposite filaments made from lignin and polylactic acid for 3D printing. *Composites Part B: Engineering*, 108483. doi:10.1016/j.compositesb.2020.108483
- [14] Sheth, M., Kumar, R. A., Davé, V., Gross, R. A., & Mccarthy, S. P. (1997). Biodegradable polymer blends of poly(lactic acid) and poly(ethylene glycol). *Journal of Applied Polymer Science*, 66(8), 1495-1505
- [15] Gazińska, M., Krokos, A., Kobielarz, M., Włodarczyk, M., Skibińska, P., Stępak, B., . . . Rudnicka, K. (2020). Influence of Hydroxyapatite Surface Functionalization on Thermal and Biological Properties of Poly(l-Lactide)- and Poly(l-Lactide-co-Glycolide)-Based Composites. *International Journal of Molecular Sciences*, 21(18), 6711. doi:10.3390/ijms21186711
- [16] Chen, D., Lei, L., Zou, M., & Li, X. (2021). Non-Isothermal Crystallization Kinetics of Poly(Ethylene Glycol)–Poly(l-Lactide) Diblock Copolymer and Poly(Ethylene Glycol) Homopolymer via Fast-Scan Chip-Calorimeter. *Polymers*, 13(7), 1156. doi:10.3390/polym13071156
- [17] Li, F., Tan, L., Zhang, S., & Zhu, B. (2015). Compatibility, steady and dynamic rheological behaviors of polylactide/poly(ethylene glycol) blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(4). doi:10.1002/app.42919
- [18] Hu, Y., Hu, Y., Topolkaraev, V., Hiltner, A., & Baer, E. (2003). Crystallization and phase separation in blends of high stereoregular poly(lactide) with poly(ethylene glycol). *Polymer*, 44(19), 5681-5689. doi:10.1016/s0032-3861(03)00609-8
- [19] Kodal, M., Sirin, H., & Ozkoc, G. (2015). Non-isothermal crystallization kinetics of PEG plasticized PLA/G-POSS nanocomposites. *Polymer Composites*, 38(7), 1378-1389. doi:10.1002/pc.23704
- [20] Xiang, S., Zhou, D., Feng, L., Bian, X., Li, G., Chen, X., & Wang, T. (2018). Influence of Chain Architectures on Crystallization Behaviors of PLLA Block in PEG/PLLA Block Copolymers. *Chinese Journal of Polymer Science*, 37(3), 258-267. doi:10.1007/s10118-019-2202-7
- [21] Kourtidou, D., Tarani, E., Chrysafi, I., Menyhard, A., Bikiaris, D. N., & Chrissafis, K. (2020). Non-isothermal crystallization kinetics of graphite-reinforced crosslinked high-density

polyethylene composites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 142(5), 1849-1861. doi:10.1007/s10973-020-10085-3

[22] Shi, Y., Wen, L., & Xin, Z. (2018). Study on the Crystallization Activation Energy of Poly (L-lactic acid) Nucleated with P-tert-butylcalix[8]arene. *Polymers and Polymer Composites*, 26(2), 169-175. doi:10.1177/096739111802600205

[23] Αχιλιάς, Δ. (2015). Η επιστήμη των πολυμερών μέσα από λυμένες ασκήσεις, 7

[24] Xiao, H. W., Li, P., Ren, X., Jiang, T., & Yeh, J. (2010). Isothermal crystallization kinetics and crystal structure of poly(lactic acid): Effect of triphenyl phosphate and talc. *Journal of Applied Polymer Science*, 118(6), 3558-3569. doi:10.1002/app.32728

[25] Cui, L., Zhang, R., Wang, Y., Zhang, C., & Guo, Y. (2017). Effect of plasticizer poly(ethylene glycol) on the crystallization properties of stereocomplex-type poly (lactide acid). *Wuhan University Journal of Natural Sciences*, 22(5), 420-428. doi:10.1007/s11859-017-1267-9

[26] Chen, L., & Dou, Q. (2019). Influence of the combination of nucleating agent and plasticizer on the non-isothermal crystallization kinetics and activation energies of poly(lactic acid). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 139(2), 1069-1090. doi:10.1007/s10973-019-08507-y

[27] Shi, N., & Dou, Q. (2014). Non-isothermal cold crystallization kinetics of poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate)/treated calcium carbonate composites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 119(1), 635-642. doi:10.1007/s10973-014-4162-z

[28] Zhang, R., Sun, D., Lu, A., Zhong, M., Xiong, G., & Wan, Y. (2017). Equilibrium Melting Temperature of Polymorphic Poly(l-lactide) and Its Supercooling Dependence on Growth Kinetics. *Polymers*, 9(11), 625. doi:10.3390/polym9110625

[29] Zhang, J., Tashiro, K., Tsuji, H., & Domb, A. J. (2008). Disorder-to-Order Phase Transition and Multiple Melting Behavior of Poly(l-lactide) Investigated by Simultaneous Measurements of WAXD and DSC. *Macromolecules*, 41(4), 1352-1357. doi:10.1021/ma0706071

[30] Wang, L., Feng, C., Shao, J., Li, G., & Hou, H. (2019). The crystallization behavior of poly(ethylene glycol) and poly(l -lactide) block copolymer: Effects of block length of poly(ethylene glycol) and poly(l -lactide). *Polymer Crystallization*, 2(4). doi:10.1002/pcr2.10071

[31] Αθανασούλια, Ι. Γ. (2019). Σχεδιασμός και ανάπτυξη βιοϋλικών από υβριδικά σύνθετα με βάση το πολυ(γαλακτικό οξύ), Διδακτορική Διατριβή ΕΜΠ

Δημοσιεύματα που περιλαμβάνουν αποτελέσματα της Διπλωματικής αυτής εργασίας

Ανακοινώσεις σε Διεθνή Επιστημονικά Περιοδικά με Κριτές

1. Athanasoulia I.-G., Christoforidis M., Korres D.M., Tarantili P.A. The effect of hydroxyapatite nanoparticles on crystallization and thermomechanical properties of PLLA matrix. *Pure and Applied Chemistry* 2017, 89(1): 125-140
2. Athanasoulia, I.-G.I., Christoforidis, M.N., Korres, D.M., Tarantili, P.A. The effect of poly(ethylene glycol) mixed with poly(l-lactic acid) on the crystallization characteristics and properties of their blends. *Polymer International* 2019, 68(4): 788-804

Ανακοινώσεις σε Διεθνή Συνέδρια με Κριτές

1. Athanasoulia I.-G., Christoforidis M., Korres D.M., Tarantili P.A. “The effect of hydroxyapatite nanoparticles on crystallization and thermomechanical properties of PLLA matrix”, 16th International Conference 'Polymers and Organic Chemistry', 13-16 June 2016, Crete, Greece