Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή

Μ. Κροκίδα, Επικ. Καθηγήτρια ΕΜΠ, (Σ.Χ.Μ.), (Επιβλέπουσα)

Ζ. Μαρούλης, Καθηγητής ΕΜΠ, (Σ.Χ.Μ.)

Γρ. Πολυζώης, Αναπλ. Καθηγητής ΕΚΠΑ, (Οδοντιατρική Σχολή)

Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή

Μ. Κροκίδα, Επικ. Καθηγήτρια ΕΜΠ, (Σ.Χ.Μ.)

Ζ. Μαρούλης, Καθηγητής ΕΜΠ, (Σ.Χ.Μ.)

Γρ. Πολυζώης, Αναπλ. Καθηγητής ΕΚΠΑ, (Οδοντιατρική Σχολή)

Ι. Ζιώμας, Καθηγητής ΕΜΠ, (Σ.Χ.Μ.)

Α. Ανδρεόπουλος, Καθηγητής ΕΜΠ, (Σ.Χ.Μ.)

Κ. Παπασπυρίδης, Καθηγητής ΕΜΠ, (Σ.Χ.Μ.)

Κ. Χαριτίδης, Αναπλ. Καθηγητής ΕΜΠ, (Σ.Χ.Μ.)

«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανώτατη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε. Μ. Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνωμών του συγγραφέα. (Ν. 5343/1932, Άρθρο 202).»

Η διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε με τη χρηματοδότηση από τον Ειδικό Λογαριασμό Κονδυλίων Έρευνας (ΕΛΚΕ) του ΕΜΠ.

Στην οικογένειά μου

και στον Τάσο

If we knew what it was we were doing,

it would not be called research, would it?

Albert Einstein

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματοποιήθηκε υπό την εποπτεία της επίκουρης καθηγήτριας κ. Μαγδαληνής Κροκίδα και πραγματεύεται τη μελέτη των θερμοφυσικών ιδιοτήτων πολυμερών που χρησιμοποιούνται στη γναθοπροσωπική προσθετική. Πιο συγκεκριμένα, μελετάται η επίδραση του φαινομένου της ηλιακής γήρανσης και της εμβάπτισης σε διαλύματα προσομοίωσης εκκρίσεων προσώπου, στις μηχανικές, θερμικές ιδιότητες και το χρώμα των υλικών, καθώς και η εκτίμηση της επίδρασης του χρόνου ακτινοβόλησης και εμβάπτισης, αντίστοιχα, στις μελετώμενες ιδιότητες.

Από τα πρώτα χρόνια της φοίτησής μου στη σχολή Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ ο τομέας της έρευνας και οι γενικότερες ακαδημαϊκές δραστηριότητες των τότε Υποψ. Διδακτόρων κέντρισαν το ενδιαφέρον μου. Ωστόσο, η επιλογή του συγκεκριμένου θέματος έγινε στο πλαίσιο της διπλωματικής μου εργασίας το 2004, μετά την παρότρυνση της νυν Επίκουρης Καθηγήτριας κ. Μ. Κροκίδα και σε συνεννόηση με τον Αναπλ. Καθηγητή Οδοντιατρικής κ. Γρ. Πολυζώη. Το συγκεκριμένο ερευνητικό αντικείμενο με μάγεψε εξαρχής γιατί αποτελεί κατεξοχήν παράδειγμα αρμονικής συνύπαρξης του τομέα της Οδοντιατρικής και της Χημικής Μηχανικής, δημιουργώντας γέφυρα ανάμεσα στην έρευνα και την πρακτική εφαρμογή των αποτελεσμάτων της. Έτσι, ένα χρόνο μετά, πήρα την απόφαση να συνεχίσω την προσπάθειά μου αυτή στα πλαίσια της Διδακτορικής Διατριβής.

Στο τέλος αυτού του προλόγου θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Καθηγήτρια κ. Μ. Κροκίδα, για την ανάθεση της ενδιαφέρουσας αυτής διδακτορικής διατριβής, για την εμπιστοσύνη που έδειξε όλα αυτά τα χρόνια στο πρόσωπο μου, την καθοδήγηση και τις συμβουλές της στα διάφορα στάδια της εργασίας, καθώς και την στήριξή της σε σημαντικές στιγμές, τόσο σε προσωπικό όσο και σε ερευνητικό επίπεδο, χωρίς την οποία δεν θα ήταν δυνατή η ολοκλήρωση της παρούσας διατριβής. Θα ήθελα επίσης, να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Ζ. Μαρούλη για την επιστημονική του κρίση και καθοδήγηση, καθώς και την αμέριστη υλικοτεχνική υποδομή, χωρίς την οποία δεν θα ήταν δυνατή τόσο η πειραματική μελέτη, όσο και η συγγραφή της παρούσας εργασίας. Θα ήθελα ακόμα να ευχαριστήσω θερμά τον Αναπλ. Καθηγητή κ. Γρ. Πολυζώη, για την ανάπτυξη του ενδιαφέροντος αυτού θέματος, την πολύ ενδιαφέρουσα συνεργασία, την παροχή των υλικών καθώς και την μετάδοση των απαραίτητων γνώσεών του για την υλοποίηση των πειραμάτων και την συγγραφή της διατριβής. Τον καθηγητή κ. Δ. Μαρίνο-Κουρή θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω θερμά για την υποδοχή και την ευκαιρία που μου έδωσε ως Διευθυντής του εργαστήριου το 2005 που ξεκίνησα την διατριβή μου, για τις καίριες παρατηρήσεις του και την καθοδήγηση του και κυρίως για την «σοφή» του σκέψη. Ευχαριστώ επίσης θερμά τον Καθηγητή και νυν Διευθυντή του Εργαστηρίου κ. Ι. Ζιώμα για την πολύτιμη συμβολή του στην πραγματοποίηση των πειραμάτων γήρανσης και για την παροχή των πολύτιμων συμβουλών του και των άμεσων λύσεων που μας παρείχε στα διάφορα προβλήματα που προέκυπταν. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω θερμά το Εργαστήριο Φυσικής της Ατμόσφαιρας (Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης) και ιδιαίτερα την Δρ. Α. Πούπκου για την πολύτιμη βοήθειά της στην διεξαγωγή των πειραμάτων γήρανσης. Θα ήθελα ακόμα να ευχαριστήσω θερμά τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Κ. Χαριτίδη και τον ΥΔ. Ηλία Κούμουλο για την ενδιαφέρουσα συνεργασία και τις μετρήσεις νανοσκληροτητας που πραγματοποίησαν στο εργαστήριο Εργαστήριο Νανομηχανικής & Νανοτεχνολογίας του ΕΜΠ. Στον Καθηγητή κ. Lawrence Gettleman, του τμήματος Προσθετικής & Βιοϋλικών στην Οδοντιατρική Σχολή του Πανεπιστημίου του Louisville, στο Kentucky θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες για την παροχή ενός υλικού το οποίο βρίσκεται σε πειραματικό στάδιο και μελετάται από τον ίδιο και την ερευνητική του ομάδα, καθώς και την συμμετοχή του στην μορφοποίηση των δοκιμίων. Ένα τεράστιο ευχαριστώ θα ήθελα να πω στους «ανθρώπους» του εργαστηρίου «Σχεδιασμός και Ανάλυση Διεργασιών», τον Δρ. Χρ. Μπουκουβάλα, τον κ. Π. Μιχαηλίδη, τον Δρ. Ν. Παναγιώτου και τους Υ.Δ. (Ι. Κατσαβού, Σπ.

Ντεμίρη, Κ. Καββαδία, Α. Λάζου, Φ. Παπαγεωργίου, Β. Οικονομοπούλου) που ξεκινήσαμε μαζί αυτό το «ταξίδι» στη γνώση, για την στήριξη, την κατανόηση και την βοήθεια τους σε επιστημονικό και προσωπικό επίπεδο. Τέλος δεν θα μπορούσα να παραλείψω την οικογένεια μου και τους «δικούς μου» ανθρώπους χωρίς την βοήθεια και την στήριξη των οποίων δεν θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί η παρούσα Διδακτορική διατριβή και τους οποίους ευχαριστώ θερμά για την κατανόηση και την υπομονή τους.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ III

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ V

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ VII

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ XI

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ XIII

ΠΕΡΙΛΗΨΗ 1

SUMMARY 5

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ 7

1.1 ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΣΤΟΧΟΙ 8
1.2 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ 9

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΥΛΙΚΑ ΓΝΑΘΟΠΡΟΣΩΠΙΚΗΣ ΠΡΟΣΘΕΤΙΚΗΣ 17

2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ 18
2.2 ΠΟΛΥΜΕΡΗ 19
2.2.1 Εισαγωγή στα Πολυμερή 19
2.2.2 Δομή Πολυμερών [..... 22
2.2.3 Πλέγματα Πολυμερών 27
2.2.4 Επίδραση της Δομής των Πολυμερών στις Ιδιότητές τους 28
2.3 ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΣΤΗ ΓΝΑΘΟΠΡΟΣΩΠΙΚΗ ΠΡΟΣΘΕΤΙΚΗ – ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ 28
2.3.1 Φυσικό Ελαστικό – Λάτεξ 29
2.3.2 Πολύ μεθακρυλικός μεθυλεστέρας - ακρυλική ρητίνη (PMMA) 29
2.3.3 Πολύ βινυλοχλωρίδιο (PVC) 29
2.3.4 Σιλικοφαινυλένιο (Silphenylene) 29
2.3.5 Πολυουρεθάνες 30
2.3.6 Χλωριούχο Πολυαιθυλένιο 30
2.3.7 Πολυδιμέθυλο σιλοξάνες – Σιλικόνες (PDMS) 31
2.4 ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΖΩΗΣ ΓΝΑΘΟΠΡΟΣΩΠΙΚΩΝ ΠΡΟΣΘΕΣΕΩΝ 34
2.5 ΒΑΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΓΝΑΘΟΠΡΟΣΩΠΙΚΗΣ ΠΡΟΣΘΕΤΙΚΗΣ 35
2.5.1 Μηχανικές Ιδιότητες 35
2.5.2 Θερμικές Ιδιότητες 38
2.5.3 Φυσικές Ιδιότητες 38
2.6 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΙΔΡΟΥΝ ΣΤΗΝ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΓΝΑΘΟΠΡΟΣΩΠΙΚΗΣ ΠΡΟΣΘΕΤΙΚΗΣ 39

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΓΗΡΑΝΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ 41

3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ 42
3.2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΓΗΡΑΝΣΗΣ 42
3.3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΓΗΡΑΝΣΗΣ 47
3.3.1 Φυσική Γήρανση 47
3.3.2 Τεχνητή Γήρανση 49
3.3.3 Σύγκριση Φυσικής – Τεχνητής Γήρανσης 55

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ 59

4.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ 60
4.2 ΥΛΙΚΑ 60
4.2.1 Προετοιμασία Δειγμάτων 61
4.3 ΓΗΡΑΝΣΗ ΥΛΙΚΩΝ 62
4.3.1 Συσχέτιση Φυσικής και τεχνητής γήρανσης 65
4.4 ΒΥΘΙΣΗ ΥΛΙΚΩΝ ΣΕ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΕΚΚΡΙΣΕΩΝ ΠΡΟΣΩΠΟΥ 67
4.5 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ 68

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ 69

5.1 ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΣΤΟΧΟΙ 70
5.2 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ 71
5.3 ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΤΥΠΟ 76
5.3.1 Δοκιμές Συμπίεσης 79
5.3.2 Δοκιμές Εφελκυσμού 80
5.3.3 Μετρήσεις Επιφανειακής Σκληρότητας 81
5.3.4 Πειράματα διόγκωσης και υπολογισμός M_c 82
5.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ 82
5.5 ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ 85
5.5.1 Επίδραση της Γήρανσης στις Μηχανικές Ιδιότητες 85
5.5.2 Επίδραση των διαλυμάτων προσομοίωσης εκκρίσεων προσώπου στις μηχανικές ιδιότητες 95
5.5.3 Μέσος αριθμός ΜΒ (Mc) μεταξύ των συνδέσεων διασταυρώσεως 106
5.6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ 108

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ 111

6.1 ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΣΤΟΧΟΙ 112
6.2 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ 114
6.3 ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΤΥΠΟ 116
6.3.1 Μετρήσεις Θερμοκρασιών Υαλώδους Μετάπτωσης (Tg) 116
6.3.2 Μετρήσεις Θερμοκρασιών Τήξης (Tm) 117
6.3.3 Υπολογισμός Βαθμού Κρυσταλλικότητας 117
6.5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ 118
6.6 ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ 121
6.6.1 Επίδραση της γήρανσης στις Θερμικές Ιδιότητες 121
6.6.2 Επίδραση των Διαλυμάτων προσομοίωσης εκκρίσεων προσώπου στις Θερμικές ιδιότητες 125
6.6.3 Επίδραση της γήρανσης και των διαλυμάτων προσομοίωσης εκκρίσεων προσώπου στις βαθμό κρυσταλλικότητας των δειγμάτων 129
6.7 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ 133

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΧΡΩΜΑ 135

7.1 ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΣΤΟΧΟΙ 136
7.2 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ 136
7.3 ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΤΥΠΟ 145
7.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ 146
7.5 ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ 146
7.6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ 151

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΛΙΚΩΝ 153

8.1 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΚΑΙ ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΛΙΚΩΝ 154
8.2 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ 156

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ 159

9.1 ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ 160
9.2 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ 163
9.3 ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΡΓΑΣΙΕΣ 167

ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ 169

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 171

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α 181

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

ΣΧΗΜΑ 2. 1. ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ 21
ΣΧΗΜΑ 2. 2. ΧΗΜΙΚΗ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΗ ΔΟΜΗ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ ΚΑΙ ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΜΕ ΤΙΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ 23
ΣΧΗΜΑ 2. 3. ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΗΝ ΑΡΧΙΤΕΚΤΟΝΙΚΗ ΤΗΣ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΑΛΥΣΙΔΑΣ 24
ΣΧΗΜΑ 2. 4. ΦΥΣΙΚΕΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ 26
ΣΧΗΜΑ 2. 5. ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΔΙΑΣΤΑΥΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΥΝΔΕΣΕΩΝ ΣΙΛΙΚΟΝΩΝ 33
ΣΧΗΜΑ 2. 1. ΤΥΠΙΚΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΔΟΚΙΜΩΝ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ: (Α) ΕΛΑΣΤΟΜΕΡΟΥΣ, (Β) ΗΜΙΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΥ 36
ΣΧΗΜΑ 2. 2. ΤΥΠΙΚΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΔΟΚΙΜΗΣ ΣΥΜΠΙΕΣΗΣ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ 37
ΣΧΗΜΑ 3. 1: ΚΛΙΜΑΤΙΚΟΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΥΛΙΚΑ 43
ΣΧΗΜΑ 3. 2: ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΦΥΣΙΚΗΣ ΓΗΡΑΝΣΗΣ 48
ΣΧΗΜΑ 4. 1. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ 60
ΣΧΗΜΑ 4. 2. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗΣ ΥΛΙΚΩΝ 62
ΕΙΚΟΝΑ 4. 3. ΠΕΙΡΑΜΑ ΤΕΧΝΗΤΗΣ ΓΗΡΑΝΣΗΣ 65
ΣΧΗΜΑ 4. 3. ΜΕΤΡΟΥΜΕΝΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ 68
ΣΧΗΜΑ 5. 1. ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΓΙΑ ΤΙΣ ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ 71
ΣΧΗΜΑ 5. 2. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΤΑΣΗΣ-ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΕΝΟΣ ΨΑΘΥΡΟΥ (ΚΑΜΠΥΛΗ Α), ΕΝΟΣ ΟΛΚΙΜΟΥ (ΚΑΜΠΥΛΗ Β) ΚΑΙ ΕΝΟΣ ΕΛΑΣΤΟΜΕΡΕΣ (ΚΑΜΠΥΛΗ Γ) ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ 76
ΣΧΗΜΑ 5. 3. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΤΑΣΗΣ-ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΜΗ ΕΛΑΣΤΙΚΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ 77
ΣΧΗΜΑ 5. 4. (Α) ΓΡΑΦΙΚΗ ΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΦΟΡΤΙΟΥ-ΧΡΟΝΟΥ, (Β) ΠΛΗΡΩΣ ΕΛΑΣΤΙΚΗ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗ, (Γ) ΙΞΩΔΟΕΛΑΣΤΙΚΗ ΚΑΙ (Γ) ΙΞΩΔΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ 78
ΣΧΗΜΑ 5. 5. ΤΑ ΒΑΣΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΠΟΥ ΣΥΝΘΕΤΟΥΝ ΤΑ ΙΞΩΔΟΕΛΑΣΤΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ. (Α) ΕΛΑΤΗΡΙΟ, (Β) ΑΠΟΣΒΕΣΤΗΡΑΣ 78
ΣΧΗΜΑ 5. 6. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΠΙΤΑΧΥΝΟΜΕΝΗ ΓΗΡΑΝΣΗ ΤΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΣΥΜΠΙΕΣΗΣ: ΜΕΓΙΣΤΗ ΤΑΣΗ, Β. ΜΕΓΙΣΤΗ ΑΝΟΙΓΜΕΝΗ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗ, Γ. ΜΕΤΡΟ ΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ, Δ. ΙΞΩΔΟΕΛΑΣΤΙΚΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ. 86
ΣΧΗΜΑ 5. 7. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΦΥΣΙΚΗ ΓΗΡΑΝΣΗ ΤΗΣ ΑΘΗΝΑΣ ΤΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΣΥΜΠΙΕΣΗΣ: Α. ΜΕΓΙΣΤΗ ΤΑΣΗ, Β. ΜΕΓΙΣΤΗ ΑΝΟΙΓΜΕΝΗ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗ, Γ. ΜΕΤΡΟ ΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ, Δ. ΙΞΩΔΟΕΛΑΣΤΙΚΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ. 87
ΣΧΗΜΑ 5. 8. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΦΥΣΙΚΗ ΓΗΡΑΝΣΗ ΤΗΣ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΣΥΜΠΙΕΣΗΣ: Α.ΜΕΓΙΣΤΗ ΤΑΣΗ, Β. ΜΕΓΙΣΤΗ ΑΝΟΙΓΜΕΝΗ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗ, Γ. ΜΕΤΡΟ ΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ, Δ. ΙΞΩΔΟΕΛΑΣΤΙΚΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ. 88
ΣΧΗΜΑ 5. 9. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΠΙΤΑΧΥΝΟΜΕΝΗ ΓΗΡΑΝΣΗ ΤΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΥ: Α.ΜΕΓΙΣΤΗ ΤΑΣΗ, Β. ΜΕΓΙΣΤΗ ΑΝΟΙΓΜΕΝΗ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗ, Γ. ΜΕΤΡΟ ΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ, Δ. ΙΞΩΔΟΕΛΑΣΤΙΚΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ. 90
ΣΧΗΜΑ 5. 10. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΦΥΣΙΚΗ ΓΗΡΑΝΣΗ ΤΗΣ ΑΘΗΝΑΣ ΤΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΥ: Α.ΜΕΓΙΣΤΗ ΤΑΣΗ, Β. ΜΕΓΙΣΤΗ ΑΝΟΙΓΜΕΝΗ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗ, Γ. ΜΕΤΡΟ ΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ, Δ. ΙΞΩΔΟΕΛΑΣΤΙΚΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ. 91
ΣΧΗΜΑ 5. 11. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΦΥΣΙΚΗ ΓΗΡΑΝΣΗ ΤΗΣ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΣΥΜΠΙΕΣΗΣ: Α.ΜΕΓΙΣΤΗ ΤΑΣΗ, Β. ΜΕΓΙΣΤΗ ΑΝΟΙΓΜΕΝΗ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗ, Γ. ΜΕΤΡΟ ΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ, Δ. ΙΞΩΔΟΕΛΑΣΤΙΚΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ. 92
ΣΧΗΜΑ 5. 12. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗΣ ΣΤΗΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ ΚΑΤΑ ΤΗΝ Α. ΕΠΙΤΑΧΥΝΟΜΕΝΗ ΓΗΡΑΝΣΗ, Β. ΤΗ ΦΥΣΙΚΗ ΓΗΡΑΝΣΗ ΤΗΣ ΑΘΗΝΑΣ, Γ. ΤΗ ΦΥΣΙΚΗ ΓΗΡΑΝΣΗ ΤΗΣ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ. 94
ΣΧΗΜΑ 5. 13 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΕΜΒΑΠΤΙΣΗΣ ΣΤΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΤΟΥ ΟΞΙΝΟΥ ΙΔΡΩΤΑ ΤΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΣΥΜΠΙΕΣΗΣ: Α.ΜΕΓΙΣΤΗ ΤΑΣΗ, Β. ΜΕΓΙΣΤΗ ΑΝΟΙΓΜΕΝΗ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗ, Γ. ΜΕΤΡΟ ΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ, Δ. ΙΞΩΔΟΕΛΑΣΤΙΚΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ. 96
ΣΧΗΜΑ 5. 14. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΕΜΒΑΠΤΙΣΗΣ ΣΤΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΤΟΥ ΑΛΚΑΛΙΚΟΥ ΙΔΡΩΤΑ ΤΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΣΥΜΠΙΕΣΗΣ: Α.ΜΕΓΙΣΤΗ ΤΑΣΗ, Β. ΜΕΓΙΣΤΗ ΑΝΟΙΓΜΕΝΗ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗ, Γ. ΜΕΤΡΟ ΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ, Δ. ΙΞΩΔΟΕΛΑΣΤΙΚΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ. 97
ΣΧΗΜΑ 5. 15. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΕΜΒΑΠΤΙΣΗΣ ΣΤΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΤΟΥ ΣΜΗΓΜΑΤΟΣ ΤΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΣΥΜΠΙΕΣΗΣ: Α.ΜΕΓΙΣΤΗ ΤΑΣΗ, Β. ΜΕΓΙΣΤΗ ΑΝΟΙΓΜΕΝΗ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗ, Γ. ΜΕΤΡΟ ΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ, Δ. ΙΞΩΔΟΕΛΑΣΤΙΚΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ. 98

ΣΧΗΜΑ 5. 16. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΕΜΒΑΠΤΙΣΗΣ ΣΤΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΤΟΥ ΟΞΙΝΟΥ ΙΔΡΩΤΑ ΤΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΥ: Α.ΜΕΓΙΣΤΗ ΤΑΣΗ, Β. ΜΕΓΙΣΤΗ ΑΝΟΙΓΜΕΝΗ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗ, Γ. ΜΕΤΡΟ ΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ, Δ. ΙΞΩΔΟΕΛΑΣΤΙΚΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ. 100
ΣΧΗΜΑ 5. 17. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΕΜΒΑΠΤΙΣΗΣ ΣΤΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΤΟΥ ΑΛΚΑΛΙΚΟΥ ΙΔΡΩΤΑ ΤΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΥ: Α.ΜΕΓΙΣΤΗ ΤΑΣΗ, Β. ΜΕΓΙΣΤΗ ΑΝΟΙΓΜΕΝΗ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗ, Γ. ΜΕΤΡΟ ΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ, Δ. ΙΞΩΔΟΕΛΑΣΤΙΚΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ. 101
ΣΧΗΜΑ 5. 18. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΕΜΒΑΠΤΙΣΗΣ ΣΤΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΤΟΥ ΣΜΗΓΜΑΤΟΣ ΤΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΥ: Α.ΜΕΓΙΣΤΗ ΤΑΣΗ, Β. ΜΕΓΙΣΤΗ ΑΝΟΙΓΜΕΝΗ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗ, Γ. ΜΕΤΡΟ ΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ, Δ. ΙΞΩΔΟΕΛΑΣΤΙΚΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ. 102
ΣΧΗΜΑ 5. 19. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΕΜΒΑΠΤΙΣΗΣ ΣΤΗΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ ΣΕ ΔΙΑΛΥΜΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ Α. ΟΞΙΝΟΥ ΙΔΡΩΤΑ, Β. ΑΛΚΑΛΙΚΟΥ ΙΔΡΩΤΑ, Γ. ΤΟ ΣΜΗΓΜΑ. 104
ΣΧΗΜΑ 5. 20. ΜΕΤΑΒΟΛΗ *M*C ΚΑΤΑ ΤΗΝ Α. ΕΠΙΤΑΧΥΝΟΜΕΝΗ ΓΗΡΑΝΣΗ, Β. ΤΗ ΦΥΣΙΚΗ ΓΗΡΑΝΣΗ ΤΗΣ ΑΘΗΝΑΣ, Γ. ΤΗ ΦΥΣΙΚΗ ΓΗΡΑΝΣΗ ΤΗΣ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ..... 106
ΣΧΗΜΑ 5. 21. ΜΕΤΑΒΟΛΗ MC ΣΕ ΔΙΑΛΥΜΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ Α. ΟΞΙΝΟΥ ΙΔΡΩΤΑ, Β. ΑΛΚΑΛΙΚΟΥ ΙΔΡΩΤΑ, Γ. ΣΜΗΓΜΑΤΟΣ..... 107
ΣΧΗΜΑ 5. 22. ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΜΕΤΡΟΥ ΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΜΕ ΤΟ ΜΕΣΟ ΜΟΡΙΑΚΟ ΒΑΡΟΣ ΣΥΝΔΕΣΕΩΝ ΔΙΑΣΤΑΥΡΩΣΕΩΣ Α. ΣΤΙΣ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΓΗΡΑΝΣΕΙΣ, Β. ΣΤΑ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΕΚΚΡΙΣΕΩΝ 108
ΣΧΗΜΑ 6. 1. ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΓΙΑ ΤΙΣ ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ..... 114
ΣΧΗΜΑ 6. 2. ΑΠΛΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΔΙΑΤΑΞΗ DSC 119
ΣΧΗΜΑ 6. 3. ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΚΑΜΠΥΛΗ DSC ΕΝΟΣ ΗΜΙΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ 120
ΣΧΗΜΑ 6. 4. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΕΙΔΙΚΟΥ ΟΓΚΟΥ-ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΓΙΑ ΕΝΑ ΑΜΟΡΦΟ (1), ΕΝΑ ΗΜΙΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ (2) ΚΑΙ ΕΝΑ ΟΛΟΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ 121
ΣΧΗΜΑ 6. 5. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΠΙΤΑΧΥΝΟΜΕΝΗ ΓΗΡΑΝΣΗ ΣΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΥΑΛΩΔΟΥΣ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ: Α. Α, Β, Γ ΚΑΙ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ: Β. Δ 122
ΣΧΗΜΑ 6. 6. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΦΥΣΙΚΗ ΓΗΡΑΝΣΗ ΣΤΗΝ ΑΘΗΝΑ ΣΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΥΑΛΩΔΟΥΣ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ: Α. Α, Β, Γ ΚΑΙ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ: Β. Δ 122
ΣΧΗΜΑ 6. 7. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΦΥΣΙΚΗ ΓΗΡΑΝΣΗ ΣΤΗ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ ΣΤΗΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΥΑΛΩΔΟΥΣ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ: Α. Α, Β, Γ ΚΑΙ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ: Β. Δ 123
ΣΧΗΜΑ 6. 8. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΠΙΤΑΧΥΝΟΜΕΝΗ ΓΗΡΑΝΣΗ ΣΤΗΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΤΗΞΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ: Α. Α, Β, Γ ΚΑΙ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ: Β. Δ 123
ΣΧΗΜΑ 6. 9. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗΣ ΚΑΤΑ ΦΥΣΙΚΗ ΓΗΡΑΝΣΗ ΣΤΗΝ ΑΘΗΝΑ ΣΤΗΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΤΗΞΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ: Α. Α, Β, Γ ΚΑΙ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ: Β. Δ 124
ΣΧΗΜΑ 6. 10. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΦΥΣΙΚΗ ΓΗΡΑΝΣΗ ΣΤΗΝ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ ΣΤΗΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΤΗΞΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ: Α. Α, Β, Γ ΚΑΙ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ: Β. Δ 124
ΣΧΗΜΑ 6. 11. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΕΜΒΑΠΤΙΣΗΣ ΣΕ ΔΙΑΛΥΜΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΟΞΙΝΟΥ ΙΔΡΩΤΑ ΣΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΥΑΛΩΔΟΥΣ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ: Α. Α, Β, Γ ΚΑΙ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ: Β. Δ 126
ΣΧΗΜΑ 6. 12. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΕΜΒΑΠΤΙΣΗΣ ΣΕ ΔΙΑΛΥΜΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΑΛΚΑΛΙΚΟΥ ΙΔΡΩΤΑ ΣΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΥΑΛΩΔΟΥΣ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ: Α. Α, Β, Γ ΚΑΙ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ: Β. Δ 126
ΣΧΗΜΑ 6. 13. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΕΜΒΑΠΤΙΣΗΣ ΣΕ ΔΙΑΛΥΜΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΣΜΗΓΜΑΤΟΣ ΣΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΥΑΛΩΔΟΥΣ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ: Α. Α, Β, Γ ΚΑΙ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ: Β. Δ 127
ΣΧΗΜΑ 6. 14. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΕΜΒΑΠΤΙΣΗΣ ΣΕ ΔΙΑΛΥΜΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΟΞΙΝΟΥ ΙΔΡΩΤΑ ΣΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΤΗΞΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ: Α. Α, Β, Γ ΚΑΙ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ: Β. Δ 127
ΣΧΗΜΑ 6. 15. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΕΜΒΑΠΤΙΣΗΣ ΣΕ ΔΙΑΛΥΜΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΑΛΚΑΛΙΚΟΥ ΙΔΡΩΤΑ ΣΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΤΗΞΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ: Α. Α, Β, Γ ΚΑΙ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ: Β. Δ 128
ΣΧΗΜΑ 6. 16. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΕΜΒΑΠΤΙΣΗΣ ΣΕ ΔΙΑΛΥΜΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΣΜΗΓΜΑΤΟΣ ΣΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΤΗΞΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ: Α. Α, Β, Γ ΚΑΙ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ: Β. Δ 128
ΣΧΗΜΑ 7. 1. ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΓΙΑ ΤΙΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΧΡΩΜΑΤΟΣ 136
ΣΧΗΜΑ 7. 2. ΧΡΩΜΑΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ CIELAB 144
ΣΧΗΜΑ 7. 3. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗΣ ΣΤΗ ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΧΡΩΜΑΤΟΣ ΣΕ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ: Α. ΕΠΙΤΑΧΥΝΟΜΕΝΗΣ ΓΗΡΑΝΣΗΣ, Β. ΦΥΣΙΚΗΣ ΓΗΡΑΝΣΗΣ ΣΤΗΝ ΑΘΗΝΑ, Γ. ΦΥΣΙΚΗΣ ΓΗΡΑΝΣΗΣ ΣΤΗ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ..... 148
ΣΧΗΜΑ 7. 4. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΕΜΒΑΠΤΙΣΗΣ ΣΤΗ ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΧΡΩΜΑΤΟΣ ΣΕ ΔΙΑΛΥΜΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ Α. ΟΞΙΝΟΥ ΙΔΡΩΤΑ, Β. ΑΛΚΑΛΙΚΟΥ ΙΔΡΩΤΑ, Γ. ΣΜΗΓΜΑΤΟΣ. 150
ΣΧΗΜΑ ΠΑ.5. 1. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΒΟΛΩΝ ΤΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΣΥΜΠΙΕΣΗΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΓΗΡΑΝΣΗ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ Α ΣΤΗΝ ΑΘΗΝΑ ΚΑΙ ΤΗ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ: Α. ΜΕΓΙΣΤΗ ΤΑΣΗ, Β. ΜΕΓΙΣΤΗ ΑΝΟΙΓΜΕΝΗ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗ, Γ. ΜΕΤΡΟ ΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ, Δ. ΙΞΩΔΟΕΛΑΣΤΙΚΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ. 185
ΣΧΗΜΑ ΠΑ.5. 2. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΒΟΛΩΝ ΤΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΣΥΜΠΙΕΣΗΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΓΗΡΑΝΣΗ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ Β ΣΤΗΝ ΑΘΗΝΑ ΚΑΙ ΤΗ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ: Α. ΜΕΓΙΣΤΗ ΤΑΣΗ, Β. ΜΕΓΙΣΤΗ ΑΝΟΙΓΜΕΝΗ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗ, Γ. ΜΕΤΡΟ ΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ, Δ. ΙΞΩΔΟΕΛΑΣΤΙΚΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ. 186

ΣΧΗΜΑ ΠΑ.5. 3. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΒΟΛΩΝ ΤΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΣΥΜΠΙΕΣΗΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΓΗΡΑΝΣΗ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ Γ ΣΤΗΝ ΑΘΗΝΑ ΚΑΙ ΤΗ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ: Α. ΜΕΓΙΣΤΗ ΤΑΣΗ, Β. ΜΕΓΙΣΤΗ ΑΝΟΙΓΜΕΝΗ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗ, Γ. ΜΕΤΡΟ ΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ, Δ. ΙΞΩΔΟΕΛΑΣΤΙΚΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ. 187
ΣΧΗΜΑ ΠΑ.5. 4. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΒΟΛΩΝ ΤΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΣΥΜΠΙΕΣΗΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΓΗΡΑΝΣΗ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ Δ ΣΤΗΝ ΑΘΗΝΑ ΚΑΙ ΤΗ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ: Α. ΜΕΓΙΣΤΗ ΤΑΣΗ, Β. ΜΕΓΙΣΤΗ ΑΝΟΙΓΜΕΝΗ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗ, Γ. ΜΕΤΡΟ ΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ, Δ. ΙΞΩΔΟΕΛΑΣΤΙΚΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ. 188
ΣΧΗΜΑ ΠΑ.5. 5. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΒΟΛΩΝ ΤΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΥ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΓΗΡΑΝΣΗ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ Α ΣΤΗΝ ΑΘΗΝΑ ΚΑΙ ΤΗ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ: Α. ΜΕΓΙΣΤΗ ΤΑΣΗ, Β. ΜΕΓΙΣΤΗ ΑΝΟΙΓΜΕΝΗ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗ, Γ. ΜΕΤΡΟ ΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ, Δ. ΙΞΩΔΟΕΛΑΣΤΙΚΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ. 189
ΣΧΗΜΑ ΠΑ.5. 6. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΒΟΛΩΝ ΤΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΥ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΓΗΡΑΝΣΗ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ Β ΣΤΗΝ ΑΘΗΝΑ ΚΑΙ ΤΗ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ: Α. ΜΕΓΙΣΤΗ ΤΑΣΗ, Β. ΜΕΓΙΣΤΗ ΑΝΟΙΓΜΕΝΗ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗ, Γ. ΜΕΤΡΟ ΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ, Δ. ΙΞΩΔΟΕΛΑΣΤΙΚΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ. 190
ΣΧΗΜΑ ΠΑ.5. 7. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΒΟΛΩΝ ΤΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΥ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΓΗΡΑΝΣΗ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ Γ ΣΤΗΝ ΑΘΗΝΑ ΚΑΙ ΤΗ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ: Α. ΜΕΓΙΣΤΗ ΤΑΣΗ, Β. ΜΕΓΙΣΤΗ ΑΝΟΙΓΜΕΝΗ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗ, Γ. ΜΕΤΡΟ ΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ, Δ. ΙΞΩΔΟΕΛΑΣΤΙΚΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ. 191
ΣΧΗΜΑ ΠΑ.5. 8. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΒΟΛΩΝ ΤΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΥ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΓΗΡΑΝΣΗ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ Δ ΣΤΗΝ ΑΘΗΝΑ ΚΑΙ ΤΗ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ: Α. ΜΕΓΙΣΤΗ ΤΑΣΗ, Β. ΜΕΓΙΣΤΗ ΑΝΟΙΓΜΕΝΗ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗ, Γ. ΜΕΤΡΟ ΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ, Δ. ΙΞΩΔΟΕΛΑΣΤΙΚΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ. 192
ΣΧΗΜΑ ΠΑ.5. 9. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΒΟΛΩΝ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΓΗΡΑΝΣΗ ΣΤΗΝ ΑΘΗΝΑ ΚΑΙ ΤΗ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ: Α. Α, Β. Β, Γ. Γ, Δ. Δ. 193
ΣΧΗΜΑ ΠΑ.5. 10. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΒΟΛΩΝ ΤΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΣΥΜΠΙΕΣΗΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΜΒΑΠΤΙΣΗ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ Α ΣΤΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΟΞΙΝΟΥ ΙΔΡΩΤΑ, ΑΛΚΑΛΙΚΟΥ ΙΔΡΩΤΑ ΚΑΙ ΣΜΗΓΜΑΤΟΣ: Α. ΜΕΓΙΣΤΗ ΤΑΣΗ, Β. ΜΕΓΙΣΤΗ ΑΝΟΙΓΜΕΝΗ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗ, Γ. ΜΕΤΡΟ ΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ, Δ. ΙΞΩΔΟΕΛΑΣΤΙΚΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ. 194
ΣΧΗΜΑ ΠΑ.5. 11. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΒΟΛΩΝ ΤΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΣΥΜΠΙΕΣΗΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΜΒΑΠΤΙΣΗ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ Β ΣΤΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΟΞΙΝΟΥ ΙΔΡΩΤΑ, ΑΛΚΑΛΙΚΟΥ ΙΔΡΩΤΑ ΚΑΙ ΣΜΗΓΜΑΤΟΣ: Α. ΜΕΓΙΣΤΗ ΤΑΣΗ, Β. ΜΕΓΙΣΤΗ ΑΝΟΙΓΜΕΝΗ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗ, Γ. ΜΕΤΡΟ ΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ, Δ. ΙΞΩΔΟΕΛΑΣΤΙΚΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ. 195
ΣΧΗΜΑ ΠΑ.5. 12. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΒΟΛΩΝ ΤΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΣΥΜΠΙΕΣΗΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΜΒΑΠΤΙΣΗ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ Γ ΣΤΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΟΞΙΝΟΥ ΙΔΡΩΤΑ, ΑΛΚΑΛΙΚΟΥ ΙΔΡΩΤΑ ΚΑΙ ΣΜΗΓΜΑΤΟΣ: Α. ΜΕΓΙΣΤΗ ΤΑΣΗ, Β. ΜΕΓΙΣΤΗ ΑΝΟΙΓΜΕΝΗ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗ, Γ. ΜΕΤΡΟ ΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ, Δ. ΙΞΩΔΟΕΛΑΣΤΙΚΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ. 196
ΣΧΗΜΑ ΠΑ.5. 13. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΒΟΛΩΝ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΜΒΑΠΤΙΣΗ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ Δ ΣΤΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΟΞΙΝΟΥ ΙΔΡΩΤΑ, ΑΛΚΑΛΙΚΟΥ ΙΔΡΩΤΑ ΚΑΙ ΣΜΗΓΜΑΤΟΣ: Α. ΜΕΓΙΣΤΗ ΤΑΣΗ, Β. ΜΕΓΙΣΤΗ ΑΝΟΙΓΜΕΝΗ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗ, Γ. ΜΕΤΡΟ ΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ, Δ. ΙΞΩΔΟΕΛΑΣΤΙΚΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ. 197
ΣΧΗΜΑ ΠΑ.5. 14. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΒΟΛΩΝ ΤΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΥ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΜΒΑΠΤΙΣΗ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ Α ΣΤΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΟΞΙΝΟΥ ΙΔΡΩΤΑ, ΑΛΚΑΛΙΚΟΥ ΙΔΡΩΤΑ ΚΑΙ ΣΜΗΓΜΑΤΟΣ: Α. ΜΕΓΙΣΤΗ ΤΑΣΗ, Β. ΜΕΓΙΣΤΗ ΑΝΟΙΓΜΕΝΗ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗ, Γ. ΜΕΤΡΟ ΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ, Δ. ΙΞΩΔΟΕΛΑΣΤΙΚΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ. 198
ΣΧΗΜΑ ΠΑ.5. 15. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΒΟΛΩΝ ΤΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΥ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΜΒΑΠΤΙΣΗ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ Β ΣΤΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΟΞΙΝΟΥ ΙΔΡΩΤΑ, ΑΛΚΑΛΙΚΟΥ ΙΔΡΩΤΑ ΚΑΙ ΣΜΗΓΜΑΤΟΣ: Α. ΜΕΓΙΣΤΗ ΤΑΣΗ, Β. ΜΕΓΙΣΤΗ ΑΝΟΙΓΜΕΝΗ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗ, Γ. ΜΕΤΡΟ ΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ, Δ. ΙΞΩΔΟΕΛΑΣΤΙΚΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ. 199
ΣΧΗΜΑ ΠΑ.5. 16. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΒΟΛΩΝ ΤΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΥ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΜΒΑΠΤΙΣΗ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ Γ ΣΤΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΟΞΙΝΟΥ ΙΔΡΩΤΑ, ΑΛΚΑΛΙΚΟΥ ΙΔΡΩΤΑ ΚΑΙ ΣΜΗΓΜΑΤΟΣ: Α. ΜΕΓΙΣΤΗ ΤΑΣΗ, Β. ΜΕΓΙΣΤΗ ΑΝΟΙΓΜΕΝΗ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗ, Γ. ΜΕΤΡΟ ΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ, Δ. ΙΞΩΔΟΕΛΑΣΤΙΚΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ. 200
ΣΧΗΜΑ ΠΑ.5. 17. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΒΟΛΩΝ ΤΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΥ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΜΒΑΠΤΙΣΗ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ Δ ΣΤΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΟΞΙΝΟΥ ΙΔΡΩΤΑ, ΑΛΚΑΛΙΚΟΥ ΙΔΡΩΤΑ ΚΑΙ ΣΜΗΓΜΑΤΟΣ: Α. ΜΕΓΙΣΤΗ ΤΑΣΗ, Β. ΜΕΓΙΣΤΗ ΑΝΟΙΓΜΕΝΗ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗ, Γ. ΜΕΤΡΟ ΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ, Δ. ΙΞΩΔΟΕΛΑΣΤΙΚΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ. 201
ΣΧΗΜΑ ΠΑ.5. 18. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΒΟΛΩΝ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΜΒΑΠΤΙΣΗ ΣΤΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΟΞΙΝΟΥ ΙΔΡΩΤΑ, ΑΛΚΑΛΙΚΟΥ ΙΔΡΩΤΑ ΚΑΙ ΣΜΗΓΜΑΤΟΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ: Α. Α, Β. Β, Γ. Γ, Δ. Δ. 202
ΣΧΗΜΑ ΠΑ.6. 1. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΒΟΛΩΝ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΥΑΛΩΔΟΥΣ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΓΗΡΑΝΣΗ ΣΤΗΝ ΑΘΗΝΑ ΚΑΙ ΤΗ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ: Α. Α, Β. Β, Γ. Γ, Δ. Δ. 203
ΣΧΗΜΑ ΠΑ.6. 2. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΒΟΛΩΝ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΤΗΞΗΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΓΗΡΑΝΣΗ ΣΤΗΝ ΑΘΗΝΑ ΚΑΙ ΤΗ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ: Α. Α, Β. Β, Γ. Γ, Δ. Δ. 204

ΣΧΗΜΑ ΠΑ.6. 3. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΒΟΛΩΝ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΥΑΛΩΔΟΥΣ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΜΒΑΠΤΙΣΗ ΣΤΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΟΞΙΝΟΥ ΙΔΡΩΤΑ, ΑΛΚΑΛΙΚΟΥ ΙΔΡΩΤΑ ΚΑΙ ΣΜΗΓΜΑΤΟΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ: Α. Α, Β. Β, Γ. Γ, Δ. Δ. 205
ΣΧΗΜΑ ΠΑ.6. 4. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΒΟΛΩΝ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΤΗΞΗΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΜΒΑΠΤΙΣΗ ΣΤΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΟΞΙΝΟΥ ΙΔΡΩΤΑ, ΑΛΚΑΛΙΚΟΥ ΙΔΡΩΤΑ ΚΑΙ ΣΜΗΓΜΑΤΟΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ: Α. Α, Β. Β, Γ. Γ, Δ. Δ. 206
ΣΧΗΜΑ ΠΑ.7. 1. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΣΥΝΟΛΙΚΩΝ ΜΕΤΑΒΟΛΩΝ ΣΤΟ ΧΡΩΜΑ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΓΗΡΑΝΣΗ ΣΤΗΝ ΑΘΗΝΑ ΚΑΙ ΤΗ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ: Α. Α, Β. Β, Γ. Γ, Δ. Δ. 207
ΣΧΗΜΑ ΠΑ.7. 2. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΣΥΝΟΛΙΚΩΝ ΜΕΤΑΒΟΛΩΝ ΧΡΩΜΑΤΟΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΜΒΑΠΤΙΣΗ ΣΤΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΟΞΙΝΟΥ ΙΔΡΩΤΑ, ΑΛΚΑΛΙΚΟΥ ΙΔΡΩΤΑ ΚΑΙ ΣΜΗΓΜΑΤΟΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ: Α. Α, Β. Β, Γ. Γ, Δ. Δ. 208
ΣΧΗΜΑ ΠΑ.8. 1. ΤΥΠΙΚΕΣ ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΦΟΡΤΙΣΗΣ-ΑΠΟΦΟΡΤΙΣΗΣ ΠΟΥ ΕΛΗΦΘΗΣΑΝ ΑΠΟ ΤΙΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΝΑΝΟΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΜΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΜΕΝΟΥ ΔΟΚΙΜΙΟΥ (MATERIAL A CONTROL) ΚΑΙ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΕΝΑ ΧΡΟΝΟ ΓΗΡΑΝΣΗΣ ΣΤΗΝ ΑΘΗΝΑ (MATERIAL A AFTER WEATHERING 1 YEAR IN ATHENS). 209

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

ΠΙΝΑΚΑΣ 1. 1 ΤΥΠΟΙ ΚΑΙ ΑΡΙΘΜΟΣ ΠΡΟΣΘΕΣΕΩΝ ΠΟΥ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΘΗΚΑΝ ΣΤΗΝ ΑΓΓΛΙΑ ΤΟ 2002 12
ΠΙΝΑΚΑΣ 2. 1. ΜΕΣΗ ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΖΩΗΣ ΓΝΑΘΟΠΡΟΣΩΠΙΚΩΝ ΠΡΟΣΘΕΣΕΩΝ ΟΠΩΣ ΑΝΑΦΕΡΘΗΚΕ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ 34
ΠΙΝΑΚΑΣ 2. 2. ΜΕΣΗ ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΖΩΗΣ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΩΝ ΕΙΔΩΝ ΓΝΑΘΟΠΡΟΣΩΠΙΚΩΝ ΠΡΟΣΘΕΣΕΩΝ 35
ΠΙΝΑΚΑΣ 4. 1. ΥΛΙΚΑ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ 60
ΠΙΝΑΚΑΣ 4. 2. ΟΔΗΓΙΕΣ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΗ ΓΙΑ ΤΟΝ ΒΟΥΛΚΑΝΙΣΜΟ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ Α, Β ΚΑΙ Γ 62
ΠΙΝΑΚΑΣ 4. 3. ΜΕΣΕΣ ΜΗΝΙΑΙΕΣ ΤΙΜΕΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΚΑΙ ΚΛΙΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΤΗΣ ΦΥΣΙΚΗΣ ΓΗΡΑΝΣΗΣ ΣΤΗ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 63
ΠΙΝΑΚΑΣ 4. 4. ΜΕΣΕΣ ΜΗΝΙΑΙΕΣ ΤΙΜΕΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΚΑΙ ΚΛΙΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΤΗΣ ΦΥΣΙΚΗΣ ΓΗΡΑΝΣΗΣ ΣΤΗΝ ΑΘΗΝΑ 64
ΠΙΝΑΚΑΣ 4. 5. ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΙΣΗ ΤΩΝ 216 ΩΡΩΝ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΗΣ ΣΥΣΚΕΥΗΣ ΤΕΧΝΗΤΗΣ ΓΗΡΑΝΣΗΣ ΣΕ ΩΡΕΣ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΗΣ ΕΚΘΕΣΗΣ ΣΤΙΣ ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΤΗΣ ΑΘΗΝΑΣ, ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ, ΚΕΝΤΡΙΚΗ ΕΥΡΩΠΗΣ, ΝΟΤΙΑΣ ΓΑΛΛΙΑΣ, ΑΡΙΖΟΝΑ ΚΑΙ ΦΛΟΡΙΝΤΑ 66
ΠΙΝΑΚΑΣ 4. 6. ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΙΣΗ ΔΙΑΡΚΕΙΑΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΤΕΧΝΗΤΗΣ ΓΗΡΑΝΣΗΣ ΜΕ ΤΗΝ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΜΙΑΣ ΠΡΟΣΘΕΣΗΣ. 66
ΠΙΝΑΚΑΣ 4. 7. ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΕΚΚΡΙΣΕΩΝ ΠΡΟΣΩΠΟΥ 67
ΠΙΝΑΚΑΣ 5. 1. ΕΠΙΘΥΜΗΤΕΣ ΤΙΜΕΣ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΓΙΑ ΤΑ ΥΛΙΚΑ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΣΤΗ ΓΝΑΘΟΠΡΟΣΩΠΙΚΗ ΠΡΟΣΘΕΤΙΚΗ. 75
ΠΙΝΑΚΑΣ 5. 2. ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΤΥΠΟ ΔΟΚΙΜΩΝ ΣΥΜΠΙΕΣΗΣ ΚΑΙ ΓΙΑ ΤΑ ΤΕΣΣΕΡΑ ΥΛΙΚΑ 79
ΠΙΝΑΚΑΣ 5. 3. ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΤΥΠΟ ΔΟΚΙΜΩΝ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΥ ΚΑΙ ΓΙΑ ΤΑ ΤΕΣΣΕΡΑ ΥΛΙΚΑ 80
ΠΙΝΑΚΑΣ 5. 4. ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΤΥΠΟ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΓΙΑ ΤΑ ΤΕΣΣΕΡΑ ΥΛΙΚΑ 82
ΠΙΝΑΚΑΣ 5. 5. ΕΚΤΙΜΟΥΜΕΝΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΤΟΥ ΠΡΟΣΑΡΜΟΣΜΕΝΟΥ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟΥ ΠΡΟΤΥΠΟΥ ΓΙΑ ΤΙΣ ΔΟΚΙΜΕΣ ΣΥΜΠΙΕΣΗΣ ΣΤΙΣ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ ΓΗΡΑΝΣΗΣ 89
ΠΙΝΑΚΑΣ 5. 6. ΕΛΑΧΙΣΤΑ ΑΘΡΟΙΣΜΑΤΑ ΤΕΤΡΑΓΩΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟΥ ΠΡΟΤΥΠΟΥ ΓΙΑ ΤΙΣ ΔΟΚΙΜΕΣ ΣΥΜΠΙΕΣΗΣ ΣΤΙΣ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ ΓΗΡΑΝΣΗΣ 89
ΠΙΝΑΚΑΣ 5. 7. ΕΚΤΙΜΟΥΜΕΝΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΤΟΥ ΠΡΟΣΑΡΜΟΣΜΕΝΟΥ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟΥ ΠΡΟΤΥΠΟΥ ΓΙΑ ΤΙΣ ΔΟΚΙΜΕΣ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΥ ΣΤΙΣ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ ΓΗΡΑΝΣΗΣ 93
ΠΙΝΑΚΑΣ 5. 8. ΕΛΑΧΙΣΤΑ ΑΘΡΟΙΣΜΑΤΑ ΤΕΤΡΑΓΩΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟΥ ΠΡΟΤΥΠΟΥ ΓΙΑ ΤΙΣ ΔΟΚΙΜΕΣ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΥ ΣΤΙΣ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ ΓΗΡΑΝΣΗΣ 93
ΠΙΝΑΚΑΣ 5. 9.ΕΚΤΙΜΟΥΜΕΝΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΚΑΙ ΑΘΡΟΙΣΜΑΤΑ ΤΕΤΡΑΓΩΝΩΝ ΤΟΥ ΠΡΟΣΑΡΜΟΣΜΕΝΟΥ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟΥ ΠΡΟΤΥΠΟΥ ΓΙΑ ΤΙΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑΣ ΣΤΙΣ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ ΓΗΡΑΝΣΗΣ 95
ΠΙΝΑΚΑΣ 5. 10. ΕΚΤΙΜΟΥΜΕΝΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΤΟΥ ΠΡΟΣΑΡΜΟΣΜΕΝΟΥ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟΥ ΠΡΟΤΥΠΟΥ ΓΙΑ ΤΙΣ ΔΟΚΙΜΕΣ ΣΥΜΠΙΕΣΗΣ ΣΤΑ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΤΩΝ ΕΚΚΡΙΣΕΩΝ ΤΟΥ ΠΡΟΣΩΠΟΥ 99
ΠΙΝΑΚΑΣ 5. 11. ΕΛΑΧΙΣΤΑ ΑΘΡΟΙΣΜΑΤΑ ΤΕΤΡΑΓΩΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟΥ ΠΡΟΤΥΠΟΥ ΓΙΑ ΤΙΣ ΔΟΚΙΜΕΣ ΣΥΜΠΙΕΣΗΣ ΣΤΑ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΤΩΝ ΕΚΚΡΙΣΕΩΝ ΤΟΥ ΠΡΟΣΩΠΟΥ 99
ΠΙΝΑΚΑΣ 5. 12. ΕΚΤΙΜΟΥΜΕΝΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΤΟΥ ΠΡΟΣΑΡΜΟΣΜΕΝΟΥ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟΥ ΠΡΟΤΥΠΟΥ ΓΙΑ ΤΙΣ ΔΟΚΙΜΕΣ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΥ ΣΤΑ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΤΩΝ ΕΚΚΡΙΣΕΩΝ ΤΟΥ ΠΡΟΣΩΠΟΥ 103
ΠΙΝΑΚΑΣ 5. 13. ΕΛΑΧΙΣΤΑ ΑΘΡΟΙΣΜΑΤΑ ΤΕΤΡΑΓΩΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟΥ ΠΡΟΤΥΠΟΥ ΓΙΑ ΤΙΣ ΔΟΚΙΜΕΣ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΥ ΣΤΑ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΤΩΝ ΕΚΚΡΙΣΕΩΝ ΤΟΥ ΠΡΟΣΩΠΟΥ 103
ΠΙΝΑΚΑΣ 5. 14. ΕΚΤΙΜΟΥΜΕΝΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΚΑΙ ΕΛΑΧΙΣΤΑ ΑΘΡΟΙΣΜΑΤΑ ΤΕΤΡΑΓΩΝΩΝ ΤΟΥ ΠΡΟΣΑΡΜΟΣΜΕΝΟΥ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟΥ ΠΡΟΤΥΠΟΥ ΓΙΑ ΤΙΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑΣ ΣΤΑ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΤΩΝ ΕΚΚΡΙΣΕΩΝ ΤΟΥ ΠΡΟΣΩΠΟΥ 105
ΠΙΝΑΚΑΣ 5. 15. ΜΕΣΕΣ ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ ΒΑΡΟΥΣ (ΤΥΠΙΚΟ ΣΦΑΛΜΑ) (%) ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΣΤΑ ΤΡΙΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΤΩΝ ΕΚΚΡΙΣΕΩΝ ΠΡΟΣΩΠΟΥ. 105
ΠΙΝΑΚΑΣ 6. 1. ΕΠΙΘΥΜΗΤΕΣ ΤΙΜΕΣ ΘΕΡΜΟΦΥΣΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΓΙΑ ΤΑ ΥΛΙΚΑ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΣΤΗ ΓΝΑΘΟΠΡΟΣΩΠΙΚΗ ΠΡΟΣΘΕΤΙΚΗ 116
ΠΙΝΑΚΑΣ 6. 2. ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΤΥΠΟ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ ΥΑΛΩΔΟΥΣ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ ΚΑΙ ΓΙΑ ΤΑ ΤΕΣΣΕΡΑ ΥΛΙΚΑ 116
ΠΙΝΑΚΑΣ 6. 3. ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΤΥΠΟ ΣΗΜΕΙΟΥ ΤΗΞΗΣ ΚΑΙ ΓΙΑ ΤΑ ΤΕΣΣΕΡΑ ΥΛΙΚΑ 117

ΠΙΝΑΚΑΣ 6. 4. ΕΚΤΙΜΟΥΜΕΝΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΚΑΙ ΕΛΑΧΙΣΤΑ ΑΘΡΟΙΣΜΑΤΑ ΤΕΤΡΑΓΩΝΩΝ ΤΟΥ ΠΡΟΣΑΡΜΟΣΜΕΝΟΥ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟΥ ΠΡΟΤΥΠΟΥ ΓΙΑ ΤΙΣ ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΜΕΤΑΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΙΣ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ ΓΗΡΑΝΣΗΣ 125
ΠΙΝΑΚΑΣ 6. 5. ΕΚΤΙΜΟΥΜΕΝΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΤΟΥ ΠΡΟΣΑΡΜΟΣΜΕΝΟΥ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟΥ ΠΡΟΤΥΠΟΥ ΓΙΑ ΤΙΣ ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΜΕΤΑΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΑ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΕΚΚΡΙΣΕΩΝ ΠΡΟΣΩΠΟΥ. 129
ΠΙΝΑΚΑΣ 6. 6. ΕΝΘΑΛΠΙΑ ΤΗΞΗΣ ΚΑΙ ΒΑΘΜΟΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΠΟΥ ΔΕΝ ΕΧΟΥΝ ΥΠΟΣΤΕΙ ΓΗΡΑΝΣΗ Η ΕΜΒΑΠΤΙΣΗ ΣΕ ΔΙΑΛΥΜΑ 129
ΠΙΝΑΚΑΣ 6. 7. ΕΝΘΑΛΠΙΑ ΤΗΞΗΣ ΚΑΙ ΒΑΘΜΟΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΣΤΙΣ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ ΓΗΡΑΝΣΗΣ 130
ΠΙΝΑΚΑΣ 6. 8. ΕΝΘΑΛΠΙΑ ΤΗΞΗΣ ΚΑΙ ΒΑΘΜΟΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΣΤΑ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΕΚΚΡΙΣΕΩΝ ΠΡΟΣΩΠΟΥ 132
ΠΙΝΑΚΑΣ 7. 1. ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΤΥΠΟ ΣΥΝΟΛΙΚΩΝ ΜΕΤΑΒΟΛΩΝ ΧΡΩΜΑΤΟΣ ΚΑΙ ΓΙΑ ΤΑ ΤΕΣΣΕΡΑ ΥΛΙΚΑ 145
ΠΙΝΑΚΑΣ 7. 2. ΕΚΤΙΜΟΥΜΕΝΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΚΑΙ ΕΛΑΧΙΣΤΑ ΑΘΡΟΙΣΜΑΤΑ ΤΟΥ ΠΡΟΣΑΡΜΟΣΜΕΝΟΥ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟΥ ΠΡΟΤΥΠΟΥ ΓΙΑ ΤΗ ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΧΡΩΜΑΤΟΣ ΣΤΙΣ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ ΓΗΡΑΝΣΗΣ 149
ΠΙΝΑΚΑΣ 7. 3. ΕΚΤΙΜΟΥΜΕΝΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΤΟΥ ΠΡΟΣΑΡΜΟΣΜΕΝΟΥ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟΥ ΠΡΟΤΥΠΟΥ ΓΙΑ ΤΗ ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΧΡΩΜΑΤΟΣ ΣΤΑ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΕΚΚΡΙΣΕΩΝ ΠΡΟΣΩΠΟΥ. 151
ΠΙΝΑΚΑΣ 8. 1. ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΒΑΡΥΤΗΤΑΣ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ 154
ΠΙΝΑΚΑΣ 8. 2. ΚΛΙΜΑΚΑ ΚΑΤΑΤΑΞΗΣ 155
ΠΙΝΑΚΑΣ 8. 3. ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΩΝ ΤΕΣΣΑΡΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕΤΑ ΤΙΣ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΓΗΡΑΝΣΕΙΣ ΚΑΙ ΤΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΕΚΚΡΙΣΕΩΝ ΠΡΟΣΩΠΟΥ, ΚΑΘΩΣ ΚΑΙ ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΚΑΘΕ ΥΛΙΚΟΥ. 156
ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΑ. 1. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΩΝ ΣΥΜΠΙΕΣΗΣ ΚΑΙ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΥ ΓΙΑ ΤΙΣ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΓΗΡΑΝΣΕΙΣ 181
ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΑ. 2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΩΝ ΣΥΜΠΙΕΣΗΣ ΚΑΙ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΥ ΓΙΑ ΤΑ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΕΚΚΡΙΣΕΩΝ 181
ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΑ. 3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΤΩΝ ΘΕΡΜΟΦΥΣΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΓΙΑ ΤΙΣ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΓΗΡΑΝΣΕΙΣ 182
ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΑ. 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΤΩΝ ΘΕΡΜΟΦΥΣΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΓΙΑ ΤΑ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΕΚΚΡΙΣΕΩΝ 182
ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΑ. 5. ΤΑΣΗ ΚΑΙ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗ ΔΙΑΡΡΟΗΣ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ Δ ΣΤΙΣ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΓΗΡΑΝΣΕΙΣ 183
ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΑ. 6. ΤΑΣΗ ΚΑΙ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗ ΔΙΑΡΡΟΗΣ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ Δ ΣΤΑ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΤΩΝ ΕΚΚΡΙΣΕΩΝ ΤΟΥ ΠΡΟΣΩΠΟΥ 184

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

ΕΙΚΟΝΑ 1. 1. ΣΥΝΗΘΙΣΜΕΝΟΙ ΤΥΠΟΙ ΕΞΩΤΕΡΙΚΩΝ ΠΡΟΣΘΕΣΕΩΝ ΓΝΑΘΟΠΡΟΣΩΠΙΚΗΣ ΠΡΟΣΘΕΤΙΚΗΣ 11
ΕΙΚΟΝΑ 1. 2. ΚΛΙΝΙΚΕΣ ΠΕΡΙΠΤΩΣΕΙΣ ΓΝΑΘΟΠΡΟΣΩΠΙΚΩΝ ΠΡΟΣΘΕΣΕΩΝ..... 13
ΕΙΚΟΝΑ 2. 1. ΗΜΙΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ, ΣΤΟ ΟΠΟΙΟ ΦΑΙΝΟΝΤΑΙ ΟΙ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΕΣ ΚΑΙ ΟΙ ΑΜΟΡΦΕΣ ΠΕΡΙΟΧΕΣ [88] 25
ΕΙΚΟΝΑ 2. 2. ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ ΣΙΛΙΚΟΦΑΙΝΥΛΕΝΙΟΥ..... 29
ΕΙΚΟΝΑ 2. 3. ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ ΔΙΑΣΤΑΥΡΩΜΕΝΗΣ ΠΟΛΥΟΥΡΕΘΑΝΗΣ..... 30
ΕΙΚΟΝΑ 2. 4. ΧΛΩΡΙΟΥΧΟ ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟ..... 31
ΕΙΚΟΝΑ 2. 5. ΔΙΜΕΘΥΛΟ ΣΙΛΟΞΑΝΗ..... 31
ΕΙΚΟΝΑ 2. 6 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΣΙΛΙΚΟΝΩΝ 32
ΕΙΚΟΝΑ 2. 7. Α. ΒΟΥΛΚΑΝΙΣΜΟΣ ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΥΠΕΡΟΞΕΙΔΙΟΥ, Β. ΒΟΥΛΚΑΝΙΣΜΟΣ ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΛΕΥΚΟΧΡΥΣΟΥ..... 33
ΕΙΚΟΝΑ 4. 1. ΤΥΠΟΙ ΔΟΚΙΜΙΩΝ, Α. ΔΟΚΙΜΙΟ ΤΥΠΟΥ Α, Α: 20 ΜΜ, Β: 35 ΜΜ, Γ: 15 ΜΜ, Β. ΔΟΚΙΜΙΟ ΤΥΠΟΥ Β, Α: 75 ΜΜ, Β: 12.5 ΜΜ, Γ: 25 ΜΜ, Δ: 4 ΜΜ..... 61
ΕΙΚΟΝΑ 4. 2. ΠΕΙΡΑΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ ΓΗΡΑΝΣΗΣ–ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ..... 63
ΕΙΚΟΝΑ 4. 4. ΠΕΙΡΑΜΑ ΣΕ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΕΚΚΡΙΣΕΩΝ ΠΡΟΣΩΠΟΥ..... 67
ΕΙΚΟΝΑ 5. 1. ΣΥΣΚΕΥΗ ΔΟΚΙΜΩΝ (Α) ΣΥΜΠΙΕΣΗΣ, (Β) ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΥ 83
ΕΙΚΟΝΑ 5. 2. (Α) ΠΛΑΚΕΣ ΣΥΜΠΙΕΣΗΣ, (Β) ΚΕΦΑΛΕΣ ΕΠΙΜΗΚΥΝΣΗΣ..... 83
ΕΙΚΟΝΑ 5. 3. ΣΚΛΗΡΟΜΕΤΡΟ ΔΙΕΙΣΔΥΣΗΣ 84
ΕΙΚΟΝΑ 5. 4. ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΠΡΙΝ ΚΑΙ ΜΕΤΑ ΤΗ ΔΙΟΓΚΩΣΗ..... 85
ΕΙΚΟΝΑ 5. 5. ΑΝΑΛΥΤΙΚΟΣ ΖΥΓΟΣ 85
ΕΙΚΟΝΑ 6. 1. ΔΙΑΤΑΞΗ ΣΥΣΚΕΥΗΣ ΔΙΑΦΟΡΙΚΗΣ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑΣ ΣΑΡΩΣΗΣ..... 118
ΕΙΚΟΝΑ 6. 2. ΚΑΨΙΔΙΑ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ ΚΑΙ ΠΡΕΣΑ ΧΕΙΡΟΣ..... 118
ΕΙΚΟΝΑ 7. 1. ΗΛΕΚΤΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΟ ΦΑΣΜΑ 141
ΕΙΚΟΝΑ 7. 2. ΧΡΩΜΑΤΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ MUNSELL 142
ΕΙΚΟΝΑ 7. 3. ΠΡΟΤΥΠΟ ΧΡΩΜΑΤΙΚΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ [106] 143
ΕΙΚΟΝΑ 7. 4. ΧΡΩΜΑΤΟΜΕΤΡΟ ΚΑΙ ΠΛΑΚΙΔΙΑ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ..... 146

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η Γναθοπροσωπική Προσθετική είναι η επιστήμη η οποία αντικαθιστά με προσθέσεις ανθρώπινους ιστούς που έχουν αφαιρεθεί από διάφορα σημεία του προσώπου λόγω ασθενειών, τραυματισμού ή εκ γενετής δυσμορφιών. Σκοπός της Γναθοπροσωπικής Προσθετικής είναι όχι μόνο το κομμάτι της αποκατάστασης της αισθητικής του προσώπου αλλά επίσης και η αποκατάσταση της ομιλίας, της κατάποσης και γενικότερα η αναβάθμιση του επιπέδου της ζωής του ατόμου. Η επιλογή και η χρήση των πολυμερών στην Γναθοπροσωπική Προσθετική προέκυψε ύστερα από μακρόχρονη αναζήτηση πρώτων υλών ικανών να αντεπεξέλθουν στις αυξημένες απαιτήσεις και να χρησιμοποιηθούν ως εσωτερικά και εξωτερικά πρόσθετα. Τα βιοϊατρικά πολυμερή υλικά προκειμένου να είναι ασφαλή για την χρήση για την οποία προορίζονται πρέπει να πληρούν φυσικά, χημικά, βιολογικά αλλά και αισθητικά κριτήρια. Τα πιο σημαντικά από αυτά είναι η ανθεκτικότητα, η ικανοποιητική αντοχή, η ελαστικότητα, η αντοχή στην τριβή, η δομική σταθερότητα καθώς και η σταθερότητα στο χρώμα, η μεγάλη ανοχή και η χαμηλή τοξικότητα. Θα πρέπει ακόμα να είναι βιολογικά συμβατά, εύκολα στην επεξεργασία τους, οικονομικά και τέλος, να δίνουν την αίσθηση του αληθινού δέρματος.

Η αντοχή στην γήρανση και στις εκκρίσεις του προσώπου, καθώς και η διατήρηση των αρχικών ιδιοτήτων των βιοϊατρικών πολυμερών υλικών είναι θέμα μεγάλου πρακτικού ενδιαφέροντος, τόσο για τις βιομηχανίες βιοϊατρικών πολυμερών και για την πρόοδο της επιστήμης της Γναθοπροσωπικής Προσθετικής όσο και για τους ασθενείς. Τα συγκεκριμένα υλικά χρησιμοποιούνται ως εξωτερικά πρόσθετα προσώπου προκείμενου να αντικαταστήσουν μέρη του προσώπου (μύτη, αυτιά, περιοφθαλμικούς ιστούς, κτλ.) τα οποία έχουν αλλοιωθεί ή καταστραφεί λόγω γενετικών δυσπλασιών, ασθενειών (π.χ. καρκίνος) ή ατυχημάτων (π.χ. εγκαύματα). Οι αρχικές ιδιότητες των υλικών αυτών πρέπει να είναι παραπλήσιες του ανθρώπινου ιστού που αντικαθιστούν, και βέβαια είναι πολύ σημαντικό να διατηρούνται σταθερές κατά την διάρκεια της χρήσης τους από τους ασθενείς. Ένας από τους σημαντικότερους λόγους αντικατάστασης αυτών των υλικών είναι η υποβάθμιση που υπόκεινται λόγω της έκθεσης τους στην ηλιακή ακτινοβολία και τις εκκρίσεις του προσώπου. Η επίδραση της γήρανσης και των εκκρίσεων του προσώπου στις ιδιότητές τους, είναι επομένως ένα ιδιαίτερα σημαντικό ερευνητικό θέμα στο πεδίο της Γναθοπροσωπικής Προσθετικής για την εξασφάλιση καλύτερων συνθηκών ζωής στους ασθενείς που το έχουν ανάγκη.

Οι ιδιότητες που επιλέχτηκαν να μελετηθούν είναι οι μηχανικές (συμπίεση, εφελκυσμός, επιφανειακή σκληρότητα), οι θερμικές μεταπτώσεις (θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, θερμοκρασία τήξης, βαθμός κρυσταλλικότητας), και το χρώμα. Τα υλικά που μελετήθηκαν ήταν τρεις εμπορικά διαθέσιμες σιλικόνες (Elastomer 42, TechSil 25, Cosmesil M511) καθώς και ένα εργαστηριακό χλωριούχο πολυαιθυλένιο (CPE Experimental chlorinated polyethylene) το οποίο αναπτύχθηκε στο Πανεπιστήμιο του Louisville στο Kentucky από τον Καθηγητή κ. Lawrence Gettleman. Υπάρχουν βέβαια και άλλα υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται στη Γναθοπροσωπική Προσθετική, αλλά οι σιλικόνες και πρόσφατα το χλωριούχο πολυαιθυλένιο είναι αυτά τα οποία έχουν επικρατήσει λόγω των πολύ καλών αρχικών ιδιοτήτων τους καθώς και την διατήρησή αυτών σε ικανοποιητικό βαθμό σε σύγκριση με τα άλλα υλικά.

Για την γήρανση των υλικών επιλέχθηκαν δύο μέθοδοι, η φυσική γήρανση και η τεχνητή. Η φυσική γήρανση πραγματοποιήθηκε σε δύο διαφορετικές περιοχές (Αθήνα και Θεσσαλονίκη), με διάρκεια ενός χρόνου. Η συλλογή και εξέταση των δειγμάτων πραγματοποιούνταν κάθε δύο μήνες. Η τεχνητή γήρανση πραγματοποιήθηκε σε συσκευή επιταχυνόμενης γήρανσης στο εργαστήριο Σχεδιασμού και Ανάλυσης Διεργασιών για

διάστημα 10 ημερών, και οι μετρήσεις λαμβάνονταν σε τακτά χρονικά διαστήματα (8, 24, 48, 72, 120, 168, 216 ώρες).

Η προσομοίωση των εκκρίσεων του προσώπου πραγματοποιήθηκε για διάστημα έξι μηνών και τα δείγματα λαμβάνονταν σε τακτά χρονικά διαστήματα (5, 15, 30, 60, 90 ημέρες) προκειμένου να μελετηθούν οι ιδιότητές τους. Η πειραματική διαδικασία περιελάμβανε την προσομοίωση όξινου και αλκαλικού ιδρώτα καθώς και σμήγματος.

Οι μηχανικές ιδιότητες, οι θερμικές μεταπτώσεις και το χρώμα μελετήθηκαν καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων γήρανσης, για όλες τις μεθόδους γήρανσης καθώς και κατά την διάρκεια των πειραμάτων προσομοίωσης των εκκρίσεων του προσώπου. Αναπτύχθηκαν και εφαρμόσθηκαν μαθηματικά πρότυπα πρόβλεψης όλων των παραπάνω ιδιοτήτων για όλα τα υλικά, τις μεθόδους γήρανσης και προσομοίωσης συναρτήσει του χρόνου ακτινοβόλησης και καταβύθισης, αντίστοιχα. Επίσης έγινε σύγκριση των διαφορετικών μεθόδων γήρανσης και των διαφορετικών διαλυμάτων προσομοίωσης των εκκρίσεων του προσώπου.

Οι μηχανικές ιδιότητες, οι θερμικές μεταπτώσεις καθώς και το χρώμα των τεσσάρων υλικών που μελετήθηκαν μεταβλήθηκαν σημαντικά τόσο μετά τις διαφορετικές γηράνσεις όσο και μετά τις εμβαπτίσεις στα διαφορετικά διαλύματα προσομοίωσης των εκκρίσεων του προσώπου. Οι μεταβολές για κάθε υλικό και σε κάθε διεργασία αποικοδόμησης ήταν διαφορετικές. Κατά την αποικοδόμηση των πολυμερών υλικών λαμβάνουν χώρα κυρίως δύο φαινόμενα, το σπάσιμο των αλυσίδων, είτε μεταξύ των κύριων αλυσίδων του πλέγματος είτε μέσα στην ίδια την αλυσίδα, με αποτέλεσμα τον σταδιακό αποπολυμερισμό του, και η δημιουργία συνδέσεων διασταυρώσεως με αποτέλεσμα τη δημιουργία πλέγματος ή την ενίσχυση του ήδη υπάρχοντος. Οι μηχανισμοί αυτοί πραγματοποιούνται ταυτόχρονα κατά την εξέλιξη του φαινομένου, ωστόσο σε κάθε περίπτωση κάποιος από αυτούς υπερισχύει. Όταν ο κυρίαρχος μηχανισμός είναι το σπάσιμο των αλυσίδων οι μεταβολές στις μηχανικές ιδιότητες και τις θερμικές μεταπτώσεις είναι ενδεικτικές ενός υλικού που γίνεται πιο μαλακό και όλκιμο. Ενδεικτικά, το μέτρο ελαστικότητας μειώνεται ενώ παρατηρείται και μείωση στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Αντίθετα, όταν ο κυρίαρχος μηχανισμός είναι η δημιουργία συνδέσεων διασταυρώσεως παρατηρούνται μεταβολές αντίστοιχες ενός σκληρού και εύθραυστου υλικού. Το μέτρο ελαστικότητας και η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης αυξάνονται. Δύο από τις τρεις σιλικόνες που μελετήθηκαν εμφανίζονται μετά τις διεργασίες αποικοδόμησης συνήθως πιο σκληρές και εύθραυστες, ενώ η τρίτη σιλικόνη και το χλωριούχο πολυαιθυλένιο έγιναν πιο μαλακά και όλκιμα. Αξίζει βέβαια να σημειωθεί ότι οι μεταβολές αυτές δεν συμβαδίζουν πάντα με τις μεταβολές στην επιφάνεια των υλικών οι οποίες επηρεάζονται επίσης και από την υγρασία.

Η συνολική μεταβολή του χρώματος των τεσσάρων υλικών ήταν επίσης πολύ σημαντική σε όλες τις περιπτώσεις, με πιο αισθητή αυτή που παρουσίασε το χλωριούχο πολυαιθυλένιο. Το χρώμα των γναθοπροσωπικών προσθέσεων αποτελεί πολύ σημαντική παράμετρο τόσο για του ασθενείς όσο και για τους θεράποντες ιατρούς δεδομένου ότι το αισθητικό πρόβλημα που παρουσιάζεται όταν μεταβληθεί σημαντικά το χρώμα τους είναι ο κυριότερος λόγος αντικατάστασης μίας πρόσθεσης.

Η πρωτοτυπία της παρούσας διδακτορικής διατριβής έγκειται στον τρόπο με τον οποίο μελετήθηκαν τα υλικά και συγκεκριμένα την εκτενή μελέτη της φυσικής γήρανσης στο περιβάλλον σε συνδυασμό με την τεχνητή γήρανση στο εργαστήριο, σε συσκευή που καλύπτει το συνολικό ηλιακό φάσμα, καθώς και στην μελέτη της επίδρασης των διαλυμάτων προσομοίωσης των εκκρίσεων προσώπου στα υλικά που αποτελεί νέο πεδίο μελέτης. Θετική θα μπορούσε να χαρακτηρισθεί η διεπιφάνεια στην οποία εξελίχθηκε η παρούσα διατριβή ανάμεσα στην επιστήμη της Γναθοπροσωπικής Προσθετικής που αναζητούσε διαφορετικούς τρόπους μελέτης και αξιολόγησης των χρησιμοποιούμενων υλικών και της Χημικής Μηχανικής που οδήγησαν στην αντιμετώπιση των αποτελεσμάτων από μία νέα σκοπιά από αυτή που μέχρι σήμερα υπήρχε στην βιβλιογραφία και οδήγησε στην ανάπτυξη και εφαρμογή μαθηματικών προτύπων καθώς και την συνολική αξιολόγησή τους. Αξίζει να σημειωθεί ότι μελετήθηκαν εμπορικά διαθέσιμα πολυμερή που χρησιμοποιούνται ευρέως

καθώς και ένα νέο υλικό το οποίο βρίσκεται σε πειραματικό στάδιο και αποτελεί μία νέα πρόταση στο χώρο της Γναθοπροσωπικής Προσθετικής. Το πεδίο της έρευνας της παρούσας διατριβής παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον και θα μπορούσε να διευρυνθεί σε μελλοντικές εργασίες στοχεύοντας στην ανάπτυξη και μελέτη νέων υλικών με βελτιωμένες ιδιότητες με σκοπό την βελτίωση των ιδιοτήτων που παρουσιάζουν σημαντικές μεταβολές κατά την χρήση τους όπως προκύπτει από τα ευρήματα της διατριβής. Επιπρόσθετα νέοι τρόποι εξέτασης θα μπορούσαν να συμπεριληφθούν στα πρωτόκολλα μελέτης των υλικών που χρησιμοποιούνται ως εξωτερικά πρόσθετα δίνοντας έμφαση στις ιδιότητες που σχετίζονται με την επιφάνεια των υλικών που φαίνεται να επηρεάζεται σημαντικά. Τέλος τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την παρούσα διατριβή θα μπορούσαν να γενικευτούν ενδεχομένως σε παρόμοια υλικά και να αποτελέσουν ένα εργαλείο των θεράποντων ιατρών για την επιλογή του βέλτιστου υλικού για την κατασκευή γναθοπροσωπικών προσθέσεων.

Maxillofacial prosthesis is used to replace missing facial parts which have been lost through disease, trauma or congenital deformities. Polymeric materials have been used over the past decades in maxillofacial prosthesis due to their highly performance and advanced properties. Maxillofacial prosthetics must meet physical, chemical, biological and aesthetic criteria. Most important are the durability, high tear and tensile strength, elasticity, abrasion resistance, structural stability, and color stability, high tolerance and low toxicity. They must also have to be biologically compatible, easy to cure, to give the feel of real leather, and have a wide service temperature range, non-adhesive properties, low chemical reactivity, and excellent resistance to attack by oxygen, ozone and sunlight.

The durability and stability of maxillofacial prosthetics under aging conditions and the effect of skin secretions on them are of great practical interest for both industries of biomedical polymers and for the enhancement of the science of maxillofacial prosthesis as well as for patients. These materials are used as external prosthetics in the region of maxilla and face in order to replace parts of them (nose, ears, part of the web, etc.) that have been altered or damaged due to genetic malformations, diseases (eg cancer) or accidents (eg . burns). The original properties of these materials must be similar to the properties of the replaced tissue and maintain them during their service. The effects of aging and facial skin secretions on the desired properties is, therefore, a very broad research topic due to their usage in the science of maxillofacial surgery that provide a better living conditions in patients in need.

In this study, mechanical properties (compress, tensile, Hardness), thermal properties (glass transition temperature, melting point, degree of crystallinity) and color have been studied. Three different types of commercial medical grade polydimethyl siloxanes (PDMS/ Elastomer 42, TechSil 25, Cosmesil) and an experimental chlorinated polyethylene (CPE), which was fabricated in University of Louisville (Kentucky) from Professor Lawrence Gettleman, were selected. Many types of commercial and experimental maxillofacial polymers are commonly used in facial prosthesis during the past decades such as poly (methyl methacrylate), poly (vinyl chloride), chlorinated polyethylene, polyurethane and silicone. Nevertheless polydimethyl siloxanes and Chlorinated polyethylenes have been popular materials for maxillofacial prostheses, primarily due to their easy fabrication and their promising properties.

Physical solar aging and artificial weathering have been performed in this study. Outdoor weathering experiments were performed in two different weathering locations in Greece, in Athens and Thessaloniki for one year. Specimens from all materials were tested every two months during the natural weathering tests. Concerning the artificial aging tests, specimens from each material were placed in a Weather-ometer, having 1000 W/m^2 of total light source that produce an energy spectrum similar to natural sunlight. The total exposure time was 216 h (seven different periods: 8, 24, 48, 72, 120, 168 and finally 216 h). Concerning the simulated skin secretions experiments, the samples tested were exposed to three different solutions for 6 months in a dry heat oven at 37°C. The solutions were simulated acidic perspiration, alkaline perspiration and sebum.

Mechanical properties, thermal transitions and colour changes were studied for all the aging and facial skin secretion simulated conditions. Mathematical models, with physical parameters, were used for each property in order to correlate the experimental data with irradiation and immersion time. The differences between the three aging and three simulated procedures were investigating through statistical analysis.

Mechanical properties, thermal transitions and colour changes were significantly altered for all the examined materials, after aging and simulating procedures as well. Degradation

processes for every material and procedure were not the same. The main structural modifications in irradiated polymers are changes in molecular weight distribution due to main chain scission, cross-linking and end linking and the production of volatile degradation products. All these phenomena tend to modify the materials' physical and mechanical properties. The changes of physical properties affect the polymer's structural network in different ways. Their structural networks' density increased during cross-linking, due to the formation of bonds between the existing chain segments or between the chains. Therefore, cross-linking leads to harder materials. On the other hand, when chain scission is the dominant mechanism, the fracturing bonds within the main chain or between two different chains, incur a decrement in density of the structural network and the materials become softer. In degradaded polymers, both the above mechanisms take place. Moreover, during immersion in aques or oily solutions, water absorption or weight loss may also occur, due to the extraction of some compounds from polymer matrix, leading to weight distribution due to main chain scission, cross-linking and end linking. A decrement in Elasticity parameter and in glass transition temperature is usually observed when the dominant mechanism is chain scission. If cross-linking is the main mechanism during degradation, a decrement observed in the molecular weight between cross-links, which leads to more tough materials. The two types of polydimethyl siloxane elastomer 42 (A) and Tech-Sil 25 (B) became harder in contrast with Cosmesil M511 (C) and chlorinated polyethylene samples (D) that became softer. However, the aforementioned changes do not always get along with changes which occur in the surface of materials and are also affected by moisture. Overall colour changes were significant for all the examined materials after all the procedures. Among them CPE samples presented the greatest alterations. Colour measurements are highly important since changes in color of facial prosthesis are the main reasons for its replacement.

An innovative aspect of this thesis is the procedure of artificial weathering in a weather-ometer that produces an energy spectrum similar to natural sunlight in order to simulate the natural weathering circumstances along with physical aging procedures in two different places. The novelty of this thesis is also detected in the examination of the effects of simulated facial skin secretions' solutions on the materials, which is a new field of study. The All the materials studied are commercially available polymers which are widely used except a chlorinated polyethylene, a new material, which is under clinical tests, and still not commercially available. A significant aspect of this thesis is the developed interface between maxillofacial science and chemical engineering that led to the examination of the results under a new perspective, different from the one already existed in the literature. This study presents new results concerning the degradation of maxillofacial polymers due to accelerated weathering, physical aging and immersion in solutions which simulate facial skin secretions. Apart from comparing the material properties, mathematical models with physical parameters were used in order to correlate the experimental data with irradiation and immersion time. The results from this thesis could be generalized to any similar material and, thus, used as a useful tool for specialists for the selection of the optimum material for maxillofacial prostheses.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΣΤΟΧΟΙ
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

Στο κεφάλαιο που ακολουθεί γίνεται η παρουσίαση του αντικειμένου και των στόχων της διδακτορικής διατριβής (§ 1.1 Αντικείμενο και Στόχοι). Παρουσιάζεται επίσης το σημερινό επίπεδο γνώσεων στο συγκεκριμένο αντικείμενο (§ 1.2 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση).

1.1 ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΣΤΟΧΟΙ

Η Γναθοπροσωπική Προσθετική έχει αναπτυχθεί ως εναλλακτική τεχνική για την υποκατάσταση της πλαστικής χειρουργικής στην αντιμετώπιση εγγενών ή επίκτητων ατελειών στη γναθοπροσωπική χώρα όταν η πλαστική χειρουργική δεν είναι εφαρμόσιμη για ιατρικούς λόγους. Πολλές φορές είναι επίσης απαραίτητη μετά την αποκατάσταση με πλαστική χειρουργική λόγω εκτεταμένων βλαβών στους υποκείμενους ιστούς ή οστά. Σε σχέση με την πλαστική χειρουργική έχει τρία πλεονεκτήματα: δεν απαιτεί επιπλέον χειρουργική αντιμετώπιση και κλινική θεραπεία, μειώνει το χρόνο νοσηλείας και τα αποτελέσματα της είναι πολλές φορές αισθητικά καλύτερα από την πλαστική χειρουργική. Η ανάπτυξη πολυμερικών υλικών προσθετικής με βελτιωμένες ιδιότητες, τα οποία μπορούν σε μεγάλο βαθμό να μιμηθούν το ανθρώπινο δέρμα έχει δώσει τα τελευταία χρόνια ιδιαίτερη ανάπτυξη στη Γναθοπροσωπική Προσθετική [1].

Ένα από τα βασικότερα προβλήματα που αντιμετωπίζει η Γναθοπροσωπική Προσθετική είναι η συχνότητα αντικατάστασης των προσθέσεων λόγω των μεταβολών που έχουν υποστεί στο χρώμα αλλά και σε άλλες βασικές τους ιδιότητες. Η κυριότερη αιτία της φθοράς τους είναι η γήρανση η οποία προκαλείται λόγω της έκθεσής τους στο περιβάλλον, αλλά και η επαφή τους με τις διάφορες εκκρίσεις του προσώπου και τα διαλύματα καθαρισμού τους.

Τα πολυμερή υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται στη Γναθοπροσωπική Προσθετική πρέπει να σχεδιάζονται κατάλληλα ώστε οι ιδιότητές τους να προσομοιάζουν όσο καλύτερα γίνεται τις ιδιότητες των ιστών τους οποίους αντικαθιστούν. Σημαντική επίσης παράμετρος για την χρήση τους είναι και η σταθερότητα των αρχικών τους ιδιοτήτων. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται κατατάσσονται σε δύο βασικές ομάδες, στα εξωστοματικά και στα ενδοστοματικά. Οι κυριότεροι παράγοντες φθοράς των εξωστοματικών υλικών είναι οι κλιματικοί παράγοντες, η επαφή τους με εκκρίσεις του προσώπου όπως το σμήγμα και ο ιδρώτας καθώς και η επίδραση των ουσιών συγκράτησής τους από το δέρμα (Medical Adhesives) και των διαλυμάτων καθαρισμού τα οποία πρέπει να χρησιμοποιούν καθημερινά οι ασθενείς.

Τα υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται κυρίως είναι οι πολυδιμέθυλο σιλοξάνες, οι οποίες παρουσιάζουν τις βέλτιστες ιδιότητες σε σύγκριση με τα πολυμερή υλικά που έχουν χρησιμοποιηθεί μέχρι σήμερα. Ωστόσο το κόστος των υλικών αυτών παραμένει υψηλό. Ένα νέο υλικό που προτείνεται από το “University of Louisville, Health Sciences Center, Kentucky, USA” είναι το χλωριούχο πολυαιθυλένιο το οποίο βρίσκεται στο στάδιο των κλινικών μελετών. Η επιλογή του συγκεκριμένου υλικού έγινε επειδή έχει ως βασικό συστατικό το πολυαιθυλένιο του οποίου το κόστος είναι σαφώς μικρότερο από αυτό της σιλικόνης. Γίνεται έτσι αντιληπτό πόσο σημαντικό είναι να μελετηθούν οι ιδιότητές του και να συγκριθούν με αυτές των εμπορικά διαθέσιμων υλικών.

Το φαινόμενο της γήρανσης και ειδικότερα της επίδρασης της ακτινοβολίας στα προαναφερθέντα υλικά έχει απασχολήσει αρκετά τους ερευνητές παρόλα αυτά υπάρχει ακόμα ένα κενό στη βιβλιογραφία στις συνθήκες υπό τις οποίες πραγματοποιούνται τα πειράματα τεχνητής γήρανσης και κατά πόσο ανταποκρίνονται στις μεταβολές που προκύπτουν από την επίδραση στις πραγματικές συνθήκες υπό την ηλιακή ακτινοβολία. Επίσης τα πειράματα φυσικής γήρανσης είναι συνήθως χρονοβόρα και έτσι τα τελευταία χρόνια δεν συνηθίζονται ιδιαίτερα με αποτέλεσμα να μην έχουν μελετηθεί ιδιαίτερα τα νεότερα υλικά που έχουν παρουσιαστεί στο εμπόριο. Επιπρόσθετα ελάχιστες αναφορές υπάρχουν που να αναφέρονται στη μελέτη των υλικών αυτών υπό την επίδραση διαλυμάτων προσομοίωσης των εκκρίσεων του προσώπου.

Τέλος τα βιβλιογραφικά δεδομένα που αναφέρονται στις ιδιότητες ποιότητας γενικότερα αλλά και ειδικότερα στο θέμα της επίδρασης της γήρανσης και των προαναφερθέντων παραμέτρων στις ιδιότητες των πολυμερών υλικών γναθοπροσωπικής προσθετικής είναι αποσπασματικά και τα μαθηματικά πρότυπα που χρησιμοποιούνται είναι εμπειρικά και

εξειδικευμένα τα οποία εξάγονται με στατιστική ανάλυση και περιλαμβάνουν όρους χωρίς φυσική ερμηνεία [81-85].

Σκοπός της συγκεκριμένης διατριβής ήταν να μελετηθεί η επίδραση της γήρανσης και των εκκρίσεων του προσώπου στις ιδιότητες των πολυμερών που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή εξωστοματικών προσθέσεων. Επιλέχθηκε η μελέτη ορισμένων μηχανικών ιδιοτήτων που είναι ιδιαίτερα κρίσιμες για την χρήση των εν λόγω υλικών στην Γναθοπροσωπική προσθετική. Συγκεκριμένα εξετάζονται η συμπεριφορά των υλικών κατά τις δοκιμές συμπίεσης και εφελκυσμού καθώς και η επιφανειακή σκληρότητα. Το χρώμα είναι σημαντική επίσης παράμετρος της εμφάνισης του υλικού. Το σημείο τήξης, η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και το ποσοστό κρυσταλλικότητας είναι σημαντικές ιδιότητες για την επιλογή και την χρήση των πολυμερών υλικών καθώς δίνουν πληροφορίες μεταξύ άλλων και για το φάσμα θερμοκρασιών στις οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν αλλά είναι επίσης και ενδεικτικές της δομής των υλικών. Επιλέχθηκε να εξετασθούν οι παραπάνω ιδιότητες για τέσσερα υλικά, τρεις πολυδιμέθυλο σιλοξάνες υλικά τα οποία κυρίως χρησιμοποιούνται στην Γναθοπροσωπική Προσθετική και ένα χλωριούχο πολυαιθυλένιο το οποίο δεν είναι ακόμα εμπορικά διαθέσιμο και αποτελεί μία νέα πρόταση στο χώρο των υλικών κατασκευής εξωστοματικών προσθέσεων.

Η μέθοδος γήρανσης, ο τύπος των διαλυμάτων, καθώς και ο χρόνος έκθεσης σε αυτές τις συνθήκες αναμένεται να επηρεάζουν σημαντικά τις παραπάνω ιδιότητες. Επιλέχθηκε να εξετασθούν η φυσική γήρανση σε δύο διαφορετικά γεωγραφικές περιοχές (Αθήνα και Θεσσαλονίκη) και η τεχνητή γήρανση σε συσκευή επιταχυνόμενης γήρανσης. Τα διαλύματα περιελάμβαναν την προσομοίωση σμήγματος καθώς και όξινου και αλκαλικού ιδρώτα. Για όλες τις ιδιότητες μελετάται η επίδραση του χρόνου ακτινοβόλησης ή εμβάπτισης σε αυτές.

Τα επιμέρους στάδια που ακολουθήθηκαν για τη μελέτη των ιδιοτήτων αυτών είναι κοινά για όλες τις ιδιότητες, όλες τις μεθόδους γήρανσης, όλους τους τύπους των εκκρίσεων και των διαλυμάτων και όλα τα υλικά και συνοψίζονται περιληπτικά στα παρακάτω:

1. Βιβλιογραφική ανασκόπηση των ιδιοτήτων των πολυμερών υλικών που χρησιμοποιούνται στη Γναθοπροσωπική Προσθετική, της επίδρασης της γήρανσης, των εκκρίσεων και των διαλυμάτων καθαρισμού σε αυτές.
2. Πειραματικός σχεδιασμός των παραγόντων και μεταβλητών που θα μελετηθούν, καθώς και των μεθόδων γήρανσης των τύπων εκκρίσεων.
3. Ανάπτυξη απλών προτύπων περιγραφής των ιδιοτήτων συναρτήσει του χρόνου ακτινοβόλησης ή εμβάπτισης, τα οποία να είναι κοινά για όλα τα υλικά και τις μεθόδους γήρανσης και για όλους τους τύπους των εκκρίσεων και να περιλαμβάνουν παραμέτρους με φυσική σημασία.
4. Μελέτη της επίδρασης παραγόντων και μεταβλητών όπως το υλικό, η μέθοδος και η συνθήκες γήρανσης, ο τύπος των εκκρίσεων στις παραμέτρους των μαθηματικών προτύπων.

1.2 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

Η Γναθοπροσωπική Προσθετική ορίζεται ως «η τέχνη και η επιστήμη της ανατομικής, λειτουργικής ή αισθητικής αποκατάστασης με τη βοήθεια τεχνητών προσθέτων εκείνων των περιοχών της άνω-κάτω γνάθου και του προσώπου που λείπουν ή παρουσιάζουν ελαττώματα λόγω χειρουργικής επέμβασης, τραύματος, παθολογίας, ή της αναπτυσσόμενης ή εκ γενετής δυσμορφίας [2].

Είναι δύσκολο κανείς να εντοπίσει πότε ακριβώς εμφανίστηκε η Γναθοπροσωπική Προσθετική, αλλά μπορούμε να υποθέσουμε ότι η αποκατάσταση με πρόσθεση εξασκούνταν πολύ πριν γίνουν εφικτές η χειρουργικές επεμβάσεις αισθητικής. Η μέθοδος της προσθετικής συναντάται, ίσως σε λίγο διαφορετική μορφή από αυτή που ορίζουμε στις μέρες μας, σε αιγυπτιακές μούμιες (2613-2494 π.Χ.). Ανασκαφές οι οποίες έγιναν σε τάφους

εκείνης της περιόδου έφεραν στο φως τεχνητές προσθέσεις (αυτιά, μύτες, μάτια). Στην Κίνα επίσης συναντώνται τεχνικές για την αποκατάσταση σημείων του προσώπου [1].

Παρακάτω παρουσιάζεται μια ιστορική αναδρομή των υλικών και των τύπων των γναθοπροσωπικών προσθέσεων [1-3]

Πριν το 1600

Το 1575 Ο Ambroise Parè (1509-1590), ένας διάσημος Γάλλος χειρούργος ήταν πιθανότατα ο πρώτος ο οποίος τοποθέτησε υλικό για την έμφραξη και αποκατάσταση σημείων της υπερώας τα οποία έλειπαν. Παρουσίασε επίσης τεχνικές κατασκευής προσθέσεων για αυτί και μύτη συνδυάζοντας υλικά όπως χρυσό, άργυρο και χαρτί. Ήταν στην ουσία αυτός ο οποίος εισήγαγε την τεχνική και τα απαιτούμενα εργαλεία για μια πρόσθεση, θέτοντας τις βάσεις της Γναθοπροσωπικής Προσθετικής και έμελε έτσι να ονομαστεί ο «πατέρας» της επιστήμης αυτής. Ένα επίσης πρώιμο παράδειγμα πρόσθεσης μύτης κατασκευάστηκε από τον Tycho Brahe (1546-1601) για τον εαυτό του, αποκαθιστώντας κεντρικό τμήμα της μύτης του από χαλκό χρωματισμένο με λαδομπογιά ώστε να ταιριάζει στο χρώμα του δέρματός του. Στερέωσε την πρόσθεση με κόλλα και την διατήρησε 35 χρόνια ως την ημέρα που πέθανε [1, 4].

1600-1800

Ο Pierre Fauchard (1678-1761) θεωρείται ο πρώτος «χειρουργός-οδοντίατρος» και πατέρας της μοντέρνας οδοντιατρικής. Το βιβλίο του (1773) για την άσκηση της οδοντιατρικής επιστήμης καθώς και την κατασκευή ολικών οδοντοστοιχιών και τη χρήση διαβήτη για την μέτρηση του στόματος και του προσώπου αλλά και οι τεχνικές που χρησιμοποίησε έδωσαν ώθηση στην Γναθοπροσωπική Προσθετική [5, 6].

1800-1900

Στις αρχές του 1800 περιγράφεται η κατασκευή μίας μάσκα από άργυρο, προκειμένου να αντικατασταθεί τμήμα της κάτω γνάθου ενός Γάλλου στρατιώτη που ονομαζόταν Alphonse Louis, και ο οποίος αργότερα έγινε γνωστή ως «ο στρατιώτης με την Ασημένια μάσκα». Ο οπλίτης όπως περιγράφεται είχε τραυματιστεί σοβαρά από θραύσματα σε μάχη [7, 8].

Ο William Morton (1819-1868) κατασκεύασε μία ρινική πρόσθεση χρησιμοποιώντας επικάλυψη πορσελάνης προκειμένου να ταιριάξει την απόχρωση του ασθενούς. Αναφορές επίσης επιβεβαιώνουν την χρήση κεραμικών υλικών από τους Kingsley (1880) και Claude Martin (1889) για την δημιουργία ρινικών προσθέσεων [8].

1900-1940

Στις αρχές του εικοστού αιώνα η ανάπτυξη νέων υλικών έδωσαν νέα ώθηση στην Γναθοπροσωπική προσθετική. Το βουλκανισμένο ελαστικό έκανε την εμφάνιση του και κατασκευάσθηκαν οι πρώτες ρινικές και ωτικές προσθέσεις. Το 1913 υλικά βασισμένα στη γλυκερίνη χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να μιμηθούν την ευκαμψία και την ελαστικότητα των ανθρώπινων ιστών, αλλά ο χρόνος ζωής τους όπως ήταν αναμενόμενο ήταν πολύ μικρός. Κατά την διάρκεια και μετά το τέλος του πρώτου παγκόσμιου πολέμου οδοντίατροι, προσθετικοί καθώς και πλαστικοί χειρούργοι συνεργάστηκαν για την επιτυχή αποκατάσταση των τραυματισμένων και παραμορφωμένων ασθενών [1, 9, 10].

Παρά το γεγονός ότι κατά την χρονική περίοδο από το 1930 έως το 1980 η εξέλιξη της επανορθωτικής χειρουργικής είχε περιορίσει την ανάγκη για κάποιες τεχνητές προσθέσεις, η Γναθοπροσωπική Προσθετική συνέχισε να παίζει σημαντικό ρόλο στις αποκαταστάσεις της γναθοπροσωπικής χώρας, σε συνεργασία πάντα με τη χειρουργική [1].

1940-1960

Το 1937 οι ακρυλικές ρητίνες έκαναν την εμφάνισή τους και εκτόπισαν σε μεγάλο βαθμό το βουλκανισμένο ελαστικό. Την περίοδο αυτή χρησιμοποιούνται για πρώτη φορά χρωστικές ώστε να αποκτήσουν οι προσθέσεις χρώμα αντίστοιχο με αυτό του χρώματος των ασθενών.

1960-1970

Την εποχή αυτή κάνουν την εμφάνιση τους πληθώρα ελαστικών υλικών. Έτσι αρχίζει να χρησιμοποιείται το ελαστομερές σιλικόνης.

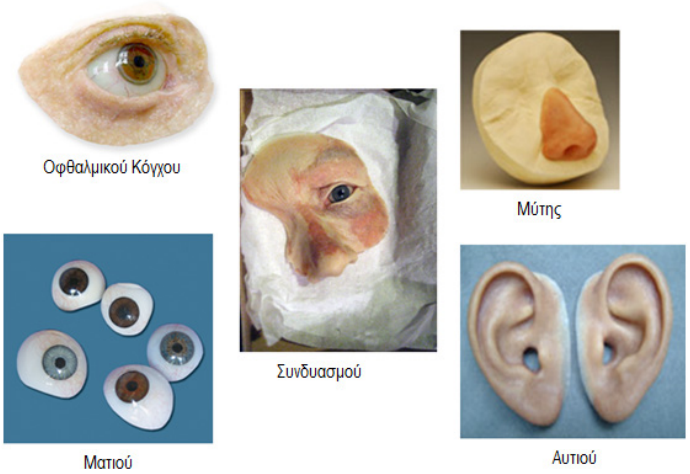
1970-1990

Την περίοδο αυτή δοκιμάζονται και μελετώνται πολλά πολυμερή ως υλικά γναθοπροσωπικών προσθέσεων. Ο Lontz χρησιμοποίησε τροποποιημένο ελαστομερές πολυσιλοξάνης. Ο Gonzalez περιγράφει την χρησιμοποίηση της πολυουρεθάνης [11]. Ο Lewis και ο Castleberry χρησιμοποίησαν σιλφαινυλένιο ως πρόσθετα προσώπου [12]. Επίσης στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκαν πολυμερή σιλικόνης και πολυουρεθάνης με τροποποιημένη σύσταση [13-15].

1990 Μέχρι Σήμερα

Η Γναθοπροσωπική Προσθετική τα τελευταία 20 χρόνια έχει κάνει αλματώδη ανάπτυξη. Τα υλικά τα οποία έχουν πια διαθέσιμα οι γιατροί είναι πολύ πιο βελτιωμένα από αυτά προηγούμενων χρόνων, υπάρχει πλέον εμπειρία σε αυτό το χώρο και έτσι οι ασθενείς εμπιστεύονται πιο εύκολα την λύση αυτή.

Οι κοινοί τύποι γναθοπροσωπικών προσθέσεων περιλαμβάνουν αυτές του οφθαλμικού κόγχου, αυτιού, ματιού, μύτης και προσθέσεις συνδυασμού (που αποκαθιστά τις μεγάλες ατέλειες του προσώπου που περιλαμβάνουν περισσότερα από ένα ελλείποντα μέρη του προσώπου) (Εικόνα 1. 1).



Εικόνα 1. 1. Συνηθισμένοι τύποι εξωτερικών προσθέσεων γναθοπροσωπικής προσθετικής

Η Γναθοπροσωπική Προσθετική όπως προαναφέρθηκε είναι μία επιστήμη η οποία έχει ξεκινήσει αρκετά χρόνια πριν. Στις μέρες παρ' όλα αυτά είναι πιο διαδεδομένη. Οι λόγοι που ώθησαν την ανάπτυξη της μεταξύ άλλων είναι τα αυξημένα κρούσματα καρκίνου στην περιοχή του προσώπου (λόγω των διαφορετικών συνθηκών, π.χ. μείωση του όζοντος που αυξάνει την πιθανότητα εμφάνισης καρκίνου του δέρματος) σε συνδυασμό με την αύξηση

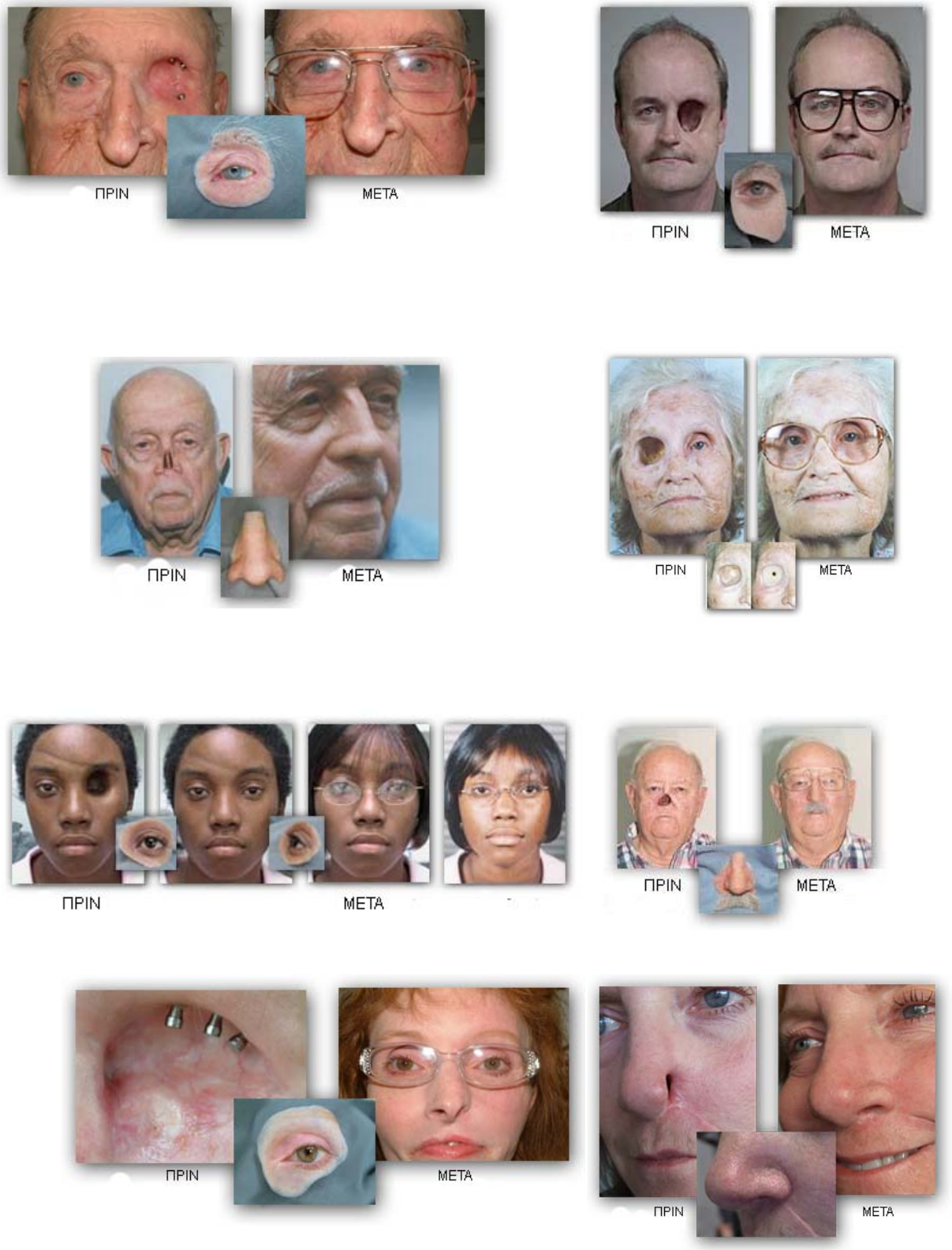
των ασθενών που επιβιώνουν και ενδιαφέρονται βέβαια και για την αποκατάσταση της εξωτερικής τους εμφάνισης. Οι ατέλειες που οφείλονται σε χειρουργικές επεμβάσεις οι τραυματισμοί στο πρόσωπο, και οι εκ γενετής δυσμορφίες είναι επίσης μερικοί από τους λόγους που συνεχώς αυξάνονται οι ασθενείς που επιλέγουν τη Γναθοπροσωπική Προσθετική για την αποκατάσταση του προβλήματός τους [16].

Το ποσοστό χρησιμοποίησης των διαφόρων γναθοπροσωπικών προσθέσεων ποικίλουν και είναι διαφορετικά στον πληθυσμό κάθε περιοχής όπως έχει καταγραφεί από διάφορους συγγραφείς [17, 18]. Σε έρευνα που διεξήχθη το 2002 στην Αγγλία, καταγράφηκαν 4.259 ασθενείς με διαφορετικού τύπου προσθέσεις, εκ των οποίων το 58% αφορούσε γναθοπροσωπικές προσθέσεις. Τα ποσοστά των προσθέσεων προσώπου και σώματος δίνονται παρακάτω (Πίνακας 1. 1) [19].

Πίνακας 1. 1 Τύποι και αριθμός προσθέσεων που κατασκευάσθηκαν στην Αγγλία το 2002 [19]

ΠΡΟΣΘΕΣΗ	ΕΤΗΣΙΟΣ ΑΡΙΘΜΟΣ ΑΣΘΕΝΩΝ (ΠΟΣΟΣΤΟ %)
Στήθους	58 (1)
Χέρι και Δάκτυλο	120 (3)
Λοιπές Σωματικές Προσθέσεις	148 (3)
Μύτης	230 (5)
Οφθαλμικού Κόγχου	265 (6)
Οφθαλμού	755 (18)
Άνω Γνάθου	811 (19)
Αυτιού	815 (19)
Μαστού	1057 (20)

Παρακάτω φαίνονται χαρακτηριστικά παραδείγματα ανθρώπων που έχουν αποκαταστήσει τα προβλήματα στο πρόσωπο με τη βοήθεια της Γναθοπροσωπικής Προσθετικής (Εικόνα 1. 2).



Εικόνα 1. 2. Κλινικές περιπτώσεις Γναθοπροσωπικών Προσθέσεων

Το βασικότερο πρόβλημα που προέκυψε στην αποκατάσταση με τις γναθοπροσωπικές προσθέσεις ήταν το κατά πόσο τα πολυμερή υλικά τα οποία χρησιμοποιούνταν ήταν κατάλληλα για πρόσθεση. Πολλές είναι οι μελέτες οι οποίες από την δεκαετία του 1960 εντοπίζουν τα προβλήματα των χρησιμοποιούμενων υλικών και τις βασικές προδιαγραφές που πρέπει να πληρούν [1, 20-23]. Από τότε πλήθος συγγραφέων έχουν απαριθμήσει τις ιδιότητες των ιδανικών υλικών πρόσθεσης προσώπου, οι οποίες συνοψίζονται στις εξής [1-3, 12, 24-40]:

- Να έχουν «αρχικές» φυσικές και μηχανικές ιδιότητες συγκρίσιμες με των ανθρωπίνων ιστών που αντικαθιστούν.
- Να διατηρούν τις ιδιότητες αυτές κατά την χρήση.
- Να είναι συμβατά με τους ανθρώπινους ιστούς και με τις ουσίες συγκόλλησης που χρησιμοποιούνται.
- Να είναι εύχρηστα και να μην επηρεάζονται από διάφορους παράγοντες κατά τη διαδικασία προετοιμασίας τους ή κατά την εφαρμογή.

Οι ιδιότητες οι οποίες συνδέονται με τις προαναφερθείσες απαιτήσεις των συγκεκριμένων υλικών και έχουν κυρίως μελετηθεί στα πολυμερή υλικά της Γναθοπροσωπικής Προσθετικής είναι οι μηχανικές, οι θερμικές και το χρώμα. Πολλές είναι οι μελέτες οι οποίες έχουν δημοσιεύσει σημαντικά δεδομένα σχετικά με τις μηχανικές και τις φυσικές ιδιότητες των υλικών Γναθοπροσωπικής Προσθετικής, έχοντας συνήθως διαφορετικές απαιτήσεις για το ιδανικό υλικό. Είναι βέβαια δύσκολο να κάνει κάποιος άμεσες συγκρίσεις αυτών των εργασιών δεδομένου ότι οι τεχνικές και τα υλικά που μελετήθηκαν ήταν διαφορετικά. Παρ' όλα αυτά, οι μηχανικές και φυσικές ιδιότητες τις οποίες θεώρησαν σημαντικές όλοι για την μελέτη της ποιότητας και της αντοχής των προαναφερθέντων υλικών είναι οι εξής: αντοχή σε εφελκυσμό και συμπίεση, (τάση–σ), παραμόρφωση (ε), επιφανειακή σκληρότητα, σταθερότητα χρώματος [36, 41-58].

Το 1880 δημοσιεύεται για πρώτη φορά βιβλίο το οποίο αναφέρεται στη γναθοπροσωπική προσθετική και αναφέρει βασικές αρχές και τρόπους δημιουργίας μιας πρόσθεσης καθώς και υλικά τα οποία θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν [4]. Η πολυδιμέθυλο σιλοξάνες προτάθηκαν ως νέο υλικό το 1960 όπου δίνονται οδηγίες για τις ποσότητες και την τεχνική που πρέπει να χρησιμοποιηθούν [20]. Ο Cantor (1969) ήταν ο πρώτος ο οποίος έθεσε τα κριτήρια και ανέφερε τις μεθόδους για την μέτρηση του χρώματος, της αντοχής και της διαστατικής σταθερότητας τριών ελαστομερών.

Μία από τις προαναφερθείσες απαιτήσεις των υλικών της γναθοπροσωπικής προσθετικής είναι να διατηρούν τα υλικά τις ιδιότητές τους κατά την διάρκεια της εφαρμογής. Ένας από τους βασικούς λόγους της μεταβολής τους είναι η γήρανση η οποία προκαλείται από την αναπόφευκτη έκθεσή τους στην ηλιακή ακτινοβολία και το περιβάλλον γενικότερα (ρύποι, θερμοκρασία, υγρασία, κτλ.). Αρκετές είναι οι μελέτες στις οποίες εξετάζεται η επίδραση της γήρανσης στις ιδιότητες των υλικών [51, 52, 59-71]. Κάποιες από αυτές μελετούν την επίδραση της φυσικής γήρανσης [72-74] και σε άλλες μελετάται η επίδραση της τεχνητής γήρανσης [59-62, 65-71]. Οι μελέτες αυτές κυρίως γίνονται σε συνθήκες τεχνητές γήρανσης είτε γιατί ο χρόνος των πειραμάτων μειώνεται σημαντικά είτε γιατί απλά θέλουν να μελετήσουν και να συγκρίνουν την συμπεριφορά διαφορετικών υλικών και όχι να αναγάγουν τις μεταβολές που παρουσιάζουν τα υλικά στο χρόνο ακτινοβόλησης τους. Είναι γνωστό βέβαια ότι η μελέτη της γήρανσης ενός πολυμερούς υλικού λαμβάνοντας πειραματικά δεδομένα μόνο από τεχνητή γήρανση μπορεί να οδηγήσει σε λανθασμένα συμπεράσματα [75].

Η γναθοπροσωπική πρόσθεση συγκρατείται είτε με ειδικές κόλλες (Medical Adhesives), είτε με εμφυτεύματα [76, 77]. Συνήθως η ειδική κόλλα τοποθετείται στο πίσω μέρος της πρόσθεσης για να τη συγκρατεί στη θέση της. Τα κρανιοπροσωπικά εμφυτεύματα έχουν ελαχιστοποιήσει κάποια από τα μειονεκτήματα που είναι συνυφασμένα με τις παραδοσιακές μεθόδους συγκράτησης και παρέχουν στους ασθενείς αισθητική και διάρκεια, βελτιωμένη συγκράτηση της πρόσθεσης και σταθερότητα [78, 79]. Αρκετές είναι οι φορές που επιλέγεται

η χρήση μαγνητικών εμφυτευμάτων λόγω της ευκολίας που παρέχουν στον καθαρισμό τόσο των ίδιων όσο και της περιοχής του δέρματος εξαιτίας της εύκολης τοποθέτησης και απομάκρυνσης των προσθέσεων [76, 80].

Η πρόσθεση πρέπει να απομακρύνεται τη νύχτα και να καθαρίζεται, καθώς και το σημείο του δέρματος πάνω στο οποίο στηρίζεται, σε καθημερινή βάση. Εντούτοις, η υψηλή υγρασία, οι σμηγματογενείς εκκρίσεις του προσώπου και η έντονη εφίδρωση, ακόμα και τα διαλύματα που χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό επηρεάζουν την πρόσθεση [76].

Έτσι μία επίσης πολύ σημαντική παράμετρος για την σταθερότητα των πολυμερών υλικών, που χρησιμοποιούνται για τις εξωστοματικές προσθέσεις, είναι η επίδραση από ουσίες οι οποίες εκκρίνονται στο πρόσωπο όπως ιδρώτας και σμήγμα στις ιδιότητές τους καθώς και των διαλυμάτων καθαρισμού τα οποία χρησιμοποιούνται καθημερινά από τους ασθενείς. Η βιβλιογραφία αναφορικά με αυτό το θέμα δεν είναι εκτενείς [42, 81-84].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΥΛΙΚΑ ΓΝΑΘΟΠΡΟΣΩΠΙΚΗΣ ΠΡΟΣΘΕΤΙΚΗΣ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ
ΠΟΛΥΜΕΡΗ
ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΣΤΗΝ ΠΡΟΣΘΕΤΙΚΗ ΧΕΙΡΟΥΡΓΙΚΗ
ΒΑΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΓΝΑΘΟΠΡΟΣΩΠΙΚΗΣ ΧΕΙΡΟΥΡΓΙΚΗΣ

Στο κεφάλαιο που ακολουθεί γίνεται μια εισαγωγή στα υλικά τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί στην γναθοπροσωπική προσθετική και πως τα τελευταία χρόνια επικράτησε η χρήση των πολυμερών υλικών (§ 2.1 Εισαγωγή). Γίνεται μια αναφορά στα πολυμερή, την δομή τους, και πως αυτή επηρεάζει τις ιδιότητές τους (§ 2.2 Πολυμερή). Ακολουθεί μια εκτενέστερη περιγραφή των πολυμερών που χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα (§ 2.3 Πολυμερή στη Γναθοπροσωπική Προσθετική-Ιστορική Αναδρομή) και ακολουθεί μία αναφορά στη διάρκεια ζωής των εν λόγω πολυμερών σε μία γναθοπροσωπική πρόσθεση (§ 2.4 Διάρκεια ζωής Γναθοπροσωπικών Προσθέσεων). Στη συνέχεια γίνεται μια αναφορά στις ιδιότητες των πολυμερών (§ 2.5 Βασικές Ιδιότητες Πολυμερών Γναθοπροσωπικής Προσθετικής). Τέλος αναφέρονται οι βασικοί παράγοντες υποβάθμισης των υλικών αυτών (§ 2.6 Παράγοντες που Επιδρούν στη Λειτουργικότητα των Πολυμερών Γναθοπροσωπικής Προσθετικής).

2.1 Εισαγωγη

Τα υλικά που έχουν χρησιμοποιηθεί ως προσθετικά είναι αρκετά. Στις αιγυπτιακές μούμιες αναφέρεται ότι είχαν χρησιμοποιηθεί διαφόρων ειδών κεριά και ρητίνες. Υπάρχουν επίσης αναφορές για τη χρήση μετάλλων, χαρτιού καθώς και δέρματος ζώων (1500-1600). Η χρήση κεραμικών αναφέρεται επίσης το 1887, λίγο πριν την εμφάνιση των «πλαστικών» προσθέτων το 1894. Το 1901 περιγράφηκε από τον Upham η ευκολία στη χρήση των σκληρυμένων πολυμερών (μετά από αντίδραση μεταπολυμερισμού-βουλκανισμού) για την κατασκευή προσθέτων μύτης και αυτιού. Αναφέρει επίσης ότι είναι άοσμα και δύσκολο να σπάσουν σε αντίθεση με τα μέχρι τότε χρησιμοποιούμενα υλικά όπως ήταν η κυτταρίνη, το αλουμίνιο και ο άργυρος (ασήμι) [1, 85, 86]. Μετά την τροποποίηση της δομής του φυσικού ελαστικού και λίγο αργότερα την κατανόηση της δομής των πολυμερών μια νέα εποχή ξεκίνησε για την Γναθοπροσωπική Προσθετική και τα χρησιμοποιούμενα υλικά [1]. Υλικά επίσης όπως το πολύ βινυλοχλωρίδιο χρησιμοποιήθηκε κατά την διάρκεια του δεύτερου παγκοσμίου πολέμου. Το υλικό αυτό ήταν αρκετά ελαστικό και είχε εμφάνιση παρόμοια με του φυσικού δέρματος, όμως αποχρωματιζόταν σε σύντομο χρονικό διάστημα κυρίως λόγω της απορρόφησης των εκκρίσεων του προσώπου που είχε επίσης ως αποτέλεσμα και την μείωση της ελαστικότητάς τους [86].

Η χρήση των πολυμερών υλικών ως εξωτερικά πρόσθετα προσώπου έθεσε νέες βάσεις και απαιτήσεις τις οποίες έπρεπε να πληρούν τα νέα υλικά προσθετικής. Τα κριτήρια αυτά αφορούν όχι μόνο κανόνες για την ασφάλεια των ασθενών αλλά και απαιτήσεις για την διατήρηση της καλής τους εμφάνισης. Οι επιθυμητές λοιπόν ιδιότητες όπως διατυπώθηκαν και επίσημα πλέον από την Αμερικάνικη Ακαδημία Γναθοπροσωπικής Προσθετικής είναι οι εξής [1-3, 12, 24-40]:

- **Ιστοσυμβατότητα**

Το υλικό δεν πρέπει να προκαλεί ερεθισμούς στους ιστούς στους οποίους πρέπει να στηριχθεί.

- **Αναπαραγωγή των πραγματικών τόνων του δέρματος**

Το υλικό πρέπει να είναι μαλακό και εύκαμπτο όσο απαιτείται, να χρωματίζεται εύκολα και ικανό να μιμηθεί τους τόνους του δέρματος.

- **Διαφάνεια**

Το υλικό πρέπει να έχει την κατάλληλη διαφάνεια για να δώσει μια αληθοφανή εμφάνιση.

- **Ελαστικότητα**

Το υλικό πρέπει να είναι εύκαμπτο και ελαστικό για να μιμηθεί την αίσθηση του πραγματικού δέρματος.

- **Διάρκεια**

Το υλικό πρέπει να είναι αρκετά ανθεκτικό ώστε να αντέχει στο φως του ήλιου, το κρύο, και τη θερμότητα, και να μην επηρεάζεται από τις εκκρίσεις του σώματος. Πρέπει επίσης να είναι σταθερό στην ατμοσφαιρική ρύπανση και τις χημικές ουσίες για ένα εύλογο χρονικό διάστημα.

- **Χαμηλή θερμική αγωγιμότητα**

Το υλικό πρέπει να άγει ελάχιστα ή καθόλου την θερμότητα.

- **Ελαφρύ σε βάρος**

Το υλικό πρέπει να είναι ελαφρύ σε βάρος ώστε να μην αποσπάται και πέφτει εύκολα από τη δύναμη της βαρύτητας. Οι συγκρατητικές κόλλες πρέπει να είναι σε θέση να το διατηρούν σε επαφή με το δέρμα.

- **Να μορφοποιείται εύκολα**

Το υλικό πρέπει να είναι εύκολο να φορμαριστεί στις επιθυμητές ανατομικές μορφές και σχήματα.

- **Να επεξεργάζεται εύκολα**

Το υλικό πρέπει να είναι εύκολο να επεξεργαστεί χωρίς την ανάγκη ακριβού εξοπλισμού.

- **Να καθαρίζεται εύκολα**

Το υλικό πρέπει να καθαρίζεται εύκολα χωρίς να αλλοιώνεται η πρόσθεση.

- **Χημική και φυσική αδράνεια και εύκολη εφαρμογή**

Το υλικό πρέπει να είναι άνετο για τον ασθενή που θα το φορέσει και δεν πρέπει να ερεθίζει στα σημεία εφαρμογής λόγω χημικών ή φυσικών αλληλεπιδράσεων.

Θα ήταν χρήσιμο στην επόμενη ενότητα να παρουσιαστούν λίγα πράγματα για τα πολυμερή, την βασική τους δομή και πως αυτή επηρεάζει τις ιδιότητές τους πριν συνεχίσουμε στα συγκεκριμένα πολυμερή που χρησιμοποιούνται στη Γναθοπροσωπική Προσθετική.

2.2 ΠΟΛΥΜΕΡΗ

2.2.1 Εισαγωγή στα Πολυμερή [87-90]

Αγνοώντας τη μακρομοριακή δομή των πολυμερών το 1839 οι Goodyear και Hancock ανακαλύπτουν το βουλκανισμό του φυσικού ελαστικού. Αυτή είναι και η πρώτη φορά που άνθρωπος τροποποιεί τη δομή φυσικών πολυμερών με σκοπό να τα μετατρέψει σε πολύτιμα τεχνολογικά υλικά προκείμενου να καλύψει τις ανάγκες του. Μεγαλύτερες ποσότητες θείου κατά τον βουλκανισμό του φυσικού ελαστικού οδήγησε λίγο αργότερα στην παρασκευή του εβονίτη.

Η κατανόηση όμως της δομής των πολυμερών έγινε δυνατή μόλις το 1926, όταν πρώτος ο Hermann Staudinger απέδειξε ότι είναι ενώσεις που αποτελούνται από μακριές και με τάξη οργανωμένες αλυσίδες (μακρομόρια) και όχι από κολλοειδή σωματίδια ή κυκλικές ενώσεις όπως πολλοί επιστήμονες πίστευαν προηγούμενα. Κολλοειδή διαλύματα ή απλά κολλοειδή ονόμασε τα πολυμερή ο Graham το 1861 μελετώντας τη συμπεριφορά ορισμένων φυσικών πολυμερών. Τα ονόμασε έτσι επειδή παρατήρησε ότι τα πολυμερή δείχνουν σχεδόν αμελητέα ταχύτητας διάδοσης, δε διαπερνούν ημιπερατές μεμβράνες και δεν μπορούν να κρυσταλλωθούν.

Η νέα αυτή ερμηνεία που εισήγαγε ο Staudinger άνοιξε νέους ορίζοντες στην επιστήμη των πολυμερών. Ακολούθησε έτσι η μελέτη της επίδρασης της μακρομοριακής δομής στις ιδιότητες η οποία οδήγησε στην παρασκευή συνθετικών πολυμερών με προκαθορισμένες ιδιότητες, ώστε να δημιουργηθούν νέα υλικά για την αντιμετώπιση συγκεκριμένων αναγκών της αγοράς.

Το 1926 έγινε στο Ντίσελντορφ το πρώτο από τα τρία συνέδρια τα οποία έθεσαν τις βάσεις για την ανάπτυξη της επιστήμης των πολυμερών. Στο συνέδριο αυτό ο Staudinger απέδειξε την ύπαρξη των μακρομορίων. Χρειάστηκε μια δεκαετία για να συνείδηση η έννοια του μακρομορίου. Στο δεύτερο συνέδριο το 1936 στο Κέιμπριτζ δεν υπήρχε πια καμιά αμφισβήτηση γύρω από την έννοια των μακρομορίων. Οι σύνεδροι ανέφεραν στις εισηγήσεις τους τη μελέτη του μηχανισμού των αντιδράσεων πολυμερισμού, τις μεθόδους προσδιορισμού του μοριακού βάρους καθώς και την σύνθεση και μελέτη νέων πολυμερών και των πεδίων εφαρμογής τους. Στο τρίτο στη σειρά συνέδριο ήταν το πρώτο διεθνές συνέδριο πολυμερών που οργάνωσε η IUPAC το 1947. Στο συνέδριο αυτό η Χημεία των Πολυμερών καθιερώθηκε πλέον ως ξεχωριστός κλάδος της χημείας.

Τα πολυμερή ανάλογα με τα παρακάτω κριτήρια μπορούν να ταξινομηθούν σε κατηγορίες όπως φαίνεται στο Σχήμα 2. 1. Παρακάτω δίνονται τα κριτήρια ταξινόμησης:

Α: Με βάση τη χημική σύσταση

Διακρίνονται αρχικά όπως και οι απλές χημικές ενώσεις σε οργανικά και ανόργανα αναλόγως με το αν η κύρια αλυσίδα απαρτίζεται από άτομα άνθρακα ή άλλα στοιχεία και ανόργανες ενώσεις.

Β: Με βάση το πεδίο εφαρμογών

Μία αρκετή συνηθισμένη διάκριση είναι αυτή που γίνεται με βάση την χρήση των πολυμερών.

Γ: Με βάση την προέλευση

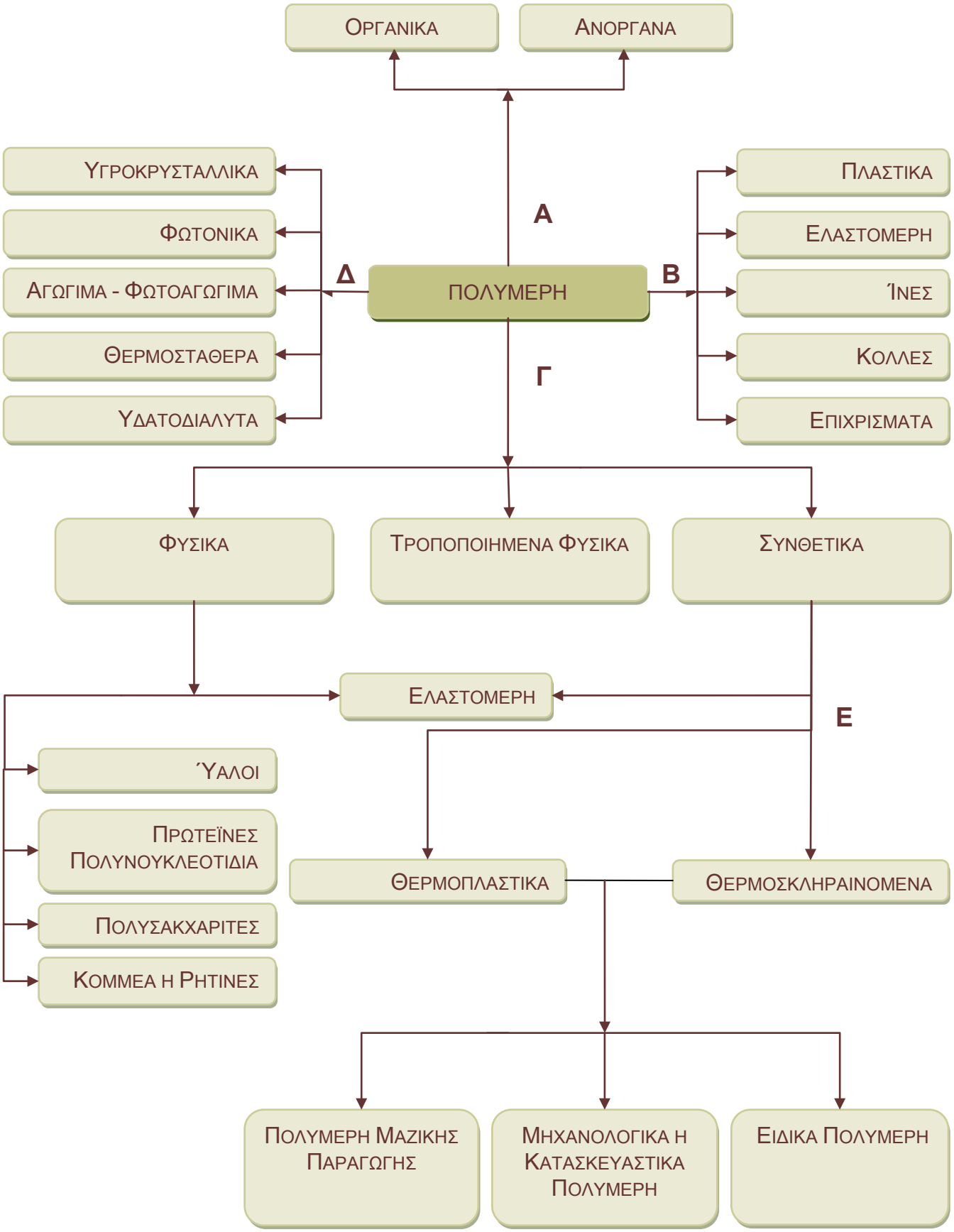
Με βάση την προέλευσή τους τα πολυμερή διακρίνονται σε φυσικά, τροποποιημένα και συνθετικά.

Δ: Με βάση κάποια χαρακτηριστική ιδιότητα

Η κατάταξη αυτή γίνεται με βάση κάποια χαρακτηριστική ιδιότητα των πολυμερών όπως π.χ. υγροκρυσταλλικά πολυμερή, φωτονικά πολυμερή...

Ε: Με βάση τον τρόπο μορφοποίησης

Με βάση το τρόπο μορφοποίησης τους τα πολυμερή διακρίνονται σε ελαστομερή, θερμοπλαστικά και θερμοσκληραινόμενα.



Σχήμα 2. 1. Κατάταξη πολυμερών

Ελαστομερή, Θερμοπλαστικά και Θερμοσκληρυνόμενα Πολυμερή

Μια πολύ σημαντική κατάταξη των πολυμερών είναι αυτή που σχετίζεται με τον τρόπο μορφοποίησης του και την φυσική συμπεριφορά ενός πολυμερούς, και τα κατηγοριοποιεί σε ελαστομερή, θερμοπλαστικά και θερμοσκληρυνόμενα.

Τα **ελαστομερή** είναι συνήθως γραμμικά πολυμερή με διακλαδισμένες αλυσίδες, τα οποία κατά τον εφελκυσμό παρουσιάζουν μεγάλη επιμήκυνση, με ταχεία και πλήρη επαναφορά, όταν παύσει να ασκείται το εφελκυόμενο φορτίο. Είναι άτηκτα, αδιάλυτα, αλλά διαποτίζονται από διαλύτες.

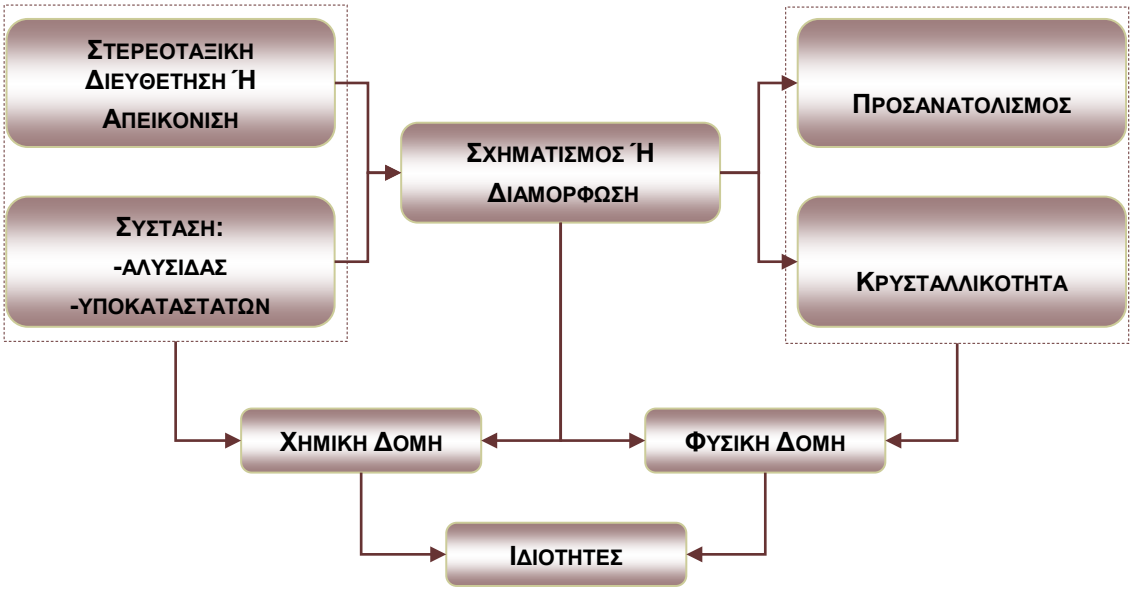
Τα **θερμοπλαστικά** είναι πολυμερή τα οποία μορφοποιούνται με την επίδραση της θερμοκρασίας και της πιέσεως. Το πολυμερές μπορεί να θερμανθεί και να μορφοποιηθεί επανειλημμένα χωρίς να μεταβληθεί η χημική του σύσταση, καθώς το φαινόμενο είναι αντιστρεπτό. Τα μόριά τους μπορεί να είναι είτε γραμμικά είτε διακλαδωμένα. Τα **θερμοπλαστικά ελαστομερή** είναι πολυμερή με διασταυρούμενες συνδέσεις (cross-links) οι οποίες δημιουργούνται με δευτερεύουσες αλληλεπιδράσεις, όπως δεσμοί υδρογόνου και ιοντικοί δεσμοί, οι οποίοι διαρρηγνύονται όταν το πολυμερές θερμαίνεται ή εμβαπτίζεται σε διαλύματα.

Τα **θερμοσκληρυνόμενα** αποτελούνται συνήθως από μη γραμμικά και σχετικά μικρά μακρομόρια τα οποία στην τελική φάση επεξεργασίας, με την επίδραση της θερμοκρασίας αποκτούν διασταυρούμενες συνδέσεις προς σχηματισμό πλέγματος. Η διαδικασία της θερμοσκληρύνσεως είναι μη αντιστρεπτή λόγω της δημιουργίας δεσμών μεταξύ των αλυσίδων που οδηγούν σε πολυμερή σκληρά και ανθεκτικά στη θερμότητα τα οποία δεν μορφοποιούνται με πλαστικότητα.

Τα θερμοπλαστικά πολυμερή αποτελούν τα 3/4 της συνολικής παγκόσμιας παραγωγής πολυμερών ενώ τα ελαστομερή και τα το υπόλοιπο θερμοσκληρυνόμενα 1/4.

2.2.2 Δομή Πολυμερών [90]

Η δομή των πολυμερών χαρακτηρίζεται από την σύσταση, την στερεοταξική διευθέτηση ή απεικόνιση, τον σχηματισμό ή διαμόρφωση, τον προσανατολισμό και την κρυσταλλικότητα. Η σύσταση, η στερεοταξική διευθέτηση και ο σχηματισμός ή διαμόρφωση χαρακτηρίζουν την χημική δομή ενός πολυμερούς, δηλαδή τη δόμηση ενός χωριστού μορίου. Ο σχηματισμός που προκύπτει από τη στερεοταξική διευθέτηση και τη σύσταση, έχει ως συνέπεια τον προσανατολισμό και την κρυσταλλικότητα που αποτελούν με τη σειρά τους την φυσική δομή ενός πολυμερούς. Η φυσική δομή λοιπόν περιλαμβάνει τη δόμηση συγκροτημάτων μορίων. Η χημική και η φυσική δομή σε συνάρτηση με την κινητικότητα των μελών της αλυσίδας και των μακρομορίων καθορίζουν τις ιδιότητες των πολυμερών (Σχήμα 2. 2).



Σχήμα 2. 2. Χημική και φυσική δομή πολυμερούς και συσχέτιση με τις ιδιότητες του

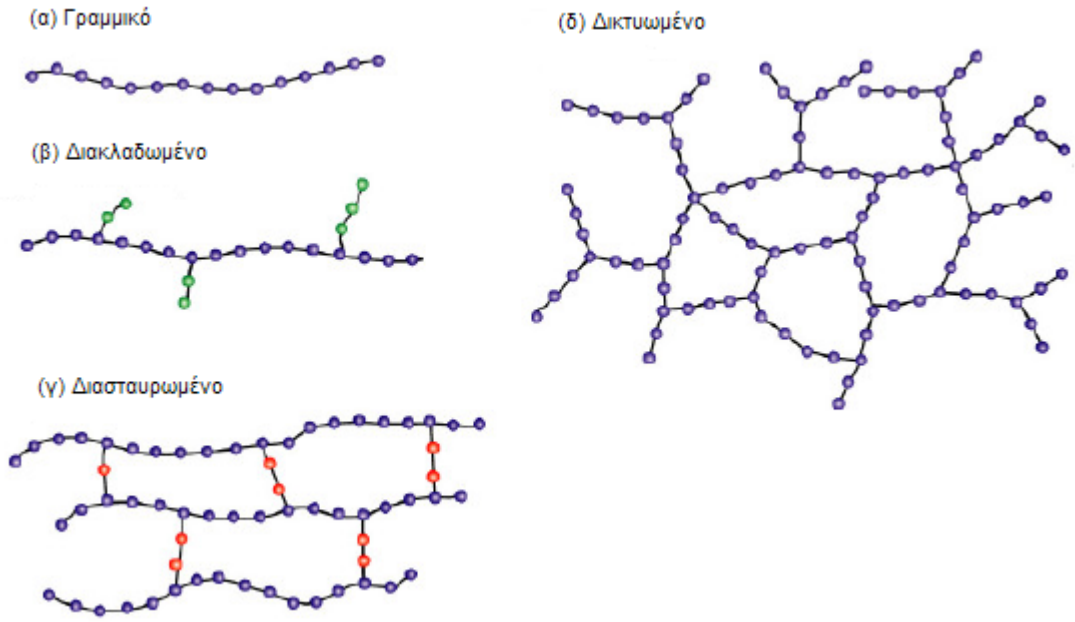
Στερεοταξική Διευθέτηση ή Απεικόνιση

Η στερεοταξική διευθέτηση ή απεικόνιση περιγράφει την διευθέτηση των ατόμων του μορίου στο χώρο.

Σύσταση

Ως σύσταση νοείτε η σύσταση **της αλυσίδας, των υποκαταστατών** και **των συνδέσεων μεταξύ των αλυσίδων**. Τα πολυμερή υλικά αποτελούνται από μακρομόρια ή αλυσίδες μακρομορίων. Τα μακρομόρια εκτός λοιπόν από την σύσταση της αλυσίδας τους διαφέρουν στον τρόπο με τον οποίο συνδέονται οι αλυσίδες μεταξύ τους. Οι αλυσίδες μπορεί να δομούνται με ποικίλους τρόπους όπως, να είναι συνδεδεμένες **γραμμικά**, να δημιουργούνται κλάδοι στις κύριες αλυσίδες (**διακλαδωμένα πολυμερή**), να ενώνονται κύριες αλυσίδες μέσω των πλευρικών με ομοιοπολικούς δεσμούς (**διασταυρωμένα πολυμερή**) και τέλος σχηματίζουν τρισδιάστατες δομές (**πλέγματα, δικτυωμένα πολυμερή**). Η απλούστερη σύνδεση είναι αυτή όπου δεν υπάρχουν διακλαδώσεις και είναι στην ουσία όπως ονομάζονται μίας διαστάσεως αλυσίδες και ονομάζονται επίσης **γραμμικές** αλυσίδες. Η **διακλαδώσεις** σε ένα πολυμερές δημιουργούνται κατά τον πολυμερισμό, δεν υπάρχουν δηλαδή από την αρχή στα μονομερή του. Σε ένα διακλαδωμένο πολυμερές η δομή του αποτελείται από την κύρια αλυσίδα, όπου νοείται η αλυσίδα με το μακρύτερο ενιαίο τμήμα και τις διακλαδώσεις ή πλευρικές αλυσίδες, οι οποίες είναι μικρού ή μεγάλου μήκους αλλά πάντα μικρότερες από την κύρια αλυσίδα. Τα πολυμερή με διακλαδώσεις αναπτύσσονται σε δύο διαστάσεις του χώρου. Στα διασταυρωμένα πολυμερή υπάρχουν συνδέσεις διασταυρώσεως ή όπως επίσης συνηθίζεται να αποκαλούνται, σταυροδεσμοί, μεταξύ των αλυσίδων των μακρομορίων. Έτσι δημιουργείται ένα πλέγμα το οποίο αναπτύσσεται σε δύο διαστάσεις αλλά συνηθέστερα σε τρεις διαστάσεις του χώρου. Ένα πολυμερές όταν είναι πολύ διασταυρωμένο, μπορεί να ταξινομηθεί σαν ένα δικτυωμένο πολυμερές. Τα πλέγματα τα οποία δημιουργούνται μπορεί να είναι διευθετημένα ή όχι. Το πλέγμα μπορεί να δημιουργηθεί με διαμοριακές δυνάμεις αλλά συνήθως δημιουργείται με χημική διασταύρωση, δηλαδή με την ανάπτυξη κάποιου χημικού δεσμού ή με φυσική διασταύρωση. Ο αριθμός των συνδέσεων διασταυρώσεως είναι αυτός που καθορίζει και την πυκνότητα του πλέγματος. Οι συνδέσεις διασταυρώσεως είναι κατανεμημένες στο χώρο σε τυχαίες θέσεις. Για τον χαρακτηρισμό των πολυμερών με διακλαδώσεις ή πλέγμα είναι σημαντικές οι εξής έννοιες: μήκος αλυσίδων, γραμμικότητα αλυσίδας και ο βαθμός διασταυρώσεως ή η

πυκνότητα του πλέγματος. Τέλος πρέπει να τονιστεί, ότι τα πολυμερή δεν έχουν συνήθως ένα συγκεκριμένο είδος δομής. Μπορεί για παράδειγμα ένα κατά βάση γραμμικό πολυμερές να έχει διακλαδώσεις ή/και διασταυρώσεις σε κάποιο περιορισμένο βαθμό [88, 91, 92].



Σχήμα 2. 3. Κατηγορίες πολυμερών ανάλογα με την αρχιτεκτονική της μοριακής αλυσίδας

Σχηματισμός ή Διαμόρφωση

Τα άτομα και τα μόρια ενός μακρομορίου περιστρέφονται στο χώρο γύρω από ένα διπλό δεσμό και αυτή η διαμόρφωση στο χώρο ονομάζεται σχηματισμός ή διαμόρφωση στην οργανική χημεία, ενώ στη μακρομοριακή χημεία ονομάζεται τοπικός σχηματισμός ή μικροσχηματισμός.

Κρυσταλλικότητα

Το μέγεθος του μορίου των πολυμερών και συγκεκριμένα το **μέσο μοριακό βάρος** και **η κατανομή των μοριακών βαρών** τα οποία καθορίζονται από τις συνθήκες πολυμερισμού, καθώς και **οι αλληλεπιδράσεις ενός μακρομορίου** με τα γειτονικά του καθορίζουν με την σειρά τους την φυσική δομή ενός πολυμερούς που με αυτήν συσχετίζονται **η κρυσταλλικότητα** και **ο προσανατολισμός** των μακρομορίων.

Αλληλεπιδράσεις Μακρομορίων

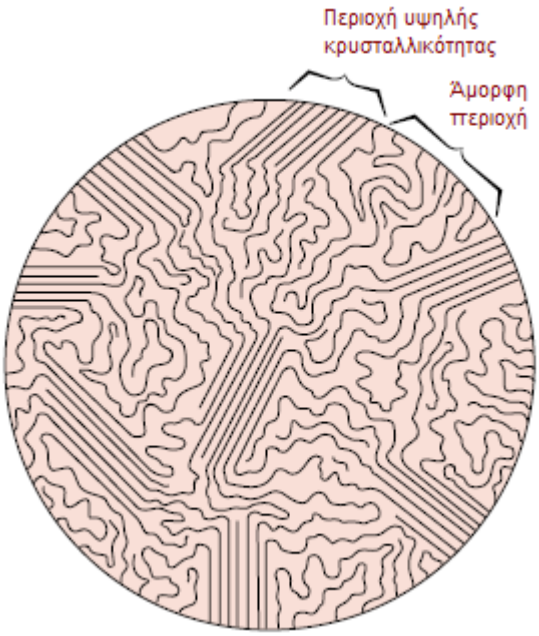
Η χημική δομή καθώς και οι πειραματικές συνθήκες επιδρούν στον τρόπο με τον οποίο σχηματίζουν μοριακά συγκροτήματα τα μακρομόρια. Τα εν λόγω μοριακά συγκροτήματα μπορεί να χαρακτηρίζονται από πλήρη έλλειψη τάξης να είναι δηλαδή σε άμορφη κατάσταση ή από πλήρη τάξη και να είναι στην κρυσταλλική κατάσταση.

Τα πολυμερή χαρακτηρίζονται από άμορφες και κρυσταλλικές περιοχές. Θεωρητικά στην στερεά κατάσταση των πολυμερών απαντώνται πολυμερή που είναι τελείως άμορφα ή ολοκρυσταλλικά, στην πράξη όμως δεν συναντώνται τέτοια πολυμερή οπότε θα μπορούσαμε να πούμε ότι τα πολυμερή έχουν στο σύνολό τους ημικρυσταλλική δομή και η κρυσταλλικότητά τους δηλώνεται μέσω του βαθμού κρυσταλλικότητας ως ποσοστό επί τοις εκατό επί του συνόλου.

Οι δευτερεύουσες δυνάμεις μέσω των οποίων συνδέονται τα μακρομόρια βασίζονται στην κίνηση και στην κατανομή των ηλεκτρονίων και διακρίνονται στις εξής: Van der Waals (ή δυνάμεις διασποράς), προσανατολισμού διπόλου, επαγωγής και τέλος δυνάμεις ή γέφυρες υδρογόνου.

Κρυσταλλική Δομή

Η ύπαρξη τάξεως στο χώρο σε ατομικό μέγεθος της ύλης ονομάζεται κρυσταλλικότητα. Τα πολυμερή που εμφανίζουν κρυσταλλικότητα ονομάζονται κρυσταλλικά πολυμερή. Ως κρυσταλλικότητα των πολυμερών θεωρείται η επιστοίβαση μοριακών αλυσίδων που έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό οργανωμένης διάταξης ατόμων. Το μέγεθος και η πολυπλοκότητα των μορίων των μορίων των πολυμερών οδηγούν στην ανάπτυξη εν μέρει κρυσταλλικών (ημικρυσταλλικών) δομών έχοντας κρυσταλλικές περιοχές διεσπαρμένες εντός της άμορφης φάσης (Εικόνα 2. 1). Ο βαθμός κρυσταλλικότητας μπορεί να κυμαίνεται από εντελώς άμορφο σε σχεδόν ολοκρυσταλλικό (95%). Ο βαθμός κρυσταλλικότητας εξαρτάται από το ρυθμό ψύξης κατά την στερεοποίηση, καθώς και από την διαμόρφωση και την χημική σύσταση της αλυσίδας [88]. Η δομή του πολυμερούς καθώς και οι συνθήκες κρυσταλλώσεως επηρεάζουν την κρυστάλλωσή του.



Εικόνα 2. 1. Ημικρυσταλλικό πολυμερές, στο οποίο φαίνονται οι κρυσταλλικές και οι άμορφες περιοχές [88]

Μεσόμορφες Δομές

Τα πολυμερή τα οποία εμφανίζουν τάξη σε μία ή σε δύο διαστάσεις χαρακτηρίζονται από μεσοφάσεις ή μεσόμορφες δομές. Τέτοια πολυμερή θα μπορούσαν να χαρακτηρισθούν τα θερμοπλαστικά ελαστομερή των οποίων τα ακραία τμήματα μπορούν να σχηματίζουν σφαιρικές συνδέσεις οι οποίες δρουν ως σημεία διασταυρώσεως πλέγματος.

Άμορφη κατάσταση

Η παντελής έλλειψη τάξεως στην διευθέτηση των μακρομορίων ενός πολυμερούς εκφράζεται ως άμορφη κατάσταση. Σε πολυμερή τα οποία χαρακτηρίζονται ως άμορφα δεν αποκλείεται η ύπαρξη τάξεως σε μικρές περιοχές.

Προσανατολισμός

Ο προσανατολισμός των τμημάτων των αλυσίδων των μακρομορίων μπορεί να είναι μονοαξονικός ή διαξονικός και απαντάται τόσο σε άμορφα όσο και κρυσταλλικά πολυμερή.

Φυσικές Καταστάσεις Πολυμερών

Σε αντίθεση με τις ουσίες χαμηλού μοριακού βάρους οι οποίες συναντώνται ως στερεά, υγρά ή αέρια, τα πολυμερή εμφανίζονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος σε μία ευρεία κλίμακα μεταβατικών μορφών μεταξύ στερεάς και υγρής καταστάσεως. Η αέρια κατάσταση δεν απαντάται στα πολυμερή λόγω των μεγάλων θερμοκρασιών που απαιτούνται για να υπερνικήσουν τις διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ των μορίων, στις οποίες το πολυμερές πρακτικά αποσυντίθεται προς την δημιουργία μονομερών ή πιο σπάνια απανθρακώνεται. Οι φυσικές καταστάσεις οι οποίες τελικά απαντώνται στα πολυμερή είναι η στερεά (υαλώδης και κρυσταλλική), η ιξωδοελαστική, το διάλυμα πολυμερούς και το πήγμα (Σχήμα 2. 4). Η συμπεριφορά επίσης των πολυμερών εξαρτάται από την κατηγορία στην οποία ανήκει (ελαστομερές, θερμοπλαστικό, θερμοσκληρυνόμενο) και έτσι διακρίνονται οι εξής περιπτώσεις:

1. Άμορφα θερμοπλαστικά
2. Ημικρυσταλλικά Θερμοπλαστικά
3. Ελαστομερή
4. Θερμοσκληρυνόμενα

Σχήμα 2. 4. Φυσικές καταστάσεις πολυμερών

2.2.3 Πλέγματα Πολυμερών

Η δομή πολλών από τα γραμμικά πολυμερή παρουσιάζει τη μορφή ενός πλέγματος ή ενός δικτύου από γραμμικά μόρια συνδεδεμένα μεταξύ τους με λίγες ή περισσότερες συνδέσεις. Οι συνδέσεις αυτές ονομάζονται συνδέσεις διασταυρώσεως και χαρακτηρίζονται από τον αριθμό των αλυσίδων που συμμετέχουν σε αυτές. Οι συνδέσεις διασταυρώσεως είναι τυχαία κατανεμημένες στο χώρο και χαρακτηρίζουν την πυκνότητα του πλέγματος [91, 93, 94].

Οι τριπλές και τετραπλές συνδέσεις είναι αυτές που παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον πρακτικά. Πιο αναλυτικά στις τριπλές συνδέσεις μετέχουν τρία τμήματα αλυσίδας και συχνά ο τύπος των συνδέσεων αυτών αναφέρεται ως “end-linked”. Στις τετραπλές συνδέσεις μετέχουν αντίστοιχα τέσσερα τμήματα αλυσίδας και οι συνδέσεις αυτές αναφέρονται συχνά ως “cross-linked”. Με τον όρο αλυσίδα νοείται σε αυτή την περιγραφή το τμήμα του μορίου που βρίσκεται ανάμεσα σε δύο συνδέσεις διασταυρώσεως [91, 95].

Οι τετραπλές συνδέσεις (cross-linked) μπορούν να παραχθούν με δύο τρόπους, με την ένωση μεγάλων γραμμικών μορίων πολυμερούς, δημιουργώντας δομή πλέγματος είτε με τη δημιουργία πολυδραστικών μορίων μικρού μοριακού βάρους που έχουν τη δυνατότητα να δώσουν διακλαδωμένες δομές υψηλότερου μοριακού βάρους και ακολούθως διασταυρούμενες δομές [96].

Ο μηχανισμός δημιουργίας ενός πλέγματος καθώς και το είδος του επηρεάζουν τον αριθμό και την σημασία των ελεύθερων άκρων που παρουσιάζονται σε όλα τα πλέγματα. Γενικά τα τρισδιάστατα πλέγματα έχουν ένα ελεύθερο άκρο ενώ στις τετραπλές παρουσιάζονται δύο.

Τα μόρια των πλεγμάτων διαχωρίζονται σε επίπεδα, όταν η ανάπτυξή τους παρουσιάζεται σε δύο διαστάσεις του χώρου, και σε συνήθη όταν η ανάπτυξή τους παρουσιάζεται σε τρεις διαστάσεις του χώρου. Τα μόρια διπλής αλυσίδας που αποτελούνται από δύο γραμμικά μόρια που συνδέονται μεταξύ τους σε διάφορα σημεία είναι τα συνήθη μόρια που παρουσιάζουν επίπεδα πλέγματα. Τα εν λόγω μόρια προκύπτουν με πορείες που προβλέπουν κατευθυνόμενες συνδέσεις μεταξύ των αλυσίδων.

Η πορεία που ακολουθείται για την ανάπτυξη των τρισδιάστατων πλεγμάτων, που είναι και τα συνηθέστερα, οδηγεί στον σχηματισμό γιγαντιαίων μορίων. Η σύνδεση των μακρομορίων πραγματοποιείται με χημικούς δεσμούς, ισχυρές έλξεις ή και με ασθενέστερους δεσμούς (κρυσταλλίτες, δεσμοί υδρογόνου κ.ά.).

Τα πολυμερή με δομή πλέγματος παράγονται είτε με πολυμερισμό του πολυμερούς είτε με σχηματισμό συνδέσεων διασταυρώσεως με ομοιοπολικό δεσμό μεταξύ των γραμμικών μορίων [97]. Για την πρώτη μέθοδο απαιτείται η χρήση μονομερών με δραστικότητα μεγαλύτερη του δύο και είναι δυνατόν να ακολουθήσει πορεία τόσο σταδιακού όσο και αλυσιδωτού πολυμερισμού. Στην δεύτερη περίπτωση του αλυσιδωτού πολυμερισμού απαιτούνται δραστικά και πολυδραστικά μέσα ή μόνο πολυδραστικά μέσα. Η μέθοδος του σχηματισμού συνδέσεων διασταυρώσεως, γνωστή και ως μεταπολυμερισμός, απαιτεί τη χρήση γραμμικών ή διακλαδωμένων μορίων τα οποία μπορούν να περιέχουν δραστικές ομάδες ή διπλούς δεσμούς ή και όχι. Στην περίπτωση που περιέχει το μόριο δραστικές ομάδες ή διπλούς δεσμούς τυπικό παράδειγμα αποτελούν οι αντιδράσεις βουλκανισμού και θερμοσκληρύνσεως. Στην περίπτωση που δεν περιέχει το μόριο δραστικές ομάδες ή διπλούς δεσμούς η αντίδραση μεταπολυμερισμού οδεύει με ενεργά κέντρα τα οποία δημιουργούνται επί των αλυσίδων και αποτελούν τα σημεία στα οποία αναπτύσσονται οι συνδέσεις διασταυρώσεως. Οι συνηθέστεροι τρόποι δημιουργίας των εν λόγω ενεργών κέντρων είναι η οξείδωση και η προσβολή από ιονίζουσα ακτινοβολία. Και στις δύο περιπτώσεις η πορεία των αντιδράσεων ακολουθεί τον μηχανισμό των ελευθέρων ριζών [91, 95, 97].

2.2.4 Επίδραση της Δομής των Πολυμερών στις Ιδιότητές τους

Η δομή των πολυμερών σαφώς επηρεάζει τις ιδιότητες ενός πολυμερούς. Συγκεκριμένα οι δημιουργία διακλαδώσεων η πλέγματος είναι οι μεταβολές σε αυτά επιδρούν στη συμπεριφορά των πολυμερικών υλικών. Κάποιες από τις βασικές παραμέτρους των πλεγμάτων οι οποίες καθορίζουν τις ιδιότητες του πολυμερούς είναι οι εξής: Πυκνότητα συνδέσεων διασταυρώσεως, μοριακό βάρος ανάμεσα στις συνδέσεις διασταυρώσεως (Mc), κανονικότητα πλέγματος, ποσοστό πολυμερούς στο πλέγμα.

Η πυκνότητα των συνδέσεων διασταυρώσεως επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τις μηχανικές και φυσικές ιδιότητες των πολυμερών. Όσο αυξάνεται η πυκνότητα των συνδέσεων διασταυρώσεως, μειώνεται η ελαστικότητα του υλικού ενώ αντίστοιχα αυξάνεται το σημείο υαλώδους μετάπτωσης (T_g) και το πολυμερές γίνεται αρκετά δύσκαμπτο [91, 96].

Η επιμήκυνση κατά τη θραύση μειώνεται όσο αυξάνεται η διασταύρωση του πολυμερούς. Θεωρητικά αναμένεται ότι η τάση θραύσεως αυξάνεται γιατί οι ασθενείς δεσμοί Van der Waals αντικαθίσταται με ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς. Η ελάττωση της τάσης θραύσεως, ίσως οφείλεται σε μικροσκοπικές ρωγμές οι οποίες αναπτύσσονται από εσωτερικές τάσεις και οι οποίες είναι αποτέλεσμα συστολής ή θερμικών αλλαγών μετά την κίνηση με τμημάτων του μορίου που είχαν ελαττωθεί από τους δεσμούς διασταυρώσεως.[94]

Όταν ο αριθμός των συνδέσεων διασταυρώσεως είναι μικρός, η μετατόπιση στο T_g είναι πολύ μικρή, όταν ο αριθμός αυξάνεται η μετατόπιση είναι πολύ μεγάλη και επηρεάζεται από τις σχετικά μικρές αλλαγές στο μοριακό βάρος ανάμεσα στις συνδέσεις διασταυρώσεως (Mc). Γενικά στα πλέγματα κάθε επιπλέον αύξηση των συνδέσεων διασταυρώσεως έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της τιμής του σημείου υαλώδους μετάπτωσης. Σε αραιά πλέγματα, πλέγματα δηλαδή με μικρό βαθμό διασταυρώσεως, το σημείο υαλώδους μετάπτωσης δε μεταβάλλεται. Σε πολύ πυκνά πλέγματα που δεν είναι δυνατή καμία απολύτως κίνηση των τμημάτων της αλυσίδας και επακολουθεί αύξηση του T_g, τότε δεν είναι δυνατή η εμφάνιση ενός σημείου, αλλά μια περιοχή μεταπτώσεων [98].

Η αύξηση της πυκνότητας του πλέγματος προκαλεί μετατόπιση της θερμοκρασίας, γιατί οι συνδέσεις διασταυρώσεως δυσχεραίνουν την κινητικότητα της αλυσίδας με αποτέλεσμα να απαιτείται υψηλότερη θερμοκρασία για να προκληθεί κίνηση των τμημάτων της. Επίσης η ελάττωση του ελεύθερου όγκου έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της τιμής του T_g [94].

Οι μέθοδοι μέσω των οποίων μπορούν να προσδιορισθεί η δομή του πλέγματος είναι οι χημικές μέθοδοι, η διόγκωση, το μέτρο Ελαστικότητας, Ερπυσμός (ελαστομερή), σημείο υαλώδους μεταπτώσεως.

2.3 ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΣΤΗ ΓΝΑΘΟΠΡΟΣΩΠΙΚΗ ΠΡΟΣΘΕΤΙΚΗ – ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Στις μέρες δεν υπάρχει ακόμα κάποιο πολυμερές το οποίο να ικανοποιεί όλες τις προδιαγραφές. Τα υλικά τα οποία πληρούν ως κάποιο βαθμό τις προαπαιτούμενες προϋποθέσεις και έχουν χρησιμοποιηθεί στη Γναθοπροσωπική Προσθετική είναι τα εξής: Φυσικό Ελαστικό (Λάτεξ), Πολυμεθακρυλικός μεθυλεστέρας (ακρυλική ρητίνη) (PMMA), Πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC), Σιλικοφαινυλένιο (silphenylene), Πολυουρεθάνες, Σιλικόνες, Χλωριούχο Πολυαιθυλένιο (CPE). Από αυτά χρησιμοποιούνται κυρίως οι πολυ διμεθυλοσιλοξάνες λόγω των πολύ καλών τους ιδιοτήτων. Επίσης το χλωριούχο πολυαιθυλένιο είναι ένα υλικό που έκανε δειλά την εμφάνιση του την τελευταία δεκαετία και συναγωνίζεται επάξια τις πολυ διμεθυλοσιλοξάνες κυρίως λόγω της ανταγωνιστικής τους τιμής.

Παρακάτω αναφέρεται συνοπτικά η χρήση των προαναφερθέντων πολυμερών:

2.3.1 Φυσικό Ελαστικό – Λάτεξ

Το φυσικό ελαστικό ή Λάτεξ, είναι ένα γαλάκτωμα του cis- ισοπρενίου (C5H8 - 2-μεθυλο-1, 3-βουταδιένιο), και θεωρείται ως ένα από τα παλαιότερα υλικά που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή των γναθοπροσωπικών προσθέσεων. Κατά την κατασκευή της πρόσθεσης, με την θέρμανση σε φούρνο, το φυσικό ελαστικό μετατρέπεται σε ένα σκληρό ελαστικό. Το προκύπτων υλικό είναι εύθραυστο, αλλάζει χρώμα και αλλοιώνεται με τη χρήση [99, 100].

2.3.2 Πολύ μεθακρυλικός μεθυλεστέρας - ακρυλική ρητίνη (PMMA)

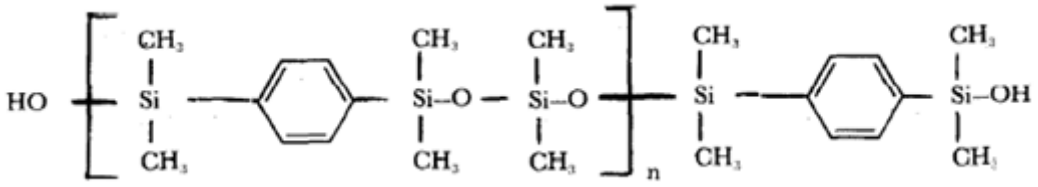
Ο πολύ μεθακρυλικός μεθυλεστέρας χρησιμοποιείται πλέον μόνο για ορισμένα σημεία του προσώπου, όπως για παράδειγμα στα μάτια και αυτό γιατί είναι αρκετά σκληρό και δεν έχει την υφή δέρματος [29]. Χρησιμοποιείται κυρίως για ενδοστοματικές προσθέσεις.[101]. Με προσθήκη εστέρων βελτιώνονται κατά κάποιο τρόπο οι μηχανικές του ιδιότητες αλλά τα προβλήματα στην χρήση παραμένουν αρκετά.

2.3.3 Πολύ βινυλοχλωρίδιο (PVC)

Το πολύ βινυλοχλωρίδιο είναι ένα θερμοπλαστικό πολυμερές. Πρόκειται για ένα αρκετά ανθεκτικό πολυμερές, του οποίου η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης είναι πάνω από την θερμοκρασία περιβάλλοντος. Κατά την έκθεσή του σε υπεριώδη ακτινοβολία αποκτά κίτρινο χρώμα και για αυτό πρέπει να προστίθενται σταθεροποιητές [2, 85]. Το υλικό παρέχεται ως λεπτά διαιρεμένα πολυμερή μόρια που αιωρούνται σε έναν πλαστικοποιητή, ο οποίος όταν θερμαίνεται καταλήγει σε ένα διάλυμα που (ζελατινοποιεί) πήζει ένα ελαστομερές μετά από ψύξη. Οι συνθήκες επεξεργασίας είναι κρίσιμες για τις βέλτιστες μηχανικές ιδιότητες, και μπορεί μόνο να πραγματοποιηθεί χρησιμοποιώντας μεταλλικές φόρμες λόγω της υψηλής θερμοκρασίας επεξεργασίας. Το πολύ βινυλοχλωρίδιο έχει περιορισμένη χρήση, επειδή με τη γήρανση, οι πλαστικοποιητές απομακρύνονται και παράγεται μια σκληρή, άκαμπτη και παραμορφωμένη πρόσθεση [29]. Επιπλέον, είναι ακριβό. Το «Protype III» είναι ένα παράδειγμα του εμπορικά διαθέσιμου PVC. Αποτελείται από τα αιωρούμενα μόρια PVC, σταθεροποιητές UV (για να εξασφαλίσουν σταθερότητα), οργανικό πλαστικοποιητή (για να αυξηθεί η ελαστικότητα), καθώς και μέσο διασταυρώσεως και καταλύτη. Το υλικό επεξεργάζεται σε μεταλλικές φόρμες και θέρμανση στους 170°C [24, 66]

2.3.4 Σιλικοφαινυλένιο (Silphenylene)

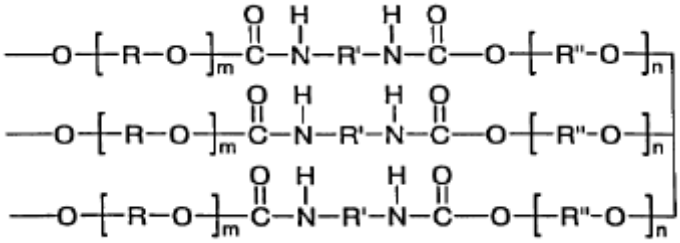
Το Σιλικοφαινυλένιο είναι ένα πολυμερές αρυλίου σιλικόνης. Το υλικό αυτό παρουσιάζει υψηλή τάση εφελκυσμού, μικρό μέτρο ελαστικότητας και επίσης είναι διαφανές. Τα βασικά του μειονεκτήματα είναι ότι παρουσιάζει χαμηλή αντοχή στο σχισμό και το κόστος του είναι υψηλό [12]. Παρακάτω παρουσιάζεται ο χημικός τύπος του υλικού (Εικόνα 2. 2).



Εικόνα 2. 2. Χημικός τύπος σιλικοφαινυλενίου

2.3.5 Πολυουρεθάνες

Οι πολυουρεθάνες είναι τα διασταυρωμένα (cross-linked) πολυμερή που παράγονται από την αντίδραση οξέων ρητινών (διϊσοκυανικό άλας) και πολυολών (Εικόνα 2. 3). Τα αρχικά αντιδρώντα ποικίλουν ανάλογα με το επιθυμητό τελικό προϊόν. Χρησιμοποιούνται ευρέως αλλά πρέπει να ελέγχεται προσεκτικά το επίπεδο της τοξικότητας τους. Σταθεροποιητές υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) καθώς και αντιοξειδωτικοί παράγοντες προστίθεται συνήθως σε αυτά τα υλικά για να αποφευχθεί το κιτρίνισμα τους κατά την χρήση τους. Η θερμοκρασία κατά την επεξεργασία τους πρέπει να κυμαίνεται από 25 – 100 oC και πρέπει να ελέγχεται ώστε να επιτευχθεί ο βέλτιστος πολυμερισμός [29, 100, 102]. Οι προσθέσεις πολυουρεθάνης έχουν μια αληθοφανή αίσθηση στην αφή και παρουσιάζει ευελιξία που είναι συμβατή και παρουσιάζουν υψηλή αντοχή. Οι πολυουρεθάνες μπορούν επίσης να χρωματιστούν προκειμένου να ταιριάξουν με τους τόνους των δερμάτων. Εντούτοις, τα πολυουρεθάνια έχουν περιορισμένη χρήση, δεδομένου κατά την επεξεργασία τους παρουσιάζεται ευαισθησία τόσο στην τεχνική όσο και στην υγρασία ευαίσθητες. Επίσης τα επιμέρους συστατικά τους (διϊσοκυανικό άλας) είναι επικίνδυνα και τοξικά και αλλοιώνονται με την γήρανση [29, 102]. Τα υλικά αυτά συνήθιζαν να χρησιμοποιούνται αρκετά στην γναθοπροσωπική προσθετική. Παρ' όλα αυτά τα περισσότερα από αυτά κυρίως για τα μειονεκτήματα που προαναφέρθηκαν δεν χρησιμοποιούνται πια.



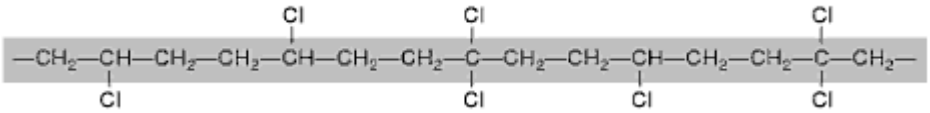
Εικόνα 2. 3. Χημικός τύπος διασταυρωμένης πολυουρεθάνης

2.3.6 Χλωριούχο Πολυαιθυλένιο

Το χλωριούχο πολυαιθυλένιο σε αντίθεση με τα υπόλοιπα πολυμερή παρουσιάζει μία ιδιομορφία στην παραγωγή του δεδομένου ότι παράγεται από την χημική τροποποίηση (προσθήκη χλώριου) σε ένα υπάρχον πολυμερές (πολυαιθυλένιο) και όχι από τον πολυμερισμό μονομερών (Εικόνα 2. 4). Το χλωριούχο πολυαιθυλένιο που προκύπτει μπορεί να παρουσιάζει περιεκτικότητα σε χλώριο 25-42% κ.β. Οι τελικές του ιδιότητες επηρεάζονται τόσο από το ποσοστό χλωρίωσης αλλά και από τα πρόσθετα που τυχόν έχει. Συνήθως σε αυτά υλικά προστίθενται σταθεροποιητές έναντι της θερμότητας, συνήθως οξείδιο του Μαγνησίου (MgO), ώστε να αποφευχθεί η απομάκρυνση υδροχλωρικού οξέος (HCl) σε υψηλές θερμοκρασίες είτε κατά την χρήση είτε κατά την επεξεργασία τους. Όταν είναι αναγκαία η χαμηλή απορρόφηση νερού απαιτείται η προσθήκη ενώσεων μολύβδου και συνήθως πυριτικού μολύβδου ($PbSiO_3$). Ωστόσο τα οξείδια του ψευδαργύρου καθώς και άλλες ενώσεις του ψευδαργύρου πρέπει να αποφεύγονται δεδομένου ότι δρουν καταλυτικά και διασπούν το πολυμερές [103].

Το θερμοπλαστικό ελαστομερές, χλωριούχο πολυαιθυλένιο, χρησιμοποιείται σαν υλικό κατασκευής εξωστοματικών προσθέσεων. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί και με την προσθήκη και άλλων πολυμερών και χρωστικών. Το χλωριούχο πολυαιθυλένιο είναι ένα πολυμερές το οποίο αν και είχε κατά καιρούς αναφερθεί στην γναθοπροσωπική προσθετική ξεκίνησε να χρησιμοποιείται ως εξωτερικό πρόσθετο προσώπου μόλις την τελευταία δεκαετία. Η υψηλή τιμή της πολυδιμέθυλο σιλοξάνης ήταν η αιτία αναζήτησης νέων υλικών πιο οικονομικών με αντίστοιχα καλές ιδιότητες. Σίγουρα η κλινική μελέτη στο υλικό αυτό δεν είναι ακόμα στο στάδιο να επιβεβαιώσει την ικανοποίηση ή μη των ασθενών, αλλά είναι σίγουρα ένα υλικό το

οποίο κατέχει πλέον μια σημαντική θέση στις επιλογές των γιατρών [27, 40, 51, 69, 84, 104, 105].



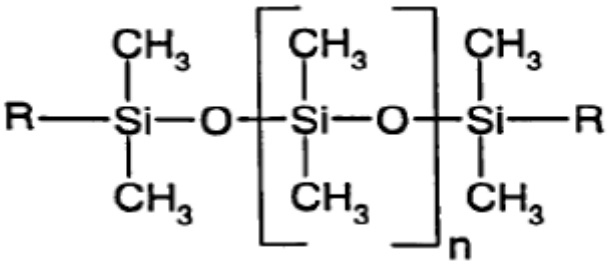
Εικόνα 2. 4. Χλωριούχο πολυαιθυλένιο

2.3.7 Πολυδιμέθυλο σιλοξάνες – Σιλικόνες (PDMS)

Τα ελαστομερή σιλικόνης είναι τα πιο διαδεδομένα υλικά λόγω των πολύ καλών χημικών και φυσικών ιδιοτήτων που παρουσιάζουν, και τα καθιστούν ιδανικά για που χρησιμοποιούνται στη Γναθοπροσωπική Προσθετική.

Το 1960 η εταιρεία Dow Corning (ΗΠΑ) παρουσίασε ένα νέο συνθετικό ελαστομερές σιλικόνης το οποίο επισκίασε όλα τα προγενέστερα που ήταν εμπορικά διαθέσιμα εκείνη την εποχή. Το υλικό αυτό περιείχε ως βασικό πολυμερές την πολυδιμέθυλο σιλοξάνη, μέσα διασταυρώσεως και πυριτικά πληρωτικά υλικά. Παρουσίαζε αρκετές καλές ιδιότητες όπως ελαστικότητα, καλή αντοχή στη γήρανση και καλές φυσικές ιδιότητες σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών [106].

Από όλα τα χρησιμοποιούμενα πολυμερή στη Γναθοπροσωπική Προσθετική, η κλινική έρευνα και μελέτη έχουν δείξει ότι οι πολυδιμέθυλο σιλοξάνες (PDMS) συγκεντρώνουν αρκετά καλές αρχικές ιδιότητες, συγκρίσιμες με αυτές του ανθρώπινου ιστού. Επίσης είναι αρκετά ανθεκτικό υλικό ώστε να διατηρεί ικανοποιητικά αυτές τις ιδιότητες για ένα εύλογο χρονικό διάστημα. Είναι εύκολο υλικό στην επεξεργασία, και δίνει έτσι την δυνατότητα στους γιατρούς να το μορφοποιούν εύκολα. Μπορεί να χρωματιστεί σχετικά εύκολα και να προσαρμοστεί στο χρώμα του ιστού τον οποίο αντικαθιστά [36, 41, 107-109]. Η επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα της πολυδιμέθυλο σιλοξάνης φαίνεται στην Εικόνα 2. 5.



Εικόνα 2. 5. Διμέθυλο σιλοξάνη

Επίσης από το βαθμό πολυμερισμού μπορούν να ελεγχθούν οι επιθυμητές ιδιότητες του υλικού. Σε μεγαλύτερο βαθμό πολυμερισμού το υλικό παρουσιάζει καλύτερες ελαστικές ιδιότητες ενώ σε μικρότερο προκύπτει σκληρό πολυμερές [99].

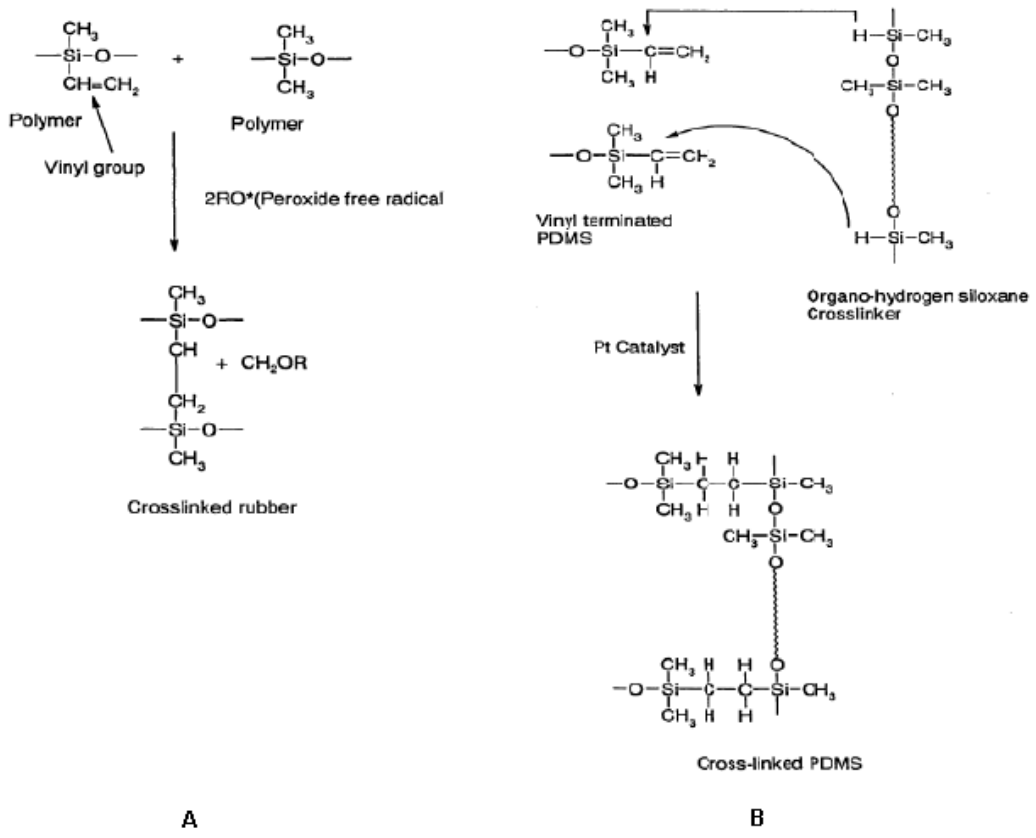
Ανάπτυξη Διασταυρούμενων Συνδέσεων [90]

Η ανάπτυξη των διασταυρούμενων συνδέσεων (μεταπολυμερισμός ή βουλκανισμός) στις σιλικόνες επιτυγχάνεται με χημικούς δεσμούς μεταξύ των αλυσίδων του πολυμερούς που οδηγούν σε τρισδιάστατα πλέγματα ελαστομερών σιλικόνης. Ο βουλκανισμός των πολυδιμέθυλο σιλοξανών επιτυγχάνεται ή με αντιδράσεις πολυπροσθήκης ή με αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης (Εικόνα 2. 6).

Εικόνα 2. 6 Συστήματα πολυμερισμού σιλικονών

Πολυσυμπύκνωση ονομάζεται η χημική αντίδραση, κατά την οποία ο σχηματισμός των μακρομορίων γίνεται με σύνδεση διδραστικών ή πολυδραστικών μορίων με απόσπαση μιας μικρού μοριακού βάρους ενώσεως (π.χ. νερού ή αλκοόλης) που προέρχεται από τις δραστικές ομάδες που συμμετέχουν στην αντίδραση. Οι αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης στις σιλικόνες μπορεί να είναι ενός ή δύο σταδίων.

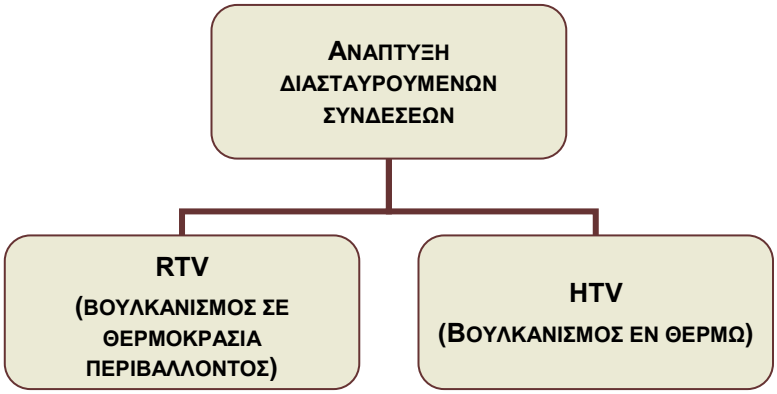
Πολυπροσθήκη ονομάζεται η αντίδραση πολυμερισμού, κατά την οποία προστίθενται διδραστικές τουλάχιστον ενώσεις προς σχηματισμό μακρομορίων, χωρίς να αποσπώνται ενώσεις μικρού μοριακού βάρους. Οι αντιδράσεις πολυπροσθήκης στις σιλικόνες γίνονται είτε με καταλυτικό σύστημα υπεροξειδίου είτε με καταλυτικό σύστημα λευκόχρυσου (Εικόνα 2. 7).



Εικόνα 2. 7. α. Βουλκανισμός με καταλυτικό σύστημα υπεροξειδίου, β. Βουλκανισμός με καταλυτικό σύστημα λευκόχρυσου

Οι σιλικόνες πολυσυμπύκνωσης και πολυπροσθήκης παρουσιάζουν δύο πολύ βασικά πλεονεκτήματα έναντι των άλλων πολυμερών που χρησιμοποιούνται στη Γναθοπροσωπική Προσθετική. Το βασικό είναι ότι μπορούν εύκολα να χρησιμοποιηθούν και να μορφοποιηθούν σε ένα κανονικό οδοντιατρικό εργαστήριο. Επίσης λόγω του χαμηλού τους σχετικά ιξώδους, μπορούν εύκολα να προστεθούν σε αυτά χρωστικές ουσίες κατά τον βουλκανισμό τους [100, 106].

Παρακάτω παρουσιάζονται οι δύο βασικοί τύποι ανάπτυξης διασταυρούμενων συνδέσεων (μεταπολυμερισμός ή βουλκανισμός) σε σιλικόνες.



Σχήμα 2. 5. Συστήματα ανάπτυξης διασταυρούμενων συνδέσεων σιλικονών

Κατά τον βουλκανισμό των RTV σιλικονών ο καταλύτης και το μέσο διασταύρωσης χρησιμοποιούνται χωριστά. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι αλλάζοντας τις αναλογίες του καταλύτη και του μέσου διασταυρώσεως (σκληρυντής) μπορούν να επιτευχθούν οι επιθυμητές ιδιότητες στο τελικό προϊόν. Ο χρωματισμός αυτού του τύπου των σιλικονών γίνεται εσωτερικά, προστίθενται δηλαδή οι χρωστικές ουσίες (συνήθως ανόργανα οξείδια) και αναμιγνύονται με το υλικό πριν την προσθήκη του καταλύτη. Η διαδικασία του βουλκανισμού μπορεί ωστόσο να επιταχυνθεί με την επίδραση της θερμοκρασίας.

Οι HTV σιλικόνες βουλκανίζονται με τη θερμότητα και την χρήση οργανικών υπεροξειδίων. Ως μέσο ενίσχυσης χρησιμοποιείται διοξείδιο του πυριτίου. Το υλικό τοποθετείται σε μεταλλικές μήτρες και θερμαίνονται σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή. Ο χρωματισμός αυτού του τύπου των σιλικονών παρουσιάζει αρκετές δυσκολίες. Οι αντοχές τους σε σχέση με τις RTV σιλικόνες είναι καλύτερες.

2.4 Διαρκεια Ζωης Γναθοπροσωπικων Προσθεσεων

Η διάρκεια ζωής των γναθοπροσωπικών προσθέσεων εξαρτάται από αρκετούς παράγοντες, κυρίως όμως σχετίζεται με τα υλικά που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή της πρόσθεσης και τον τρόπο χρήσης της πρόσθεσης από τον ασθενή [17]. Με την χρήση τα υλικά υφίστανται διάφορες μεταβολές στις φυσικομηχανικές τους ιδιότητες [16, 37, 102, 109]. Ωστόσο η διάρκεια ζωής των υλικών χαρακτηρίζεται πολλές φορές από την ικανοποίηση των ασθενών. Οι υψηλές προσδοκίες των ασθενών και η οποιαδήποτε έλλειψη οδηγιών σχετικά με τις προσθέσεις τους μπορούν να τους οδηγήσουν στην απόρριψη της πρόσθεσης. Η αντίληψη των ασθενών για την γναθοπροσωπική τους πρόσθεση σχετικά με το αισθητικό αποτέλεσμα, την άνεση, την ευκολία τοποθέτησης και αφαίρεσης, της προσαρμογής και της ποιότητας επηρεάζει την απόφασή τους να φορέσουν την πρόσθεση [18].

Αρκετές είναι οι μελέτες οι οποίες έχουν αναφερθεί στην διάρκεια ζωής των γναθοπροσωπικών προσθέσεων έχοντας ως κριτήριο την προσωπική αίσθηση ασθενών που αποτελούσαν κλινικές περιπτώσεις και οι οποίοι συμπλήρωναν ερωτηματολόγια για την πρόσθεση τους, καθώς και τον χρόνο που μεσολαβούσε από την πρώτη κατασκευή της πρόσθεσης μέχρι την δεύτερη επίσκεψη για την αποκατάστασή της (Πίνακας 2. 1) [30, 110, 111]. Ο Hooper το 2005 παρουσίασε επίσης την διάρκεια ζωής διαφορετικών γναθοπροσωπικών προσθέσεων έχοντας και αυτός τα ίδια κριτήρια (Πίνακας 2. 2) [17].

Πίνακας 2. 1. Μέση διάρκεια ζωής Γναθοπροσωπικών Προσθέσεων όπως αναφέρθηκε σε διαφορετικές μελέτες

Συγγραφέας/Χρονολογία Μελέτης	Μέση Διάρκεια Ζωής Πρόσθεσης (Μήνες)
Jani et al, 1978 [110]	12
Jebreil K., 1980 [111]	6-9
Chen et al, 1981 [30]	10
Hooper et al, 2005 [17]	14

Πίνακας 2. 2. Μέση διάρκεια ζωής διαφορετικών ειδών Γναθοπροσωπικών Προσθέσεων [17]

Γναθοπροσωπική Πρόσθεση	Μέση Διάρκεια Ζωής Πρόσθεσης (Μήνες)
Οφθαλμικού Κόγχου	28
Αυτιού	13
Μύτης	12
Συνδυασμού	4

2.5 Βασικες Ιδιοτητες Πολυμερων Γναθοπροσωπικης Προσθετικης

Οι βασικές ιδιότητες οι οποίες μελετώνται προκειμένου να προσδιορισθεί η ποιότητα των πολυμερών της Γναθοπροσωπικής Προσθετικής είναι οι μηχανικές, οι θερμικές καθώς και οι σταθερότητα του χρώματος.

2.5.1 Μηχανικές Ιδιότητες

Οι μηχανικές ιδιότητες που μελετώνται κυρίως στα πολυμερή της Γναθοπροσωπικής Προσθετικής είναι **ο εφελκυσμός**, **η συμπίεση**, **η επιφανειακή σκληρότητα** και η δοκιμή απόσχισης.

Δοκιμές Εφελκυσμού

Η τάση θραύσεως σε εφελκυσμό παρέχει πληροφορίες για το φορτίο που απαιτείται προκειμένου να σπάσει το δοκίμιο και είναι ενδεικτική της συνολικής αντοχής του υλικού. Η επιμήκυνση θραύσεως παρέχει πληροφορίες για την ικανότητα του υλικού να επανέρχεται στην αρχική κατάσταση πριν την θραύση και είναι ενδεικτική της ευκαμψίας της πρόσθεσης. Μία πρόσθεση με μεγάλη επιμήκυνση θραύσεως είναι επιθυμητή ειδικά όταν απομακρύνεται μια πρόσθεση μύτης ή ματιού από τον ιστό του προσώπου [36]. Καθορίζει επίσης την αντίσταση ενός προσθετικού ελαστομερούς στη ρήξη κατά τη διάρκεια της χρήσης και της συντήρησης. Αυτή η ιδιότητα καθορίζει επίσης τη δυνατότητα του υλικού να προσαρμόζεται στην φυσική κίνηση του προσώπου [48].

Κατά τις δοκιμές του εφελκυσμού τα ειδικά δοκίμια του εφελκυσμού επιμηκύνονται υπό σταθερό ρυθμό και φορτίο και καταγράφεται το διάγραμμα φορτίου (F)-παραμόρφωσης (L_0). Η τάση (σ) υπολογίζεται από το φορτίο προς το αρχικό εμβαδό (S) του δοκιμίου (Εξίσωση 2. 1). Η ανοιγμένη παραμόρφωση (ε) υπολογίζεται από την παραμόρφωση προς το αρχικό μήκος του δοκιμίου (L_0) (Εξίσωση 2. 2). Έτσι κατασκευάζεται η καμπύλη τάσης–ανοιγμένης παραμόρφωσης.

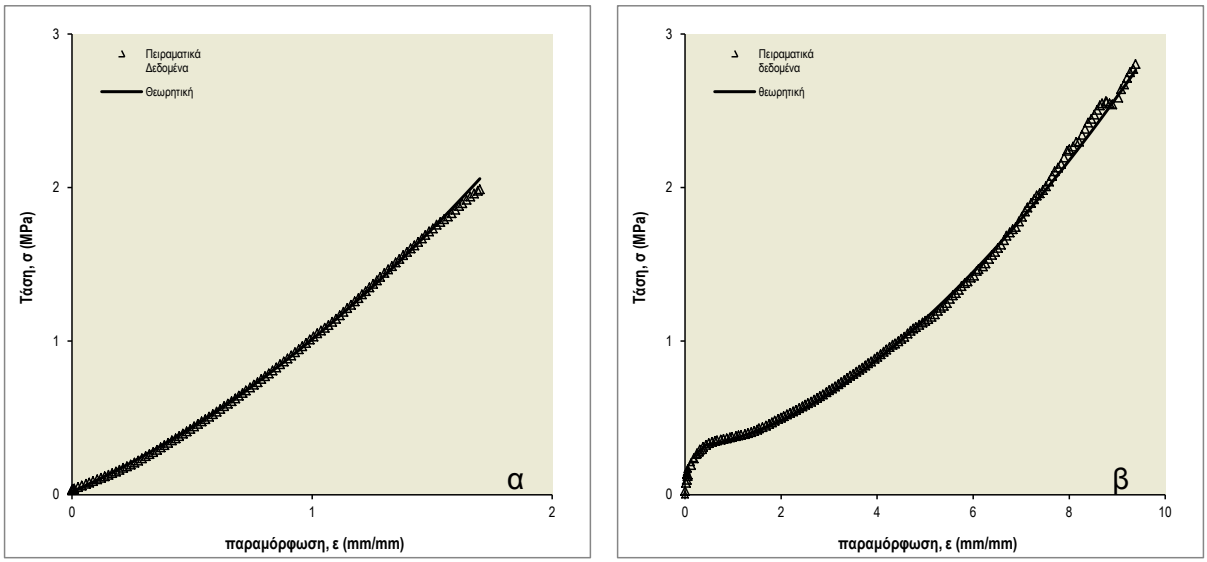
$$\sigma = \frac{F}{S}$$ **Εξίσωση 2. 1**

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0}$$ **Εξίσωση 2. 2**

Εκτός από την τάση και την ανοιγμένη παραμόρφωση που μας δίνουν αρκετές πληροφορίες για την συμπεριφορά του υλικού, μια επίσης πολύ σημαντική παράμετρος μπορεί να υπολογιστεί από την καμπύλη τάσης-ανοιγμένης παραμόρφωσης, η ελαστική παράμετρος ή συντελεστής ελαστικότητας (Ε). Ο συντελεστής ελαστικότητας είναι ο λόγος της τάσης προς

την ανοιγμένη παραμόρφωση (Εξίσωση 2. 3). Για τα υλικά στα οποία η σχέση τάσης-έντασης είναι περισσότερο καμπύλη παρά γραμμική, ο συντελεστής ελαστικότητας ορίζεται ως η κλίση της καμπύλης του διαγράμματος τάσης-ανοιγμένης παραμόρφωσης. Η τιμή του συντελεστή ελαστικότητας των υλικών είναι ενδεικτική της σκληρότητάς του. Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του τόσο πιο σκληρό είναι το υλικό.

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$ **Εξίσωση 2. 3**

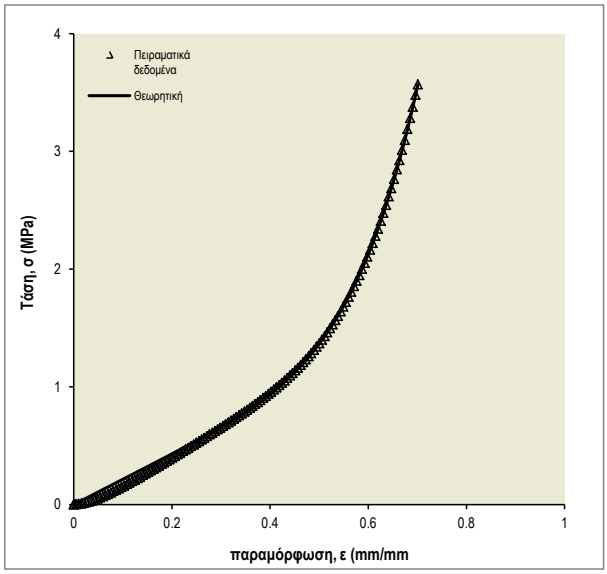


Σχήμα 2. 1. Τυπικά Διαγράμματα δοκιμών εφελκυσμού πολυμερών: (α) ελαστομερούς, (β) ημικρυσταλλικού

Δοκιμές Συμπίεσης

Οι δοκιμές συμπίεσης είναι από τις πιο συνηθισμένες τεχνικές για την εξέταση της υφής ενός υλικού. Τα αποτελέσματα είναι ενδεικτικά της συνολικής σκληρότητας του δείγματος.

Κατά τις δοκιμές συμπίεσης τα δοκίμια συμπιέζονται υπό σταθερό ρυθμό και φορτίο και καταγράφεται το διάγραμμα τάσης παραμόρφωσης. Το διάγραμμα τάσης-ανοιγμένης παραμόρφωσης κατασκευάζεται όπως αναφέρθηκε και ανωτέρω στις δοκιμές εφελκυσμού. Με τον ίδιο τρόπο επίσης υπολογίζεται η παράμετρος Ελαστικότητας



Σχήμα 2. 2. Τυπικό διάγραμμα δοκιμής συμπίεσης πολυμερούς

Επιφανειακή Σκληρότητα

Η επιφανειακή σκληρότητα ορίζεται ως η αντίσταση του υλικού σε σημειακό φορτίο, αντίσταση δηλαδή στη διείσδυση και απόξυσή του. Η επιφανειακή σκληρότητα για την γναθοπροσωπική πρόσθεση είναι ενδεικτική της αίσθησης κατά την αφή και της ευκαμψίας του υλικού [12]. Η μέτρηση της επιφανειακής σκληρότητας γίνεται με χρήση διαφόρων μεθόδων και συσκευών. Οι μέθοδοι σκληρομέτρησης, αναλόγως με το εάν θα εφαρμοστούν στατικά ή κρουστικά φορτία ταξινομούνται σε στατικές και δυναμικές μεθόδους. Στα πολυμερή υλικά για την μέτρηση της επιφανειακής τους σκληρότητας χρησιμοποιούνται στατικές μέθοδοι. Παρακάτω περιγράφονται συνοπτικά οι βασικές στατικές μέθοδοι σκληρομέτρησης. Η μέτρηση βέβαια της σκληρότητας των πολυμερών υλικών πραγματοποιείται κυρίως με τις μεθόδους Rockwell και Shore, με επικρατέστερη την τελευταία.

- Rockwell

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται κυρίως για δοκίμια μετάλλων και γενικά σκληρών υλικών. Ο διεισδυτής έχει την μορφή αδαμάντινου κώνου συγκεκριμένης γωνίας (για μετρήσεις σε σκληρά μέταλλα) ή χαλύβδινης σφαίρας συγκεκριμένης διαμέτρου (για μετρήσεις σε μαλακά μέταλλα). Το φορτίο και ο τύπος του διεισδυτή καθορίζεται από το μετρούμενο δοκίμιο.

- Rockwell superficial

Η μέθοδος αυτή διαφέρει από την Rockwell στον τύπο των δοκιμίων τα οποία μετρώνται. Χρησιμοποιείται κυρίως για την μέτρηση σκληρότητας σε πολύ λεπτά ελάσματα, ελαφρά ενανθρακωμένες επιφάνειες μικρά δοκίμια ή δοκίμια τα οποία θα έσπαζαν κάτω από την πίεση του φορτίου της μεθόδου Rockwell.

- Brinell

Η μέθοδος Brinell κυρίως σε χυτά υλικά ή χυτοπρεσαριστά που δεν είναι πολύ σκληρά και με σχετικά μεγάλο πάχος. Το δοκίμιο μετά την σκληρομέτρηση δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί λόγω του βάθους του αποτυπώματος.

- Vickers

Η μέθοδος Vickers είναι παρεμφερής της μεθόδου Brinell. Θεωρείται ιδιαίτερα αξιόπιστη και χρησιμοποιείται σε περιπτώσεις όπου τα δοκίμια είναι λεπτά και από πολύ σκληρό υλικό όπως επίσης και αν έχουν οποιαδήποτε επιφανειακή θερμική κατεργασία και η επιφάνειά τους έχει καταστεί πολύ σκληρή. Βασίζεται στην αργή επιβολή ενός φορτίου, μέσω ενός αδαμάντινου διεισδυτή, ο οποίος έχει σχήμα κανονικής τετραγωνικής πυραμίδας με συγκεκριμένη γωνία απέναντι εδρών.

- Knoop ή Μικροσκληρομέτρηση

Η σχετική μικροσκληρότητα ενός υλικού καθορίζεται από την μέθοδο Knoop η οποία ανακαλύφθηκε από τον F. Knoop το 1939. Ο διεισδυτής είναι πυραμοειδούς μορφής (διαφορετικός από αυτόν της μεθόδου Vickers). Η μικροσκληρομέτρηση επιτρέπει την σκληρομέτρηση εύθραυστων υλικών π.χ. κεραμικών και γυαλιών.

- **Shore A και Shore D**

Η μέθοδος Shore μετράει την αντίσταση του υλικού στην διείσδυση. Η μέτρηση με την μέθοδο Shore γίνεται κυρίως σε δύο κλίμακες, την κλίμακα Shore A για μαλακά πολυμερή, και την κλίμακα Shore D για πιο σκληρά πολυμερή. Η επιφανειακή σκληρότητα κατά Shore μετριέται με ένα φορητό όργανο γνωστό και ως σκληρόμετρο (Durometer). Η ακίδα είναι προσαρμοσμένη στην βάση του οργάνου και μπορεί να είναι είτε σφαιρική (Shore A) είτε κωνική (Shore D). Η δύναμη διείσδυσης η οποία είναι προκαθορισμένη (822 g για Shore A και 4550 g για Shore D) θα πρέπει να ασκηθεί για περίπου 15 δευτερόλεπτα πάνω στο δοκίμιο. Από το βάθος της διείσδυσης προκύπτει η τιμή της σκληρότητας η οποία και αναγράφεται πάνω στο όργανο υπό τη μορφή ωρολογιακής ή ηλεκτρονικής ένδειξης σε κλίμακα. Η μέτρηση σκληρότητας κατά Shore έχει, για παράδειγμα, την εξής μορφή A/50/15 που ερμηνεύεται ως σκληρότητα 50 Shore A με εφαρμογή φορτίου για χρόνο 15 δευτερολέπτων.

2.5.2 Θερμικές Ιδιότητες

Οι θερμικές ιδιότητες των υλικών είναι ενδεικτικές για την καταλληλότητα ή μη ενός υλικού αφού καθορίζουν το θερμοκρασιακό εύρος χρησιμοποίησης της καθώς και την συμπεριφορά τους στην αυξομείωση της θερμοκρασίας. Υπάρχουν αρκετές θερμοαναλυτικές μέθοδοι μέσω των οποίων προσδιορίζονται οι θερμικές ιδιότητες των πολυμερών. Οι πιο σημαντικές είναι το DSC, το DTA, το TGA, μέθοδος Vicat και άλλες. Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες στα πολυμερή Γναθοπροσωπικής Προσθετικής είναι το DSC και το DTA.

2.5.3 Φυσικές Ιδιότητες

Οι βασικές φυσικές ιδιότητες οι οποίες μελετώνται στα πολυμερή της γναθοπροσωπικής προσθετικής είναι η σταθερότητα του χρώματος, απορρόφηση κυρίως νερού (σε υδατικά διαλύματα) καθώς και διαλυτότητά τους σε διάφορα διαλύματα.

Χρώμα

Το χρώμα μιας πρόσθεσης είναι ίσως η πιο σημαντική παράμετρος για τον ασθενή. Οι προσθέσεις που γίνονται στο πρόσωπο εκτός από την λειτουργικότητά τους πρέπει να καλύπτουν και τις αισθητικές προσδοκίες του ασθενούς. Το αρχικό χρώμα λοιπόν της πρόσθεσης πρέπει να είναι πανομοιότυπο με αυτό του ιστού που αντικαθιστά. Η διατήρηση επίσης του χρώματος είναι πολύ σημαντική παράμετρος και αποτελεί την πρώτη αιτία απόρριψης και αλλαγής μιας πρόσθεσης από τον ασθενή [81].

Το χρώμα ενός σώματος μετράται από την ένταση (ακτινοβολούμενη ενέργεια) και το μήκος κύματος του ακτινοβολούμενου φωτός. Βέβαια το χρώμα περιορίζεται τόσο από το

ανθρώπινο μάτι το οποίο αντιλαμβάνεται το οπτικό φάσμα από 380 έως 770 nm, όσο και από την πηγή του φωτός. Όταν το μήκος κύματος του ανακλώμενου φωτός είναι μεταξύ 400-500 nm τότε το χρώμα χαρακτηρίζεται ως μπλε, για μεσαία μήκη κύματος το χρώμα χαρακτηρίζεται πράσινο ή κίτρινο, ενώ για μεγαλύτερα χαρακτηρίζεται κόκκινο. Από τα παραπάνω προκύπτει ότι το χρώμα περιγράφεται από τρισδιάστατη κλίμακα. Υπάρχει αρκετά μεγάλος αριθμός από τριαξονικά συστήματα τα οποία χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση του χρώματος. Οι πιο γνωστές είναι η κλίμακα XYZ, η κλίμακα RGB, η κλίμακα Hunter Lab και η κλίμακα CIE (L*, a*, b*). Για την μέτρηση του χρώματος στα πολυμερή γναθοπροσωπικής προσθετικής χρησιμοποιείται κυρίως η κλίμακα CIE (L*, a*, b*).

Απορρόφηση και Διαλυτότητα

Η απορρόφηση νερού είναι πολύ σημαντική παράμετρος για ένα πολυμερές γναθοπροσωπικής προσθετικής εξαιτίας της απορρόφησης ιδρώτα, σάλιου ή και σμήγματος από τον περιβάλλοντα ιστό, ή και κατά τον καθαρισμό της πρόσθεσης. Οποιαδήποτε ποσότητα απορρόφησης νερού θα μπορούσε να επηρεάσει τις φυσικές ιδιότητες καθώς και το χρώμα του υλικού σημαντικά. Αντίστοιχες αλλαγές θα μπορούσαν να προκύψουν και από την διαλυτότητα κάποιων από τα συστατικά του πολυμερούς στα διαλύματα [36].

2.6 Παραγοντες που Επιδρουν στην Λειτουργικοτητα των Πολυμερων Γναθοπροσωπικης Προσθετικης

Μια γναθοπροσωπική πρόσθεση κατά την διάρκεια της χρήσης της υπόκεινται σε μεταβολές στις φυσικομηχανικές και θερμικές της ιδιότητες. Οι κυριότεροι παράγοντες που επιδρούν στην λειτουργικότητα των υλικών αυτών είναι η γήρανση, η επαφή με τις εκκρίσεις του προσώπου καθώς και τα διαλύματα καθαρισμού.

Γήρανση

Ως γήρανση νοείται η φωτο οξειδωτική αποικοδόμηση των πολυμερών υλικών που οφείλεται στην συνεργιστική δράση της ηλιακής ακτινοβολίας, της θερμοκρασίας, της υγρασίας, της παρουσίας οξυγόνου και της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Στο κεφάλαιο που ακολουθεί αναλύεται διεξοδικά ο μηχανισμός της γήρανσης.

Εκκρίσεις Προσώπου

Οι εκκρίσεις του προσώπου δηλαδή ο ιδρώτας και το σμήγμα καθώς και τα διαλύματα καθαρισμού των προσθέσεων επηρεάζουν σημαντικά τις ιδιότητες των πολυμερών υλικών. Ο μηχανισμός μέσω του οποίου μεταβάλλεται η σταθερότητα των πολυμερών υλικών λόγω των εκκρίσεων δεν έχει ακόμα εξακριβωθεί αν και υπάρχουν κάποιες υποθέσεις. Ο μηχανισμός αποικοδόμησης που πραγματοποιείται κατά την επαφή τους με αυτές τις ουσίες βασίζεται πιθανότατα είτε στην σχάση των δεσμών είτε στη δημιουργία δεσμών διασταυρώσεως και επομένως στην ανάπτυξη πλέγματος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΓΗΡΑΝΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ
ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΓΗΡΑΝΣΗΣ
ΜΕΘΟΔΟΙ ΓΗΡΑΝΣΗΣ

Στο κεφάλαιο που ακολουθεί γίνεται μία εισαγωγή στην διαδικασία της γήρανσης και τον ορισμό της (§ 3.1 Εισαγωγή). Γίνεται μια εκτενέστερη αναφορά στους μηχανισμούς της γήρανσης και συγκεκριμένα αναφέρεται ο τρόπος με τον οποίο επιδρά κάθε κλιματικός παράγοντας στην διαδικασία της γήρανσης (§ 3.2 Μηχανισμοί Γήρανσης). Ακολουθεί περιγραφή των μεθόδων γήρανσης οι οποίες χρησιμοποιούνται και διακρίνονται σε Φυσική και Τεχνητή γήρανση (§ 3.3 Μέθοδοι Γήρανσης).

3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ [112]

Η αντίσταση των πολυμερικών υλικών στην γήρανση που προκαλεί η έκθεσή τους στο περιβάλλον, είναι μια πολύ σημαντική παράμετρος όταν χρησιμοποιούνται σε εξωτερικές εφαρμογές, και εξαρτάται από την αντοχή τους.

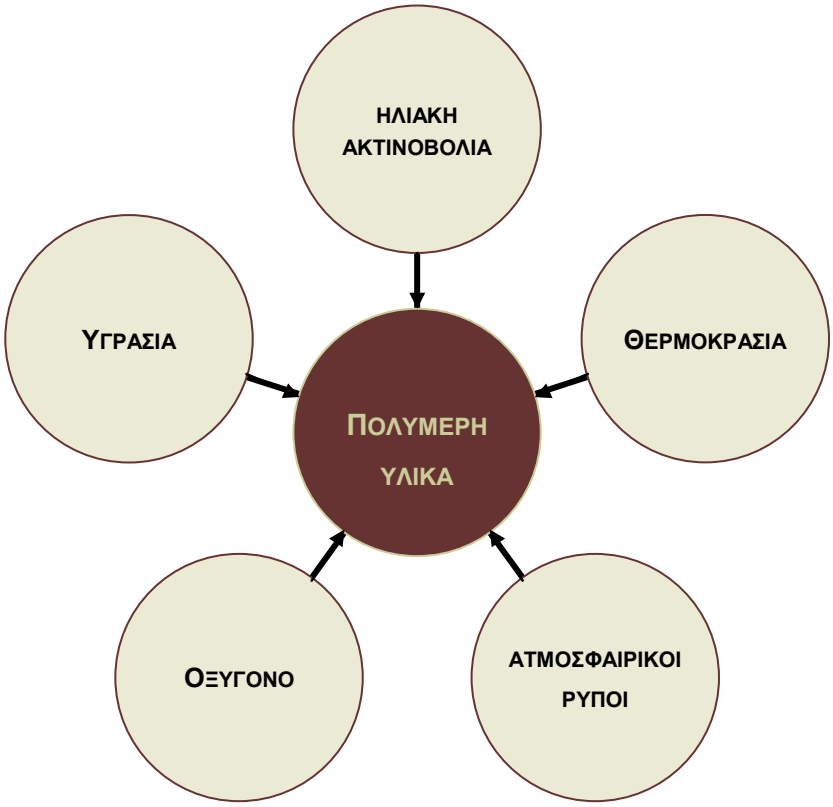
Ως Γήρανση των υλικών θα μπορούσε να οριστεί η μη αντιστρεπτή μεταβολή στις χημικές και φυσικές τους ιδιότητες που είναι συνήθως ανεπιθύμητη, διότι χειροτερεύει τις ιδιότητές τους και κατά συνέπεια περιορίζουν την χρησιμότητά τους. Οι αλλαγές στην εμφάνιση και στις μηχανικές ιδιότητες οφείλονται στις μεταβολές της χημικής δομής του υλικού από την πολύπλοκη επαφή τους κλιματικούς παράγοντες. Κυρίως με την ηλιακή ακτινοβολία, τη μεταβολή της θερμοκρασίας, την υγρασία, το οξυγόνο και τους ρύπους. Παρ' όλο που όλοι οι κλιματικοί παράγοντες παίζουν σημαντικό ρόλο και δρουν συνεργιστικά κατά την διαδικασία της γήρανσης, η ηλιακή ακτινοβολία παίζει πρωταρχικό και καθοριστικό ρόλο επειδή σε αυτήν οφείλεται η έναρξη των αντιδράσεων που οδηγούν στην υποβάθμιση των υλικών.

Η καταστροφική επίδραση του κλίματος ποικίλει ανάλογα με την γεωγραφική περιοχή, την εποχή, την ώρα της ημέρας, την παρουσία ή μη σύννεφων και του προσανατολισμού της έκθεσης. Αυτό οφείλεται στις μεγάλες διακυμάνσεις που παρατηρούνται στους κρίσιμους κλιματικούς παράγοντες υπό αυτές τις διαφορετικές συνθήκες. Επίσης σημαντικές αποκλίσεις στις κλιματικές συνθήκες μπορούν να παρατηρηθούν από χρόνο σε χρόνο.

Για να μπορέσει κανείς λοιπόν να αναπαράγει φυσικά, την γήρανση ενός υλικού δεν θα πρέπει να περιορίσει τα πειράματα του σε μία μόνο γεωγραφική περιοχή και για ένα μόνο συγκεκριμένο διάστημα. Τα πειράματα βέβαια συνήθως που αναπαράγουν φυσικά την γήρανση γίνονται σε ακραίες συνθήκες περιβάλλοντος, προκειμένου να δοκιμαστεί το πολυμερές στις χειρότερες συνθήκες που θα μπορούσε ποτέ να βρεθεί κατά την χρήση του. Ακόμα και αυτό όμως πλέον αρχίζει να φαντάζει αρκετά δύσκολο λόγω των πολύ ανθεκτικών πολυμερικών υλικών που χρησιμοποιούνται τα τελευταία χρόνια για εξωτερικές χρήσεις. Έτσι είναι πλέον αναγκαία η χρήση συσκευών γήρανσης που αναπαράγουν και επιταχύνουν την γήρανση.

3.2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΓΗΡΑΝΣΗΣ [59, 97, 113-123]

Οι βασικοί παράγοντες του κλίματος που επηρεάζουν τα πολυμερή είναι η ηλιακή ακτινοβολία, η θερμοκρασία, η υγρασία, το οξυγόνο και οι ατμοσφαιρικοί ρύποι. (Σχήμα 3. 1)



Σχήμα 3. 1: Κλιματικοί παράγοντες που επηρεάζουν τα πολυμερή υλικά

Ηλιακή Ακτινοβολία

Η ηλιακή ακτινοβολία που φτάνει στην επιφάνεια της γης αποτελείται από την ενέργεια που φτάνει από τον ηλιακό δίσκο αυτήν που διαχέεται κατά την ανάκλαση από την ατμόσφαιρα. Η ενέργεια αυτή επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τις ατμοσφαιρικές συνθήκες και αποτελεί ένα μεγάλο ποσοστό της συνολικής ακτινοβολίας, κυρίως στην περιοχή της υπεριώδους ακτινοβολίας εξαιτίας της μεγάλης διασποράς στα μικρότερα μήκη κύματος [115]. Έτσι εξηγείται η διαφορά που εντοπίζεται στην κατανομή του φάσματος της διαχεόμενης ενέργειας που περιέχει μεγαλύτερο ποσό ακτινοβολίας μικρότερου μήκους κύματος από αυτήν που φτάνει απευθείας. Επομένως το είδος της ακτινοβολίας που λαμβάνει ένα υλικό κατά την έκθεσή του εξαρτάται από τον προσανατολισμό του. Τα δείγματα τα οποία τοποθετούνται κατά τέτοια διεύθυνση ώστε να εκτίθενται στην άμεση ακτινοβολία λαμβάνουν μικρότερη ποσότητα μικρού μήκους κύματος ακτινοβολίας από αυτά τα οποία τοποθετούνται έτσι ώστε να λαμβάνουν κυρίως την διαχεόμενη ποσότητα της ηλιακής ακτινοβολίας.

Το συνολικό φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας κυμαίνεται από 298 nm στη περιοχή του υπεριώδους έως τα 2500 nm στην περιοχή του υπέρυθρου. Η ποσότητα και η ποιότητα της ηλιακής ακτινοβολίας διαφέρει κατά τη διάρκεια της μέρας, του έτους, και επηρεάζεται από το ύψος, τη γεωγραφική περιοχή και τις ατμοσφαιρικές συνθήκες. Όσο μικρότερο είναι το μήκος κύματος της ακτινοβολίας τόσο πιο πολύ επηρεάζεται από τους προαναφερθέντες

παράγοντες. Έτσι η υπεριώδης ακτινοβολία (298-400 nm), αυτή η οποία επηρεάζει κυρίως τα υλικά, αποτελεί ποσοστό περίπου 1 με 5 % της συνολικής ηλιακής ακτινοβολίας. Εξαιτίας του μικρού ποσοστού της υπεριώδους ακτινοβολίας στην συνολική ηλιακή ακτινοβολία, τυχόν αλλαγές της δεν εντοπίζονται στις μετρήσεις της συνολικής ηλιακής ακτινοβολίας. Για αυτό τα μετεωρολογικά κέντρα μετρούν και ελέγχουν ξεχωριστά το συνολικό ποσό της υπεριώδους ακτινοβολίας εκτός από την συνολική ηλιακή ακτινοβολία. Η συνολική υπεριώδης ακτινοβολία τυπικά μετράται στα 295 με 385 nm. Το ποσό της ακτινοβολίας αναφέρεται σε Watt/m^2 και η έκθεση στην ακτινοβολία με την πάροδο του χρόνου σε MJoule/m^2. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι η μέση ετήσια έκθεση στην ακτινοβολία είναι 308 MJ/m^2 υπό γωνία 50 σε υποτροπικά κλίματα και σε μηδενική γωνία σε κλίμα ερήμου [97].

Επίδραση του φάσματος της ηλιακής ακτινοβολίας, Φάσμα ενεργοποίησης

Είναι γενικά αποδεκτό το γεγονός ότι η υπεριώδης ακτινοβολία έχει πολύ μεγαλύτερη επίδραση από την ορατή ακτινοβολία στα περισσότερα πολυμερή υλικά. Εφ' όσον μόνο η ακτινοβολία που απορροφάται από ένα υλικό μπορεί να τους προκαλέσει φθορά, και τα άχρωμα υλικά δεν απορροφούν ορατή ακτινοβολία οφείλουν την υποβάθμιση την οποία υπόκεινται αποκλειστικά στην υπεριώδη ακτινοβολία. Εντούτοις, τα πολυμερή που περιέχουν χρώμα, τα οποία απορροφούν και στην περιοχή του ορατού αλλά και στην περιοχή του υπεριώδους φάσματος, υποβαθμίζονται σε μεγαλύτερο βαθμό από ότι αν απορροφούσαν μόνο στην περιοχή του υπεριώδους. Η διάσπαση των χημικών δεσμών, η προϋπόθεση για την έναρξη των χημικών αντιδράσεων, επιφέρει αλλαγές στην εμφάνιση και στις μηχανικές ιδιότητες, και εξαρτάται από την ενέργεια των απορροφούμενων φωτονίων σε συνάρτηση με την ενέργεια των χημικών δεσμών. Επειδή η υπεριώδης ακτινοβολία έχει μεγαλύτερης ενέργειας φωτόνια, είναι ικανή να σπάει πιο ισχυρούς δεσμούς και περισσότερων τύπων δεσμούς. Ωστόσο όλα τα μήκη κύματος ανεξάρτητα αν ανήκουν στο υπεριώδες ή στο ορατό φάσμα δεν είναι το ίδιο καταστροφικά. Η αποικοδόμηση πραγματοποιείται σε συγκεκριμένα μήκη κύματος επειδή η απορρόφηση της ακτινοβολίας και η ικανότητα της να διασπάει χημικούς δεσμούς εξαρτάται από το μήκος κύματός της. Γενικά ισχύει ότι όσο μικρότερο είναι το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, τόσο πιο έντονα απορροφάται από τα πολυμερή και τόσο μεγαλύτερη είναι η ενέργεια των φωτονίων. Το ποσό της ενέργειας που απορροφάται σαν συνάρτηση του μήκους κύματος εξαρτάται από τις σχετικές εντάσεις της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και από τις ιδιότητες απορρόφησης των υλικών.

Η ευαισθησία ενός υλικού στα μήκη κύματος, μιας συγκεκριμένης πηγής φωτός, αναφέρεται ως φάσμα ενεργοποίησης και εξαρτάται από το φάσμα απορρόφησης του υλικού, από το φάσμα εκπομπής του καθώς και από την κβαντική απόδοση της αποικοδόμησης από τα απορροφούμουνα μήκη κύματος. Το φάσμα ενεργοποίησης πρέπει να προσδιοριστεί πειραματικά λόγω του ότι οι κβαντικές αποδόσεις δεν μπορούν να προβλεφθούν από θεμελιώδης αρχές και συνήθως δεν είναι ίδιο με την ενέργεια του φάσματος απορρόφησης του υλικού. Τα δεδομένα από πειραματικές μετρήσεις έδειξαν ένα μεγάλο εύρος του φάσματος της ακτινοβολίας στο οποίο είναι ευαίσθητα τα διαφορετικά πολυμερή υπό τεχνητή ηλιακή ακτινοβολία. Πιο αναλυτικά θα μπορούσαμε να πούμε ότι ενώ τα μικρότερα μήκη κύματος (<350 nm) είναι υπεύθυνα για τις περισσότερες από τις οπτικές αλλαγές που παρατηρούνται σε αρκετά πολυμερή, οι μεταβολές στις μηχανικές τους ιδιότητες οφείλονται σε μήκη κύματος μεγαλύτερα από τα 350 nm τα οποία μπορεί να εκτείνονται ακόμα και στην περιοχή του ορατού φάσματος (400 – 700 nm).

Θερμοκρασία

Οι θερμοκρασιακές διαφορές στις διάφορες κλιματικές ζώνες της γης είναι αρμόδιες σε μεγάλο βαθμό για τις διακυμάνσεις στην αποικοδόμηση των υλικών. Οι περιοχές οι οποίες εκτίθενται περισσότερο στην ηλιακή ακτινοβολία είναι και αυτές που υπόκεινται στις υψηλότερες θερμοκρασίες. Και οι δύο αυτές παράμετροι είναι υψηλότερες κοντά στον ισημερινό και μειώνονται καθώς αυξάνεται το γεωγραφικό πλάτος. Οι πολύ υψηλές

θερμοκρασίες μπορεί να επηρεάσουν και να εντείνουν σημαντικά την καταστροφική δράση της ηλιακής ακτινοβολίας στα πολυμερή υλικά, μέσω της επιτάχυνσης του βαθμού των δευτερευόντων αντιδράσεων που ακολουθούν τα αρχικά στάδια της φωτο-οξειδωτικής αποικοδόμησης καθώς και της μεταβολής της διαδικασίας της αντίδρασης. Για παράδειγμα η αύξηση, με τη θερμοκρασία, του ποσοστού διάχυσης του οξυγόνου και των βαθμών των αντιδράσεων των ελεύθερων ριζών μπορεί να αλλάξει τον κύριο μηχανισμό της αποικοδόμησης. Εξαιτίας των διαφορών ανάμεσα στα υλικά σχετικά με την επίδραση της θερμοκρασίας στις δευτερεύουσες αντιδράσεις, η σταθερότητά τους μπορεί να μεταβληθεί σε διαφορετικό βαθμό με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Οι φυσικές τάσεις που οφείλονται στις θερμοκρασιακές διαφορές μεταξύ της επιφάνειας και της υπόλοιπης μάζας των πολυμερών υλικών προκαλούνται από τη χαμηλή θερμική αγωγιμότητα και θερμοχωρητικότητα αυτών των υλικών. Σε αυτές τις τάσεις οφείλονται και οι ρωγμές των περισσότερων υλικών που χρησιμοποιούνται ως μέσα επικάλυψης. Ακόμα και τα πιο εύθραυστα υλικά δεν θα υποβαθμίζονταν σε συνθήκες απουσίας αυτών των τάσεων. Η θερμοκρασία είναι επίσης στενά συνδεδεμένη με το νερό σε όλες του τις εκφάνσεις. Η αύξηση της θερμοκρασίας επιταχύνει τις αντιδράσεις υδρόλυσης ενώ η μείωσή της προκαλεί συμπύκνωση των υδρατμών του περιβάλλοντα αέρα με τη μορφή υγρασίας πάνω στο υλικό. Η αυξομειώσεις της θερμοκρασίας εντείνουν τις τάσεις που αναπτύσσονται στα υλικά και οδηγούν σε δομική αστάθεια των υλικών. Οι ημερήσιες μέσες τιμές καθώς και οι ακραίες θερμοκρασίες του αέρα είναι μια σημαντική μέτρηση που πρέπει να γίνεται ώστε να ποσοτικοποιηθούν οι θερμοκρασιακές συνθήκες κατά την διάρκεια της έκθεσης των υλικών στην ηλιακή ακτινοβολία στην φυσική γήρανση. Ωστόσο οι θερμοκρασίες οι οποίες αναπτύσσονται στα υλικά είναι μεγαλύτερες από αυτές που επικρατούν στην περιβάλλουσα ατμόσφαιρα. Η θερμοκρασία στη επιφάνεια του υλικού που εκτίθενται εξαρτάται από το ποσό της απορροφούμενης ακτινοβολίας, το ποσοστό εκπομπής του δείγματος, της θερμικής αγωγιμότητάς του, καθώς και της μεταφοράς θερμότητας με το περιβάλλον μέσω αγωγής και συναγωγής. Ένα μεγάλο ποσό της απορροφούμενης ακτινοβολίας μετατρέπεται σε θερμότητα, επίσης το ποσό της ακτινοβολίας που απορροφάται εξαρτάται πολύ από το χρώμα του υλικού, με τα άσπρα υλικά να απορροφούν ένα ποσοστό περίπου 20% από την προσπίπτουσα ακτινοβολία ενώ τα μαύρα περίπου 90%. Αυτό συνεπάγεται ότι όσο πιο σκούρο είναι το χρώμα του υλικού τόσο μεγαλύτερη θερμοκρασία αναπτύσσεται σε αυτό. Έχουν αναφερθεί επιφανειακές θερμοκρασίες που αγγίζουν ακόμα και τους 77 ^{0}C σε πλαστικά δείγματα που είναι εκτεθειμένα στην ηλιακή ακτινοβολία [124]. Επειδή είναι πρακτικά αδύνατο να καταγραφούν οι επιφανειακές θερμοκρασίες για κάθε δείγμα ξεχωριστά, συνήθως τοποθετούνται λεπτοί μεταλλικοί αισθητήρες λευκού και μαύρου χρώματος προκειμένου να καταγραφούν οι ελάχιστες και οι μέγιστες θερμοκρασίες αντίστοιχα.

Υγρασία

Όλα τα υλικά που έχουν εξωτερική χρήση εκτίθενται στην υγρασία, η οποία σε συνδυασμό με την ηλιακή ακτινοβολία, συμβάλλει σημαντικά στην αποικοδόμηση των πολυμερών υλικών. Η μορφή και το ποσό της υγρασίας ποικίλει πολύ και εξαρτάται από την γεωγραφική περιοχή και τη θερμοκρασία της ατμόσφαιρας. Η υγρασία μπορεί να έχει την μορφή υδρατμών στην ατμόσφαιρα ή στην επιφάνεια των δειγμάτων, βροχής, δρόσου, χιονιού, πάγου ή ακόμα και χαλάζι. Ο ρυθμός με τον οποίο πραγματοποιείται η υγροποίηση καθώς και η χρονική διάρκεια της έκθεσης των υλικών είναι πιο σημαντικές παράμετροι ακόμα και από την ποσότητα της υγρασίας που τελικά επικάθεται στην επιφάνεια των υλικών. Η διεισδυτική ικανότητα της υγρασίας, επομένως και η επίδρασή της στην αποικοδόμηση, είναι σημαντικά μεγαλύτερη όταν η οι υδρατμοί επικάθονται στο υλικό για μεγάλο χρονικό διάστημα.

Η υγρασία παρεμβαίνει στο μηχανισμό της αποικοδόμησης μέσω χημικών αντιδράσεων στις διαδικασίες υδρόλυσης και ασκώντας μηχανικές τάσεις κατά την απορρόφηση ή την εκρόφηση της [97]. Μπορεί επίσης να ενεργήσει ως διαλύτης ή μεταφορέας, π.χ. να διηθίσει

μακριά τους πλαστικοποιητές ή να μεταφέρει διαλυμένο οξυγόνο. Η υγρασία όπως ειπώθηκε παραπάνω δημιουργεί μηχανικές τάσεις σε αρκετά υλικά. Το απορροφούμενο νερό, με την επέκταση του όγκου των επιφανειακών στρωμάτων, οδηγεί σε τάσεις συμπίεσης εξωτερικά και σε τάσεις εφελκυσμού στο εσωτερικό του υλικού. Η απορρόφηση του νερού είναι μια ελεγχόμενη διαδικασία διάχυσης, η οποία μπορεί να φτάσει σε ισορροπία μετά από βδομάδες ή ακόμα και μήνες σε λεπτά τεμάχια πολυμερών υλικών εξαιτίας του μικρού ρυθμού διάχυσης. Η ηλιακή ακτινοβολία έχει έντονη επίδραση στην υγρασία που απορροφάται και προκαλεί τις τάσεις εξαιτίας του σχηματισμού πολικών και υδρόφιλων ομάδων, οι οποίες αυξάνουν την τάση του υλικού να απορροφήσει την υγρασία. Επίσης, πολλές φωτοχημικές διαδικασίες γήρανσης που οφείλονται στην ηλιακή ακτινοβολία προκαλούν ευθραυστότητα στην επιφάνεια ενισχύοντας την τάση ραγίσματος υπό τις τάσεις εφελκυσμού. Παρακάτω δίνεται ένα παράδειγμα της συνεργιστικής δράσης των διαφόρων παραγόντων που επιδρούν στην αποικοδόμηση των υλικών κατά την γήρανσή τους. Τα υψηλά επίπεδα υγρασίας σε συνάρτηση με την θερμότητα μπορούν να προκαλέσουν σε τροπικά και υποτροπικά κλίματα την ανάπτυξη μικροβίων. Η ανάπτυξη διαφόρων μικροοργανισμών μπορούν να επηρεάσουν σε πολύ μεγάλο βαθμό την αποικοδόμηση των υλικών παρ' όλο που δεν λαμβάνονται ως παράγοντες γήρανσης. Οι τυπικές μετρήσεις που γίνονται στις εγκαταστάσεις έκθεσης των υλικών είναι μετρήσεις σχετικής υγρασίας και του χρόνου παραμονής της υγρασίας στην επιφάνεια των υλικών.

Οξυγόνο

Οι φώτο-οξειδωτικές αντιδράσεις, των οποίων η έναρξη οφείλεται στην συνεργιστική δράση της ηλιακής ακτινοβολίας και του οξυγόνου, είναι υπεύθυνες για την αποικοδόμηση των πολυμερών κατά της έκθεση τους στο περιβάλλον. Η διείσδυση του οξυγόνου στα πολυμερή είναι ένας κρίσιμος παράγοντας και εξαρτάται από την διάχυση, η οποία με την σειρά της εξαρτάται από την θερμοκρασία, τον τύπο του πολυμερούς και την μορφολογία του. Η σημασία του οξυγόνου στην διαδικασία της γήρανσης αποδεικνύεται από το γεγονός ότι η φωτο-οξείδωση στα πολυμερή που απορροφούν μικρή ποσότητα ηλιακής ακτινοβολίας στην περιοχή του υπεριώδους, όπως για παράδειγμα οι πολυολεφίνες, μειώνεται σημαντικά στο κέντρο λεπτών δειγμάτων εξαιτίας της μικρής παροχής του οξυγόνου. Έχει αποδειχθεί ότι ο παράγοντας ελέγχου της διαδικασίας της φωτο-οξείδωσης σε δείγματα προπυλενίου και πολυαιθυλενίου, σε ένα βάθος όπου ο ρυθμός κατανάλωσης του οξυγόνου είναι μεγαλύτερος από αυτόν της πλήρωσης του χώρου αυτού από το περιβάλλον, είναι η διάχυση του οξυγόνου και όχι η υπεριώδης ακτινοβολία [123].

Το οξυγόνο μπορεί να προωθεί την διαδικασία της αποικοδόμησης των υλικών με αρκετούς τρόπους:

1. Η αντίδρασή του με τις ελεύθερες ρίζες που είναι αποτέλεσμα των σχάσεων των δεσμών λόγω της ηλιακής ακτινοβολίας, έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία ριζών υπεροξειδίου. Οι ρίζες αυτές διαδίδουν τις αλυσιδωτές αντιδράσεις και πολλαπλασιάζουν την καταστρεπτική επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας.

2. Η αντίδραση με φωτοευαίσθητες ουσίες, για παράδειγμα των κετονών, οι οποίες κατά την διέγερσή τους από την ακτινοβολία οδηγούν στην δημιουργία ριζών οξυγόνου. Οι ρίζες οξυγόνου είναι πολύ δραστικές και ευθύνονται για την ταχεία αποικοδόμηση των πολυμερών, κυρίως αυτών που περιέχουν ακόρεστους δεσμούς όπως το φυσικό ελαστικό και τα συνθετικά ελαστομερή.

3. Το οξυγόνο μπορεί επίσης να αυξήσει την ποσότητα της ηλιακής ακτινοβολίας η οποία απορροφάται δεσμεύοντας τους ελεύθερους ακόρεστους δεσμούς των υδρογονανθράκων μέσω του σχηματισμού συμπλόκων με τα αυτά τα δομικά μόρια.

Ατμοσφαιρικοί Ρύποι

Η παρουσία του όζοντος στην ατμόσφαιρα είναι αποτέλεσμα της φωτολυτικής αντίδρασης του οξυγόνου από την υπεριώδη ακτινοβολία στις ανώτερες στοιβάδες της ατμόσφαιρας αλλά και της αντίδρασης της ακτινοβολίας που φτάνει στην επιφάνεια της γης με τους ατμοσφαιρικούς ρύπους, όπως τα οξείδια του αζώτου (NO_x) και τους υδρογονάνθρακες (H/C) κυρίως από τα καυσαέρια των αυτοκινήτων. Είναι ισχυρά οξειδωτικό και αντιδρά ραγδαία με τα ελαστομερή αλλά και με τα πολυμερή υλικά φέροντα ακόρεστους δεσμούς, μετατρέποντας τα σε πιο σκληρά και εύθραυστα υλικά, ειδικά υπό τάσεις συμπίεσης. Στους ατμοσφαιρικούς ρύπους συμπεριλαμβάνονται επίσης οξείδια του θείου (SO_x), υδρογονάνθρακες (H/C), οξείδια του αζώτου (NO_x) καθώς και σωματίδια ύλης όπως άμμος, σκόνη, χώμα και αιθάλη. Κάποια από αυτά αντιδρούν άμεσα με τα οργανικά υλικά, αλλά η επίδρασή τους είναι πιο έντονη και καταστροφική όταν συνδυάζονται με τους άλλους κλιματικούς παράγοντες.

Η όξινη βροχή είναι μια πολύ σημαντική συνέπεια των ρύπων η οποία αναπτύχθηκε από αστικές και κυρίως από βιομηχανικές εκπομπές και φαίνεται πως καταστρέφει οργανικά αλλά και ανόργανα υλικά τα οποία εκτίθενται στην ατμόσφαιρα. Ωστόσο, αραιό θειικό οξύ δημιουργείται μόνο όταν το διοξείδιο του θείου (SO_2) και το νερό στην επιφάνεια του υλικού εκτεθούν στην ηλιακή ακτινοβολία και προκαλεί άμεσο αποχρωματισμό και ευθραυστότητα των πολυμερών [125]. Η όξινη βροχή προωθεί την υδρολυτική αποικοδόμηση και έτσι είναι ένας από τους πολύ σημαντικούς παράγοντες της γήρανσης των πολυμερών υλικών των [126] οποίων ο μηχανισμός περιλαμβάνει υδρόλυση. Τα οξέα είναι επίσης πιθανό να μειώνουν την δράση των φωτο-σταθεροποιητών αμίνης (HALS) αντιδρώντας με αυτούς προς τον σχηματισμό αλάτων. Παρ' όλο που γενικά θα μπορούσε να ειπωθεί πως τα οξέα δρουν συνεργιστικά με την ηλιακή ακτινοβολία και επιταχύνουν την διαδικασία της γήρανσης, η κατακρήμνιση (καθίζηση) τους μπορεί επίσης να επιβραδύνει την διαδικασία αυτή στα πολυμερή [126]

3.3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΓΗΡΑΝΣΗΣ

Τα πειράματα γήρανσης γίνονται είτε στο περιβάλλον και ονομάζονται πειράματα **φυσικής γήρανσης**, είτε στο εργαστήριο σε συσκευές προσομοίωσης των συνθηκών του περιβάλλοντος και ονομάζονται πειράματα **τεχνητής γήρανσης**. Ωστόσο επιταχυνόμενα πειράματα γήρανσης μπορούν να πραγματοποιηθούν και με τους δύο τύπους γήρανσης.

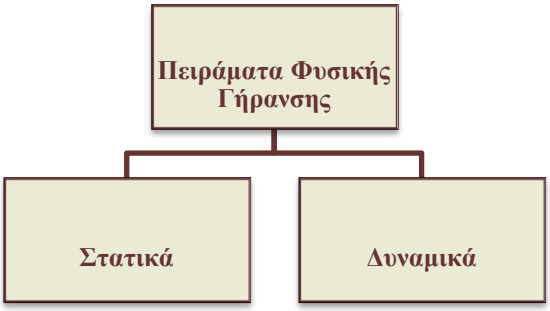
3.3.1 Φυσική Γήρανση

Τα πειράματα φυσικής γήρανσης χαρακτηρίζονται συνήθως ως «φυσικά» ή «επιταχυνόμενα». Ιδανικά τα «φυσικά» πειράματα θα μπορούσαν να γίνονται με έκθεση των υλικών στο πραγματικό περιβάλλον που επρόκειτο να χρησιμοποιηθούν και με τον σωστό προσανατολισμό. Η τεχνική για τα πειράματα αυτά είναι η τοποθέτηση των δειγμάτων σε υπό γωνία στηρίγματα σε περιοχές που μεγιστοποιούν την επίδραση των συστατικών του κλίματος, και κυρίως της ηλιακής ακτινοβολίας. Επειδή αυτά τα πειράματα θα αναπαράγουν τελικά μεγαλύτερη υποβάθμιση από την πραγματική, στην πραγματικότητα είναι πειράματα φυσικής επιταχυνόμενης γήρανσης. Έχει επικρατήσει επίσης ο εξής διαχωρισμός. Τα πειράματα φυσικής γήρανσης διαχωρίζονται σε αυτά τα οποία γίνονται «στατικά» σε προκαθορισμένες θέσεις, και στα «δυναμικά» των οποίων ο προσανατολισμός έκθεσης μεταβάλλεται κατά την διάρκεια των πειραμάτων, ή ακολουθείται η πορεία του ήλιου. Τα «επιταχυνόμενα» πειράματα γήρανσης περιλαμβάνουν τεχνικές που αυξάνουν την θερμοκρασία ή την ακτινοβολία ή και τα δύο μαζί.

Πολύ σημαντική παράμετρος στα πειράματα της φυσικής γήρανσης είναι η επιλογή της τοποθεσίας έκθεσης. Αυτή γίνεται συνήθως λαμβάνοντας υπ' όψιν την τοποθεσία έκθεσης του υλικού κατά την τελική του χρήση καθώς και την ανθεκτικότητά του. Συνήθως ένα υλικό εκτίθεται σε παραπάνω από μία τοποθεσίες οι οποίες είναι κλιματολογικά διαφορετικές.

Λόγω των διαφορών που παρατηρούνται στο κλίμα από εποχή σε εποχή μέσα στον ίδιο χρόνο, αλλά και από χρόνο σε χρόνο, η επαναλαμβανόμενη έκθεση των υλικών για τουλάχιστον δύο χρόνια επιβάλλεται. Τα αποτελέσματα πειραμάτων τα οποία διαρκούν για χρονικό διάστημα μικρότερο των 12 μηνών είναι εξαρτώμενα από την εποχή του χρόνου που πραγματοποιήθηκαν.

Όπως αναφέρθηκε και νωρίτερα τα πειράματα φυσικής γήρανσης μπορούν να χαρακτηρισθούν στατικά ή δυναμικά ανάλογα με το τρόπο διεξαγωγής των πειραμάτων. (Σχήμα 3. 2)



Σχήμα 3. 2: Κατηγορίες πειραμάτων φυσικής γήρανσης

Στατικά Πειράματα Γήρανσης

Τα «στατικά» πειράματα γήρανσης μπορούν να γίνουν με ποικίλες μεθοδολογίες. Κάποιες από αυτές περιλαμβάνουν την έκθεση των υλικών σε συγκεκριμένα στηρίγματα κάποιες φορές κάτω από γυαλί, πρόσθετη υγρασία, και άλλες συνθήκες οι οποίες επηρεάζουν τους κρίσιμους κλιματικούς παράγοντες που επιδρούν στην γήρανση των υλικών. Οι συνθήκες των πειραμάτων κάθε φορά καθορίζονται από το υλικό και πρέπει να προσομοιώνουν, με τον καλύτερο και πιο ρεαλιστικό τρόπο, τις χειρότερες συνθήκες τις οποίες ενδεχομένως να αντιμετώπιζε το υλικό κατά την χρήση του. Η κατεύθυνση και η γωνία έκθεσης του υλικού καθορίζεται και πάλι από την τελική χρήση του υλικού. Η ποσότητα της ακτινοβολίας, η θερμότητα και η υγρασία καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από την γωνία έκθεσης του υλικού. Για παράδειγμα αν τα υλικά χρησιμοποιούνται σε παράθυρα ή πόρτες καλό είναι η γωνία έκθεσης να ρυθμιστεί στις 90^0. Η γωνία των 5^0 είναι γενικά προτιμότερη ώστε να μην συσσωρεύεται βρόχινο νερό και επίσης γιατί με αυτό τον τρόπο παρασύρονται μαζί με το νερό και τυχόν ακαθαρσίες των υλικών.

Δυναμικά Πειράματα Γήρανσης

Παρ' όλο που στα στατικά πειράματα ο βαθμός επίδρασης των κρίσιμων παραγόντων του καιρού μπορούν να μεταβληθούν από την γωνία έκθεσης, καμία γωνία δεν είναι ιδανική για όλες τις εποχές του χρόνου.

Αρκετές είναι οι τεχνικές που έχουν αναπτυχθεί στα δυναμικά πειράματα προκειμένου να προσομοιάζεται όσο το δυνατόν καλύτερα η ετήσια έκθεση στην ακτινοβολία και στην θερμοκρασία των υλικών. Σε κάποια από αυτές χρησιμοποιούνται κινητά στηρίγματα τα οποία ρυθμίζονται έτσι ώστε να ακολουθούν τον ήλιο από την ανατολή ως τη δύση του. Επίσης κάποια στηρίγματα συνδυάζουν και αλλαγές στην γωνία έκθεσης. Τα πειράματα αυτά δεν διαφέρουν από τα στατικά όταν επρόκειτο για περιοχές όπου η ακτίνες του ηλίου προσπίπτουν υπό την ίδια γωνία όλες τις εποχές του χρόνου. Τέλος θα μπορούσε να προστεθεί και ψεκασμός νερού προκειμένου να αυξηθούν και οι τρεις κρίσιμοι παράγοντες του περιβάλλοντος, η ηλιακή ακτινοβολία, η θερμοκρασία και η υγρασία. Με αυτόν τον

τρόπο μπορεί να επιταχυνθεί η υποβάθμιση αρκετών υλικών κατά την διάρκεια των στατικών πειραμάτων γήρανσης.

3.3.2 Τεχνητή Γήρανση

Ως πειράματα τεχνητής γήρανσης νοούνται αυτά που πραγματοποιούνται στο εργαστήριο. Τα πειράματα αυτά είναι πάντα επιταχυνόμενα. Τα επιταχυνόμενα πειράματα τεχνητής γήρανσης πραγματοποιούνται τα τελευταία τουλάχιστον 80 χρόνια προκειμένου να διαπιστωθούν, σε μικρό χρονικό διάστημα, οι μεταβολές που προκαλούνται στα υλικά λόγω της φυσικής γήρανσης. Η δυνατότητα των πειραμάτων αυτών να γίνονται σε ελεγχόμενες και σε αναπαραγωγίσιμες συνθήκες τα καθιστά πολύ σημαντικά.

Είναι πολύ χρήσιμα στην έρευνα και ανάπτυξη νέων πολυμερών υλικών. Επίσης χρησιμοποιούνται για τον ποιοτικό έλεγχο και συγκεκριμένα πειράματα. Παρ' όλα αυτά η χρήση τους για την πρόβλεψη της ζωής των υλικών είναι ακόμα υπό μελέτη και ανάπτυξη. Οι συσκευές τεχνητής γήρανσης έχουν την μοναδική δυνατότητα να επιταχύνουν και επίσης να προσομοιώνουν τις επιπτώσεις του φυσικού περιβάλλοντος. Το περιβάλλον είναι αρκετά πολύπλοκο, οι συσκευές λοιπόν που χρησιμοποιούνται γι' αυτά τα πειράματα θα πρέπει να προσομοιώνουν τουλάχιστον την ηλιακή ακτινοβολία, την υγρασία και την θερμοκρασία. Η δυνατότητα της ρύθμισης αυτών των βασικών παραγόντων είναι πλέον απαραίτητη στο βασικό σχεδιασμό στις περισσότερες συσκευές τεχνητής επιταχυνόμενης γήρανσης.

Εργαστηριακά Πειράματα Επιταχυνόμενης Γήρανσης

Η συσκευές επιταχυνόμενης γήρανσης χρησιμοποιούνται τα τελευταία τουλάχιστον 80 χρόνια, με την αναγκαιότητα τους να αυξάνεται συνεχώς καθώς αυξάνεται η ανάγκη για πιο ανθεκτικά υλικά, και για λιγότερο χρονοβόρα πειράματα προκειμένου να προσδιορισθούν οι επιπτώσεις της φυσικής γήρανσης για μεγάλες χρονικές περιόδους. Η σπουδαιότητα των συσκευών αυτών έγκειται στην δυνατότητα που δίνεται να προσομοιωθούν επιταχυνόμενα οι διαδικασίες της φυσικής γήρανσης υπό ελεγχόμενες συνθήκες που μπορούν να αναπαραχθούν. Είναι πολύ μεγάλη η χρησιμότητά τους στην έρευνα και στην ανάπτυξη νέων δομών πολυμερών υλικών καθώς και στον ποιοτικό έλεγχο. Ωστόσο η χρήση τους για την πρόβλεψη της ζωής των υλικών είναι ακόμα υπό ανάπτυξη [119].

Οι συσκευές αυτές έχουν την μοναδική ικανότητα να επιταχύνουν αλλά και να προσομοιώνουν την επίδραση του φυσικού περιβάλλοντος. Σε κάποιες περιπτώσεις η προσομοίωση ενός συγκεκριμένου περιβάλλοντος απαιτεί ακραίες συνθήκες όπως για παράδειγμα η εξομοίωση του εσωτερικού ενός αυτοκινήτου. Η σωστή τεχνική για την προσομοίωση απαιτεί την γνώση της ευαισθησίας και της εξάρτησης του υλικού από τους κλιματικούς παράγοντες που προκαλούν την αποικοδόμησή του, αφού η συσχέτιση των αποτελεσμάτων με τις επιδράσεις από την φυσική έκθεση στο περιβάλλον απαιτεί την εγκυρότητα αυτών των πειραμάτων. Για παράδειγμα πρέπει να διασφαλίζεται ότι οι φυσικές και χημικές μεταβολές που συμβαίνουν είναι παρόμοιες, και ότι τα υλικά ταξινομούνται σωστά με βάση την σταθερότητά τους. Αυτές οι απαιτήσεις μπορούν να ικανοποιηθούν μόνο αν εντείνονται κατάλληλα οι κρίσιμοι κλιματικοί παράγοντες έτσι ώστε οι σύνθετες αλληλεπιδράσεις των αποτελεσμάτων τους να αναπαράγονται σωστά. Αν και η μεταβλητότητα των ατμοσφαιρικών παραγόντων γήρανσης στο φυσικό περιβάλλον αποκλείει μια ακριβή προσομοίωση των πραγματικών συνθηκών, θα πρέπει τουλάχιστον να προσομοιώνονται το πλήρες φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας από την τεχνητή πηγή φωτός της συσκευής, καθώς και η έντασή της, και να εξασφαλίζονται οι κατάλληλες τιμές υγρασίας και θερμοκρασίας. Η δυνατότητα ρύθμισης των ανωτέρω παραγόντων αποτελεί πλέον μία από τις βασικές παραμέτρους σχεδιασμού των συσκευών επιταχυνόμενης γήρανσης. Η πιο σημαντική ανησυχία κατά την διάρκεια των πειραμάτων της επιταχυνόμενης γήρανσης στο εργαστήριο είναι η φασματική κατανομή ισχύος της πηγής ακτινοβολίας. Η εξομοίωση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και των σχετικών συχνοτήτων της επίγειας ηλιακής ακτινοβολίας είναι κρίσιμη προκειμένου να γίνει σωστά η εξομοίωση της αποικοδόμησης

που οφείλεται στην φυσική έκθεση των υλικών στις καιρικές συνθήκες. Η απορρόφηση του φωτός, που είναι απαραίτητη προϋπόθεση για την αποικοδόμηση, καθώς και η σχάση των δεσμών, το αρχικό φωτοχημικό βήμα που ακολουθεί την απορρόφηση του φωτός, είναι εξαρτώμενα από το μήκος κύματος. Τα μήκη κύματος που απορροφώνται καθώς και το κλάσμα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας που απορροφάται σε κάθε μήκος κύματος προσδιορίζονται από την σχέση μεταξύ του φάσματος απορρόφησης του υλικού και της φασματικής κατανομής ισχύος της τεχνητής πηγής ακτινοβολίας. Επίσης έχει πλέον αποδειχθεί το γεγονός ότι οι διαφορές μεταξύ της τεχνητής και της φυσικής πηγής στην αναλογία των συχνοτήτων, μεγάλων έναντι μικρών μηκών κύματος υπεριώδους ακτινοβολίας, μεταβάλλουν τον μηχανισμό της αποικοδόμησης μερικών αρωματικών πολυμερών και διαστρεβλώνουν τις ανταγωνιστικές δράσεις που προκαλούνται από αυτές τις περιοχές του φάσματος. Ωστόσο, η φασματική κατανομή ορισμένων πηγών φωτός που χρησιμοποιούνται ευρέως στις συσκευές επιταχυνόμενης γήρανσης, παρουσιάζουν πολύ μικρή ομοιότητα με αυτήν της ηλιακής ακτινοβολίας στην επιφάνεια της γης που αναφέρεται ως «φως ημέρας».

Χρησιμοποιούμενοι Λαμπτήρες στις Συσκευές Γήρανσης

Οι λαμπτήρες οι οποίοι χρησιμοποιούνται συνήθως στις συσκευές γήρανσης είναι οι εξής:

- **Λαμπτήρες τόξου άνθρακα (Carbon arc)**
- **Λαμπτήρες Τόξου Ξένου (Xenon arc)**
- **Λαμπτήρες Φθορισμού υπεριώδους ακτινοβολίας (Fluorescent Ultraviolet Lamps)**
- **Μεταλλικοί Λαμπτήρες Αερίου (Metal Halide lamps)**

Παρακάτω γίνεται μια σύντομη περιγραφή της κάθε κατηγορίας λαμπτήρων.

Λαμπτήρες Τόξου Άνθρακα (Carbon arc)

Το εσωκλειόμενο τόξο χρησιμοποιεί τα στερεά και διάτρητα ηλεκτρόδια άνθρακα με πυρήνα «εν θερμώ» μέσα στην ημίκλειστη γυάλινη (βιοπυριτική) σφαίρα, η οποία παρέχει φιλτράρισμα των μικρών μηκών κύματος της υπεριώδους ακτινοβολίας (υπεριώδης ακτινοβολία C) και ατμόσφαιρα μικρής περιεκτικότητας σε οξυγόνο προκειμένου να ενισχύεται η απόδοση του τόξου. Η φασματική κατανομή ισχύος διαφέρει σημαντικά από αυτήν της ηλιακής ακτινοβολίας τόσο στην περιοχή του υπεριώδους όσο και του ορατού φάσματος της ακτινοβολίας. Σε μεγάλα μήκη κύματος στην περιοχή του υπεριώδους αποδίδει πολύ μεγαλύτερης έντασης ακτινοβολία σε σχέση με το φως της ημέρας ενώ αποδίδει πολύ μικρότερης έντασης ακτινοβολία κάτω από την περιοχή των 350 nm καθώς και στην ορατή περιοχή του φάσματος. Τα υλικά λοιπόν που απορροφούν κυρίως σε μικρά μήκη κύματος της υπεριώδους ακτινοβολίας (UV-C και UV-B) δεν επηρεάζονται ιδιαίτερα από τις συγκεκριμένες πηγές φωτός, σε αντίθεση με αυτά που απορροφούν σε μεγαλύτερα μήκη κύματος της υπεριώδους ακτινοβολίας (UV-A) τα οποία επηρεάζονται σημαντικά. Ο βαθμός σταθερότητας λοιπόν των υλικών αυτών μπορεί να παρουσιάσει αντίθετα αποτελέσματα μετά από έκθεση σε αυτή την πηγή σε σχέση με την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας.

Υπάρχει επίσης και μια δεύτερη κατηγορία λαμπτήρων τόξου ανοιχτού τύπου (open flame carbon arc, αναφέρονται επίσης και ως Sunshine carbon arc) στις οποίες χρησιμοποιούνται ηλεκτρόδια χαλκού και η διαδικασία γίνεται παρουσία αέρα. Οι λαμπτήρες αυτοί χωρίς την προσθήκη κάποιου φίλτρου εκπέμπουν σημαντικές ποσότητες υπεριώδους ακτινοβολίας μικρού κύματος, στην περιοχή δηλαδή του φάσματος της ηλιακής ακτινοβολίας που δεν φτάνει στην επιφάνεια της γης. Υπάρχουν βέβαια φίλτρα τα οποία χρησιμοποιούνται για την διόρθωση της εκπομπής τους στα μικρά μήκη κύματος. Συγκρίνοντας τους λαμπτήρες αυτούς με του κλειστού τύπου που προαναφέρθηκαν είναι σαφώς πιο κοντά το εκπεμπόμενο φάσμα τους σε αυτό του φυσικού φωτός ειδικά σε μήκη κύματος μικρότερα των 360 nm και αποκλίνει επίσης λιγότερο σε μήκη μεγαλύτερα αυτού. Διαφορετικοί τύποι

φίλτρων χρησιμοποιούνται επίσης σε συνδυασμό με αυτούς του λαμπτήρες προκειμένου να προσομοιωθεί η έκθεση των υλικών ακόμα και μέσα από τζάμι.

Λόγω των προαναφερθέντων προβλημάτων παρατηρούνται διαφορές στο μηχανισμό και στον τύπο της αποικοδόμησης. Η συσκευές που χρησιμοποιούν λαμπτήρες τόξου (είτε της μίας είτε της άλλης κατηγορίας), έχουν την δυνατότητα για ψεκασμό των δειγμάτων και ρύθμιση της υγρασίας και της θερμοκρασίας. Και οι δύο τύποι λαμπτήρων τόξου άνθρακα απαιτούν συχνή αντικατάστασή τους εξαιτίας των αλλαγών που παρατηρούνται στα χαρακτηριστικά μετάδοσης της υπεριώδους ακτινοβολίας. Οι συσκευές αυτές χρησιμοποιούνταν για αρκετά χρόνια. Αν και στις μέρες μας έχουν αντικατασταθεί σχεδόν πλήρως από συσκευές με σύστημα λαμπτήρων ξένου υπάρχουν ακόμα κάποιες εφαρμογές τους

Λαμπτήρες Τόξου Ξένου (Xenon arc)

Οι συσκευές επιταχυνόμενης γήρανσης αναβαθμίστηκαν σημαντικά μετά την είσοδο των λαμπτήρων ξένου στη δεκαετία του 1950 στην Ευρώπη και του 1960 στην Αμερική. Με την χρήση των κατάλληλων φίλτρων οι λαμπτήρες αυτοί προσομοιάζουν σε ικανοποιητικό βαθμό την επίγεια ηλιακή ακτινοβολία τόσο στην περιοχή του υπερύθρου όσο και στην περιοχή του ορατού από οποιαδήποτε άλλη τεχνητή πηγή. Υπάρχουν επίσης ειδικά φίλτρα τα οποία απορροφούν το 50% της ακτινοβολίας που εκπέμπουν στην περιοχή του υπέρυθρου και έτσι όχι μόνο αυξάνεται η ακρίβεια της προσομοίωσης του φυσικού φωτός αλλά παράλληλα μειώνεται και η θερμοκρασία η οποία αναπτύσσεται στο υλικό λόγω της απορρόφησης της εν λόγω ακτινοβολίας. Χρησιμοποιούνται ακόμα και άλλα φίλτρα τα οποία προσομοιώνουν την έκθεση μέσω του τζαμιού ενός παράθυρου για τις χρήσεις τις οποίες απαιτείται. Σε αντίθεση με τις συσκευές που χρησιμοποιούν λαμπτήρες τόξου άνθρακα υπάρχει η δυνατότητα ελέγχου της έντασης της ακτινοβολίας. Οι συσκευές αυτές μπορεί να είναι είτε αερόψυκτες είτε υδρόψυκτες. Ο τρόπος ψύξης επηρεάζει το σύστημα των φίλτρων αλλά έχει αμελητέα επίδραση στη φασματική κατανομή ισχύος της ακτινοβολίας. Η υπεριώδης ακτινοβολία προκαλεί φθορές στο σύστημα των φίλτρων, τα οποία πρέπει να αντικαθίσταται ανά τακτά χρονικά διαστήματα όπως φυσικά και οι λαμπτήρες. Οι συσκευές αυτές δίνουν επίσης την δυνατότητα στον χρήστη να ελέγχει την θερμοκρασία και την σχετική υγρασία.

Λαμπτήρες Φθορισμού Υπεριώδους Ακτινοβολίας (Fluorescent Ultraviolet Lamps)

Οι λαμπτήρες της κατηγορίας αυτής παρουσιάζουν μια ανεπάρκεια στα μεγάλα μήκη κύματος της υπεριώδους ακτινοβολίας, και εκτός από μερικές γραμμές φάσματος εκπομπής υδραργύρου στην περιοχή του ορατού, δεν εκπέμπουν στο ορατό και στο υπέρυθρο φάσμα, περιοχές οι οποίες βέβαια παρουσιάζονται τόσο στο φυσικό φως της ημέρας όσο και στο φάσμα εκπομπής των λαμπτήρων ξένου. Για αυτό το λόγο δεν είναι κατάλληλες για την εξέταση υλικών τα οποία είναι ευαίσθητα σε όλες αυτές τις περιοχές του φάσματος. Κατά την σύγκρισή τους με το φυσικό φως της ημέρας σχετικά με τον βαθμό σταθερότητας των υλικών έχουν καταγραφεί αντίθετα αποτελέσματα κατά την έκθεση χρωματισμένων υλικών σε αυτούς τους λαμπτήρες. Οι λαμπτήρες της κατηγορίας αυτής που εκπέμπουν τα μικρότερα μήκη κύματος υπεριώδους ακτινοβολίας έχουν χρησιμοποιηθεί αρκετά στο παρελθόν λόγω των πολύ σύντομων πειραμάτων που μπορεί κανείς να επιτύχει κατά την εξέταση της αντοχής υλικών στην υπεριώδη ακτινοβολία. Παρ' όλα αυτά εξαιτίας των υπερβολικά μικρών μηκών κύματος που εκπέμπουν συχνά προκαλούν μεταβολές στους βαθμούς σταθερότητας των πολυμερών και οδηγεί συχνά σε λάθος αποτελέσματα κατά την εξέταση των σταθεροποιητών σε σύγκριση με τις δοκιμές φυσικές γήρανσης. Αυτά τα μεγάλης ενέργειας μήκη κύματος έχουν την δυνατότητα να ξεκινάνε διαφορετικούς μηχανισμούς και τύπους αποικοδόμησης σε σχέση με τα μήκη κύματος που συναντώνται στην ηλιακή ακτινοβολία.

Οι λαμπτήρες αυτοί έχουν βέβαια αντικατασταθεί με άλλους της ίδιας κατηγορίας οι οποίοι εκπέμπουν λίγο μεγαλύτερα μήκη κύματος υπεριώδους ακτινοβολίας, στα πειράματα των πολυμερών τα οποία είναι ευαίσθητα σε αυτή την περιοχή. Η έλλειψη βέβαια και σε αυτούς του λαμπτήρες του φάσματος εκπομπής στην ορατή και υπέρυθρη περιοχή οδηγεί σε λάθος συμπεράσματα αν συγκριθούν με τα πειράματα φυσικής γήρανσης ή επιταχυνόμενης γήρανσης από τεχνητές πηγές που εκπέμπουν αντίστοιχο φάσμα με αυτό της ηλιακής ακτινοβολίας. Από τα ανωτέρω γίνεται βέβαια σαφές πόσο σημαντικό είναι μία τεχνητή πηγή φωτός να καλύπτει όλη την φασματική κατανομή ισχύος των συνθηκών χρήσης των υλικών.

Οι συσκευές στις οποίες χρησιμοποιούνται τέτοιου τύπου λαμπτήρες έχουν και αυτές την δυνατότητα ρύθμισης της θερμοκρασίας και της υγρασίας και οι πιο σύγχρονες δίνουν τη δυνατότητα στον χρήστη να ρυθμίσει και την ένταση της ακτινοβολίας.

Μεταλλικοί Λαμπτήρες Αερίου (Metal Halide lamps)

Το φάσμα εκπομπής των λαμπτήρων της κατηγορίας αυτής αποτελείται από πολλαπλές γραμμές και έτσι μπορεί να θεωρηθεί ως συνεχές κατά την εξέταση των υλικών. Δίνουν μια πολύ καλή προσομοίωση της επίγειας ηλιακής ακτινοβολίας κάτω από τα 300 nm αλλά απαιτείται χρήση κάποιων φίλτρων για την καλύτερη προσέγγιση του φυσικού φωτός της ημέρας. Η υψηλή τους αποδοτικότητα και η μικρή εκπομπή τους στην περιοχή του υπερύθρου, η οποία εξαλείφει την ανάγκη χρησιμοποίησης συστήματος ψύξης, τις καθιστά ιδανικές σε μεγάλης κλίμακας πολλαπλών σειρών και ιδιαίτερα αποτελεσματικές στις μελέτες θερμικής αντοχής (thermal loading studies).

Παρ' όλα αυτά οι λαμπτήρες αυτού του τύπου έχουν κάποια τεχνικά προβλήματα που καθιστά δύσκολη τη χρήση τους στις συσκευές γήρανσης. Ένα από τα πιο βασικά είναι ότι η φασματική κατανομή ισχύος της ακτινοβολίας που εκπέμπουν εξαρτάται από την θερμοκρασία που αναπτύσσεται στους λαμπτήρες, για αυτόν το λόγο απαιτείται όσο το δυνατόν πιο σταθερή θερμοκρασία στην περιοχή γύρω από αυτές. Εξαιτίας της εξάρτησης αυτής, η φασματική κατανομή μεταβάλλεται με την αλλαγή της ισχύος. Έτσι η ικανότητα ρύθμισης της έντασης της ακτινοβολίας μέσω της αλλαγής της ισχύος περιορίζεται σε ποσοστό που δεν ξεπερνάει το 5-10%. Η μείωση λοιπόν της έντασης της ακτινοβολίας είναι δυνατή είτε με την προσθήκη κάποιων φίλτρων είτε με την αύξηση της απόσταση των λαμπτήρων από την επιφάνεια των δειγμάτων. Ένα άλλο σημαντικό πρόβλημα είναι η απόκλιση της φασματικής κατανομής ισχύος που εμφανίζεται μεταξύ των λαμπτήρων του ίδιου τύπου, κάτι το οποίο διορθώνεται μετρώντας την φασματική κατανομή ισχύος του κάθε λαμπτήρα και επιλέγοντας τον πιο κατάλληλο.

Επίδραση της Φασματικής Κατανομής Ισχύος της Πηγής Ακτινοβολίας στην Αποικοδόμηση

Τα μήκη κύματος τα οποία ευθύνονται για την αποικοδόμηση ενός συγκεκριμένου πολυμερούς υλικού, ποικίλουν με την φασματική κατανομή ισχύος της πηγής ακτινοβολίας. Οι διαφορές ανάμεσα στις πηγές που χρησιμοποιούνται στα εργαστηριακά επιταχυνόμενα πειράματα και της φυσικής πηγής, σχετικά με τα μήκη κύματος τα οποία προκαλούν αποικοδόμηση σε ένα υλικό, προσδιορίζονται μέσω του φάσματος ενεργοποίησης, και μπορεί να έχουν τις ακόλουθες επιπτώσεις [97]:

1. Τα πειράματα αντοχής των υλικών διαφέρουν με αποτέλεσμα να διαφέρει και ο τύπος των σταθεροποιητών της υπεριώδους ακτινοβολίας που απαιτείται. Για παράδειγμα το φάσμα ενεργοποίησης έδειξε ότι σε ορισμένα υλικά οι μεταβολές του χρώματος προκαλούνται σε διαφορετικά μήκη κύματος στα πειράματα με τεχνητή πηγή φωτός από αυτά στην ηλιακή ακτινοβολία. Έτσι οι συγκεκριμένες τεχνητές πηγές δεν μπορούν να δώσουν σωστά αποτελέσματα για την αποτελεσματική προστασία των υλικών από την ηλιακή ακτινοβολία.

2. Οι βασικοί μηχανισμοί της αποικοδόμησης αρκετών πολυμερών υλικών θα αλλάξουν αν τα μικρά και τα μεγάλα μήλη κύματος που προκαλούν την αποικοδόμηση μεταβάλλονται. Αρκετές μελέτες έχουν δείξει ότι τα μικρά μήκη κύματος της υπεριώδους ακτινοβολίας απορροφούνται από τα δομικά στοιχεία κάποιων πολυμερών αρωματικού τύπου και προκαλούν φωτολυτικές αντιδράσεις που έχουν ως αποτέλεσμα την αναδιοργάνωση τους. Τα μεγαλύτερα μήκη κύματος της υπεριώδους ακτινοβολίας απορροφούνται κυρίως από κάποιες προσμίξεις όπως υδροϋπεροξείδια και ακόρεστες καρβονυλικές ομάδες, ξεκινώντας φωτοοξειδωτικές αντιδράσεις με την συμμετοχή και ελευθέρων ριζών.
3. Αν ο κυρίαρχος μηχανισμός της αποικοδόμησης ποικίλει με την τεχνητή πηγή ακτινοβολίας, η αποτελεσματικότητα των σταθεροποιητών όπως για παράδειγμα των ελεύθερων ριζών των λυνθρινίδων, οι οποίοι δρουν επεμβαίνοντας στον μηχανισμό της αποικοδόμησης θα μεταβάλλεται. Υπάρχουν για παράδειγμα σταθεροποιητές οι οποίοι είναι αποτελεσματικοί όταν η αποικοδόμηση ξεκινάει από τα μεγάλα μήλη κύματος της υπεριώδους ακτινοβολίας, και είναι αναποτελεσματικοί ενάντια στην αποικοδόμηση όταν αυτή προκαλείται από μικρότερα μήκη κύματος της υπεριώδους ακτινοβολίας. Επομένως η αξιολόγηση της απόδοσής τους χρησιμοποιώντας πηγές οι οποίες εκπέμπουν αρχικά σε μικρά μήκη κύματος θα οδηγούσε σε παραπλανητικά συμπεράσματα για την ικανότητα τους να προστατεύουν τα πολυμερή υλικά από την ηλιακή ακτινοβολία.
4. Πολλά από τα φαινόμενα τα οποία συμβαίνουν κατά την αποικοδόμηση και έχουν αντίθετη δράση, όπως για παράδειγμα η σχάση των δεσμών με την δημιουργία δεσμών διασταυρώσεως ή η αλλαγή χρώματος προς το κίτρινο με τον αποχρωματισμό, μπορεί να παρουσιάζονται αντίθετα από ότι στην πραγματικότητα αν μεταβάλλονται οι σχετικές συχνότητες της ακτινοβολίας.
5. Εξαιτίας των διαφορών ανάμεσα στα πολυμερή υλικά στο φάσμα απορρόφησής τους καθώς και στον τρόπο με τον οποίο αντιδρούν στην απορροφούμενη ακτινοβολία, διαφορές μεταξύ των πηγών φωτός στα μήκη κύματος που είναι επιβλαβή μπορεί να μεταβάλλουν τον βαθμό σταθερότητας των υλικών.

Ρύθμιση Βασικών Κλιματικών Παραγόντων στις Συσκευές Γήρανσης

Οι βασικοί κλιματικοί παράγοντες που πρέπει να ρυθμίζονται σε μια συσκευή τεχνητής γήρανσης είναι η ακτινοβολία, η θερμοκρασία και η υγρασία [127]. Παρακάτω γίνεται μια σύντομη περιγράφει του τρόπου ρύθμισής τους καθώς και του ρόλου τους στην επιτάχυνση της διαδικασίας της γήρανσης.

Η Ακτινοβολία στα Εργαστηριακά Πειράματα Γήρανσης

Ένας από τους πιο προφανείς τρόπους να επιταχύνει κανείς ένα πείραμα τεχνητής γήρανσης είναι να αυξήσει το επίπεδο της ακτινοβολίας. Όμως η αύξηση της ακτινοβολίας που μπορεί να γίνει είναι περιορισμένη λόγω της επίδρασής της στο βαθμό σταθερότητας των υλικών καθώς και στον μηχανισμό αποικοδόμησης. Λόγω επίσης της διαφορετικής επίδρασης σε κάθε υλικό της αύξησης της ακτινοβολίας, ο βαθμός σταθερότητας τους επηρεάζεται σημαντικά με την έντασή της. Η εξάρτηση του βαθμού αποικοδόμησης από το επίπεδο της ακτινοβολίας είναι πολύ πολύπλοκος. Ποικίλει με τον τύπο του υλικού, την σύνθεσή του, την παρουσία ή όχι σταθεροποιητών καθώς και τα μήκη κύματος της ακτινοβολίας. Για τα περισσότερα υλικά ο βαθμός αποικοδόμησης δεν είναι γραμμικός ή κάποια άλλη απλή συνάρτηση με την ακτινοβολία. Έτσι διπλασιάζοντας την ακτινοβολία δεν διπλασιάζεται απαραίτητα και ο βαθμός αποικοδόμησης. Η απόσταση της επιφάνειας των υλικών από το σημείο διάχυσης του οξυγόνου μεταβάλλεται με το επίπεδο της ακτινοβολίας λόγω της αραίωσής του. Η κβαντική απόδοση της αποικοδόμησης, για παράδειγμα ο βαθμός της αποικοδόμησης για ένα συγκεκριμένο αριθμό απορροφούμενων φωτονίων, συχνά μειώνεται με την αύξηση της ακτινοβολίας. Στην διαδικασία ελευθέρων ριζών, αυτό

εξηγείται εν μέρει από την «επίδραση του κλωβού» (“cage effect.”). Εξαιτίας των υψηλότερων συγκεντρώσεων των ελευθέρων ριζών που σχηματίζονται στα μεγαλύτερα επίπεδα ακτινοβολίας, η πιθανότητα του ανασυνδυασμού αυξάνεται και η αντίδραση του οξυγόνο με τα άλλα μόρια μειώνεται.

Σε αρκετές σύγχρονες συσκευές επιταχυνόμενης γήρανσης, η ακτινοβολία σε μονάδες Watt ανά m2 (W/m2) σε συγκεκριμένο εύρος μηκών κύματος ελέγχεται και η ισχύς των λαμπτήρων προσαρμόζονται αυτόματα ώστε η ακτινοβολία να παραμένει σταθερή. Συνήθως η ακτινοβολία ρυθμίζεται έτσι ώστε να περιλαμβάνονται κάποια μήκη κύματος της υπεριώδους ακτινοβολίας καθώς και μήκη κύματος στην περιοχή του ορατού και του υπέρυθρου. Ο χρόνος ακτινοβόλησης αναφέρεται συνήθως σαν χρόνος έκθεσης στην συσκευή και όχι σαν συνάρτηση του πραγματικού χρόνου.

Η Θερμοκρασία στα Εργαστηριακά Πειράματα Γήρανσης

Η θερμοκρασία των υλικών μπορεί να επηρεάσει σημαντικά την απορροφούμενη υπεριώδη ακτινοβολία αυξάνοντας τον βαθμό τον δευτερευόντων αντιδράσεων. Η αποικοδόμηση μπορεί να επιταχυνθεί αυξάνοντας την θερμοκρασία των δειγμάτων πάνω από αυτή που έχουν όταν εκτίθενται κατά την χρήση τους, ωστόσο πρέπει να δοθεί μεγάλη προσοχή προκειμένου να αποφευχθεί η λήψη δεδομένων που δεν ανταποκρίνονται στην πραγματικότητα. Κάποιες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στις υψηλότερες θερμοκρασίες, πραγματοποιούνται συνήθως σε πολύ μικρό βαθμό ή δεν πραγματοποιούνται καθόλου στις χαμηλότερες θερμοκρασίες. Συχνά ένας διαφορετικός μηχανισμός αποικοδόμησης πραγματοποιείται σε συγκεκριμένη θερμοκρασία. Η αλλαγή στον μηχανισμό αποικοδόμησης εμποδίζει την προσομοίωση των επιδράσεων της φυσικής έκθεσης. Επειδή η επίδραση της ακτινοβολίας ποικίλει με τον τύπο του πολυμερούς και τη σύνθεσή του, θερμοκρασίες διαφορετικές από αυτές που απαντώνται κατά την έκθεσή τους στο περιβάλλον της τελικής τους χρήσης μπορεί να μεταβάλλουν τον βαθμό σταθερότητάς τους καθώς και να προκαλέσουν μια διαφορετική συμπεριφορά γήρανσης. Στις περισσότερες συσκευές ελέγχεται η απαιτούμενη θερμοκρασία μέσω ενός αισθητήρα (μαύρου πλαίσιο). Η θερμότητα που αναπτύσσεται λόγω της απορροφούμενης ακτινοβολίας εξαρτάται από το φάσμα απορρόφησης των υλικών στο ορατό και υπέρυθρο φάσμα καθώς και από την φασματική κατανομή ισχύος της πηγής ακτινοβολίας. Γενικά η θερμοκρασία που αναπτύσσεται στο μαύρο πλαίσιο προσδιορίζει τη μέγιστη θερμοκρασία που αναπτύσσεται στα μαύρα δείγματα κατά τις τελικές συνθήκες χρήσης.

Η Υγρασία στα Εργαστηριακά Πειράματα Γήρανσης

Η υγρασία, σε συνδυασμό βέβαια με την ακτινοβολία, είναι συχνά ο παράγοντας που κυρίως συμβάλλει στην γήρανση των υλικών, είτε λαμβάνοντας μέρος στις χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν λόγω της έκθεσης στην ακτινοβολία είτε ασκώντας μηχανικές τάσεις. Οι διαδικασίες της οξείδωσης και της υδρόλυσης που οφείλουν την έναρξή τους στην ακτινοβολία είναι αλληλένδετες με την υψηλή υγρασία που ενισχύει την φωτοοξειδωτική αποικοδόμηση. Για παράδειγμα σε μια εργασία σχετική με την επίδραση της σχετικής υγρασίας στην φωτο αποικοδόμηση μιας επικάλυψης από ακρυλική μελαμίνη, ο βαθμός και το μέγεθος της σχάσης των αλυσίδων καθώς και η οξείδωση φαίνεται να αυξάνονται καθώς αυξάνεται η σχετική υγρασία [97]. Συχνά η ευαισθησία κάποιων από τα συστατικά των πολυμερών στην σχετική υγρασία μπορεί να έχουν σημαντική επίδραση στην γήρανση όταν γίνεται παρουσία της. Για παράδειγμα κάποιοι πλαστικοποιητές στο πολύ βινυλοχλωρίδιο (PVC), υδρολύονται υπό συνθήκες υψηλής υγρασίας απελευθερώνοντας υδροχλώριο κατά την έκθεση του στην υπεριώδη ακτινοβολία και αυτό έχει ως συνέπεια σημαντική απώλεια της επιμήκυνσής του.

Το περιεχόμενο νερό στις συσκευές επιταχυνόμενης γήρανσης μπορεί να παρουσιάζεται ως ψεκαζόμενο ύδωρ, συμπυκνωμένο, νερό εμβάπτισης, η ως υγρασία. Ο τρόπος που εμφανίζεται επηρεάζει τον τύπο και τον βαθμό της αποικοδόμησης. Συνήθως στις συσκευές

χρησιμοποιούνται περισσότεροι από έναν τρόπους. Βεβαίως είναι σημαντικό πάντα να ελέγχεται η ποσότητα της υγρασίας και να ρυθμίζεται ανάλογα με τις τελικές συνθήκες χρήσης των υλικών.

Αξιολόγηση Σταθερότητας και Χρονική Διάρκεια Έκθεσης

Η αξιολόγηση νέων υλικών και συστάσεων βασίζονται συνήθως στον βαθμό σταθερότητάς τους. Για παράδειγμα χρησιμοποιείται κατά την σύγκριση μεταξύ των αλλαγών που παρατηρούνται σε ένα υπό εξέταση υλικό με ένα υλικό που έχει εκτεθεί για το ίδιο χρονικό διάστημα και είναι γνωστή η αντοχή του και χρησιμοποιείται ως δείγμα ελέγχου.

Τουλάχιστον τρία επαναληπτικά από τα προς εξέταση δείγματα καθώς και από τα δείγματα ελέγχου θα πρέπει να χρησιμοποιούνται προκειμένου να μπορεί να γίνει ανάλυση ευαισθησίας και να προσδιορισθεί η σημαντικότητα των μεταβολών. Θα πρέπει επίσης να μελετώνται τα δείγματα σε διαφορετικές περιόδους γήρανσης ώστε να μελετηθεί η επίδραση του χρόνου ακτινοβόλησης. Η αποικοδόμηση δεν είναι γραμμική συνάρτηση της έκθεσης για αυτό το λόγο η σταθερότητα των υλικών θα πρέπει να υπολογίζεται με βάση τον χρόνο ακτινοβόλησης που απαιτείται ώστε να παρατηρηθεί κάποια μεταβολή σε μια από τις ιδιότητες του υλικού. Η ελάχιστη περίοδος ακτινοβόλησης θα πρέπει να είναι τέτοια ώστε να προκαλεί σημαντική μεταβολή στις προς εξέταση ιδιότητες στο λιγότερο σταθερό υλικό. Γενικά τα πειράματα αυτά στηρίζονται είτε σε κριτήρια αποδοχής και απόρριψης είτε στην σύγκριση των προς εξέταση υλικών με τα αντίστοιχα δείγματα αναφοράς.

3.3.3 Σύγκριση Φυσικής – Τεχνητής Γήρανσης

Τα εργαστηριακά πειράματα επιταχυνόμενης γήρανσης έπαιξαν έναν πολύ σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη των πολυμερών υλικών με υψηλές αντοχές στην γήρανση. Ωστόσο επειδή δεν είναι δυνατό να εξομοιωθούν όλες οι τάσεις που είναι παρούσες κατά την έκθεση στις εξωτερικές συνθήκες, η τεχνητή γήρανση δεν μπορεί σε καμία περίπτωση να αντικαταστήσει την φυσική γήρανση. Είναι βεβαίως μια καλοδεχούμενη τεχνική, η χρησιμότητα της οποίας εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το πόσο καλά αναπαράγει τις επιδράσεις τις πολύ πιο αργής διαδικασίας της φυσικής γήρανσης. Έτσι η συσχέτιση μεταξύ τους είναι θεμελιώδους σημασίας και πρέπει να λαμβάνεται υπ' όψιν όταν επιλέγεται μια μέθοδος επιταχυνόμενης γήρανσης. Η επιλογή της εξαρτάται από το αν μπορεί να προσεγγίσει επιτυχώς τους βασικούς κλιματικούς παράγοντες που προκαλούν την γήρανση του υλικού όπως την ακτινοβολία, την θερμότητα και την υγρασία και κατά πόσο μπορούν να εξομοιωθούν οι επιδράσεις τους χωρίς να αλλοιώνεται ο μηχανισμός και ο τύπος της αποικοδόμησης καθώς και ο βαθμός σταθερότητας των υλικών. Αρκετές μελέτες έχουν δείξει ότι όταν τα τεχνητά πειράματα γήρανσης γίνονται σωστά, έχουν την δυνατότητα να προβάλουν πληροφορίες για την ζωή ενός υλικού μετά από φυσική γήρανση. Παρ' όλα αυτά, πριν κάποιος εξάγει τέτοιου είδους συμπεράσματα αποκλειστικά και μόνο από πειράματα τεχνητής γήρανσης θα πρέπει να επαληθεύσει τα αποτελέσματά του με πειράματα φυσικής γήρανσης, για κάποιο εύλογο χρονικό διάστημα.

Συσχέτιση

Ο όρος συσχέτιση αναφέρεται στην ικανότητα των επιταχυνόμενων πειραμάτων να εξάγουν αποτελέσματα τα οποία να συμφωνούν τα πειράματα φυσικής γήρανσης που γίνονται σε πραγματικό χρόνο. Στην έννοια όμως του να συμφωνούν τα αποτελέσματα, σε αυτού του είδους τα πειράματα, έχουν δοθεί αρκετές ερμηνείες οι οποίες δεν εξηγούνται πάντα επαρκώς. Η συσχέτιση αναφέρεται συχνά στην ικανότητα διαφορετικού τύπου πειράματα γήρανσης να παρουσιάζουν αντίστοιχη συμπεριφορά σε μια σειρά από υλικά. Επειδή η ταξινόμηση των υλικών ποικίλει με την ακτινοβολία έκθεσης, η συσχέτιση πρέπει να προσδιορίζεται σε μια βέλτιστη περίοδο έκθεσης [97] Η συσχέτιση έχει επίσης βασιστεί στην ομοιότητα των τύπων της αποικοδόμησης που προκαλείται από διαφορετικούς τύπους

έκθεσης. Σε μερικές περιπτώσεις η συσχέτιση βασίζεται επίσης στην ποιοτική σύγκριση των μορφών των γραφικών παραστάσεων μιας ιδιότητας με τον χρόνο ή την ακτινοβολία έκθεσης. Ο χρόνος έκθεσης ίσως είναι βέβαια το καλύτερο μέτρο συσχέτισης τόσο των τεχνητών πειραμάτων μεταξύ τους όσο και με αυτά της φυσικής γήρανσης. Για να μπορέσει κανείς να εξάγει συμπεράσματα σε σύντομο χρονικό διάστημα για την αντοχή των υλικών στην γήρανση θα έπρεπε ιδανικά τα εργαστηριακά πειράματα επιταχυνόμενης γήρανσης να ικανοποιούν όλα τα κριτήρια συσχέτισης κατά την σύγκρισή τους με τα πειράματα φυσικής γήρανσης. Όμως κάθε επιταχυνόμενο πείραμα είτε τεχνητής είτε φυσικής γήρανσης καλύπτει μόνο κάποιο φάσμα των συνθηκών έκθεσης. Γίνεται λοιπόν αντιληπτό ότι όσο πιο κοντά στις πραγματικές συνθήκες γήρανσης πραγματοποιούνται τα πειράματα τεχνητής γήρανσης τόσο πιο σωστή θα είναι η συσχέτιση με αυτήν και τόσο πιο πολύ θα ανταποκρίνονται τα αποτελέσματα στην πραγματικότητα. Όταν η ισορροπία μεταξύ των κλιματικών παραγόντων μεταβάλλεται, η ισορροπία μεταξύ των ποικίλων αντιδράσεων που συνθέτουν την διαδικασία της αποικοδόμησης μπορεί να αλλάξει. Εξαιτίας της συνεργιστικής δράσης των παραγόντων αυτών και της πολυπλοκότητας της διαδικασίας της γήρανσης, η εξομοίωση εντείνοντας έναν από τους παράγοντες μπορεί να προκαλέσει λανθασμένες μεθόδους και βαθμούς σταθερότητας στα υλικά. Επιπρόσθετα, οι συνθήκες οι οποίες προσομοιάζουν ικανοποιητικά κάποια περιοχή για κάποιο συγκεκριμένο τύπο υλικών συγκεκριμένης σύστασης δεν εξασφαλίζουν την ορθή εφαρμογή τους και για κάποια άλλη περιοχή ή και για διαφορετικά υλικά. Η συσχέτιση μεταξύ διαφορετικών τύπων πειραμάτων μπορεί επίσης να εξαρτάται από την μετρούμενη ιδιότητα που χρησιμοποιείται ως κριτήριο αποικοδόμησης. Εκτός από την ακτινοβολία, την θερμοκρασία και τα επίπεδα υγρασίας που πρέπει να ρυθμίζονται με τέτοιο τρόπο ώστε να προσομοιάζονται σε ικανοποιητικό επίπεδο η συνθήκες της φυσικής γήρανσης, η ρύθμιση των ατμοσφαιρικών ρύπων είναι επίσης μια παράμετρος που αν ρυθμιστεί σωστά δίνει καλύτερη συσχέτιση [60].

Παράγοντας Επιτάχυνσης

Λανθασμένα χρησιμοποιείται συχνά ο όρος συσχέτιση για να περιγραφεί η σχέση μεταξύ του χρόνου πειραμάτων τα οποία πραγματοποιούνται στο εργαστήριο με αυτά που γίνονται στις εξωτερικές συνθήκες. Ο κατάλληλος όρος είναι ο παράγοντας επιτάχυνσης, που είναι ο χρόνος που μεσολαβεί μέχρι να μεταβληθεί σημαντικά μια ιδιότητα στα πειράματα φυσικής γήρανσης προς αυτόν που απαιτείται για την ίδια μεταβολή στα εργαστηριακά πειράματα γήρανσης. Θεωρώντας βέβαια ότι οι συνθήκες των πειραμάτων καθώς και ο τύπος της αποικοδόμησης ήταν αντίστοιχος και στους δύο τρόπους γήρανσης. Ο παράγοντας αυτός έχει βέβαια κάποιο νόημα αν κατά την διάρκεια των εργαστηριακών πειραμάτων δεν προκαλούνται μεταβολές στο υλικό που δεν είναι φυσικές και δεν μεταβάλουν τον βαθμό σταθερότητας του υλικού. Τα εργαστηριακά επιταχυνόμενα πειράματα τα οποία παρουσιάζουν καλή συσχέτιση με αυτά της φυσικής γήρανσης έχουν παράγοντα επιτάχυνσης που κυμαίνεται από 2 έως 10. Δυστυχώς βέβαια όσο αυξάνεται η επιτάχυνση τόσο χειρότερη γίνεται αυτή η συσχέτιση. Οι παράγοντες επιτάχυνσης είναι βέβαια εξαρτώμενοι και από το είδος του εξεταζόμενου υλικού. Για αυτό το λόγο μπορεί ένας συγκεκριμένος τρόπος γήρανσης στο εργαστήριο να παρουσιάζει διαφορετικό παράγοντα επιτάχυνσης για διαφορετικά υλικά. Ο παράγοντας επιτάχυνσης επηρεάζεται επίσης και από τις συνθήκες που πραγματοποιούνται τα πειράματα φυσικής γήρανσης. Εξαρτάται δηλαδή από την τοποθεσία ακτινοβόλησης, από την εποχή καθώς και από τις κλιματολογικές συνθήκες. Επίσης ο βαθμός αποικοδόμησης και στα τεχνητά πειράματα γήρανσης αλλά και σε αυτά της φυσικής γήρανσης επηρεάζουν σημαντικά τον υπολογισμό του παράγοντα επιτάχυνσης. Για αυτό το λόγο ο υπολογισμός αυτού του παράγοντα πρέπει να βασίζεται σε περισσότερα του ενός πειράματα όπου ο αριθμός των επαναλήψεων των δειγμάτων είναι τουλάχιστον τρία.

Για την τυποποίηση των συσκευών επιταχυνόμενης γήρανσης χρησιμοποιείται συνήθως κάποιο υλικό σαν δείγμα αναφοράς. Παρ' όλα αυτά η μη επαναληψιμότητα ίδιων δειγμάτων που έχουν παρασκευαστεί την ίδια μέρα μπορεί να προκαλείται από ακαθαρσίες στην δομή

τους, ή ακόμα και από ατέλειες σε αυτή, ή και να οφείλεται στη διαφορετική διασπορά κάποιων από τα συστατικά τους όπως για παράδειγμα των σταθεροποιητών. Μεγάλη σημασία λοιπόν έχει η παρασκευή των δειγμάτων καθώς και η σωστή αποθήκευσή τους.

Εκτίμηση Επιδράσεων της Γήρανσης

Η χρησιμοποιούμενη μέθοδος για την εκτίμηση των επιδράσεων της γήρανσης εξαρτάται από τον τύπο του πολυμερούς, την εμφάνιση, ή ακόμα και από κάποια μηχανική ιδιότητα που είναι πιο σημαντική κατά την εφαρμογή τους. Οι αλλαγές στην εμφάνιση περιλαμβάνουν αποχρωματισμό, απώλεια της στιλπνότητας, θόλωμα, ράγισμα, αποχρωματισμό καθώς και άλλες οπτικές αλλοιώσεις. Μερικές από τις αλλαγές στην εμφάνιση μετρώνται φωτομετρικά, ενώ άλλες αξιολογούνται υποκειμενικά έπειτα από οπτικό έλεγχο. Η τεχνική της ανάλυσης εικόνας πρόσφατα έχει δείξει ότι μπορεί να παρέχει αντικειμενική και ποσοτική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων της γήρανσης στην μορφολογία της επιφάνειας [128]. Τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα κριτήρια αποτίμησης της αντοχής των προϊόντων των πολυμερών στην γήρανση είναι οι μηχανικές τάσεις και η αντοχή σε εφελκυσμό και κάμψη, η επιμήκυνση, η αντοχή σε κρούση, η επιφανειακή σκληρότητα και το μέτρο ελαστικότητας. Αυτές οι τεχνικές καθώς και άλλες μελετώνται σε αρκετές εργασίες [129]. Τα συγκεκριμένα κριτήρια που χρησιμοποιούνται για να προσδιορίσουν τις επιδράσεις της γήρανσης μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά τον παράγοντα επιτάχυνσης καθώς και την συσχέτιση μεταξύ των εργαστηριακών και των φυσικών πειραμάτων γήρανσης. Η γήρανση των πολυμερών υλικών ξεκινάει από την επιφάνεια και προχωράει προς το εσωτερικό τους. Έτσι εκτός από τις μεταβολές στην επιφάνεια, οι συνολικές μεταβολές στα υλικά γίνονται ορατές μετά από παρατεταμένη έκθεση όταν δηλαδή η αποικοδόμηση έχει μεταφερθεί αρκετά προς το εσωτερικό των δειγμάτων. Αφού η αποικοδόμηση είναι κυρίως επιφανειακό φαινόμενο, τουλάχιστον στα πρώτα της στάδια, η επίδραση της γήρανσης μπορεί να εντοπιστεί πολύ νωρίτερα με μεθόδους που υπολογίζουν τις επιφανειακές μεταβολές παρά με αυτές που υπολογίζουν αλλαγές στις μηχανικές τους ιδιότητες. Παρ' όλα αυτά όλες αυτές οι μακροσκοπικές μεταβολές στις ιδιότητες απαιτούν την έκθεση των υλικών στις συσκευές επιταχυνόμενης γήρανσης για διάστημα το οποίο δεν είναι πρακτικό όταν τα υλικά αυτά σχεδιάζονται με χρόνο ζωής τα πέντε χρόνια. Μία εναλλακτική λύση ώστε να μειωθεί η διάρκεια των πειραμάτων είναι η αξιολόγηση των επιπτώσεων της αποικοδόμησης από ευαίσθητες αναλυτικές δοκιμές που ανιχνεύουν τις μοριακές (χημικές) μεταβολές. Αυτές οι αλλαγές είναι οι πρόδρομοι των μακροσκοπικών αλλαγών που ανιχνεύονται πολύ πριν εμφανιστούν οι τελευταίες. Οι μέθοδοι αυτοί περιλαμβάνουν μεταβολές στο υπεριώδες και υπέρυθρο φάσμα, ανάλυση χημικών ομάδων καθώς και μετρήσεις χημειοφωταύγειας [130, 131]. Οι τεχνικές προσανατολισμένης επιφάνειας είναι ιδιαίτερα ευαίσθητες στις επιδράσεις της γήρανσης. Η αξία αυτών των μεθόδων έγκειται στο γεγονός ότι οι μετρούμενες αλλαγές συσχετίζονται με τις μακροσκοπικές αλλαγές των πολυμερών.

Προβλέψεις Χρόνου Ζωής

Τα επιταχυνόμενα εργαστηριακά πειράματα ξεκίνησαν να χρησιμοποιούνται για την έρευνα, την ανάπτυξη και την πιστοποίηση των υλικών, αλλά ο βασικός στόχος είναι η χρήση τους για την πρόβλεψη της απόδοσης τους στις συνθήκες χρήσης τους. Ωστόσο η πρόβλεψη της διάρκειας ζωής που βασίζεται σε δεδομένα από τέτοιου είδους πειραμάτων προκαλούν ακόμα πολλά προβλήματα λόγω της πολυπλοκότητας του φαινομένου της γήρανσης. Μια καλή προσέγγιση του φαινομένου θα μπορούσε να δοθεί αν για κάθε τύπο υλικού προσδιορισθεί ένας καλός παράγοντας επιτάχυνσης σε μία συσκευή και στα πρώτα στάδια της αποικοδόμησης χρησιμοποιηθούν αναλυτικές μέθοδοι για των προσδιορισμό των επιπτώσεων όπως αναφέρθηκε και ανωτέρω [132]. Υποθέτοντας ότι οι χημικές μεταβολές και η συσχέτισή τους με τις μακροσκοπικές ιδιότητες είναι ίδια τόσο στα επιταχυνόμενα πειράματα όσο και την φυσική έκθεση, από τις αργές μεταβολές που μετρώνται στα επιταχυνόμενα πειράματα εξάγεται ο χρόνος που θα συνέβαιναν αυτές στην έκθεση στο περιβάλλον με την χρήση του παράγοντα επιτάχυνσης. Μέσω της μεθόδου προσαρμογής

καμπυλών είναι επίσης δυνατός ο προσδιορισμός του παράγοντα επιταχυνόμενης μεταβολής [97]. Με τη χρήση αυτού του παράγοντα είναι δυνατός ο υπολογισμός των μεταβολών στη σχέση μεταξύ της επιταχυνόμενης και της φυσικής έκθεσης με την πρόοδο της αποικοδόμησης. Η τεχνική αυτή προϋποθέτει ότι η μορφή των καμπυλών σε συνάρτηση με την έκθεση είναι παρόμοια και για τους δύο τύπους γήρανσης. Η ανάλυση ευαισθησίας είναι μια άλλη τεχνική που μας οδηγεί σε συμπεράσματα για την ζωή των υλικών υπό φυσική γήρανση μέσω των δεδομένων που έχουν προκύψει από εργαστηριακά πειράματα επιταχυνόμενης γήρανσης [133]. Βασίζεται στην μέτρηση των μεταβολών μιας ιδιότητας σε συνάρτηση με την έκθεση και από τους δύο τύπους των γηράνσεων. Εξαρτάται από την καλή γραμμική προσαρμογή με την διάρκεια που μετράται ή στην μαθηματική έκφραση μεταξύ της αλλαγής της ιδιότητας και της έκθεσης [134]. Οι ίδιοι περιορισμοί ισχύουν και εδώ όπως και στην μέθοδο με τον παράγοντα επιτάχυνσης

Έχουν υπάρξει πολλές εμπειρικές προσεγγίσεις για την πρόβλεψη της ζωής από τα αποτελέσματα επιταχυνόμενων πειραμάτων [135-140]. Μία απλή εμπειρική μέθοδος είναι να γίνεται η πρόβλεψη μέσω της σύγκρισης των υλικών με δείγματα αναφοράς [141]. ποικίλες τεχνικές βασισμένες σε επιστημονικές αρχές έχουν ερευνηθεί επίσης για την πρόβλεψη της αντοχής στις καιρικές συνθήκες. οι μελέτες έχουν περιλάβει τη μαθηματική μοντελοποίηση των επιδράσεων των καιρικών παραγόντων στη διαδικασία αποικοδόμησης η οποία βασίζεται στα στοιχεία που λαμβάνονται από τα ποικίλα επίπεδα τάσεων στο εργαστήριο στα εργαστηριακά επιταχυνόμενα πειράματα. ποικίλες μορφές εκθετικών εκφράσεων έχουν χρησιμοποιηθεί για να περιγράψουν ποσοτικά τις κινητικές σχέσεις μεταξύ των κλιματικών παραγόντων και των μεταβολών στις ιδιότητες των πολυμερών [142].

Για να μπορεί να εξαχθεί ασφαλές συμπέρασμα σχετικά με την αντοχή των υλικών στη γήρανση απαιτούνται πολυάριθμα πειράματα με μεγάλο αριθμό επαναληπτικών δειγμάτων. Όποια τεχνική και αν χρησιμοποιηθεί απαιτεί ακριβή στοιχεία όσον αφορά τις καιρικές συνθήκες καθώς και εργαστηριακά δεδομένα των πειραμάτων και φυσικά ιδιαίτερη πειραματική προσπάθεια.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ
ΥΛΙΚΑ
ΓΗΡΑΝΣΗ ΥΛΙΚΩΝ
ΒΥΘΙΣΗ ΥΛΙΚΩΝ ΣΕ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΕΚΚΡΙΣΕΩΝ ΠΡΟΣΩΠΟΥ
ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Στο κεφάλαιο που ακολουθεί γίνεται μία περιγραφή του πειραματικού σχεδιασμού (§ 4.1 Πειραματικός Σχεδιασμός). Γίνεται αναφορά στα υλικά τα οποία χρησιμοποιήθηκαν (§ 4.2 Υλικά). Ακολουθεί περιγραφή των πειραμάτων γήρανσης (§ 4.3 Γήρανση Υλικών) και βυθίσεως σε διαλύματα προσομοίωσης εκκρίσεων προσώπου (§ 4.4 Βύθιση Υλικών σε Διαλύματα Προσομοίωσης Εκκρίσεων Προσώπου) τα οποία πραγματοποιήθηκαν. Τέλος γίνεται αναφορά στις ιδιότητες οι οποίες μελετήθηκαν (§ 4.5 Ιδιότητες).

4.1 Πειραματικος Σχεδιασμος

Τα υλικά που μελετήθηκαν καθώς και οι διεργασίες και οι ιδιότητες που επιλέχτηκαν να εξεταστούν, μετά την βιβλιογραφική ανασκόπηση και τα προκαταρκτικά πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, δίνονται σχηματικά στο Σχήμα 4. 1 και παρουσιάζονται αναλυτικά στις παραγράφους που ακολουθούν.

Σχήμα 4. 1. Πειραματικός σχεδιασμός

4.2 Υλικα

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν τέσσερα υλικά Γναθοπροσωπικής Προσθετικής. Τα τρία υλικά είναι εμπορικά διαθέσιμα και είναι πολύδιμέθυλο σιλοξάνες. Το τέταρτο υλικό είναι ένα χλωριούχο πολυαιθυλένιο το οποίο δεν είναι εμπορικά διαθέσιμο. Τα υλικά τα οποία χρησιμοποιήθηκαν καθώς και η κωδικοποίηση τους παρουσιάζεται παρακάτω (Πίνακας 4. 1).

Πίνακας 4. 1. Υλικά που χρησιμοποιήθηκαν

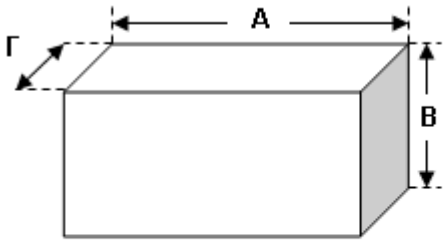
Εμπορική Ονομασία Υλικών	Είδος Πολυμερούς	Κωδικοποίηση	Τύπος	Κατασκευαστής
Elastomer 42	Πολύ διμέθυλο σιλοξάνη	Α	Εμπορικά Διαθέσιμη Σιλικόνη πολύ προσθήκης*	Technovent LTD (39, Saint Michaels Lane Leeds, West Yorkshire LS6 3BR England)
Tech – Sil 25	Πολύ διμέθυλο σιλοξάνη	Β	Εμπορικά Διαθέσιμη Σιλικόνη πολύ προσθήκης*	
Cosmesil M511	Πολύ διμέθυλο σιλοξάνη	Γ	Εμπορικά Διαθέσιμη	Principality Medical LTD (Western Valley Road

			Σιλικόνη πολύ προσθήκης*	Rogertone Newport South Wales NP10 9DS UK)
CPE	Χλωριούχο Πολυαιθυλένιο	Δ	Πειραματικό Χλωριούχο πολυαιθυλένιο	Department of Diagnostic Sciences, Prosthodontics, & Restorative Dentistry, School of Dentistry, University of Louisville (501 S. Preston St., Room LL 35 – U, Louisville, KY 40202-1701 USA)

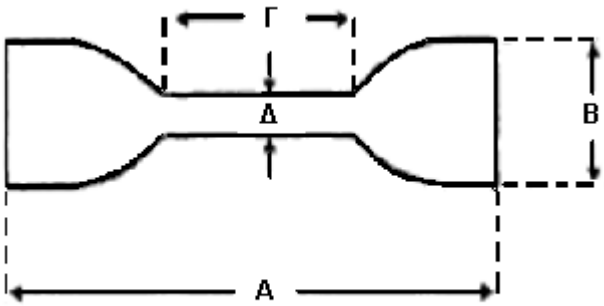
*Καταλυτικό σύστημα Λευκόχρυσου

4.2.1 Προετοιμασία Δειγμάτων

Τα τέσσερα υλικά μορφοποιήθηκαν ανάλογα με τις δοκιμές οι οποίες θα γινόντουσαν για την μελέτη των ιδιοτήτων τους. Έπρεπε λοιπόν να κατασκευασθούν δοκίμια συγκεκριμένων διαστάσεων και σχήματος. Τα δοκίμια που ετοιμάσθηκαν φαίνονται στο παρακάτω εικόνα (Εικόνα 4. 1). Τα δοκίμια τύπου Α χρησιμοποιήθηκαν για όλες τις δοκιμές και τις μετρήσεις εκτός από τις δοκιμές εφελκυσμού για τις οποίες χρησιμοποιήθηκαν τα δοκίμια τύπου Β.



α. Δοκίμια τύπου Α



β. Δοκίμια τύπου Β

Εικόνα 4. 1. Τύποι δοκιμίων, α. Δοκίμιο τύπου Α, Α: 20 mm, Β: 35 mm, Γ: 15 mm, β. Δοκίμιο τύπου Β, Α: 75 mm, Β: 12.5 mm, Γ: 25 mm, Δ: 4 mm

Τα υλικά Α, Β και Γ δηλαδή οι εμπορικά διαθέσιμες πολυδιμέθυλο σιλοξάνες μορφοποιήθηκαν στο εργαστήριο Σχεδιασμού και Ανάλυσης Διεργασιών. Το υλικό Δ το

παρασκευάσθηκε και μορφοποιήθηκε στο Τμήμα Προσθετικής της Οδοντιατρικής Σχολής του πανεπιστημίου Louisville, Kentucky, USA.

Μορφοποίηση Υλικών Α, Β και Γ

Τα υλικά Α, Β και Γ αναμίχθηκαν με τον καταλύτη και τοποθετήθηκαν σε ειδικά γύψινα καλούπια προκειμένου να αποκτήσουν το επιθυμητό μέγεθος και σχήμα και βουλκανίστηκαν σε φούρνο έψησης (Σχήμα 4. 2) σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή (Πίνακας 4. 2).

Σχήμα 4. 2. Διαδικασία μορφοποίησης υλικών

Πίνακας 4. 2. Οδηγίες κατασκευαστή για τον βουλκανισμό των υλικών Α, Β και Γ

Εμπορική Ονομασία Υλικών	Κωδικοποίηση	Αναλογία Υλικού:Καταλύτη (Σκληρυντής-Επιταχυντής)	Θερμοκρασία Έψησης/ Χρόνος παραμονής στον φούρνο
Elastomer 42	A	10:1	100°C/2 ώρες
Tech – Sil 25	B	9:1	100°C/2 ώρες
Cosmesil M511	Γ	10:1	100°C/1 ώρα

Παρασκευή και Μορφοποίηση Υλικού Δ

Το υλικό Δ όπως προαναφέρθηκε παρασκευάσθηκε και μορφοποιήθηκε στο τμήμα Προσθετικής, της Οδοντιατρικής Σχολής στο “University of Louisville”, Kentucky, USA.

4.3 Γήρανση Υλικών

Η γήρανση των υλικών πραγματοποιήθηκε με έκθεσή τους στο περιβάλλον καθώς και σε συσκευή επιταχυνόμενης γήρανσης. Η φυσική γήρανση πραγματοποιήθηκε σε δύο διαφορετικές γεωγραφικά περιοχές, στην Αθήνα και στη Θεσσαλονίκη. Τα πειράματα της φυσικής γήρανσης πραγματοποιήθηκαν σε δύο περιοχές της Ελλάδας με διαφορετικές κλιματολογικές συνθήκες και δεδομένα ρύπανσης ώστε να μπορεί να εκτιμηθεί η επίδραση αυτών των παραγόντων στα εξεταζόμενα υλικά. Τα πειράματα διήρκησαν ένα χρόνο και στις δύο περιοχές. Στην Αθήνα τα δείγματα τοποθετήθηκαν στην ταράτσα της Σχολής Χημικών Μηχανικών και στη Θεσσαλονίκη στον ειδικά διαμορφωμένο χώρο της ταράτσας του εργαστηρίου Φυσικής της Ατμόσφαιρας του τμήματος Φυσικής του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου της Θεσσαλονίκης (Εικόνα 4. 2). Τα δείγματα λαμβάνονταν κάθε δύο μήνες.

Εικόνα 4. 2. Πείραμα φυσικής γήρανσης–Θεσσαλονίκη

Στους πίνακες που ακολουθούν (Πίνακας 4. 3, Πίνακας 4. 4) παρουσιάζονται τα κλιματικά δεδομένα των περιοχών της Θεσσαλονίκης και της Αθήνας αντίστοιχα, για τις περιόδους που διήρκησαν τα πειράματα.

Πίνακας 4. 3. Μέσες μηνιαίες τιμές ακτινοβολίας και κλιματικών δεδομένων κατά την διάρκεια της φυσικής γήρανσης στη Θεσσαλονίκη

Ημερομηνία	Κλιματικά δεδομένα				
	T (°C)	Βροχόπτωση (mm)	TSR (KW/m²)	UVA (W/m²)	UVB (W/m²)
Μάιος 2007	20.65	56.80	0.22	10.753	0.257
Ιούνιος 2007	26.10	42.60	0.22	10.317	0.266
Ιούλιος 2007	28.20	0.00	0.33	15.082	0.437
Αύγουστος 2007	27.00	53.20	0.27	12.584	0.348
Σεπτέμβριος 2007	21.20	34.80	0.18	8.356	0.202
Οκτώβριος 2007	17.10	64.40	0.13	5.684	0.117
Νοέμβριος 2007	11.10	49.00	0.08	3.520	0.058
Δεκέμβριος 2007	6.70	15.00	0.06	2.330	0.018
Ιανουάριος 2008	6.70	25.80	0.08	3.081	0.043
Φεβρουάριος 2008	8.40	20.8	0.12	5.144	0.089
Μάρτιος 2008	12.90	14.00	0.14	6.359	0.109
Απρίλιος 2008	15.00	73.10	0.20	8.970	0.213
Μάιος 2008	19.60	25.70	0.29	13.544	0.350

T=Θερμοκρασία, **TSR**=συνολική ηλιακή ακτινοβολία, **UVA**=Υπεριώδης ακτινοβολία Α (315-400 nm), **UVB**=Υπεριώδης ακτινοβολία Β (290-315 nm)

Πηγή Δεδομένων: Εργαστήριο Φυσικής της Ατμόσφαιρας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, προσωπική επικοινωνία, 2007-2008

Πίνακας 4. 4. Μέσες μηνιαίες τιμές ακτινοβολίας και κλιματικών δεδομένων κατά την διάρκεια της φυσικής γήρανσης στην Αθήνα

Ημερομηνία	Κλιματικά δεδομένα			
	T (°C)	Βροχόπτωση (mm)	TSR (KW/m^2)	RH (%)
Ιούλιος 2007	20.65	56.80	0.33	10.753
Αύγουστος 2007	26.10	42.60	0.29	10.317
Σεπτέμβριος 2007	28.20	0.00	0.24	15.082
Οκτώβριος 2007	27.00	53.20	0.16	12.584
Νοέμβριος 2007	21.20	34.80	0.09	8.356
Δεκέμβριος 2007	17.10	64.40	0.08	5.684
Ιανουάριος 2008	11.10	49.00	0.09	3.520
Φεβρουάριος 2008	6.70	15.00	0.14	2.330
Μάρτιος 2008	6.70	25.80	0.2	3.081
Απρίλιος 2008	8.40	20.8	0.23	5.144
Μάιος 2008	12.90	14.00	0.3	6.359
Ιούνιος 2008	15.00	73.10	0.34	8.970
Ιούλιος 2008	19.60	25.70	0.33	13.544

T=Θερμοκρασία, **TSR**=συνολική ηλιακή ακτινοβολία, **RH%**=Σχετική Υγρασία

Πηγή Δεδομένων: METEONET (http://meteonet.chi.civil.ntua.gr/gr/divs.html) Εργαστήριο Υδρολογίας και Αξιοποίησης Υδατικών Πόρων, ΕΜΠ, 2007 – 2008

Η τεχνητή γήρανση πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο σε συσκευή επιταχυνόμενης γήρανσης (Εικόνα 4. 3). Η συσκευή τεχνητής γήρανσης είναι ιδιοκατασκευή και περιλαμβάνει οκτώ λάμπες ενδεδειγμένες για προσομοίωση πειραμάτων ηλιακής γήρανσης σε υλικά (OSRAM, ULTRAVITALUX Sunlamp, 300 Watt, 230 V) που εκπέμπουν ακτινοβολία αντίστοιχη της ηλιακής, συγκεκριμένα στο ορατό (400-700nm) και κάποιες περιοχές του υπεριώδους (UVA-UVB, 280-400 nm). Οι λάμπες είναι τοποθετημένες σε ύψος 50 cm και κατάλληλη απόσταση ώστε να καλύπτουν την επιφάνεια 0.5 m^2 όπου σύμφωνα με τον κατασκευαστή με αυτό τον τρόπο εκπέμπουν 1000 W/m^2 Τα πειράματα διήρκησαν 10 ημέρες και λαμβάνονταν δείγματα σε συγκεκριμένες χρονικές στιγμές (8, 24, 48, 72, 120, 168, 216 ώρες).

Εικόνα 4. 3. Πείραμα τεχνητής γήρανσης

4.3.1 Συσχέτιση Φυσικής και τεχνητής γήρανσης

Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 3, στην ενότητα 3.1.1, λανθασμένα χρησιμοποιείται συχνά ο όρος συσχέτιση για να περιγραφεί η σχέση μεταξύ του χρόνου πειραμάτων τα οποία πραγματοποιούνται στο εργαστήριο με αυτά που γίνονται στις εξωτερικές συνθήκες. Ο κατάλληλος όρος είναι ο παράγοντας επιτάχυνσης, που είναι ο χρόνος που μεσολαβεί μέχρι να μεταβληθεί σημαντικά μια ιδιότητα στα πειράματα φυσικής γήρανσης προς αυτόν που απαιτείται για την ίδια μεταβολή στα εργαστηριακά πειράματα γήρανσης. Θεωρώντας βέβαια ότι οι συνθήκες των πειραμάτων καθώς και ο τύπος της αποικοδόμησης ήταν αντίστοιχος και στους δύο τρόπους γήρανσης. Επιπρόσθετα ο όρος συσχέτιση αναφέρεται στην ικανότητα των επιταχυνόμενων πειραμάτων να εξάγουν αποτελέσματα τα οποία να συμφωνούν τα πειράματα φυσικής γήρανσης που γίνονται σε πραγματικό χρόνο.

Ωστόσο ο όρος συσχέτιση σε αυτό το κεφάλαιο δεν χρησιμοποιείται καταχρηστικά δεδομένου ότι όπως γίνεται αντιληπτό οι συνθήκες της τεχνητής γήρανσης με τις συνθήκες της φυσικής γήρανσης διαφέρουν σημαντικά και έτσι θα ήταν αδύνατο να υπολογισθεί ο παράγοντας επιτάχυνσης χρησιμοποιώντας ως μέτρο τις μεταβολές κάποιας ιδιότητας. Ο χρόνος έκθεσης ίσως είναι βέβαια το καλύτερο μέτρο συσχέτισης τόσο των τεχνητών πειραμάτων μεταξύ τους όσο και με αυτά της φυσικής γήρανσης. Στην παρούσα εργασία η συσχέτιση η οποία έγινε αφορά την ηλιακή ενέργεια των περιοχών στις οποίες πραγματοποιήθηκε η φυσική γήρανση με την ενέργεια που εκπέμπει η συσκευή. Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 4. 5) δίνεται η προβλεπόμενη αντιστοίχηση των ημερών από την τεχνητή γήρανση με βάση τα κλιματικά δεδομένα της Αθήνας και της Θεσσαλονίκης καθώς και άλλων περιοχών της Ευρώπης και της Αμερικής.

Πίνακας 4. 5. Αντιστοίχιση των 216 ωρών λειτουργίας της συσκευής τεχνητής γήρανσης σε ώρες πραγματικής έκθεσης στις περιοχές της Αθήνας, Θεσσαλονίκης, Κεντρική Ευρώπης, Νότιας Γαλλίας, Αριζόνα και Φλόριντα

Περιοχές	Μέση Ετήσια Ολική Ηλιακή Ακτινοβολία (MJ/m²)	Αντιστοίχιση (μέρες)
(1)Θεσσαλονίκη	5503	50.87
(2)Αθήνα	6747	41.49
(3)Κεντική Ευρώπη	2059	136.00
(3)Νότια Γαλλία	2900	96.50
(3)Αριζόνα	4524	61.88
(3)Φλόριντα	3712	75.41

Πηγή Δεδομένων:

(1)Εργαστήριο Φυσικής της Ατμόσφαιρας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, προσωπική επικοινωνία, 2007-2008
(2)METEONET (http://meteonet.chi.civil.ntua.gr/gr/divs.html) Εργαστήριο Υδρολογίας και Αξιοποίησης Υδατικών Πόρων, ΕΜΠ, 2007 – 2008
(3)Source: Atlas Material Testing Solutions Bulletin (March 18, 2003) and AWSG (Atlas Weathering Services Group, available at: http://www.atlaswsg.com/azweath/weathpdf.asp).

Αυτό που ενδεχομένως να ήταν ακόμα πιο ενδιαφέρον θα ήταν η συσχέτιση των πειραμάτων γήρανσης με το πραγματικό χρόνο χρήσης μιας πρόσθεσης από τον ασθενή. Κάτι τέτοιο φυσικά δεν θα ήταν εύκολο να γίνει γιατί θα χρειαζόμασταν δεδομένα για το πόσες ώρες ένας ασθενής φοράει την πρόσθεση και πόσες από αυτές εκτίθεται στο περιβάλλον και την ηλιακή ακτινοβολία. Θέλοντας όμως να δώσουμε μία αίσθηση και εκτίμηση αυτού του χρόνου θα μπορούσαμε να θεωρήσουμε ότι ένας ασθενής φοράει την πρόσθεσή του κατά μέσο όρο 8-12 ώρες ημερησίως [58] και αν υποθέσουμε ότι κατά μέσο όρο καθημερινά όλες τις μέρες του χρόνου εκτίθεται 1 ώρα στον ήλιο (δεν υπάρχουν βέβαια βιβλιογραφικά δεδομένα παρά μόνο για ανθρώπους οι οποίοι εργάζονται σε εξωτερικούς χώρους, επίσης θα πρέπει να κανείς να συνεκτιμήσει και τις ώρες που εκτίθεται στην ηλιακή ακτινοβολία πίσω από κάποιο τζάμι) μπορούν με κάθε επιφύλαξη να προκύψουν οι τιμές του παρακάτω πίνακα (Πίνακας 4. 6).Η συσχέτιση αυτή πραγματοποιείται μόνο για την τεχνητή γήρανση δεδομένου ότι για τις φυσικές γηράνσεις θα έπρεπε να υπάρχουν και πάλι δεδομένα για τις συνολικές ώρες ηλιοφάνειας και βέβαια να αφαιρεθούν οι υπόλοιπες.

Πίνακας 4. 6. Αντιστοίχιση διάρκειας πειραμάτων τεχνητής γήρανσης με την πραγματική διάρκεια εφαρμογής μίας πρόσθεσης.

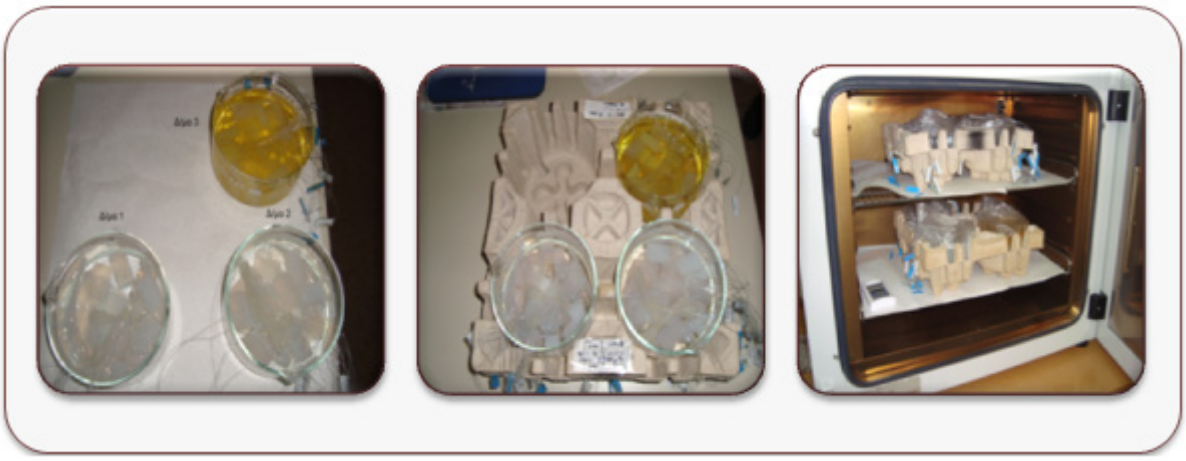
Περιοχές	Αντιστοίχιση (μέρες)	Διάρκεια πραγματικής χρήσης της πρόσθεσης (χρόνια)
(1)Θεσσαλονίκη	50.87	3.34
(2)Αθήνα	41.49	2.73
(3)Κεντική Ευρώπη	136.00	8.94
(3)Νότια Γαλλία	96.50	6.34
(3)Αριζόνα	61.88	4.06
(3)Φλόριντα	75.41	4.95

Παρατηρούμαι ότι οι τιμές που δίνονται, οι οποίες θα πρέπει να τονισθεί και πάλι ότι υπόκεινται σε αρκετές παραδοχές καλύπτουν την διάρκεια ζωής μίας πρόσθεσης η οποία

είναι κατά μέσο όρο 1.5 χρόνο. Επίσης σχετικά με τη φυσική γήρανση σε Αθήνα και Θεσσαλονίκη ενώ διήρκησαν ένα χρόνο εφόσον είναι και αυτές επιταχυνόμενες γηράνσεις, αν αναλογιστεί κανείς τις ώρες έκθεσης καθημερινά ενός ανθρώπου στην ακτινοβολία, καλύπτουν το μέγιστο χρόνο ζωής μίας πρόσθεσης.

4.4 Βυθιση υλικων σε Διαλυματα Προσομοιωσης Εκκρισεων Προσωπου

Τα υλικά βυθίστηκαν και παρέμειναν σε διαλύματα προσομοίωσης όξινου, αλκαλικού ιδρώτα καθώς και σμήγματος για διάστημα 6 μηνών και τοποθετήθηκαν σε κλίβανο υπό σταθερή θερμοκρασία 37^0C (Εικόνα 4. 4). Τα δείγματα ελήφθησαν τις χρονικές στιγμές 15, 30, 90 και 180 ημέρες. Η σύσταση των διαλυμάτων καθώς και η κωδικοποίηση τους περιγράφονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 4. 7).



Εικόνα 4. 4. Πείραμα σε διαλύματα προσομοίωσης εκκρίσεων προσώπου

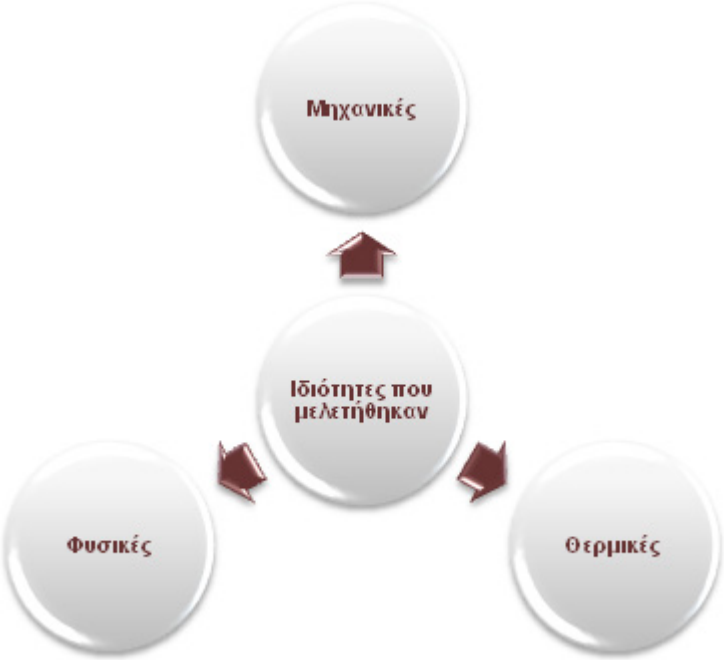
Πίνακας 4. 7. Διαλύματα προσομοίωσης εκκρίσεων προσώπου

Είδος Διαλύματος	Κωδικοποίηση	Σύσταση Διαλυμάτων [42]
Προσομοίωση Αλκαλικού ιδρώτα (pH=8)	Δ/μα 1	Οι ποσότητες αναφέρονται ανά λίτρο απιονισμένου νερού • 0.5 g L-histidine monohydrochloride monohydrate, • 5 g sodium chloride • 5 g disodium hydrogen orthophosphate dodececahydrate
Προσομοίωση Όξινου ιδρώτα (pH=5.5)	Δ/μα 2	Οι ποσότητες αναφέρονται ανά λίτρο απιονισμένου νερού • 0.5 g L-histidine monohydrochloride monohydrate, • 5 g sodium chloride, • 2.2 g sodium dihydrogen orthophosphate dehydrate
Προσομοίωση Σμήγματος	Δ/μα 3	• 10% palmitic acid • 2% tripalmitin • 88% linoleic acid **(% κ.β.)**

Αν υποτεθεί ότι μία γναθοπροσωπική πρόσθεση εφαρμόζεται από τον ασθενή περίπου 8-12 [58] ώρες ημερησίως, τότε η εξάμηνη παραμονή των δειγμάτων στα διαλύματα θα μπορούσε να θεωρηθεί αντίστοιχη με 1-1.5 χρόνο πραγματικής χρήσης της πρόσθεσης.

4.5 Ιδιοτητες

Οι ιδιότητες οι οποίες μελετήθηκαν ήταν μηχανικές, θερμικές και φυσικές (Σχήμα 4. 3). Για την μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων πραγματοποιήθηκαν δοκιμές συμπίεσης, εφελκυσμού και μετρήσεις επιφανειακής σκληρότητας. Οι θερμικές ιδιότητες μελετήθηκαν μέσω δοκιμών με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DCS). Οι φυσικές ιδιότητες οι οποίες μελετήθηκαν ήταν το χρώμα και η διαλυτότητα και η απορρόφηση των δειγμάτων στα διαλύματα τα οποία παρέμειναν.



Σχήμα 4. 3. Μετρούμενες ιδιότητες

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΣΤΟΧΟΙ
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ
ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΤΥΠΟ
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ
ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Το κεφάλαιο που ακολουθεί ασχολείται με την επίδραση της γήρανσης και διαφόρων διαλυμάτων στη μηχανική συμπεριφορά των πολυμερών γναθοπροσωπικής προσθετικής. Αναλύονται το αντικείμενο και οι στόχοι του κεφαλαίου δηλαδή οι μέθοδοι και οι μηχανικές ιδιότητες που εξετάζονται (§ 5.1 Αντικείμενο και Στόχοι). Γίνεται βιβλιογραφική ανασκόπηση για τις μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών γναθοπροσωπικής προσθετικής (§ 5.2 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση). Ακολουθεί παρουσίαση των μαθηματικών προτύπων που χρησιμοποιούνται για τις δοκιμές συμπίεσης, εφελκυσμού, τις μετρήσεις της επιφανειακής σκληρότητας, και τα πειράματα διόγκωσης (§ 5.3 Μαθηματικό Πρότυπο) και της πειραματικής διαδικασίας (§ 5.4 Πειραματική Διαδικασία). Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της επίδρασης της γήρανσης και της βύθισης στις μηχανικές ιδιότητες (§ 5.5 Συζήτηση Αποτελεσμάτων) και τέλος παρουσιάζονται τα συμπεράσματα (§ 5.6 Συμπεράσματα).

5.1 ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΣΤΟΧΟΙ

Οι μηχανικές ιδιότητες ενός υλικού Γναθοπροσωπικής Προθετικής είναι από τις πιο σημαντικές παραμέτρους που συνδέονται με την ποιότητα των υλικών αυτών [2, 21, 36, 143-145]. Οι πιο σημαντικές από αυτές είναι οι εξής:

Τάση (αντοχή σε εφελκυσμό και συμπίεση)

Η *αντοχή σε εφελκυσμό και συμπίεση* ενός πολυμερούς πρόσθεσης δίνει μια αίσθηση της συνολικής αντοχής του υλικού και η προκύπτουσα *επιμήκυνση* μια ένδειξη της ευελιξίας της πρόσθεσης. Μια πρόσθεση με υψηλή επιμήκυνση θραύσης είναι επιθυμητή ειδικά κατά την απομάκρυνση των ρινικών προσθέσεων ή των προσθέσεων στην περιοχή των ματιών από τον ιστό του προσώπου.

Μέτρο Ελαστικότητας

Το *μέτρο ελαστικότητας* μπορεί να υπολογισθεί τόσο από την καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης εφελκυσμού όσο και από την αντίστοιχη καμπύλη συμπίεσης. Ενώ η τάση θραύσεως γενικά είναι μια ιδιότητα του δοκιμίου, επηρεάζεται δηλαδή από τυχόν ατέλειές του, το μέτρο Ελαστικότητας αποτελεί μια αληθινή ιδιότητα του υλικού. Είναι επίσης ενδεικτικό της συνολικής σκληρότητας του υλικού.

Επιφανειακή Σκληρότητα

Η *επιφανειακή σκληρότητα* ενός πολυμερούς γναθοπροσωπικής προσθετικής είναι επίσης ένα μέτρο της ευελιξίας της πρόσθεσης και είναι σημαντική παράμετρος της οποίας η τιμή πρέπει να πλησιάζει την τιμή του ιστού του προσώπου του οποίου αντικαθιστά.

Είναι πολύ σημαντικό οι ιδιότητες αυτές να έχουν τιμές αντίστοιχες με αυτές των ιστών τους οποίου αντικαθιστούν καθώς και να παραμένουν σταθερές κατά τη διάρκεια της χρήσης του υλικού.

Σκοπός του κεφαλαίου αυτού είναι η μελέτη της μηχανικής συμπεριφοράς τεσσάρων υλικών κατά την διάρκεια τριών διαφορετικών γηράνσεων (φυσική γήρανση σε δύο διαφορετικές γεωγραφικά περιοχές, τεχνητή γήρανση), καθώς και η συμπεριφορά των υλικών κατά την βύθιση και παραμονή τους σε διαλύματα προσομοίωσης εκκρίσεων προσώπου, και αντιμικροβιακά διαλύματα. Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές συμπίεσης και εφελκυσμού καθώς και μετρήσεις της επιφανειακής σκληρότητας των υλικών. Προσαρμόσθηκε κατάλληλο μαθηματικό πρότυπο πρόβλεψης της ρεολογικής συμπεριφοράς των πολυμερών γναθοπροσωπικής προσθετικής το οποίο περιλαμβάνει παραμέτρους με φυσική σημασία. Η επίδραση της μεθόδου γήρανσης, και του τύπου του διαλύματος καθώς και ο χρόνος ακτινοβόλησης και παραμονής στα διαλύματα στις μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών εισάγεται μέσω των παραμέτρων του μαθηματικού προτύπου.

Διόγκωση Πλέγματος

Τα πειράματα *διόγκωσης πλέγματος* είναι πολύ σημαντικά καθώς το πλέγμα έχει άμεση επίδραση στις μηχανικές ιδιότητες και δίνει σημαντικές πληροφορίες.

Τα πλέγματα έχουν την ικανότητα να απορροφούν μεγάλες ποσότητες ορισμένων διαλυτών με αποτέλεσμα την διόγκωσή τους. Όσο το πλέγμα απορροφά διαλύτη ο όγκος του αυξάνεται, σε ορισμένες περιπτώσεις η αύξηση του όγκου είναι κατά πολλές φορές μεγαλύτερη του αρχικού, αναγκάζοντας τα τμήματα της αλυσίδας μεταξύ των συνδέσεων να παραμορφωθούν και να λάβουν σχηματισμούς με μεγαλύτερο μήκος. Η παραμόρφωση αυτή προκαλεί μείωση της εντροπίας. Όσο προχωρεί η διείσδυση του διαλύτη, τόσο περισσότερο αυξάνεται η παραμόρφωση και επομένως η τάση για επαναφορά στον αρχικό σχηματισμό. Αυτή η πορεία οδηγεί σε μια κατάσταση ισορροπίας ανάμεσα στις δύο αυτές αντίθετες δυνάμεις. Η πειραματική διαδικασία της διόγκωσης αποσκοπεί στον υπολογισμό ορισμένων χαρακτηριστικών του πλέγματος, όπως το μοριακό βάρος ανάμεσα στις συνδέσεις

διασταυρώσεως. Μέσω της διόγκωσης είναι δυνατή η απόκτηση δύο σημαντικών πληροφοριών [146, 147]:

1. Η αντίσταση του πλέγματος του διαλύτη και
2. Η πυκνότητα του πλέγματος, η οποία έχει άμεση επίδραση και στις μηχανικές ιδιότητες.

Ο σχεδιασμός των πειραματικών μετρήσεων των μηχανικών ιδιοτήτων φαίνεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 5. 1).

Σχήμα 5. 1. Σχεδιασμός πειραματικών μετρήσεων για τις μηχανικές ιδιότητες

5.2 Βιβλιογραφικη Ανασκοπηση

Από το 1969 μέχρι σήμερα έχουν δημοσιευθεί πολλές εργασίες σχετικά με την μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων των πολυμερών Γναθοπροσωπικής Προσθετικής. Τα αποτελέσματα όλων αυτών των εργασιών τις περισσότερες φορές δεν είναι συγκρίσιμα λόγω της χρήσης διαφορετικών μεθοδολογιών στις μετρήσεις καθώς και των διαφορετικών εξεταζόμενων υλικών. Παρ' όλα αυτά το κοινό στοιχείο σε όλες τις εργασίες είναι οι μετρούμενες ιδιότητες, οι οποίες θεωρούνται ενδεικτικές για την ποιότητα των πολυμερών Γναθοπροσωπικής Προσθετικής και είναι οι εξής: τάση (αντοχή σε εφελκυσμό και συμπίεση), ανοιγμένη παραμόρφωση, επιφανειακή σκληρότητα και αντοχή στο σχισμό. Στις παραγράφους που ακολουθούν γίνεται μια βιβλιογραφική ανασκόπηση των όσων έχουν μελετηθεί σχετικά με τις μηχανικές ιδιότητες των υλικών από το 1969 έως σήμερα.

Το 1969 ο Cantor έθεσε τις βάσεις και καθιέρωσε τα κριτήρια μελέτης των πολυμερών Γναθοπροσωπικής Προσθετικής μελετώντας μεθόδους μέτρησης και ανάλυσης του χρώματος, της διάρκειας και της διαστατικής σταθερότητας τριών ελαστομερών. Σε αυτή τη μελέτη υπάρχει βέβαια η δήλωση ότι η πρόοδος στις γναθοπροσωπικές προσθέσεις παραλληλίζεται με την πρόοδο που θα μπορούσε να γίνει σε μια μορφή τέχνης καθώς δεν υπάρχει καμία επιστημονική βάση ή αναπαραγωγίσιμη αντικειμενική μέθοδος για την αξιολόγηση των χρησιμοποιούμενων υλικών [22]. Το 1971 έγινε μελέτη σε πολυμερή σιλικόνης και δημοσιεύθηκαν δεδομένα για τις μηχανικές τους ιδιότητες [148]. Το επόμενο έτος (1972) παρουσιάσθηκε ένας πίνακας με τις προδιαγραφές που πρέπει να πληρούνται από τα ελαστομερή προκειμένου να μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρόσθετα [24]. Οι μηχανικές ιδιότητες είναι πλέον βασικός παράγοντας απόρριψης ή όχι ενός υλικού. Έτσι το 1977 εμφανίζονται δύο διαφορετικές μελέτες στις οποίες μελετώνται οι μηχανικές ιδιότητες διαφόρων πολυμερών προσθέτων. Η μία αναφέρεται στη μελέτη αποκλειστικά σιλικονούχων πολυμερών [149] ενώ η δεύτερη στη μελέτη διαφορετικών πολυμερών μεταξύ των οποίων

και μία πολυδιμέθυλο σιλοξάνη η οποία όπως αναφέρεται παρουσιάζει βελτιωμένες ιδιότητες σε σχέση με τα άλλα υλικά και είναι ένα πολλά υποσχόμενο υλικό [26]. Ωστόσο οι πολυδιμέθυλο σιλοξάνες δεν μονοπωλούν το ενδιαφέρον των ερευνητών μιας και στη Γναθοπροσωπική Προσθετική χρησιμοποιούνται πολλά πολυμερή. Η επόμενη μελέτη (1978) αναφέρεται στην επίδραση της παρουσίας καταλύτη και της αναλογίας των διαφορετικών συστατικών μιας πολυουρεθάνης στις μηχανικές της ιδιότητες, με σκοπό την βέλτιστη αναλογία ώστε να προσομοιάζονται όσο το δυνατόν καλύτερα οι ιδιότητες του ιστού του προσώπου [11]. Την ίδια χρονιά δημοσιεύεται η πρώτη ολοκληρωμένη μελέτη στην οποία εξετάζεται ένα νέο πειραματικό υλικό, το χλωριούχο πολυαιθυλένιο, το οποίο μελετάται ως προς τις μηχανικές του ιδιότητες και γίνεται σύγκριση του με αρκετά πολυμερή μεταξύ των οποίων η πολυδιμέθυλο σιλοξάνη και η πολυουρεθάνη. Στην εργασία αυτή πραγματοποιήθηκαν πειράματα φυσικής γήρανσης τα οποία διήρκησαν 4 μήνες και μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου ακτινοβόλησης στις μηχανικές ιδιότητες του χλωριούχου πολυαιθυλενίου. Επίσης μελετήθηκε η συμπεριφορά του σε υδατικά διαλύματα. Οι τιμές συγκρίθηκαν τόσο με αυτές των άλλων πολυμερών όσο και με τις επιθυμητές τιμές ενός υλικού γναθοπροσωπικής προσθετικής. Σύμφωνα με το συγγραφέα το χλωριούχο πολυαιθυλένιο παρουσιάζει αρκετά καλές μηχανικές ιδιότητες και ανθεκτικότητα στην γήρανση [27]. Το 1973 πραγματοποιήθηκε ένα συμπόσιο ώστε να καθοριστούν οι προτεραιότητες στην έρευνα των υλικών Γναθοπροσωπικής Προσθετικής [29]. Η επίδραση της φυσικής και επιταχυνόμενης γήρανσης στις μηχανικές ιδιότητες των υλικών άρχισε να κεντρίζει το ενδιαφέρον των ερευνητών [29]. Οι Lewis και Castleberry (1980) [12] παρουσίασαν τις επιθυμητές τιμές που πρέπει να έχουν τα υλικά ως προς τις ιδιότητες επεξεργασίας, τις φυσικές και τις μηχανικές και σύγκρινε τις μηχανικές ιδιότητες με αυτές που παρουσιάζουν γνωστά εμπορικά διαθέσιμα υλικά της εποχής (Silicone-MDX 4-4210, Silphenylene, Silicone-SE-4524U, Epithane-3, Isophorone Polyurethane, Chlorinated Polyethylene, Acrylic Terpolymer). Οι ιδιότητες του κάθε υλικού ήταν διαφορετικές λόγω της διαφορετικής του σύστασης και κανένα δεν πληρούσε απόλυτα τις προδιαγραφές. Αναφέρεται έτσι και σε αυτή την εργασία η ανάγκη για ανάπτυξη νέων βελτιωμένων υλικών γναθοπροσωπικής προσθετικής. Την ίδια χρόνια παρουσιάζονται μελέτες που αφορούν την εξέταση μηχανικών ιδιοτήτων υλικών πριν και μετά από γήρανση σε συσκευή επιταχυνόμενης γήρανσης [66, 150]. Οι εργασίες αφορούσαν υλικά εμπορικά διαθέσιμα διαφόρων συστάσεων (Prototype III, Polyurethane, Silastic 382/399, Silastic 4-4515) και μία συγκεκριμένη σιλικόνη (Silastic 44210) η οποία χρωματίστηκε με 11 διαφορετικές χρωστικές. Τα συμπεράσματα ήταν ότι η μία σιλικόνη παρουσίασε τη μεγαλύτερη σταθερότητα (Silastic 4-4515), η πολυουρεθάνη ήταν η λιγότερο σταθερή, και οι διαφορετικές χρωστικές ενώ προσέθεσαν διαφορετικές αρχικές ιδιότητες στη σιλικόνη δεν επηρέασαν αρνητικά τη σταθερότητά της. Τα υπόλοιπα υλικά παρουσίασαν μικρές διαφορές πριν και μετά την ακτινοβόληση. Οι μηχανικές ιδιότητες ενός Πολύ βινυλοχλωριδίου (PVC) σε άλλη εργασία μελετήθηκαν ως προς την θερμοκρασία επεξεργασίας και βρέθηκε ότι εξαρτώνται από αυτή [151]. Μέχρι την εποχή εκείνη αν και στην αγορά κυκλοφορούσαν και κυκλοφορούν ακόμα πολλών ειδών πολυμερή γναθοπροσωπικής προσθετικής, είχε γίνει ξεκάθαρο ότι τα πολυμερή σιλικόνης υπερείχαν σε αρκετούς τομείς σε σχέση με τα άλλα υλικά. Η προσπάθεια λοιπόν είχε επικεντρωθεί αρκετά στην βελτίωσή τους, με βασικό γνώμονα τις μηχανικές τους ιδιότητες [13, 107, 152]. Εκείνη την περίοδο έκαναν την εμφάνισή τους οι πολυδιμέθυλο σιλοξάνες οι οποίες παρουσίαζαν σε γενικές γραμμές καλύτερες μηχανικές ιδιότητες (αντοχή σε εφελκυσμό, χαμηλή επιφανειακή σκληρότητα) από σιλικόνες οι οποίες κατά κόρον χρησιμοποιούνταν μέχρι τότε (MDX 4-4210) [153]. Σε επόμενη εργασία μελετώνται οι μηχανικές ιδιότητες μια σιλικόνης με και χωρίς την παρουσία προσθέτου-τροποποιητή σε διαφορετικές αναλογίες. Το συγκεκριμένο πρόσθετο (Dow-Corning 360 MF). έδειξε να επηρεάζει αρνητικά τις μηχανικές ιδιότητες του υλικού [154]. Σε άλλη εργασία μελετήθηκε η επίδραση σε μια πολυδιμέθυλο σιλοξάνη των διαφορετικών αναλογιών ενός προσθέτου αλλά και της τεχνητής γήρανσης. Οι μηχανικές ιδιότητες που μελετήθηκαν επηρεάζονται διαφορετικά από την γήρανση σε κάθε αναλογία του προσθέτου [155]. Παρόμοια αποτελέσματα έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί από τον ίδιο συγγραφέα και για την σύγκρισή τους με πειράματα σε ανθρώπινο ιστό προσώπου. Οι μηχανικές και φυσικές

ιδιότητες των υλικών μελετώνται πριν και μετά από γήρανση τόσο φυσική όσο και επιταχυνόμενη. Σε γενικές γραμμές η επιταχυνόμενη γήρανση επηρεάζει σε μεγαλύτερο βαθμό και πιο ραγδαία τις ιδιότητές τους σε σύγκριση με την φυσική γήρανση [118]. Εκτός από την ηλιακή ακτινοβολία, η επίδραση των άλλων κλιματικών συνθηκών [156, 157] καθώς και παράγοντες όπως τα καθαριστικά διαλύματα, τα καλλυντικά, οι συγκολλητικές ουσίες και η επίδραση του χρόνου αποθήκευσης έχουν μελετηθεί σχετικά με την επίδρασή τους στις μηχανικές ιδιότητες των γναθοπροσωπικών υλικών, κυρίως σιλικόνης. Σε όλες τις εργασίες το συμπέρασμα είναι η ανάγκη εύρεσης νέων ακόμα καλύτερων υλικών πιο ανθεκτικών. Εκτός από τα υλικά σιλικόνης τα οποία χρησιμοποιούνταν κατά κόρον μέχρι τότε ένα επίσης πολλά υποσχόμενο υλικό κάνει την εμφάνισή του, το χλωριούχο πολυαιθυλένιο [16]. Σε άλλη εργασία μελετάται η μηχανική συμπεριφορά μίας νέας σιλικόνης η οποία βουλκανίζεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος [41]. Στην ίδια εργασία μελετάται επίσης η επίδραση της πυκνότητας του πλέγματος σε αυτές μέσω των διαφορετικών συγκεντρώσεων σκληρυντή Εκτός από την μελέτη της επίδρασης των προαναφερθέντων συνθηκών στα υλικά, τα ήδη υπάρχοντα υλικά σιλικόνης συγκρίνονται με νέα ως προς τις μηχανικές τους ιδιότητες κυρίως. Η σιλικόνη MDX 4-4210 που είχε χρησιμοποιηθεί και μελετηθεί αρκετά συγκρινόμενο με ένα νέο υλικό πολύδιμέθυλο σιλοξάνης (A-2186 PDM) βρέθηκε να υστερεί ως προς τις μηχανικές του ιδιότητες [108]. Σε άλλη εργασία μελετώνται η μηχανικές ιδιότητες μιας πολυδιμέθυλο σιλοξάνης και οι ιδιότητες διόγκωσης καθώς και πως αυτές επηρεάζονται από την συγκέντρωση του σκληρυντή και το μέσο μοριακό βάρος μεταξύ των δεσμών διασταυρώσεως το οποίο υπολογίζεται [143]. Οι μηχανικές ιδιότητες ακόμα και των νέων υλικών αν και παρουσιάζουν μεγαλύτερη σταθερότητα από τα παλιότερα υλικά επηρεάζονται σε πολύ μεγάλο βαθμό από την επιταχυνόμενη γήρανση. Επίσης παρατηρήθηκε ότι όλα τα υλικά (Cosmesil HC, SM4, Silskin) που μελετήθηκαν σε συγκεκριμένη εργασία μετά από 200 ώρες επιταχυνόμενης γήρανσης (1030 W/m^2 UV), έγιναν πιο σκληρά και άκαμπτα [31]. Σε αντίστοιχα αποτελέσματα κατάληξε και άλλη εργασία στην οποία μελετήθηκαν και πάλι οι μηχανικές ιδιότητες τριών προσθέτων σιλικόνης (MDX 4-4210, A-2186, Cosmesil) πριν και μετά από τεχνητή γήρανση (900 ώρες) [59]. Σε άλλη εργασία μελετήθηκε η επίδραση διαφόρων κλιματολογικών (UV, 500 ώρες, όζον, χλώριο, άζωτο) συνθηκών στις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες διαφορετικών πολυμερών γναθοπροσωπικής προσθετικής [49]. Την ίδια χρονιά μελετήθηκαν οι διαφορές τριών υλικών (δύο πολυπροσθήκης, A-2186 and Silbione 71556, και ένα πολυσυμπύκνωσης, Mollomed). Το Silbione 71556, και το Mollomed παρουσίασαν καλύτερες ιδιότητες από το A-2186 [158]. Σε επόμενη μελέτη εξετάσθηκαν και πάλι οι διαφορές στις μηχανικές ιδιότητες ενός γνωστού και πολύ χρησιμοποιούμενου υλικού (MDX 4-4210) με ένα καινούριο υλικό (Cosmesil K10) και δεν σημειώθηκαν σημαντικές διαφορές [32]. Οι μηχανικές ιδιότητες μελετήθηκαν επίσης και με χρήση συσκευών DMA για την σύγκριση και πάλι υλικών σιλικόνης και παρατηρήθηκε ότι είναι και αυτή μία πάρα πολύ αξιόπιστη μέθοδος [46]. Η επίδραση διαφορετικών συγκεντρώσεων σκόνης ενίσχυσης πυριτίου στις μηχανικές ιδιότητες των ελαστομερών σιλικόνης μελετήθηκε το 1998 [159]. Στην εργασία αυτή απεδείχθη ότι όταν η συγκέντρωση του προσθέτου υπερβαίνει το 35% η τάση και η επιμήκυνση κατά τον εφελκυσμό αυξάνεται. Η τάση σχισμού αυξάνεται και αυτή με την αύξηση της συγκέντρωσης του προσθέτου. Οι μηχανικές ιδιότητες του υλικού A-2186 το οποίο βουλκανίστηκε σε καλούπια από ανοξείδωτο χάλυβα είχαν υψηλότερες τιμές σε σχέση με αυτά τα οποία βουλκανίστηκαν σε γύψινα καλούπια. Επίσης η προσθήκη μικρής ποσότητας χρωστικής μείωσε την επιφανειακή σκληρότητα, την τάση και την επιμήκυνση κατά του εφελκυσμού καθώς και την τάση σε σχισμό [160]. Ο Haug και οι συνσυγγραφείς του, αναφέρουν ότι οι φυσικές ιδιότητες των γναθοπροσωπικών ελαστομερών (Silastic Medical Adhesive Type A, Silastic MDX 4-4210 and Silicone A-2186) μεταβάλλονται με την ενσωμάτωση χρωστικών ουσιών [74]. Κάποιες από αυτές επηρέασαν τις αρχικές ιδιότητες των υλικών, καθώς δρούσαν σαν στερεά πληρωτικά χωρίς να δημιουργούν δεσμούς με τη σιλικόνη, μειώνοντας έτσι την τάση εφελκυσμού και αυξάνοντας την επιφανειακή σκληρότητά τους. Σε άλλη εργασία παρατηρήθηκε επίσης ότι η προσθήκη των συγκεκριμένων χρωστικών μετέβαλλαν την επίδραση της γήρανσης στις φυσικές ιδιότητες [161]. Οι μηχανικές ιδιότητες δύο νέων ελαστομερών σιλικόνης (Cosmesil, Episil) μελετήθηκαν και όπως αναφέρεται στην εργασία οι τιμές και των δύο ήταν λογικές, δηλαδή είχαν υψηλή

επιμήκυνση, μικρή επιφανειακή σκληρότητα και υψηλή τάση κατά το σχισμό [162]. Οι μετρήσεις αυτές καθιστούν τα δύο αυτά νέα υλικά ικανά να χρησιμοποιηθούν ως εξωτερικά πρόσθετα προσώπου. Επιπρόσθετα στο ένα από τα δύο υλικά (Episil) πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις στις μηχανικές και φυσικές ιδιότητες μετά από πειράματα εμβάπτισής του σε διαλύματα προσομοίωσης σμήγματος και ιδρώτα (αλκαλικού και όξινου) για διάστημα έξι μηνών [42]. Οι ιδιότητες παρουσίασαν μεταβολές λόγω κυρίως της δημιουργίας δεσμών διασταυρώσεως. Η σύγκριση ενός νέου προσθέτου πολυδιμέθυλο σιλοξάνης με γνωστή εμπορικά διαθέσιμη σιλικόνη (A-2186) πραγματοποιήθηκε μέσω μετρήσεων σε μηχανικές ιδιότητες (εφελκυσμός, επιφανειακή σκληρότητα, αντοχή στο σχισμό). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ενώ κάποιες ιδιότητες ήταν παρόμοιες, αυτές που προέκυψαν κυρίως από τις δοκιμές εφελκυσμού παρουσίασαν σημαντική βελτίωση στο νέο υλικό [35]. Το 2003 προσδιορίσθηκαν οι ιδιότητες ενός ευρέος φάσματος εμπορικά διαθέσιμων σιλικονών (Factor II, Cosmesil high compliance-HC, Cosmesil standard-St, A-2186, Prestige, and MED-4920) [36]. Από την μελέτη αυτή προέκυψε ότι η αντοχή στο σχισμό των υλικών Factor II, Cosmesil H-C και MED-4920 ήταν παρόμοια και εμφανώς μεγαλύτερη από τα άλλα υλικά. Επίσης, το MED-4920 παρουσιάζει σημαντικά καλύτερη αντοχή και επιμήκυνση στον εφελκυσμό. Όπως προκύπτει τα υλικά ανάλογα με τον τύπο τους παρουσιάζουν το καθένα κάποιες επιθυμητές ιδιότητες αλλά κανένα από αυτά δεν παρουσίασε τις ιδανικές ιδιότητες συνολικά. Παρ' όλα αυτά το υλικό Factor IIαναφέρεται ως το καλύτερο συγκρινόμενο με τα προαναφερόμενα υλικά κυρίως λόγω της υψηλής αντοχής του στο σχισμό, της καλής του υφής και της ευκολίας που παρουσιάζει κατά τον χειρισμό του. Οι ίδιοι συγγραφείς ένα χρόνο αργότερα δημοσίευσαν καινούρια μελέτη μηχανικών ιδιοτήτων όπου συνέκριναν κάποια από τα εμπορικά διαθέσιμα προσθετικά μία πολύ διμέθυλο σιλοξάνη παρουσία προσθέτων [109]. Έχει πλέον γίνει επιτακτική η ανάγκη για βελτίωση των ήδη χρησιμοποιούμενων υλικών και κυρίως της πολύ διμέθυλο σιλοξάνης. Σε άλλη εργασία παρουσιάζεται η συμπεριφορά ενός υλικού συνδυασμού δύο πολύ διμέθυλο σιλοξανών συναρτήσει των διαφορετικών συγκεντρώσεων τους και του καταλύτη [37]. Παράλληλα σε μια διαφορετική μελέτη παρουσιάζεται η έντονη επίδραση του ποσοστού του σκληρυντή και της ρητίνης σε ένα ελαστομερές σιλικόνης πολυσυμπύκνωσης (βουλκανισμός σε θερμοκρασία περιβάλλοντος) στις μηχανικές της ιδιότητες [163]. Παρατηρήθηκε πως όταν το προαναφερθέν ποσοστό είναι υψηλό η τάση θραύσης κατά τον εφελκυσμό και η ακαμψία μειώνονται ενώ η τάση σχισμού παρουσιάζει τις επιθυμητές τιμές.

Σε άλλη μελέτη πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις εφελκυσμού σε ανθρώπινο ιστό προκειμένου να δημιουργηθεί ένα νέο υλικό με τρία στρώματα που να μπορεί να προσομοιάζει τις προαναφερθείσες ιδιότητες [164]. Το 2006 σε μια άλλη μελέτη δίνονται και πάλι συγκριτικά στοιχεία τριών εμπορικά διαθέσιμων σιλικονών με κριτήριο τις μηχανικές ιδιότητές τους [58]. Πιο συγκεκριμένα τα υλικά τα οποία μελετήθηκαν ήταν το SY-28, SY-20 και το MDX 4-4210. Τα δύο SY υλικά παρουσίασαν παρόμοια συμπεριφορά στην αντοχή στο σχισμό, στην επιμήκυνση κατά τον εφελκυσμό, καθώς και στην επιφανειακή σκληρότητα και μάλιστα οι ιδιότητες αυτές ήταν καλύτερες σε σύγκριση με του υλικού MDX 4-4210, αλλά και τα τρία υλικά παρουσίασαν παρόμοιες τιμές στην αντοχή κατά τον εφελκυσμό. Σε άλλη εργασία παρουσιάστηκαν οι μεταβολές σε εμπορικά διαθέσιμα υλικά σιλικόνης μέσω δοκιμών συμπίεσης μετά από τεχνητή γήρανση [52]. Καθώς η επιστήμη της γναθοπροσωπικής προσθετικής αναπτύσσεται, νέα πρόσθετα κυρίως σιλικόνης εμφανίζονται και έτσι συνεχίζονται οι μελέτες που γνώμονα κυρίως την επιφανειακή σκληρότητα και τις δοκιμές εφελκυσμού συγκρίνουν τις ιδιότητές τους [47, 165].

Δεδομένου ότι οι επιθυμητές τιμές των μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών έχουν προσδιορισθεί, και γνωρίζοντας πλέον τις κυριότερες αιτίες και τους μηχανισμούς υποβάθμισής τους, αρκετές από τις πρόσφατες μελέτες προσανατολίζονται στον τρόπο ενίσχυσης αυτών των υλικών προκειμένου να βελτιωθούν οι μηχανικές τους ιδιότητες αλλά και να διατηρούνται σταθερές έναντι των συνθηκών που τις μεταβάλλουν για όσο το δυνατόν μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Ο εμπλουτισμός των υλικών με νάνο οξείδια αλλά και με τούλι είναι από τις τεχνικές που έχουν αναπτυχθεί σε εργασίες για την ενίσχυση των μηχανικών του ιδιοτήτων [166-168].

Σε επόμενες εργασίες μελετήθηκαν μεταξύ άλλων οι μηχανικές ιδιότητες τριών εμπορικά διαθέσιμων σιλικονών και ενός χλωριούχου πολυαιθυλενίου (Elastomer 42, Tech sil 25, M511, CPE) που βρίσκεται ακόμα σε πειραματικό στάδιο μετά από φυσική και τεχνητή γήρανση [51, 57, 168]. Τα ίδια υλικά μελετήθηκαν επίσης μετά από την βύθισή τους σε διαλύματα προσομοίωσης εκκρίσεων προσώπου [84]. Οι μηχανικές ιδιότητες των προσθέτων της πολύ διμέθυλο σιλοξάνης σε γενικές γραμμές μεταβλήθηκαν αλλά όχι στον βαθμό που μεταβλήθηκαν στο χλωριούχο πολυαιθυλένιο. Η επιφανειακή σκληρότητα και η τραχύτητα δύο υλικών πολύ διμέθυλο σιλοξάνης (MDX 4-4210, Silastic 732) μελετήθηκαν μετά από χημικό καθαρισμό και αποθήκευσή τους [169]. Και οι δύο ιδιότητες μεταβλήθηκαν σημαντικά συναρτήσει του χρόνου αποθήκευσής τους ενώ ο χρόνος καθαρισμού τους δεν έδειξε σημαντικές μεταβολές. Οι μηχανικές ιδιότητες (δοκιμές σχισμού και εφελκυσμού) μελετήθηκαν και πάλι σε άλλη εργασία για τρεις εμπορικά διαθέσιμες πολύ διμέθυλο σιλοξάνες (TechSil S25, Cosmesil M511, and Cosmesil Z004) [170]. Και τα τρία υλικά παρουσίασαν επιθυμητές ιδιότητες. Το TechSil 25 αποδείχθηκε ‘ότι παρουσιάζει τις καλύτερες ιδιότητες συγκρινόμενο με τα άλλα δύο υλικά. Η επίδραση διαφορετικών χρωστικών καθώς και εμπλουτισμού των υλικών με διοξείδιο του πυριτίου στις μηχανικές ιδιότητες της πολύ διμέθυλο σιλοξάνης MDX 4-4210 μετά από τεχνητή γήρανση μελετήθηκαν παρουσιάστηκαν σε άλλη εργασία [171]. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα δύο διαφορετικά είδη χρωστικών επηρεάζουν διαφορετικά τα υλικά αφού το ένα δείχνει να είναι πιο ευαίσθητο στην ακτινοβολία από το άλλο. Επίσης η προσθήκη του διοξειδίου του πυριτίου δεν φαίνεται να βελτιώνει την αντίσταση του υλικού στην ακτινοβολία όμως ενισχύει τις αρχικές του ιδιότητες.

Οι μεθοδολογίες και οι δοκιμές που χρησιμοποιούνται για την εξέταση των μηχανικών ιδιοτήτων των πολυμερών γναθοπροσωπικής προσθετικής είναι αρκετές και διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους. Αυτό καθιστά βέβαια δύσκολη την σύγκριση των αποτελεσμάτων. Όπως γίνεται φανερό το πιο χρησιμοποιούμενο πολυμερές είναι η πολύ διμέθυλο σιλοξάνη. Επίσης δίνεται τα τελευταία χρόνια ιδιαίτερη βαρύτητα στην εξέταση νέων υλικών όπως για παράδειγμα το χλωριούχο πολυαιθυλένιο και γνωστά υλικά με την παρουσία κυρίως νάνο προσθέτων. Κοινό συμπέρασμα όλων των εργασιών είναι ότι κανένα μέχρι σήμερα υλικό δεν πληροί όλα τα ιδανικά κριτήρια και σαφώς πρέπει να βρεθούν τρόποι βελτίωσής τους, και οι μηχανικές ιδιότητες είναι μία από τις βασικότερες παραμέτρους.

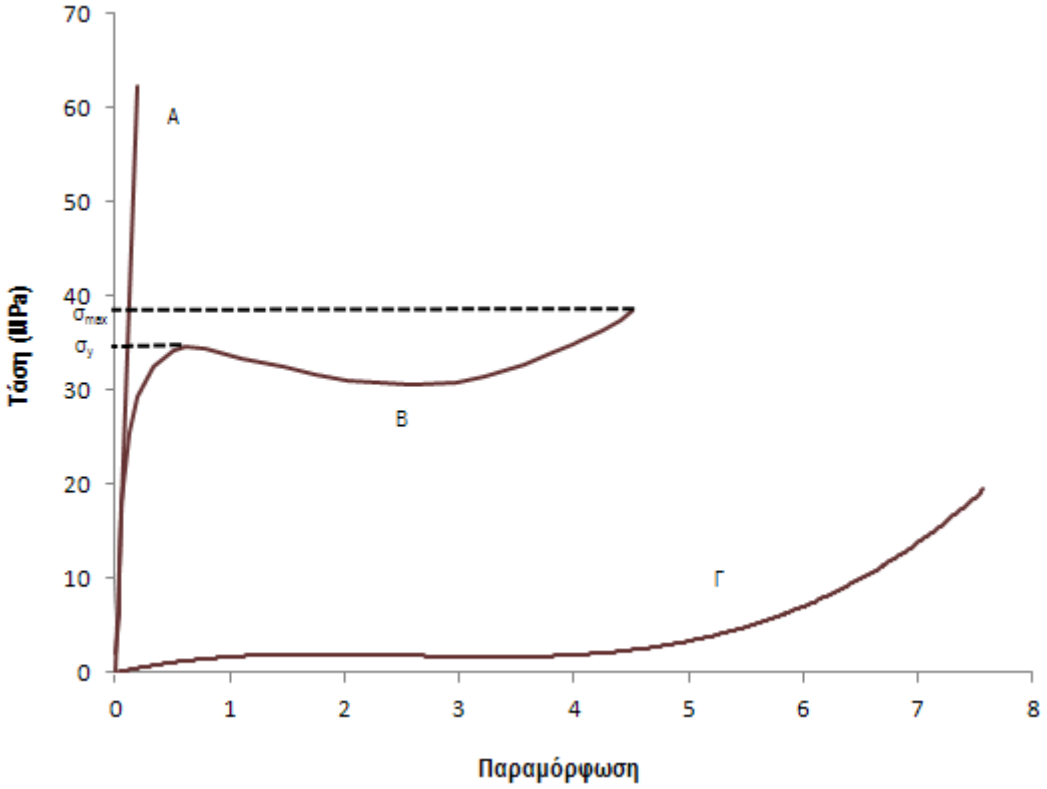
Στον πίνακα που ακολουθεί δίνονται οι επιθυμητές τιμές βασικών ιδιοτήτων που πρέπει να πληρούνται από τα πολυμερή υλικά που χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα στη γναθοπροσωπική προσθετική [12, 172].

Πίνακας 5. 1. Επιθυμητές τιμές μηχανικών ιδιοτήτων για τα υλικά που χρησιμοποιούνται στη Γναθοπροσωπική Προσθετική.

Μηχανικές Ιδιότητες	Επιθυμητή τιμή
Αντοχή στο σχισμό	0.21-0.69 MPa
Τάση Θραύσεως	5-13.79 MPa
Μέτρο ελαστικότητας στο 100% της παραμόρφωσης	0.34-1.72 MPa
Παραμόρφωση κατά το σχισμό	400%-800%
Επιφανειακή σκληρότητα	25-35 Shore A

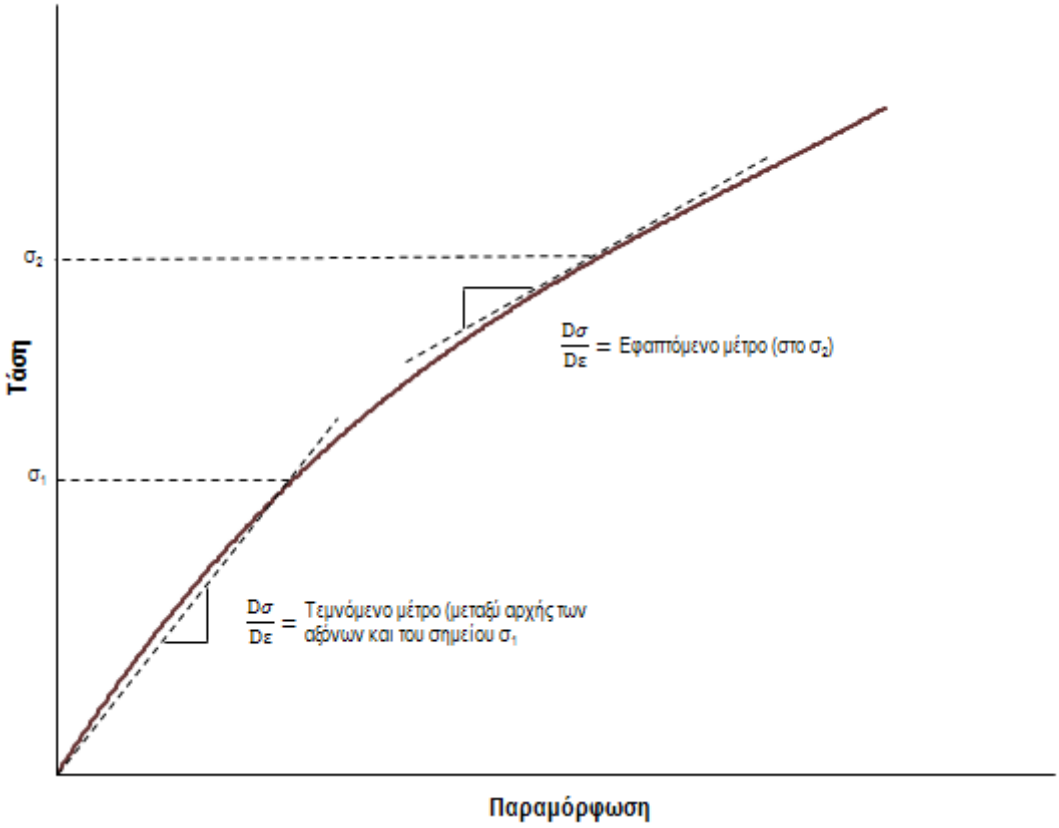
5.3 Μαθηματικο Προτυπο

Πολλές από τις μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών όπως αναφέρθηκαν προσδιορίζονται με την απλή δοκιμή τάσης-παραμόρφωσης (κατά τον εφελκυσμού ή/και την συμπίεση). Έχουν διαπιστωθεί τρία διαφορετικά είδη συμπεριφοράς τάσης παραμόρφωσης (Σχήμα 5. 2)[88].



Σχήμα 5. 2. Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης ενός ψαθυρού (καμπύλη Α), ενός όλκιμου (καμπύλη Β) και ενός ελαστομερές (καμπύλη Γ) πολυμερούς[88]

Η καμπύλη Α παρουσιάζει τη συμπεριφορά ενός ψαθυρού πολυμερούς, μέχρι το σημείο θραύσης του, καθώς αυτό παραμορφώνεται ελαστικά. Στην καμπύλη Β παρατηρούμε ότι η παραμόρφωση είναι αρχικά ελαστική και ακολουθεί διαρροή και εν συνεχεία μια περιοχή πλαστικής παραμόρφωσης. Ακριβώς μετά το τέλος της γραμμικά ελαστικής περιοχής, το μέγιστο στην καμπύλη λαμβάνεται ως το σημείο διαρροής (σ_y) (Σχήμα 5. 2). Επιπλέον η μέγιστη τάση (αντοχή στην παραμόρφωση), σ_{max}, αντιστοιχεί στην τάση όπου πραγματοποιείται η θραύση ή η μέγιστη συμπίεση κατά την επίδραση εφελκυστικής ή δύναμης συμπίεσης αντίστοιχα. Συνήθως βέβαια ως αντοχή στα πολυμερή εκλαμβάνεται η αντοχή στον εφελκυσμό. Η καμπύλη Γ είναι αυτή η οποία εμφανίζεται συνήθως στα ελαστομερή. Σε όλες τις περιπτώσεις το μέτρο ελαστικότητας υπολογίζεται από την κλίση της καμπύλης της ελαστικής περιοχής. Αν η καμπύλη δεν είναι γραμμική χρησιμοποιείται συνήθως το *εφαπτόμενο* (μέτρο ελαστικότητας κατά την εφαπτόμενη) ή το *τεμνόμενο* μέτρο (μέτρο ελαστικότητας κατά την τέμνουσα) (Σχήμα 5. 3) [88].

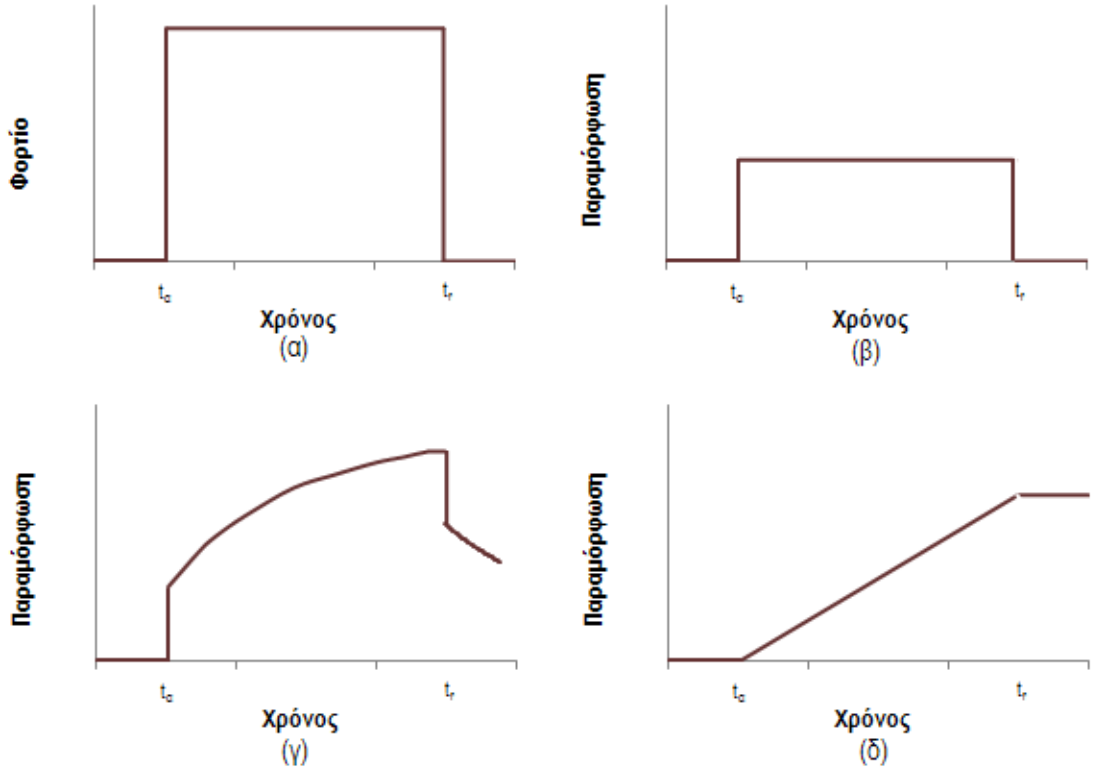


Σχήμα 5. 3. Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης μη ελαστικής συμπεριφοράς [88]

Τα μηχανικά χαρακτηριστικά των πολυμερών εξαρτώνται αρκετά από παράγοντες όπως η θερμοκρασία και ο ρυθμός παραμόρφωσης. Συγκεκριμένα η μείωση του ρυθμού και η αύξηση της θερμοκρασίας έχουν παρόμοια επίδραση στην καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης καθώς προκύπτουν υλικά πιο μαλακά και όλκιμα. Επιπλέον μερικοί παράγοντες δομής/επεξεργασίας, όπως το μοριακό βάρος, ο βαθμός κρυσταλλικότητας, η προ-παραμόρφωση και η θερμική επεξεργασία, επιδρούν αποφασιστικά στη μηχανική συμπεριφορά των πολυμερών.

ΘΕΩΡΙΑ ΙΞΩΔΟΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ *[87-91, 173]*

Τα πολυμερή εντάσσονται στην κατηγορία των ιξωδοελαστικών υλικών και αυτό γιατί η απόκρισή του σε μια ασκούμενη μηχανική δύναμη είναι ταυτόχρονα ελαστική και ιξώδης παραμόρφωση. Η ελαστική παραμόρφωση είναι ακαριαία και ανεξάρτητη από το χρόνο δεδομένου ότι η συνολική παραμόρφωση συμβαίνει τη στιγμή που εφαρμόζεται η τάση και σταματάει όταν αυτή παύει και ανακτάται πλήρως (Σχήμα 5. 4.β). Στην περίπτωση της πλήρως ιξώδους συμπεριφοράς, η παραμόρφωση δεν είναι ακαριαία. Επίσης η παραμόρφωση δεν είναι αντιστρεπτή (Σχήμα 5. 4.γ). Στην περίπτωση της ενδιάμεσης ιξωδοελαστικής συμπεριφοράς, η εφαρμογή μιας τάσης έχει σαν αποτέλεσμα μια στιγμιαία παραμόρφωση, η οποία ακολουθείται από μία ιξώδη, χρονικά εξαρτώμενη παραμόρφωση (Σχήμα 5. 4.δ).

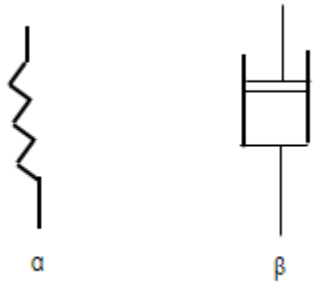


Σχήμα 5. 4. (α) Γραφική παράσταση φορτίου-χρόνου, (β) πλήρως ελαστική παραμόρφωση, (γ) ιξωδοελαστική και (γ) ιξώδη συμπεριφορά[88]

Ιξωδοελαστικά Μοντέλα

Η Ιξωδοελαστικότητα μπορεί να μελετηθεί θεωρώντας ότι η συμπεριφορά της προσομοιώνεται με εκείνη των απλών ή σύνθετων μηχανικών προτύπων. Τα μηχανικά μοντέλα είναι συνδυασμοί δύο βασικών στοιχείων, του Ελατηρίου (spring)

και του Αποσβεστήρα (dashpot) (Σχήμα 5. 5)[90, 98, 173].



Σχήμα 5. 5. Τα Βασικά στοιχεία που συνθέτουν τα ιξωδοελαστικά μοντέλα. (α) Ελατήριο, (β) Αποσβεστήρας

Το ελατήριο ισοδυναμεί με την ενέργεια που αποθηκεύεται στο πολυμερές και περιγράφει την γραμμική ελαστική κατάσταση, δηλαδή υπακούει το Νόμο του Hooke όπου η τάση, σ, είναι ανάλογη της παραμόρφωσης, ε (Εξίσωση 5. 1).

$$\sigma = E \cdot \varepsilon$$ **Εξίσωση 5. 1**

Ο αποσβεστήρας ισοδυναμεί στο ποσό της ενέργειας που χάνεται (έργο απωλειών) σε αυτό και μπορεί να θεωρηθεί σαν ένα έμβολο που κινείται υπό τη επίδραση ενός εξωτερικού φορτίου μέσα σε κυλινδρικό δοχείο το οποίο περιέχει κάποιο ιξώδες υγρό. Στην περίπτωση αυτή η τάση (σ) είναι γραμμική συνάρτηση του ρυθμού παραμόρφωσης στο χρόνο (Εξίσωση 5. 2).

$$\sigma = \eta \cdot \frac{d\varepsilon}{dt}$$ **Εξίσωση 5. 2**

Όπου *η* είναι το ιξώδες του ρευστού.

Τα απλά ή σύνθετα μηχανικά πρότυπα έχουν την ικανότητα συνδυάζοντας τα χαρακτηριστικά των δύο στοιχείων (ελατήριο, αποσβεστήρας) με ποικίλους τρόπους, να μπορούν να περιγράψουν τη γραμμική ιξωδοελαστική συμπεριφορά των πολυμερών [173, 174].

Σκληρότητα

Μία από τις μηχανικές ιδιότητες η οποία επηρεάζει την καταλληλότητα ενός πολυμερούς είναι η σκληρότητα. Η σκληρότητα αντιπροσωπεύει την αντίσταση ενός υλικού στη χάραξη, στη διείσδυση, στη δημιουργία κοιλότητας κλπ.. Οι περισσότερες δοκιμές σκληρότητας, όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενο κεφάλαιο, γίνονται με τεχνικές διείσδυσης, όπως οι δοκιμές Rockwell και συνηθέστερα το Durometer και το Barcol [88].

5.3.1 Δοκιμές Συμπίεσης

Τα πειραματικά δεδομένα προσαρμόστηκαν στο μαθηματικό πρότυπο που περιγράφεται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 5. 2) [51, 52, 57, 84, 175-178].

Πίνακας 5. 2. Μαθηματικό πρότυπο δοκιμών συμπίεσης και για τα τέσσερα υλικά

Δοκιμές Συμπίεσης		
$\sigma = E \cdot \varepsilon + (\sigma_{max} - E \cdot \varepsilon_{max}) \cdot (\frac{\varepsilon}{\varepsilon_{max}})^p$		
Παράμετροι		
σ, σ_{max}	τάση, μέγιστη τάση	(MPa)
ε, ε_{max}	παραμόρφωση, μέγιστη παραμόρφωση	(mm/mm)
E	μέτρο Ελαστικότητας	(MPa)
p	Ιξωδοελαστική παράμετρος	(-)
Παραμετρικές Εξισώσεις		
$\sigma_{max} = \sigma_0 + \sigma_1 \cdot (\frac{t_{exp}}{t_0})^{c_1}$		

$\varepsilon_{max} = \varepsilon_0 + \varepsilon_1 \cdot (\frac{t_{exp}}{t_0})^{c_2}$		
$E = E_0 + E_1 \cdot (\frac{t_{exp}}{t_0})^{c_3}$		
$p = p_0 + p_1 \cdot (\frac{t_{exp}}{t_0})^{c_4}$		
Όπου		
σ_0	[1]αρχική τάση	(MPa)
ε_0	αρχική παραμόρφωση	(mm/mm)
E_0	αρχικό μέτρο Ελαστικότητας	(MPa)
p_0	αρχική Ιξωδοελαστική παράμετρος	(-)
t_{exp}	Χρόνος πειράματος (Χρόνος ακτινοβόλησης στα πειράματα γήρανσης και χρόνος εμβάπτισης στα πειράματα παραμονής σε διαλύματα)	(sec)
t_0	Χρόνος αναφοράς	(sec)
$\sigma_1, \varepsilon_1, E_1, p_1, c_1, c_2, c_3, c_4$	σταθερές	(-)

Η παραπάνω εξίσωση περιγράφει την καμπύλη τάσης παραμόρφωσης που προκύπτει από τις δοκιμές συμπίεσης. Όλες οι παράμετροι εξαρτώνται από τον χρόνο που διήρκησε το πείραμα. Η εξάρτηση αυτή περιγράφεται από τις εκθετικές παραμετρικές εξισώσεις.

5.3.2 Δοκιμές Εφελκυσμού

Τα πειραματικά δεδομένα προσαρμόστηκαν στα μαθηματικά πρότυπα που περιγράφεται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 5. 3) [57, 175-178].

Πίνακας 5. 3. Μαθηματικό πρότυπο δοκιμών εφελκυσμού και για τα τέσσερα υλικά

Δοκιμές Εφελκυσμού		
$\sigma = E \cdot \varepsilon + (\sigma_{max} - E \cdot \varepsilon_{max}) \cdot (\frac{\varepsilon}{\varepsilon_{max}})^p$		Υλικά Α, Β, Γ
$\sigma = \begin{cases} E \cdot \varepsilon^p, & 0 < \varepsilon \leq \varepsilon_y \\ \sigma_y + (\sigma_{max} - E \cdot {\varepsilon_y}^m) \cdot (\frac{\varepsilon}{\varepsilon_{max}})^{(2-p)}, & \varepsilon_y < \varepsilon \leq \varepsilon_{max} \end{cases}$		Υλικό Δ
Παράμετροι		
$\sigma, \sigma_y, \sigma_{max}$	τάση, τάση διαρροής, μέγιστη τάση	(MPa)
$\varepsilon, \varepsilon_y, \varepsilon_{max}$	παραμόρφωση, παραμόρφωση στο σημείο διαρροής,	(mm/mm)

[1] «αρχική», ως αρχική τιμή νοείται η τιμή της ιδιότητας πριν το δείγμα υποστεί οποιαδήποτε διεργασία, δηλαδή οι αρχικές τιμές των ιδιοτήτων των δειγμάτων

	μέγιστη παραμόρφωση	
E	μέτρο Ελαστικότητας	(MPa)
p	Ιξωδοελαστική παράμετρος	(-)
Παραμετρικές Εξισώσεις		
$\sigma_{max} = \sigma_0 + \sigma_1 \cdot (\frac{t_{exp}}{t_0})^{t_1}$		
$\varepsilon_{max} = \varepsilon_0 + \varepsilon_1 \cdot (\frac{t_{exp}}{t_0})^{t_2}$		
$E = E_0 + E_1 \cdot (\frac{t_{exp}}{t_0})^{t_3}$		
$p = p_0 + p_1 \cdot (\frac{t_{exp}}{t_0})^{t_4}$		
$\sigma_y = \sigma_{y0} + \sigma_{y1} \cdot (\frac{t_{exp}}{t_0})^{t_5}$		
$\varepsilon_y = \varepsilon_{y0} + \varepsilon_{y1} \cdot (\frac{t_{exp}}{t_0})^{t_6}$		
Όπου		
σ_0, σ_{y0}	αρχική τάση, αρχική τάση διαρροής	(MPa)
ε_0, ε_{y0}	αρχική παραμόρφωση, αρχική παραμόρφωση στο σημείο διαρροής	(mm/mm)
E_0	αρχικό Μέτρο Ελαστικότητας	(MPa)
p_0	αρχική Ιξωδοελαστική παράμετρος	(-)
t_{exp}	Χρόνος πειράματος (Χρόνος ακτινοβόλησης στα πειράματα γήρανσης και χρόνος εμβάπτισης στα πειράματα παραμονής σε διαλύματα)	(sec)
t_0	Χρόνος αναφοράς	(sec)
σ_1, ε_1, E_1, p_1, σ_{y1}, ε_{y1}, t_1, t_2, t_3, t_4, t_5, t_6	σταθερές	(-)

Η συμπεριφορά των υλικών Α, Β, Γ κατά τον εφελκυσμό διαφέρει από αυτή του υλικού Δ όπου εμφανίζεται σημείο διαρροής. Η παραπάνω εξίσωση περιγράφει την καμπύλη τάσης παραμόρφωσης που προκύπτει από τις δοκιμές συμπίεσης. Όλες οι παράμετροι εξαρτώνται από τον χρόνο που διήρκησε το πείραμα. Η εξάρτηση αυτή περιγράφεται από τις εκθετικές παραμετρικές εξισώσεις.

5.3.3 Μετρήσεις Επιφανειακής Σκληρότητας

Τα πειραματικά δεδομένα προσαρμόστηκαν στο μαθηματικό πρότυπο που περιγράφεται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 5. 4) [51, 52, 57, 84, 175-178].

Πίνακας 5. 4. Μαθηματικό πρότυπο μετρήσεων επιφανειακής σκληρότητας και για τα τέσσερα υλικά

Μετρήσεις Επιφανειακής Σκληρότητας		
$H = H_0 + H_1 \cdot (\frac{t_{exp}}{t_0})^n$		
Παράμετροι		
H, H_0	σκληρότητα, αρχική σκληρότητα	(Shore A/15 sec)
t_{exp}	Χρόνος πειράματος (Χρόνος ακτινοβόλησης στα πειράματα γήρανσης και χρόνος εμβάπτισης στα πειράματα παραμονής σε διαλύματα)	(sec)
t_0	Χρόνος αναφοράς	(sec)
H_1, n	σταθερές	(-)

Η παραπάνω εξίσωση περιγράφει τα δεδομένα των μετρήσεων της επιφανειακής σκληρότητας.

5.3.4 Πειράματα διόγκωσης και υπολογισμός M_c

Για τον υπολογισμό του μοριακού βάρους ανάμεσα στις συνδέσεις διασταυρώσεως, Mc, εφαρμόζεται η εξίσωση Flory-Rehner [145, 179] (Εξίσωση 5. 3) με την παραδοχή ότι δεν υπάρχουν ατέλειες πλέγματος.

$$\frac{\rho_p}{M_c} = -\frac{[\ln(1 - v_2) + v_2 + x v_2^2}{v_1 (v_2^{1/3} - \frac{v_2}{2})}$$

Εξίσωση 5. 3

Όπου $\boldsymbol{v_2}$ το κλάσμα όγκου του πολυμερούς στο διογκωμένο πλέγμα, χ η παράμετρος αλληλεπίδρασης του Flory για το σύστημα πολυμερές διαλύτης, $\boldsymbol{v_1}$ ο γραμμομοριακός όγκος του διαλύτη, Mc το μέσου αριθμού μοριακό βάρος των τμημάτων των αλυσίδων μεταξύ των συνδέσεων διασταυρώσεως και ρ_p η πυκνότητα του πολυμερούς.

5.4 Πειραματικη Διαδικασια

Δοκιμές Συμπίεσης και Εφελκυσμού

Οι μηχανικές δοκιμές μονό-αξονικής συμπίεσης και εφελκυσμού πραγματοποιήθηκαν στη συσκευή δοκιμών Zwick Z2.5/TN1S (Γερμανία) (Εικόνα 5. 1).

Η συσκευή περιλαμβάνει μια ακίνητη πλάκα, μια κινητή με τον κατάλληλο βραχίονα που την ανεβοκατεβάζει και μια κυψέλη που φέρει τους ευαίσθητους αισθητήρες καταγραφής των τιμών (Εικόνα 5. 2. α). Για τα πειράματα του εφελκυσμού οι πλάκες αντικαθίστανται από ειδικές κεφαλές επιμήκυνσης (Εικόνα 5. 2. β) και ορίζεται η απόσταση 20 mm μεταξύ τους. Το όλο σύστημα συνδέεται με υπολογιστή στον οποίο αποθηκεύονται οι μετρούμενες τιμές, τόσο με την μορφή πίνακα, όσο και διαγράμματος. Μέσω του υπολογιστή είναι επίσης δυνατή η κίνηση της άνω πλάκας της μηχανής, ο μηδενισμός του βάρους της πλάκας, ώστε να μην αλλοιώνει τις μετρήσεις, η ρύθμιση της ταχύτητας κίνησης της πλάκας και διάφορες

άλλες λειτουργίες. Η ακρίβεια καταγραφής των δεδομένων είναι μεγάλη, όπως και η δυνατότητα παρουσίασης των καταγραμμένων καμπυλών. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου (25°C) με σταθερή ταχύτητα 5 mm/min. Η δύναμη και η παραμόρφωση καταγράφονταν ηλεκτρονικά και έτσι προέκυψαν έπειτα από επεξεργασία οι καμπύλες τάσης-επιμήκυνσης.

Χρησιμοποιήθηκε κυψέλη των 2000 N για τα πειράματα θλίψης και εφελκυσμού, τα οποία απαιτούν εφαρμογή μεγάλης δύναμης. Τα δεδομένα, στη συνέχεια καταχωρήθηκαν και επεξεργάστηκαν σε λογιστικά φύλλα Ms. Excel.

(α)

(β)

Εικόνα 5. 1. Συσκευή δοκιμών (α) Συμπίεσης, (β) Εφελκυσμού

(α)

(β)

Εικόνα 5. 2. (α) Πλάκες συμπίεσης, (β) Κεφαλές επιμήκυνσης

Μέτρηση Επιφανειακής Σκληρότητας

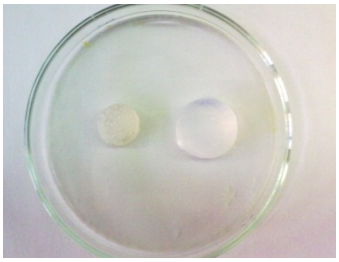
Οι μετρήσεις στα δοκίμια για την επιφανειακή τους σκληρότητα πραγματοποιήθηκαν στη συσκευή CV digital shore A tester (Maastricht, Netherlands), model CV-DSAS001 (Εικόνα 5. 3). Οι μετρήσεις έγιναν στην προαναφερθείσα συσκευή σε συνδυασμό με την βάση στήριξης (ασκούμενο βάρος 1 kg για 15s). Ο μέσος όρος από έξι μετρήσεις σε κάθε δοκίμιο αποτελεί την λαμβανόμενη σκληρότητα.

Εικόνα 5. 3. Σκληρόμετρο διείσδυσης

Πειράματα Διόγκωσης – Υπολογισμός μέσου αριθμού MB (Mc) μεταξύ συνδέσεων διασταυρώσεως

Για τα πειράματα διόγκωσης κόπηκαν από τα αρχικά δοκίμια, κυλινδρικά δοκίμια (διάμετρος: 10mm, πάχος: 3.30 mm). (Εικόνα 5. 4). Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα έως ότου αποκτήσουν σταθερό βάρος το οποίο και καταγράφηκε σε αναλυτικό ζυγό ακρίβειας ±0.001 g (Kern EW balance, Kern & Sohn GmbH, Ziegelei, 72336 Balingenand) (Εικόνα 5. 5). Τα δείγματα εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα τολουολίου (αναλυτικής καθαρότητας: 99.99%) στους 25ºC. Η πρώτη μέτρηση πραγματοποιείται 30 λεπτά μετά την εμβάπτιση των δοκιμίων στον διαλύτη. Στη συνέχεια, σε τακτά χρονικά διαστήματα απομακρύνονται από τον διαλύτη και ζυγίζονται ξανά. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται έως ότου επιτευχθεί η ισορροπία και δεν παρατηρούνται μεταβολές στο βάρος.

Η διαδικασία διόγκωσης πραγματοποιήθηκε στα δείγματα πολυδιμέθυλο σιλοξάνης (Α, Β και Γ) τα οποία χαρακτηρίζονται ως ελαστομερή. Το χλωριούχο πολυαιθυλένιο παρουσίασε την κλασική συμπεριφορά των θερμοπλαστικών ελαστομερών όπου αρχικά διογκώνονται στον διαλύτη και εν συνεχεία οι δεσμοί υδρογόνου που δημιουργούν το πλέγμα του υποχωρούν και το πολυμερές διαλύεται χωρίς να φτάσει ποτέ σε ισορροπία [103]. Έτσι παρόλο που δοκιμάσθηκαν οι διαλύτες εξάνιο, επτάνιο, τολουόλιο, ακετόνη, μεθανόλη, νερό, τετραχλωράνθρακας και χλωροφόρμιο τα δοκίμια του υλικού Δ δεν διογκώθηκαν.



Εικόνα 5. 4. Δείγματα πριν και μετά τη διόγκωση

Εικόνα 5. 5. Αναλυτικός Ζυγός

5.5 ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

5.5.1 Επίδραση της Γήρανσης στις Μηχανικές Ιδιότητες

Τα δεδομένα που προέκυψαν από τις δοκιμές συμπίεσης και εφελκυσμού καθώς και τις μετρήσεις σκληρότητας υποβλήθηκαν σε στατιστική ανάλυση. Αρχικά σε όλα τα δεδομένα εφαρμόσθηκαν τα τεστ Levene's και Kolmogorov-Smirnov για την εξακρίβωση της ομογένειας των διακυμάνσεων και της κανονικότητας της κατανομής αντίστοιχα. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε στατιστική ανάλυση διασποράς δύο παραγόντων (two-way ANOVA) για να εντοπιστούν οι διαφορές των ιδιοτήτων όλων των δειγμάτων που είναι σημαντικές λόγω του διαφορετικού είδους των γηράνσεων, του χρόνου γήρανσης και την πιθανή αλληλεπίδραση των δύο αυτών παραγόντων. Στις ιδιότητες που παρατηρήθηκε αλληλεπίδραση πραγματοποιήθηκαν πολλαπλοί έλεγχοι με την τεχνική του "Tukey" σε όλα τις διαφορετικές ομάδες. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν σε επίπεδο στατιστικής σημαντικότητας α=0.05. Η στατιστική ανάλυση πραγματοποιήθηκε με χρήση του προγράμματος SPSS (SPSS 16.0, SPSS Inc, Chicago, Ill.). Τα αποτελέσματα των στατιστικών αναλύσεων παρουσιάζονται στους πίνακες του παραρτήματος Α (Πίνακας ΠΑ. 1, Πίνακας ΠΑ. 3). Ο χρόνος ακτινοβόλησης και οι διαφορετικές γηράνσεις έδειξαν πως επηρεάζουν στατιστικά σημαντικά τις περισσότερες μετρούμενες ιδιότητες.

Το μαθηματικό πρότυπο του Πίνακας 5. 2 χρησιμοποιήθηκε για την προσαρμογή στα πειραματικά σημεία και την εκτίμηση των παραμέτρων του μαθηματικού προτύπου για τις δοκιμές συμπίεσης.

Οι τιμές των παραμέτρων του μαθηματικού προτύπου υπολογίζονται ελαχιστοποιώντας το άθροισμα των τετραγώνων SS_T σύμφωνα με τις εξισώσεις που ακολουθούν [180]:

$$SS_T = SS_R + SS_E$$ Εξίσωση 5. 4

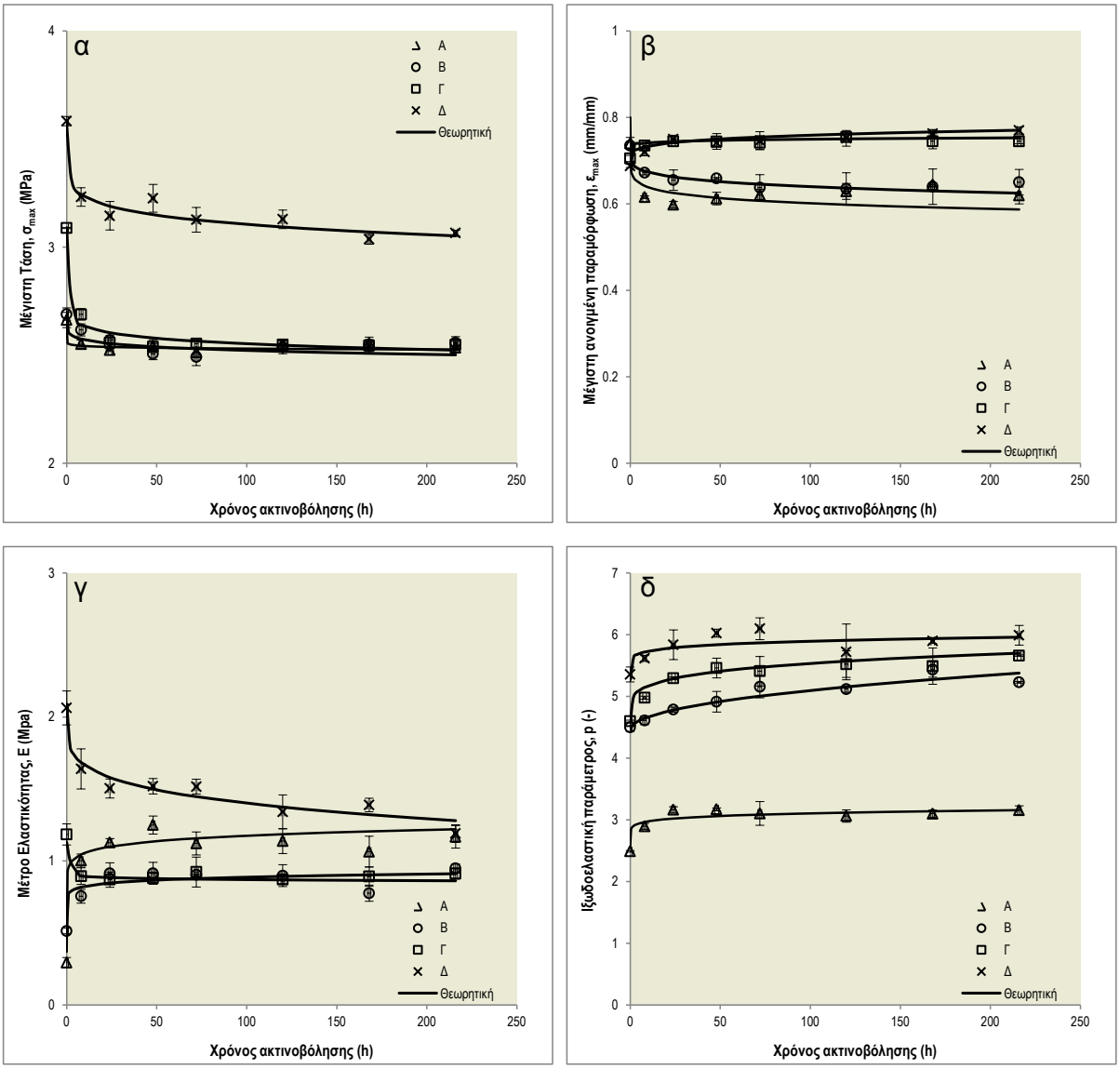
$$SS_R = \sum_{i=1}^{N} n_i \cdot (\psi_i - y_i)^2$$ **Εξίσωση 5. 5**

$$SS_E = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{n_i} n_i \cdot (\psi_{ij} - \psi_i)^2$$ **Εξίσωση 5. 6**

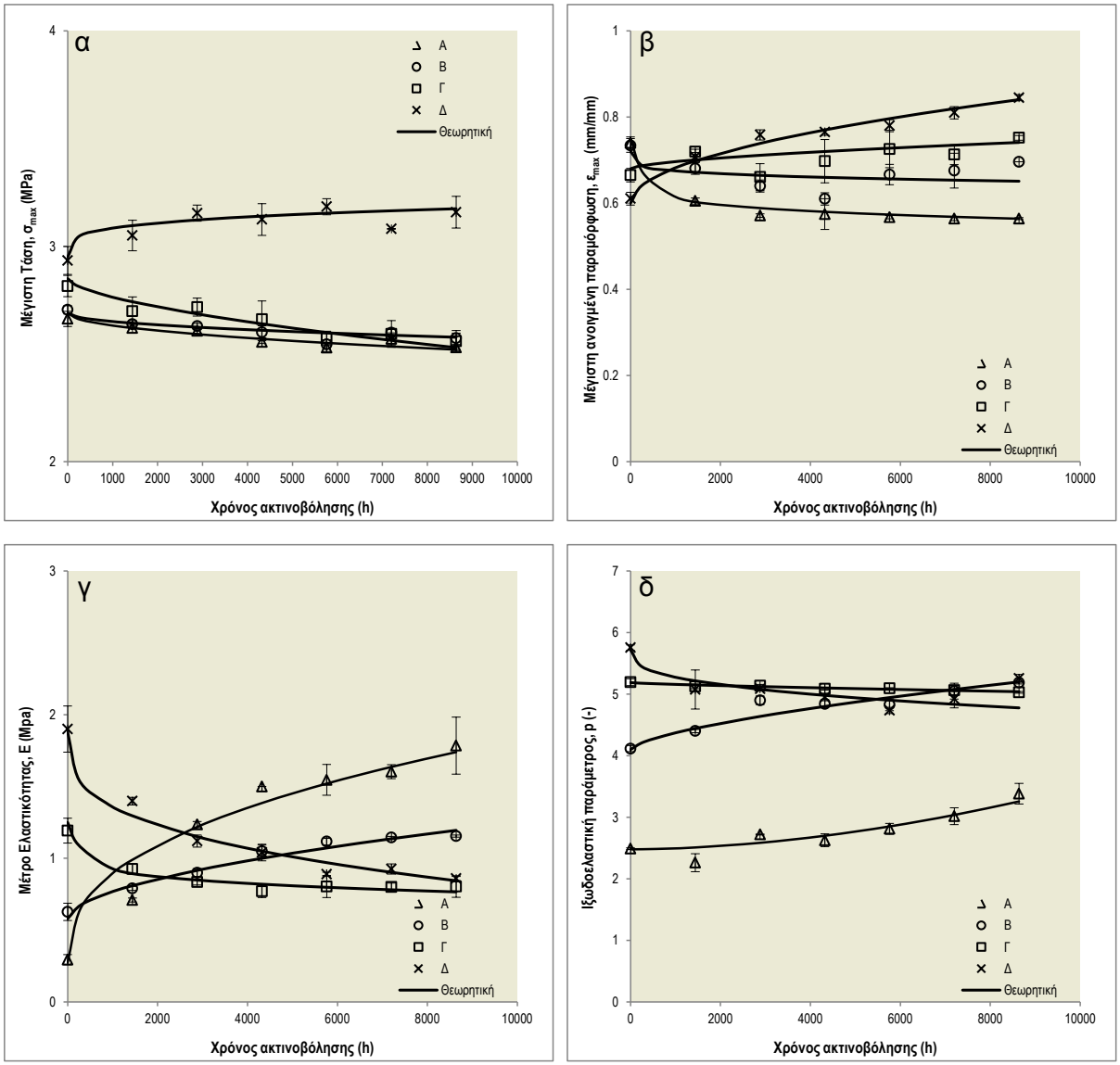
$$\psi_i = \sum_{j=1}^{n_i} \psi_{ij} / n_i$$ **Εξίσωση 5. 7**

Όπου το SS_R είναι ενδεικτικό των διαφορών των θεωρητικών τιμών με τις πειραματικές και το SS_E είναι ενδεικτικό του πειραματικού σφάλματος.

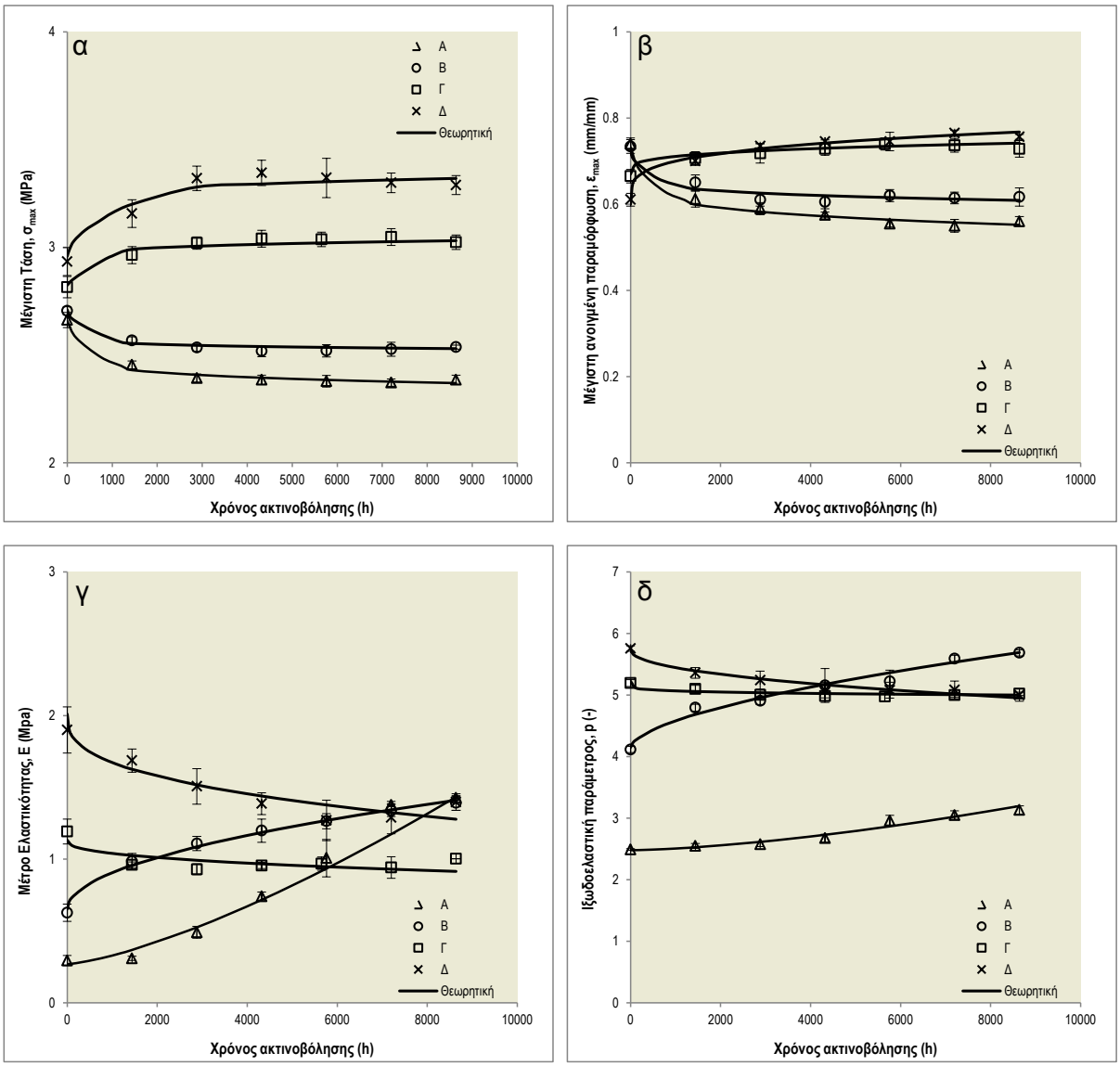
Οι εκτιμούμενες τιμές των παραμέτρων και τα ελάχιστα αθροίσματα τετραγώνων παρουσιάζονται στον Πίνακας 5. 5 και Πίνακας 5. 6 αντίστοιχα. Στα σχήματα (Σχήμα 5. 6, Σχήμα 5. 7, Σχήμα 5. 8) που ακολουθούν παρουσιάζονται τα πειραματικά η θεωρητική καμπύλη για τις τρεις γηράνσεις (Επιταχυνόμενη, Φυσική γήρανση Αθήνα, Φυσική γήρανση Θεσσαλονίκη)



Σχήμα 5. 6. Επίδραση του χρόνου ακτινοβόλησης κατά την επιταχυνόμενη γήρανση των παραμέτρων των πειραμάτων συμπίεσης: μέγιστη τάση, β. Μέγιστη ανοιγμένη παραμόρφωση, γ. Μέτρο Ελαστικότητας, δ. Ιξωδοελαστική παράμετρος.



Σχήμα 5. 7. Επίδραση του χρόνου ακτινοβόλησης κατά την φυσική γήρανση της Αθήνας των παραμέτρων των πειραμάτων συμπίεσης: α. Μέγιστη τάση, β. Μέγιστη ανοιγμένη παραμόρφωση, γ. Μέτρο Ελαστικότητας, δ. Ιξωδοελαστική παράμετρος.



Σχήμα 5. 8. Επίδραση του χρόνου ακτινοβόλησης κατά την φυσική γήρανση της Θεσσαλονίκης των παραμέτρων των πειραμάτων συμπίεσης: α.Μέγιστη τάση, β. Μέγιστη ανοιγμένη παραμόρφωση, γ. Μέτρο Ελαστικότητας, δ. Ιξωδοελαστική παράμετρος.

Πίνακας 5. 5. Εκτιμούμενες παράμετροι του προσαρμοσμένου μαθηματικού προτύπου για τις δοκιμές συμπίεσης στις διαφορετικές μεθόδους γήρανσης

Υλικό	Μέθοδος Γήρανσης	σ_0	σ_1	ε_0	ε_1	E_0	E_1	p_0	p_1	c_1	c_2	c_3	c_4
Α	Επιταχυνόμενη Γήρανση	2.64	-0.11	0.80	-0.20	0.37	0.81	2.57	0.54	0.05	0.09	0.07	0.12
	Φυσική γήρανση Αθήνας	2.69	-0.12	0.75	-0.17	0.27	1.11	2.48	0.22	0.5	0.13	0.4	1.82
	Φυσική γήρανση Θεσσαλονίκης	2.66	-0.26	0.73	-0.16	0.27	0.45	2.48	0.25	0.13	0.17	1.38	1.52
Β	Επιταχυνόμενη Γήρανση	2.70	-0.18	0.73	-0.09	0.51	0.38	4.45	0.67	0.14	0.20	0.08	0.47
	Φυσική γήρανση Αθήνας	2.69	-0.08	0.72	-0.06	0.58	0.42	4.10	0.70	0.49	0.20	0.55	0.65
	Φυσική γήρανση Θεσσαλονίκης	2.71	-0.17	0.72	-0.10	0.65	0.53	4.15	1.05	0.08	0.15	0.51	0.59
Γ	Επιταχυνόμενη Γήρανση	3.09	-0.54	0.7	0.05	1.13	-0.26	4.59	0.96	0.07	0.08	0.04	0.21
	Φυσική γήρανση Αθήνας	2.89	-0.21	0.68	0.04	1.25	-0.43	5.19	-0.09	0.61	0.61	0.17	0.76
	Φυσική γήρανση Θεσσαλονίκης	2.82	0.19	0.67	0.06	1.13	-0.16	5.22	-0.20	0.12	0.26	0.40	0.17
Δ	Επιταχυνόμενη Γήρανση	3.57	-0.47	0.69	0.07	2.09	-0.70	5.27	0.63	0,14	0.20	0.21	0.13
	Φυσική γήρανση Αθήνας	2.95	0.19	0.60	0.17	1.88	-0.83	5.72	-0.74	0.24	0.50	0.32	0.35
	Φυσική γήρανση Θεσσαλονίκης	2.96	0.34	0.60	0.14	2.01	-0.57	5.74	-0.58	0.11	0.24	0.36	0.45

Πίνακας 5. 6. Ελάχιστα αθροίσματα τετραγώνων μαθηματικού προτύπου για τις δοκιμές συμπίεσης στις διαφορετικές μεθόδους γήρανσης

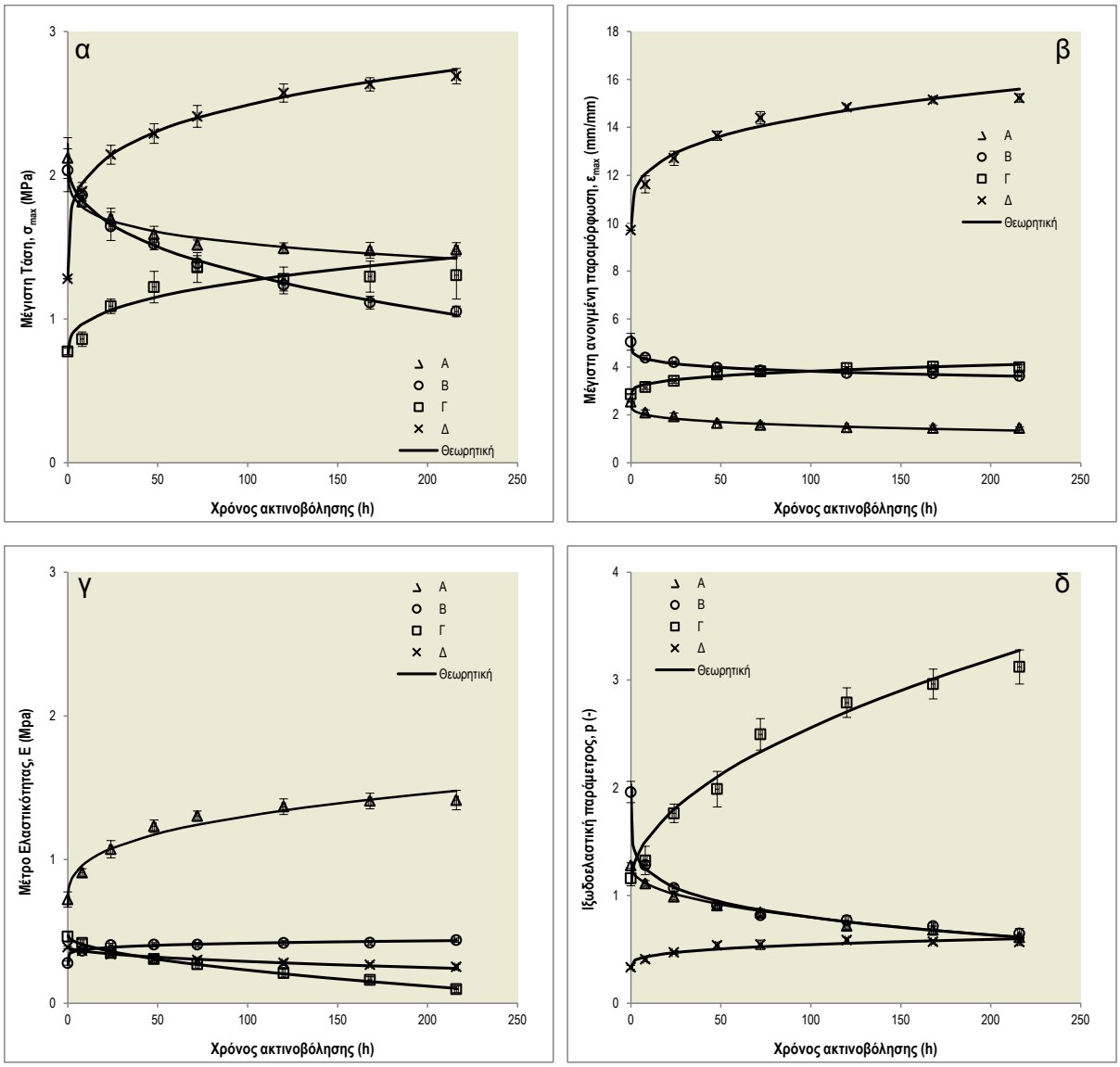
Υλικό	Μέθοδος Γήρανσης	SS_{T1}	SS_{T2}	SS_{T3}	SS_{T4}
Α	Επιταχυνόμενη Γήρανση	0.131	0.190	0.294	0.363
	Φυσική γήρανση Αθήνας	0.009	0.003	0.247	0.291
	Φυσική γήρανση Θεσσαλονίκης	0.006	0.002	0.126	0.061
Β	Επιταχυνόμενη Γήρανση	0.058	0.020	0.188	0.563
	Φυσική γήρανση Αθήνας	0.010	0.015	0.025	0.211
	Φυσική γήρανση Θεσσαλονίκης	0.006	0.004	0.028	0.200
Γ	Επιταχυνόμενη Γήρανση	0.245	0.004	0.112	0.905
	Φυσική γήρανση Αθήνας	0.036	0.015	0.041	0.009
	Φυσική γήρανση Θεσσαλονίκης	0.015	0.003	0.059	0.038
Δ	Επιταχυνόμενη Γήρανση	0.091	0.005	0.269	0.002
	Φυσική γήρανση Αθήνας	0.044	0.003	0.071	0.704
	Φυσική γήρανση Θεσσαλονίκης	0.044	0.002	0.181	0.124

Παρατηρούμε από τα διαγράμματα καθώς και τις τιμές των εκθετών των μαθηματικών προτύπων ότι για το υλικό Α παρουσιάζεται μείωση της μέγιστης τάσης και της μέγιστης παραμόρφωσης σε όλες τις διαφορετικές γηράνσεις ενώ αντίθετα παρουσιάζεται αύξηση του μέτρου ελαστικότητας και της παραμέτρου ιξωδοελαστικότητας. Αντίστοιχη συμπεριφορά παρουσιάζει και το υλικό Β. Το υλικό Γ παρουσιάζει και αυτό μείωση στην μέγιστη τάση εκτός από την γήρανση της Θεσσαλονίκης που παρουσιάζει αύξηση. Η μέγιστη παραμόρφωση αυξάνεται καθώς αυξάνεται ο χρόνος ακτινοβόλησης ενώ το μέτρο ελαστικότητας παρουσιάζει μείωση. Η ιξωδοελαστική παράμετρος παρουσιάζει αύξηση στην επιταχυνόμενη γήρανση και μείωση στις γηράνσεις της Αθήνας και της Θεσσαλονίκης. Στο υλικό Δ η μέγιστη τάση αυξάνεται εκτός από την επιταχυνόμενη γήρανση που μειώνεται. Η μέγιστη τάση αυξάνεται ενώ αντίθετα το μέτρο ελαστικότητας μειώνεται με την αύξηση του χρόνου γήρανσης. Η ιξωδοελαστική παράμετρος αυξάνεται κατά την επιταχυνόμενη γήρανση ενώ μειώνεται στις γηράνσεις της Αθήνας και της Θεσσαλονίκης.

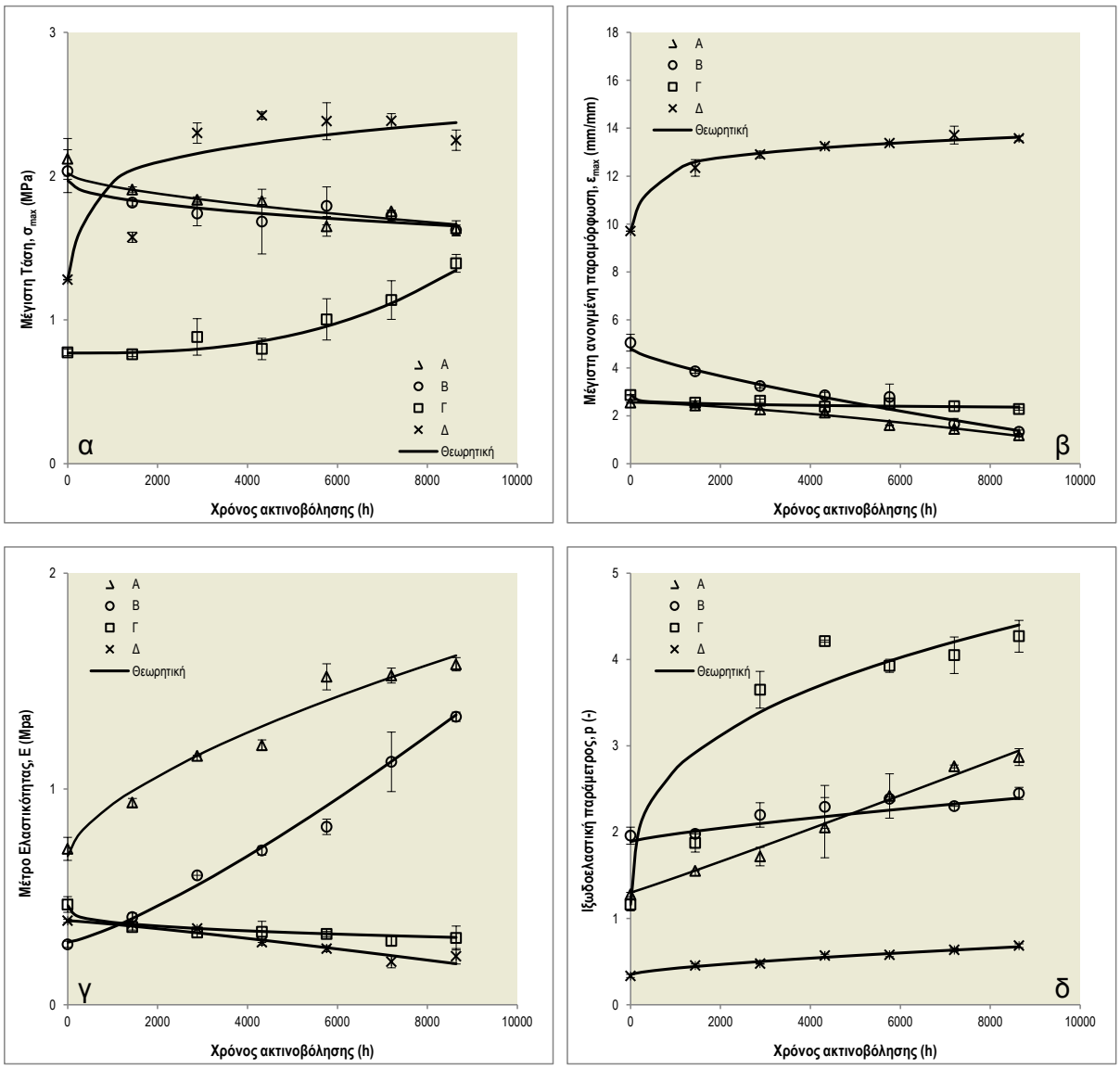
Το μαθηματικό πρότυπο του Πίνακας 5. 3 χρησιμοποιήθηκε για την προσαρμογή στα πειραματικά σημεία και την εκτίμηση των παραμέτρων του μαθηματικού προτύπου για τις δοκιμές εφελκυσμού.

Οι τιμές των παραμέτρων του μαθηματικού προτύπου υπολογίζονται ελαχιστοποιώντας το άθροισμα των τετραγώνων SS_T σύμφωνα με τις προαναφερθείσες εξισώσεις (Εξίσωση 5.4, Εξίσωση 5.5, Εξίσωση 5.6, Εξίσωση 5.7) [180].

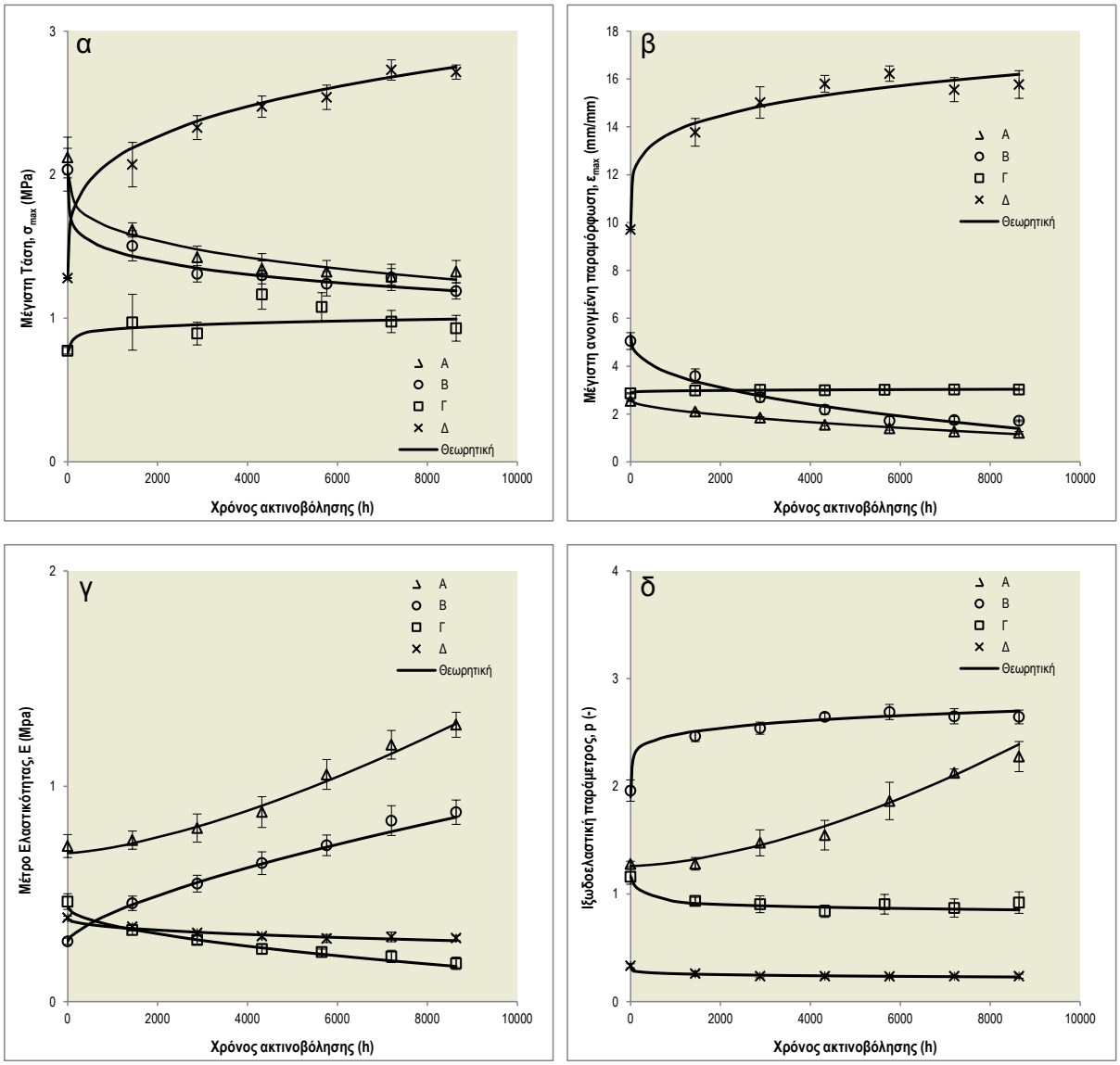
Οι εκτιμούμενες τιμές των παραμέτρων και τα ελάχιστα αθροίσματα τετραγώνων παρουσιάζονται στον Πίνακα 5. 7 και Πίνακα 5. 8 αντίστοιχα. Στα σχήματα (Σχήμα 5. 9, Σχήμα 5. 10, Σχήμα 5. 11) που ακολουθούν παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα και η θεωρητική καμπύλη για τις τρεις γηράνσεις (Επιταχυνόμενη, Φυσική γήρανση Αθήνα, Φυσική γήρανση Θεσσαλονίκη).



Σχήμα 5. 9. Επίδραση του χρόνου ακτινοβόλησης κατά την επιταχυνόμενη γήρανση των παραμέτρων των πειραμάτων εφελκυσμού: α.Μέγιστη τάση, β. Μέγιστη ανοιγμένη παραμόρφωση, γ. Μέτρο Ελαστικότητας, δ. Ιξωδοελαστική παράμετρος.



Σχήμα 5. 10. Επίδραση του χρόνου ακτινοβόλησης κατά την φυσική γήρανση της Αθήνας των παραμέτρων των πειραμάτων εφελκυσμού: α.Μέγιστη τάση, β. Μέγιστη ανοιγμένη παραμόρφωση, γ. Μέτρο Ελαστικότητας, δ. Ιξωδοελαστική παράμετρος.



Σχήμα 5. 11. Επίδραση του χρόνου ακτινοβόλησης κατά την φυσική γήρανση της Θεσσαλονίκης των παραμέτρων των πειραμάτων συμπίεσης: α.Μέγιστη τάση, β. Μέγιστη ανοιγμένη παραμόρφωση, γ. Μέτρο Ελαστικότητας, δ. Ιξωδοελαστική παράμετρος.

Πίνακας 5. 7. Εκτιμούμενες παράμετροι του προσαρμοσμένου μαθηματικού προτύπου για τις δοκιμές εφελκυσμού στις διαφορετικές μεθόδους γήρανσης

Υλικό	Μέθοδος Γήρανσης	σ_0	σ_1	ε_0	ε_1	E_0	E_1	p_0	p_1	c_1	c_2	c_3	c_4
Α	Επιταχυνόμενη Γήρανση	2.22	-0.71	2.56	-1.03	0.68	0.64	1.30	-0.52	0.18	0.24	0.32	0.40
	Φυσική γήρανση Αθήνας	2.02	-0.23	2.56	-0.53	0.69	0.60	1.30	0.80	0.63	1.41	0.63	1.04
	Φυσική γήρανση Θεσσαλονίκης	2.02	-0.61	2.56	-0.94	0.69	0.22	1.26	0.37	0.30	0.58	1.45	1.61
Β	Επιταχυνόμενη Γήρανση	2.14	-0.85	5.30	-1.50	0.27	0.15	2.03	-1.25	0.38	0.17	0.15	0.18
	Φυσική γήρανση Αθήνας	1.97	-0.23	4.80	-2.03	0.29	0.44	1.89	0.29	0.46	0.75	1.26	0.80
	Φυσική γήρανση Θεσσαλονίκης	1.99	-0.70	5.30	-2.98	0.28	0.36	1.90	0.72	0.20	0.39	0.68	0.15
Γ	Επιταχυνόμενη Γήρανση	0.76	0.52	2.85	1.00	0.47	-0.25	1.11	1.51	0.36	0.33	0.55	0.52
	Φυσική γήρανση Αθήνας	0.77	0.08	2.88	-0.45	0.46	-0.12	1.16	2.56	2.79	0.20	0.30	0.34
	Φυσική γήρανση Θεσσαλονίκης	0.76	0.21	2.87	0.13	0.44	-0.19	1.17	-0.29	0.17	0.26	0.54	0.12
Δ	Επιταχυνόμενη Γήρανση	1.28	1.23	9.70	4.85	0.40	-0.10	0.32	0.23	0.24	0.28	0.50	0.28
	Φυσική γήρανση Αθήνας	1.28	0.95	9.70	3.49	0.39	-0.09	0.35	0.20	0.20	0.17	1.15	0.69
	Φυσική γήρανση Θεσσαλονίκης	1.28	1.22	9.71	5.61	0.39	-0.08	0.34	-0.10	0.27	0.21	0.42	0.15

Πίνακας 5. 8. Ελάχιστα αθροίσματα τετραγώνων μαθηματικού προτύπου για τις δοκιμές εφελκυσμού στις διαφορετικές μεθόδους γήρανσης

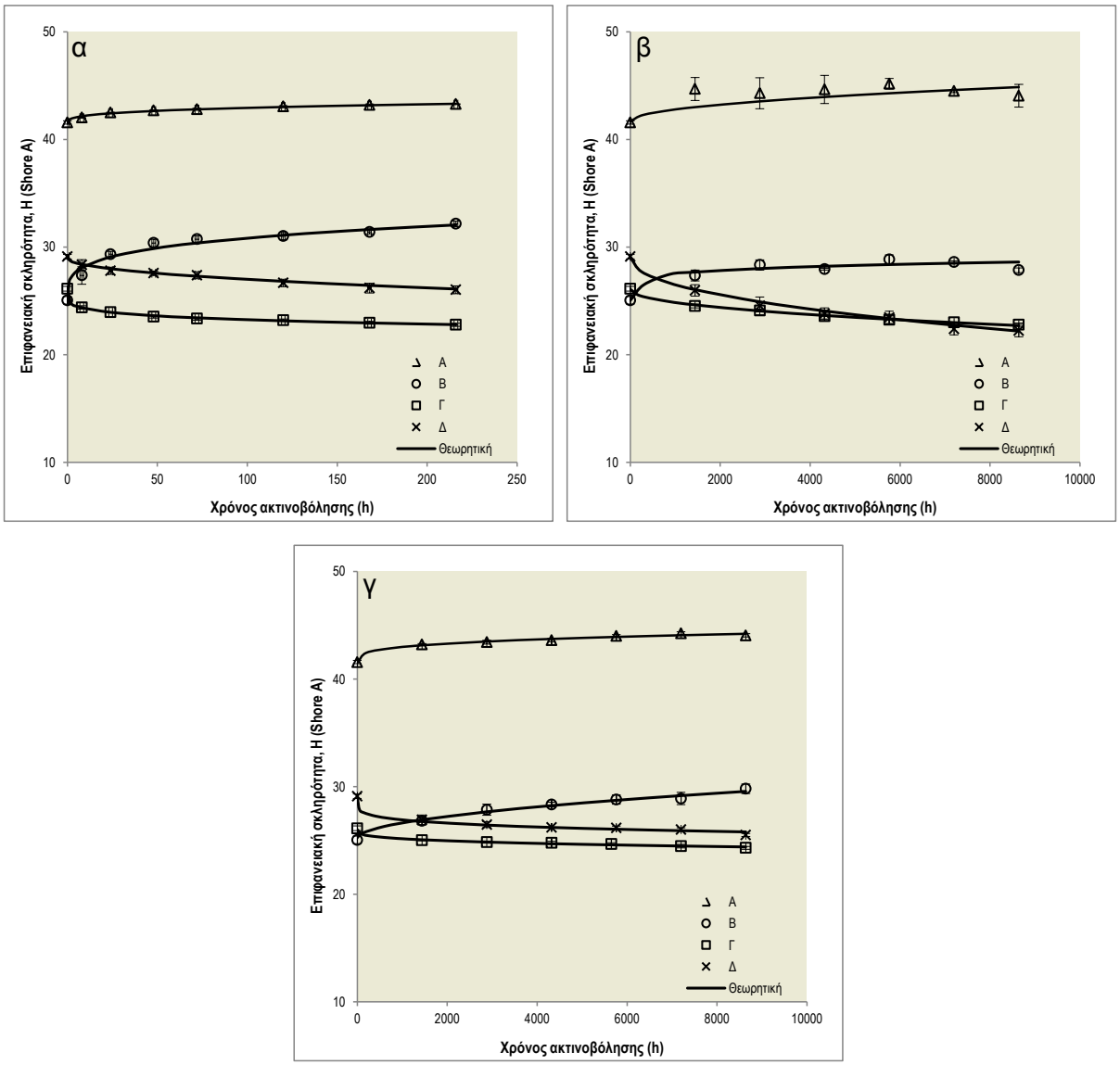
Υλικό	Μέθοδος Γήρανσης	SS_{T1}	SS_{T2}	SS_{T3}	SS_{T4}
Α	Επιταχυνόμενη Γήρανση	0.130	0.320	0.118	0.033
	Φυσική γήρανση Αθήνας	0.075	0.086	0.061	0.273
	Φυσική γήρανση Θεσσαλονίκης	0.101	0.061	0.036	0.135
Β	Επιταχυνόμενη Γήρανση	0.127	0.361	0.401	3.182
	Φυσική γήρανση Αθήνας	0.139	0.221	0.046	0.197
	Φυσική γήρανση Θεσσαλονίκης	0.091	0.966	0.022	0.056
Γ	Επιταχυνόμενη Γήρανση	0.464	0.401	0.016	0.836
	Φυσική γήρανση Αθήνας	0.096	0.129	0.010	0.050
	Φυσική γήρανση Θεσσαλονίκης	0.196	0.007	0.007	0.057
Δ	Επιταχυνόμενη Γήρανση	0.109	0.182	0.007	0.034
	Φυσική γήρανση Αθήνας	0.637	0.526	0.008	0.006
	Φυσική γήρανση Θεσσαλονίκης	0.098	0.702	0.002	0.003

Οι παράμετροι εφελκυσμού όπως παρουσιάζονται στα διαγράμματα και του πίνακες για το υλικό Α και Β παρουσιάζουν κοινή τάση εκτός από την παράμετρο ιξωδοελαστικότητας και των δύο υλικών στην επιταχυνόμενη γήρανση που μειώνεται καθώς αυξάνεται ο χρόνος ακτινοβόλησης. Αντίστοιχα για το υλικό Γ παρουσιάζεται κοινή συμπεριφορά εκτός από την μέγιστη τάση που σε όλες τις γηράνσεις παρουσιάζει αύξηση με την αύξηση του χρόνου ακτινοβόλησης. Επίσης η μέγιστη παραμόρφωση του υλικού στη γήρανση της Αθήνας παρουσιάζει μείωση με την αύξηση του χρόνου ακτινοβόλησης. Το υλικό Δ παρουσιάζει και αυτό αντίστοιχη συμπεριφορά με μόνη διαφορά την αύξηση που παρατηρείται στη μέγιστη τάση με τον χρόνο ακτινοβόλησης κατά την επιταχυνόμενη γήρανση.

Το μαθηματικό πρότυπο του Πίνακας 5. 4 χρησιμοποιήθηκε για την προσαρμογή στα πειραματικά σημεία και την εκτίμηση των παραμέτρων του μαθηματικού προτύπου για τις μετρήσεις επιφανειακής σκληρότητας.

Οι τιμές των παραμέτρων του μαθηματικού προτύπου υπολογίζονται ελαχιστοποιώντας το άθροισμα των τετραγώνων SS_T σύμφωνα με τις προαναφερθείσες εξισώσεις (Εξίσωση 5.4, Εξίσωση 5.5, Εξίσωση 5.6, Εξίσωση 5.7) [180].

Οι εκτιμούμενες τιμές των παραμέτρων και τα ελάχιστα αθροίσματα τετραγώνων παρουσιάζονται στον Πίνακα 5. 9.. Στο σχήμα (Σχήμα 5. 12) που ακολουθεί παρουσιάζονται τα πειραματικά η θεωρητική καμπύλη για τις τρεις γηράνσεις (Επιταχυνόμενη, Φυσική γήρανση Αθήνα, Φυσική γήρανση Θεσσαλονίκη).



Σχήμα 5. 12. Επίδραση του χρόνου ακτινοβόλησης στην επιφανειακή σκληρότητα κατά την α. επιταχυνόμενη γήρανση, β. τη φυσική γήρανση της Αθήνας, γ. τη φυσική γήρανση της Θεσσαλονίκης.

Πίνακας 5. 9.Εκτιμούμενες παράμετροι και αθροίσματα τετραγώνων του προσαρμοσμένου μαθηματικού προτύπου για τις μετρήσεις της επιφανειακής σκληρότητας στις διαφορετικές μεθόδους γήρανσης

Υλικό	Μέθοδος Γήρανσης	H_0	H_1	n	SS_T
Α	Επιταχυνόμενη Γήρανση	41.47	1.51	0.30	0.251
	Φυσική γήρανση Αθήνας	41.68	2.27	0.49	0.748
	Φυσική γήρανση Θεσσαλονίκης	41.50	2.23	0.28	0.315
Β	Επιταχυνόμενη Γήρανση	24.81	6.14	0.24	0.630
	Φυσική γήρανση Αθήνας	25.05	3.17	0.17	0.370
	Φυσική γήρανση Θεσσαλονίκης	25.26	2.98	0.53	0.723
Γ	Επιταχυνόμενη Γήρανση	26.28	-3.07	0.18	0.485
	Φυσική γήρανση Αθήνας	26.08	-2.43	0.47	0.365
	Φυσική γήρανση Θεσσαλονίκης	26.00	-1.30	0.30	0.212
Δ	Επιταχυνόμενη Γήρανση	28.97	-2.04	0.49	0.589
	Φυσική γήρανση Αθήνας	29.06	-4.99	0.46	0.335
	Φυσική γήρανση Θεσσαλονίκης	29.00	-2.79	0.20	0.697

Η επιφανειακή σκληρότητα των υλικών Α και Β αυξάνεται με τον χρόνο ακτινοβόλησης και στις τρεις γηράνσεις ενώ αντίθετα μειώνεται για τα υλικά Γ και Δ. Θα πρέπει να σημειωθεί βέβαια ότι οι μεταβολές της επιφανειακής σκληρότητας του υλικού Α δεν είναι στατιστικά σημαντικές.

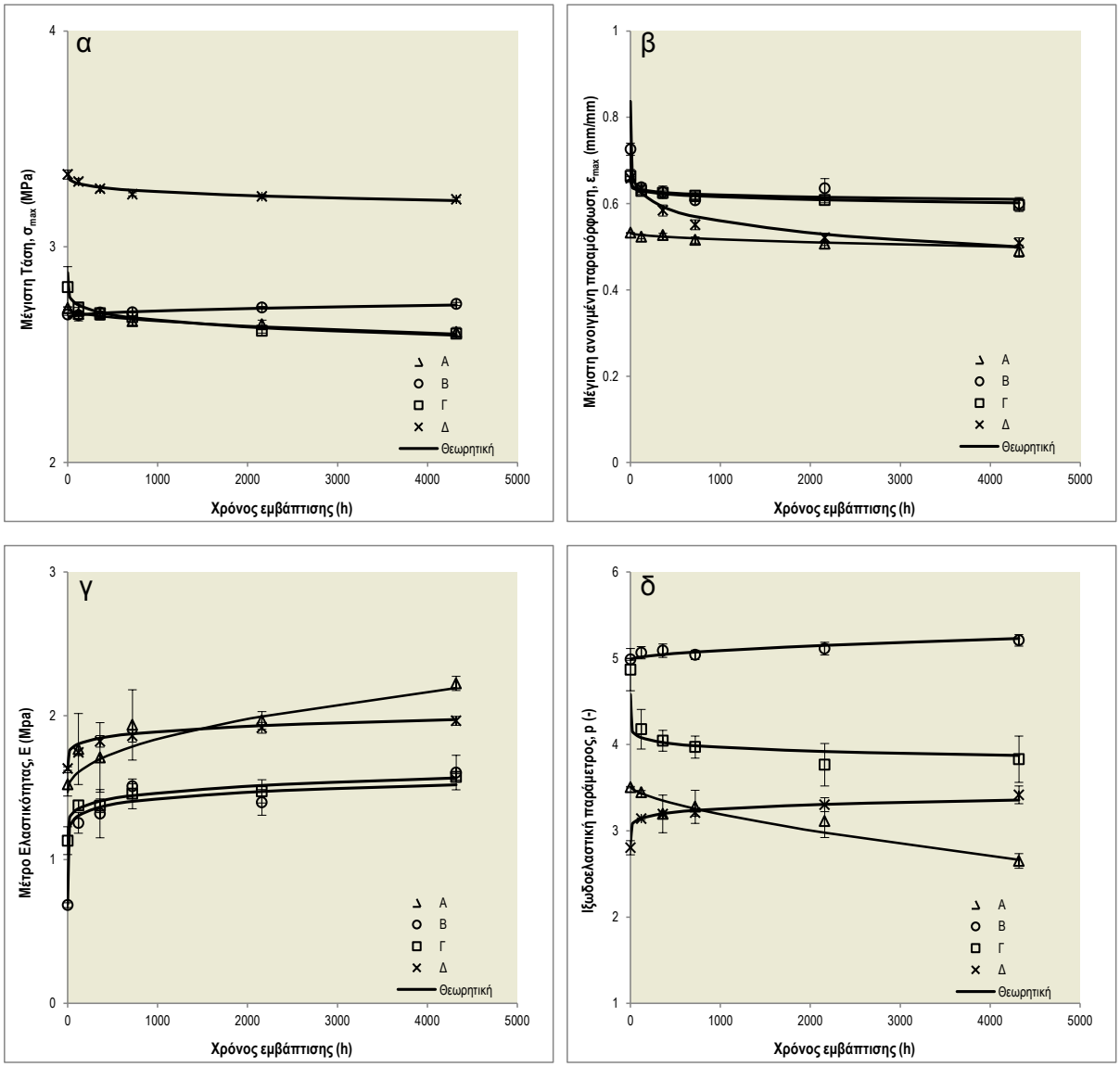
5.5.2 Επίδραση των διαλυμάτων προσομοίωσης εκκρίσεων προσώπου στις μηχανικές ιδιότητες

Τα δεδομένα που προέκυψαν από τις δοκιμές συμπίεσης και εφελκυσμού καθώς και τις μετρήσεις σκληρότητας υποβλήθηκαν σε στατιστική ανάλυση. Αρχικά σε όλα τα δεδομένα εφαρμόσθηκαν τα τεστ Levene's και Kolmogorov-Smirnov για την εξακρίβωση της ομογένειας των διακυμάνσεων και της κανονικότητας της κατανομής αντίστοιχα. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε στατιστική ανάλυση διασποράς δύο παραγόντων (two-way ANOVA) για να εντοπιστούν οι διαφορές των ιδιοτήτων όλων των δειγμάτων που είναι σημαντικές λόγω του διαφορετικού είδους των γηράνσεων, του χρόνου γήρανσης και την πιθανή αλληλεπίδραση των δύο αυτών παραγόντων. Στις ιδιότητες που παρατηρήθηκε αλληλεπίδραση πραγματοποιήθηκαν πολλαπλοί έλεγχοι με την τεχνική του "Tukey" σε όλα τις διαφορετικές ομάδες. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν σε επίπεδο στατιστικής σημαντικότητας α=0.05. Η στατιστική ανάλυση πραγματοποιήθηκε με χρήση του προγράμματος SPSS (SPSS 16.0, SPSS Inc, Chicago, Ill.). Τα αποτελέσματα των στατιστικών αναλύσεων παρουσιάζονται στους πίνακες του παραρτήματος Α (Πίνακας ΠΑ. 2, Πίνακας ΠΑ. 4). Ο χρόνος εμβάπτισης και τα διαφορετικά διαλύματα προσομοίωσης εκκρίσεων προσώπου έδειξαν πως επηρεάζουν στατιστικά σημαντικά τις περισσότερες μετρούμενες ιδιότητες.

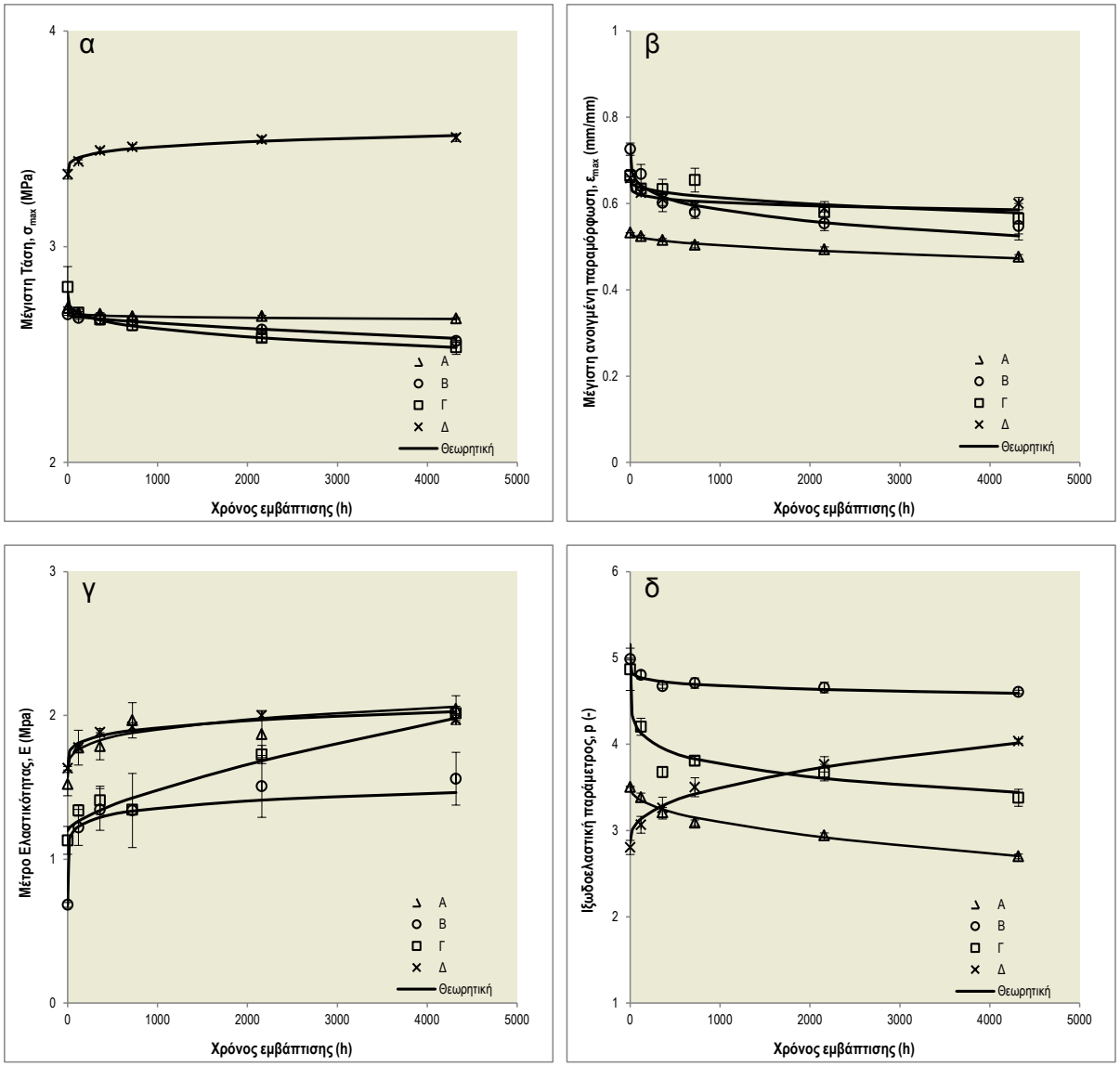
Το μαθηματικό πρότυπο του Πίνακας 5. 2 χρησιμοποιήθηκε για την προσαρμογή στα πειραματικά σημεία και την εκτίμηση των παραμέτρων του μαθηματικού προτύπου για τις δοκιμές συμπίεσης. Οι τιμές των παραμέτρων του μαθηματικού προτύπου υπολογίζονται ελαχιστοποιώντας το άθροισμα των τετραγώνων SS_T σύμφωνα με τις προαναφερθείσες εξισώσεις (Εξίσωση 5.4, Εξίσωση 5.5, Εξίσωση 5.6, Εξίσωση 5.7) [180].

Οι εκτιμούμενες τιμές των παραμέτρων και τα ελάχιστα αθροίσματα τετραγώνων παρουσιάζονται στον Πίνακας 5. 10 και Πίνακας 5. 11 αντίστοιχα. Στα σχήματα (Σχήμα 5.

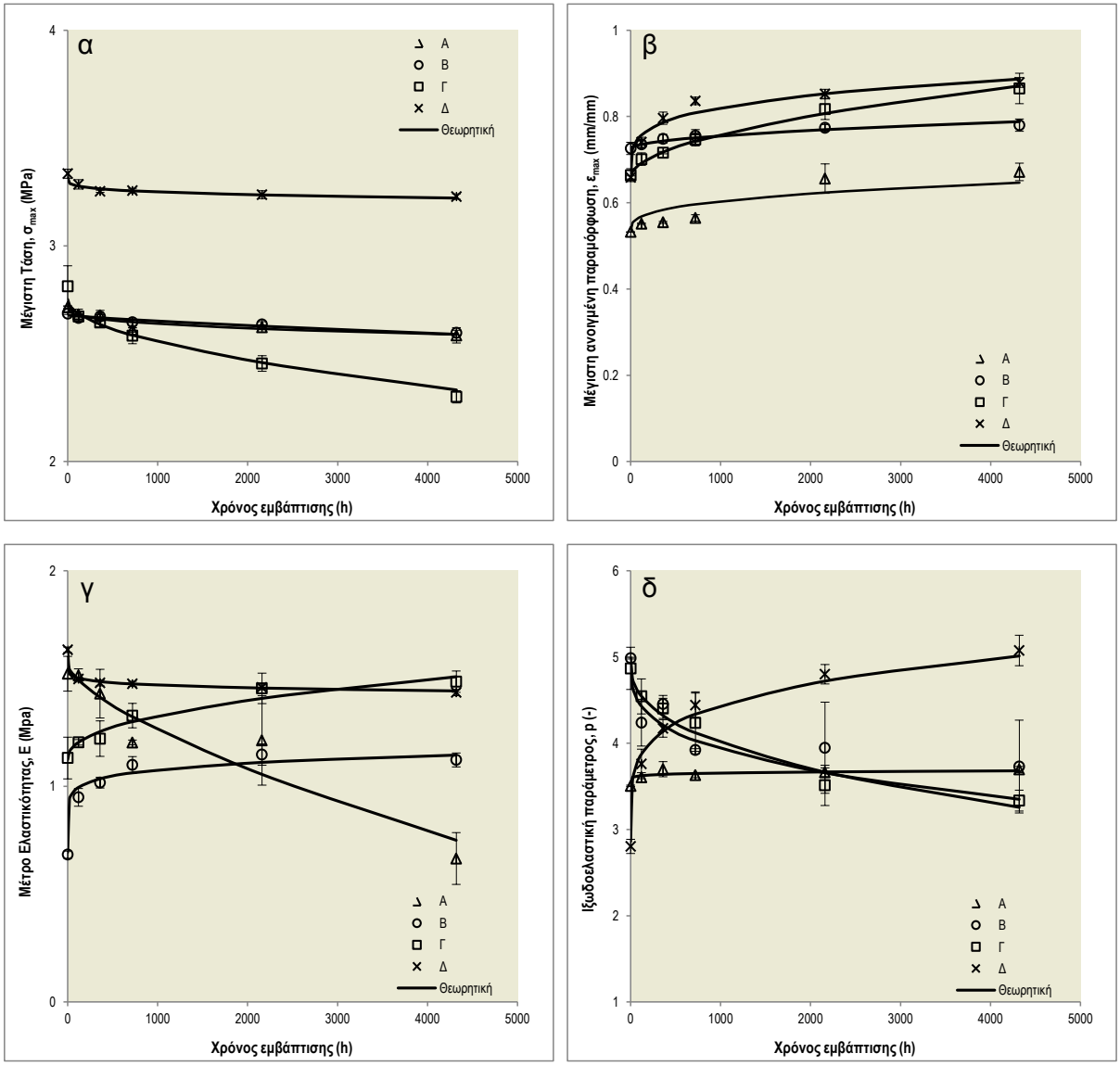
13, Σχήμα 5. 14, Σχήμα 5. 15) που ακολουθούν παρουσιάζονται τα πειραματικά η θεωρητική καμπύλη για τα τρία διαφορετικά διαλύματα προσομοίωσης εκκρίσεων προσώπου (Όξινος ιδρώτας, Αλκαλικός ιδρώτας, Σμήγμα).



Σχήμα 5. 13 Επίδραση του χρόνου εμβάπτισης στο διάλυμα προσομοίωσης του όξινου ιδρώτα των παραμέτρων των πειραμάτων συμπίεσης: α.Μέγιστη τάση, β. Μέγιστη ανοιγμένη παραμόρφωση, γ. Μέτρο Ελαστικότητας, δ. Ιξωδοελαστική παράμετρος.



Σχήμα 5. 14. Επίδραση του χρόνου εμβάπτισης στο διάλυμα προσομοίωσης του αλκαλικού ιδρώτα των παραμέτρων των πειραμάτων συμπίεσης: α.Μέγιστη τάση, β. Μέγιστη ανοιγμένη παραμόρφωση, γ. Μέτρο Ελαστικότητας, δ. Ιξωδοελαστική παράμετρος.



Σχήμα 5. 15. Επίδραση του χρόνου εμβάπτισης στο διάλυμα προσομοίωσης του σμήγματος των παραμέτρων των πειραμάτων συμπίεσης: α.Μέγιστη τάση, β. Μέγιστη ανοιγμένη παραμόρφωση, γ. Μέτρο Ελαστικότητας, δ. Ιξωδοελαστική παράμετρος.

Πίνακας 5. 10. Εκτιμούμενες παράμετροι του προσαρμοσμένου μαθηματικού προτύπου για τις δοκιμές συμπίεσης στα διαφορετικά διαλύματα προσομοίωσης των εκκρίσεων του προσώπου

Υλικό	Διάλυμα προσομοίωσης	σ_0	σ_1	ε_0	ε_1	E_0	E_1	p_0	p_1	t_1	t_2	t_3	t_4
Α	Δ/μα προσομοίωσης όξινου ιδρώτα	2.71	-0.08	0.53	-0.02	1.47	0.52	3.51	-0.53	0.48	0.54	0.46	0.67
	Δ/μα προσομοίωσης αλκαλικού ιδρώτα	2.72	-0.05	0.53	-0.04	1.57	0.41	3.51	-0.59	0.14	0.51	0.26	0.45
	Δ/μα προσομοίωσης σμήγματος	2.72	-0.10	0.53	0.09	1.56	-0.51	3.50	0.17	0.32	0.75	0.68	0.11
Β	Δ/μα προσομοίωσης όξινου ιδρώτα	2.67	0.05	0.72	-0.10	0.69	0.78	4.98	0.17	0.41	0.06	0.08	0.57
	Δ/μα προσομοίωσης αλκαλικού ιδρώτα	2.68	-0.07	0.74	-0.18	0.68	0.73	4.99	-0.36	0.72	0.23	0.10	0.17
	Δ/μα προσομοίωσης σμήγματος	2.68	-0.05	0.72	0.04	0.69	0.42	4.99	-1.34	0.79	0.50	0.11	0.30
Γ	Δ/μα προσομοίωσης όξινου ιδρώτα	2.88	-0.26	0.66	-0.05	1.10	0.41	4.60	-0.66	0.18	0.20	0.17	0.10
	Δ/μα προσομοίωσης αλκαλικού ιδρώτα	2.78	-0.21	0.65	-0.06	1.20	0.48	5.15	-1.55	0.28	0.42	0.70	0.14
	Δ/μα προσομοίωσης σμήγματος	2.75	-0.29	0.66	0.15	0.12	0.28	4.95	-1.30	0.52	0.52	0.44	0.40
Δ	Δ/μα προσομοίωσης όξινου ιδρώτα	3.35	-0.11	0.84	-0.31	1.63	0.30	2.84	0.46	0.24	0.13	0.19	0.15
	Δ/μα προσομοίωσης αλκαλικού ιδρώτα	3.32	0.17	0.66	-0.07	1.62	0.35	2.86	0.87	0.21	0.17	0.22	0.40
	Δ/μα προσομοίωσης σμήγματος	3.32	-0.08	0.66	0.20	1.63	-0.17	2.86	1.86	0.23	0.23	0.11	0.21

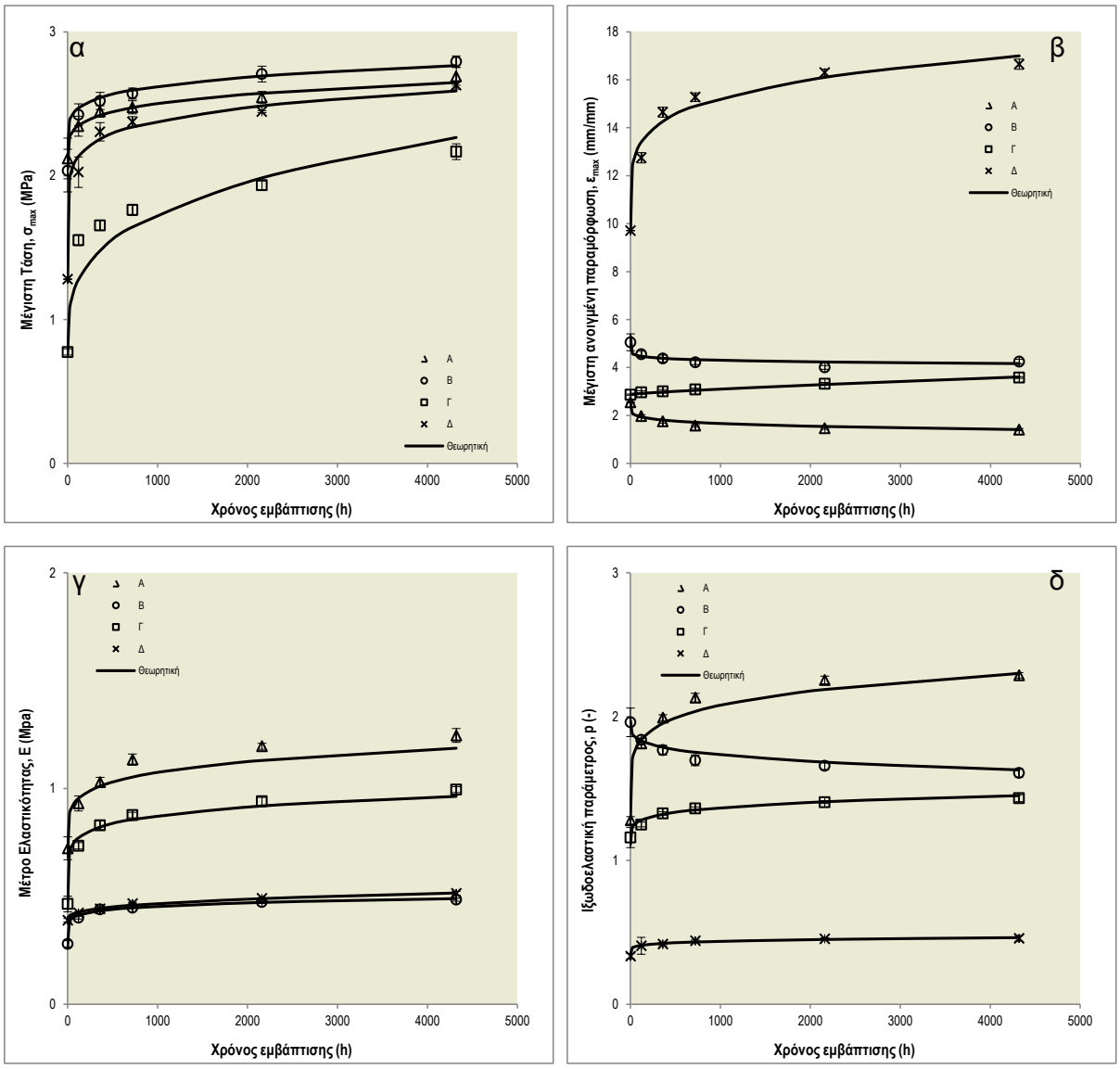
Πίνακας 5. 11. Ελάχιστα αθροίσματα τετραγώνων μαθηματικού προτύπου για τις δοκιμές συμπίεσης στα διαφορετικά διαλύματα προσομοίωσης των εκκρίσεων του προσώπου

Υλικό	Διάλυμα προσομοίωσης	SS_{T1}	SS_{T2}	SS_{T3}	SS_{T4}
Α	Δ/μα προσομοίωσης όξινου ιδρώτα	0.004	0.001	0.298	0.213
	Δ/μα προσομοίωσης αλκαλικού ιδρώτα	0.001	0.001	0.129	0.022
	Δ/μα προσομοίωσης σμήγματος	0.006	0.009	0.176	0.025
Β	Δ/μα προσομοίωσης όξινου ιδρώτα	0.001	0.003	0.113	0.039
	Δ/μα προσομοίωσης αλκαλικού ιδρώτα	0.001	0.006	0.226	0.020
	Δ/μα προσομοίωσης σμήγματος	0.002	0.001	0.019	0.325
Γ	Δ/μα προσομοίωσης όξινου ιδρώτα	0.019	0.001	0.039	0.513
	Δ/μα προσομοίωσης αλκαλικού ιδρώτα	0.013	0.007	0.078	0.443
	Δ/μα προσομοίωσης σμήγματος	0.024	0.003	0.036	0.428
Δ	Δ/μα προσομοίωσης όξινου ιδρώτα	0.002	0.065	0.015	0.038
	Δ/μα προσομοίωσης αλκαλικού ιδρώτα	0.003	0.001	0.017	0.086
	Δ/μα προσομοίωσης σμήγματος	0.003	0.003	0.001	0.186

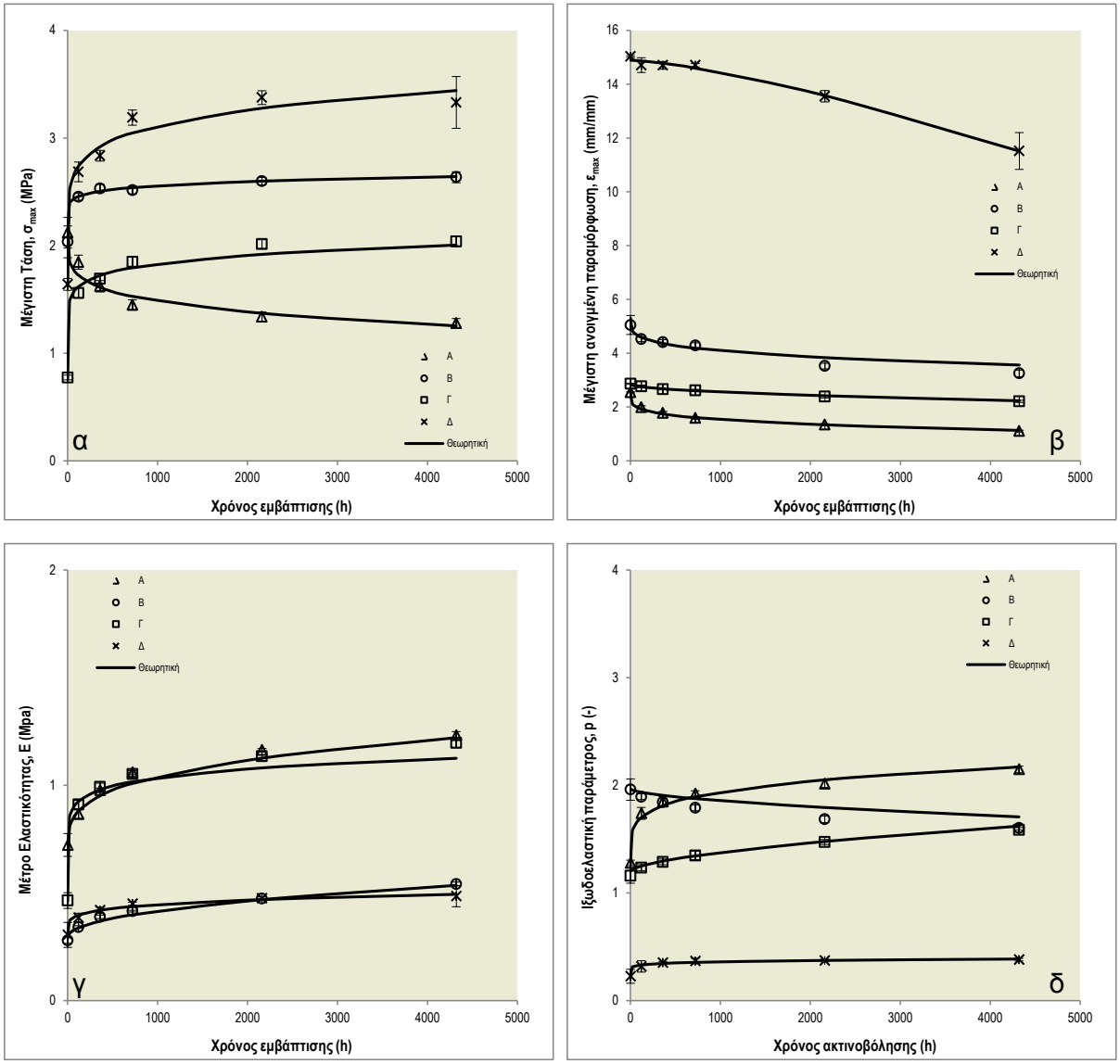
Όπως παρατηρούμε η μέγιστη τάση μειώθηκε σε όλα τα υλικά σε όλα τα διαλύματα εκτός από το υλικό Β στο διάλυμα του όξινου ιδρώτα και το υλικό Δ στο διάλυμα του αλκαλικού ιδρώτα που σημείωσε αύξηση με την αύξηση του χρόνου εμβάπτισης. Η μέγιστη παραμόρφωση παρουσίασε επίσης μείωση σε όλα τα υλικά στα υδατικά διαλύματα ενώ παρουσίασε αύξηση στο διάλυμα του σμήγματος. Το μέτρο ελαστικότητας παρουσίασε αύξηση σε όλα τα διαλύματα σε όλα τα υλικά εκτός από το υλικό Α και Δ στο διάλυμα του σμήγματος. Η ιξωδοελαστική παράμετρος παρουσίασε αύξηση σε όλα τα διαλύματα στο υλικό Δ, στο υλικό Α στο διάλυμα του σμήγματος και στο υλικό Β στο διάλυμα του όξινου ιδρώτα.

Το μαθηματικό πρότυπο του Πίνακας 5. 3 χρησιμοποιήθηκε για την προσαρμογή στα πειραματικά σημεία και την εκτίμηση των παραμέτρων του μαθηματικού προτύπου για τις δοκιμές εφελκυσμού. Οι τιμές των παραμέτρων του μαθηματικού προτύπου υπολογίζονται ελαχιστοποιώντας το άθροισμα των τετραγώνων SS_T σύμφωνα με τις προαναφερθείσες εξισώσεις (Εξίσωση 5.4, Εξίσωση 5.5, Εξίσωση 5.6, Εξίσωση 5.7) [180].

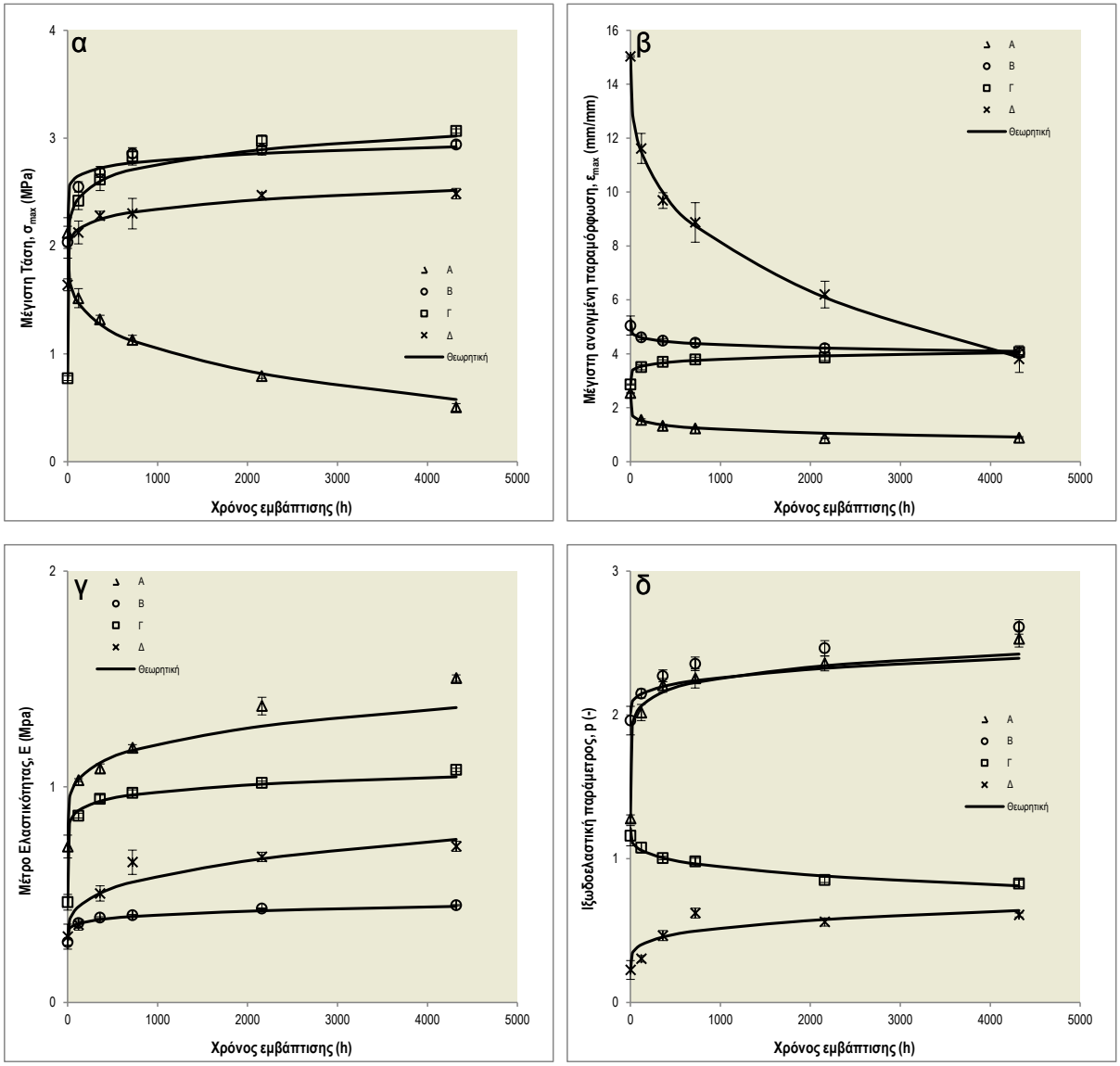
Οι εκτιμούμενες τιμές των παραμέτρων και τα ελάχιστα αθροίσματα τετραγώνων παρουσιάζονται στον Πίνακας 5. 12 και Πίνακας 5. 13 αντίστοιχα. Στα σχήματα (Σχήμα 5. 16, Σχήμα 5. 17, Σχήμα 5. 18) που ακολουθούν παρουσιάζονται τα πειραματικά η θεωρητική καμπύλη για τις τρία διαφορετικά διαλύματα προσομοίωσης των εκκρίσεων του προσώπου (Όξινος ιδρώτας, Αλκαλικός ιδρώτας, Σμήγμα).



Σχήμα 5. 16. Επίδραση του χρόνου εμβάπτισης στο διάλυμα προσομοίωσης του όξινου ιδρώτα των παραμέτρων των πειραμάτων εφελκυσμού: α.Μέγιστη τάση, β. Μέγιστη ανοιγμένη παραμόρφωση, γ. Μέτρο Ελαστικότητας, δ. Ιξωδοελαστική παράμετρος.



Σχήμα 5. 17. Επίδραση του χρόνου εμβάπτισης στο διάλυμα προσομοίωσης του αλκαλικού ιδρώτα των παραμέτρων των πειραμάτων εφελκυσμού: α.Μέγιστη τάση, β. Μέγιστη ανοιγμένη παραμόρφωση, γ. Μέτρο Ελαστικότητας, δ. Ιξωδοελαστική παράμετρος.



Σχήμα 5. 18. Επίδραση του χρόνου εμβάπτισης στο διάλυμα προσομοίωσης του σμήγματος των παραμέτρων των πειραμάτων εφελκυσμού: α.Μέγιστη τάση, β. Μέγιστη ανοιγμένη παραμόρφωση, γ. Μέτρο Ελαστικότητας, δ. Ιξωδοελαστική παράμετρος.

Πίνακας 5. 12. Εκτιμούμενες παράμετροι του προσαρμοσμένου μαθηματικού προτύπου για τις δοκιμές εφελκυσμού στα διαφορετικά διαλύματα προσομοίωσης των εκκρίσεων του προσώπου

Υλικό	Διάλυμα Προσομοίωσης	σ_0	σ_1	ε_0	ε_1	E_0	E_1	p_0	p_1	t_1	t_2	t_3	t_4
Α	Δ/μα προσομοίωσης όξινου ιδρώτα	2.04	0.53	2.53	-0.99	0.68	0.44	1.29	0.90	0.19	0.18	0.18	0.17
	Δ/μα προσομοίωσης αλκαλικού ιδρώτα	2.22	-0.85	2.53	-1.19	0.69	0.44	1.26	0.79	0.19	0.23	0.28	0.20
	Δ/μα προσομοίωσης σμήγματος	2.10	-1.28	2.55	-1.50	0.76	0.52	1.29	1.06	0.25	0.13	0.22	0.11
Β	Δ/μα προσομοίωσης όξινου ιδρώτα	2.13	0.56	5.30	-1.07	0.27	0.20	1.97	-0.29	0.18	0.09	0.12	0.25
	Δ/μα προσομοίωσης αλκαλικού ιδρώτα	2.13	0.47	5.30	-1.46	0.29	0.18	1.96	-0.17	0.12	0.25	0.46	0.59
	Δ/μα προσομοίωσης σμήγματος	2.14	0.72	5.28	-1.07	0.29	0.14	2.00	0.31	0.12	0.16	0.20	0.29
Γ	Δ/μα προσομοίωσης όξινου ιδρώτα	0.76	1.23	2.88	0.41	0.45	0.47	1.11	0.30	0.16	0.82	0.13	0.19
	Δ/μα προσομοίωσης αλκαλικού ιδρώτα	0.76	1.16	2.85	-0.43	0.46	0.62	1.20	0.28	0.10	0.52	0.10	0.60
	Δ/μα προσομοίωσης σμήγματος	0.77	2.12	2.86	1.06	0.45	0.57	1.21	-0.33	0.08	0.16	0.08	0.27
Δ	Δ/μα προσομοίωσης όξινου ιδρώτα	1.26	1.23	9.66	6.44	0.39	0.10	0.33	0.12	0.16	0.19	0.33	0.15
	Δ/μα προσομοίωσης αλκαλικού ιδρώτα	1.63	1.64	14.89	-1.31	0.30	0.17	0.23	0.15	0.14	1.36	0.20	0.12
	Δ/μα προσομοίωσης σμήγματος	1.64	0.79	15.03	-8.94	0.29	0.38	0.22	0.36	0.15	0.32	0.31	0.23

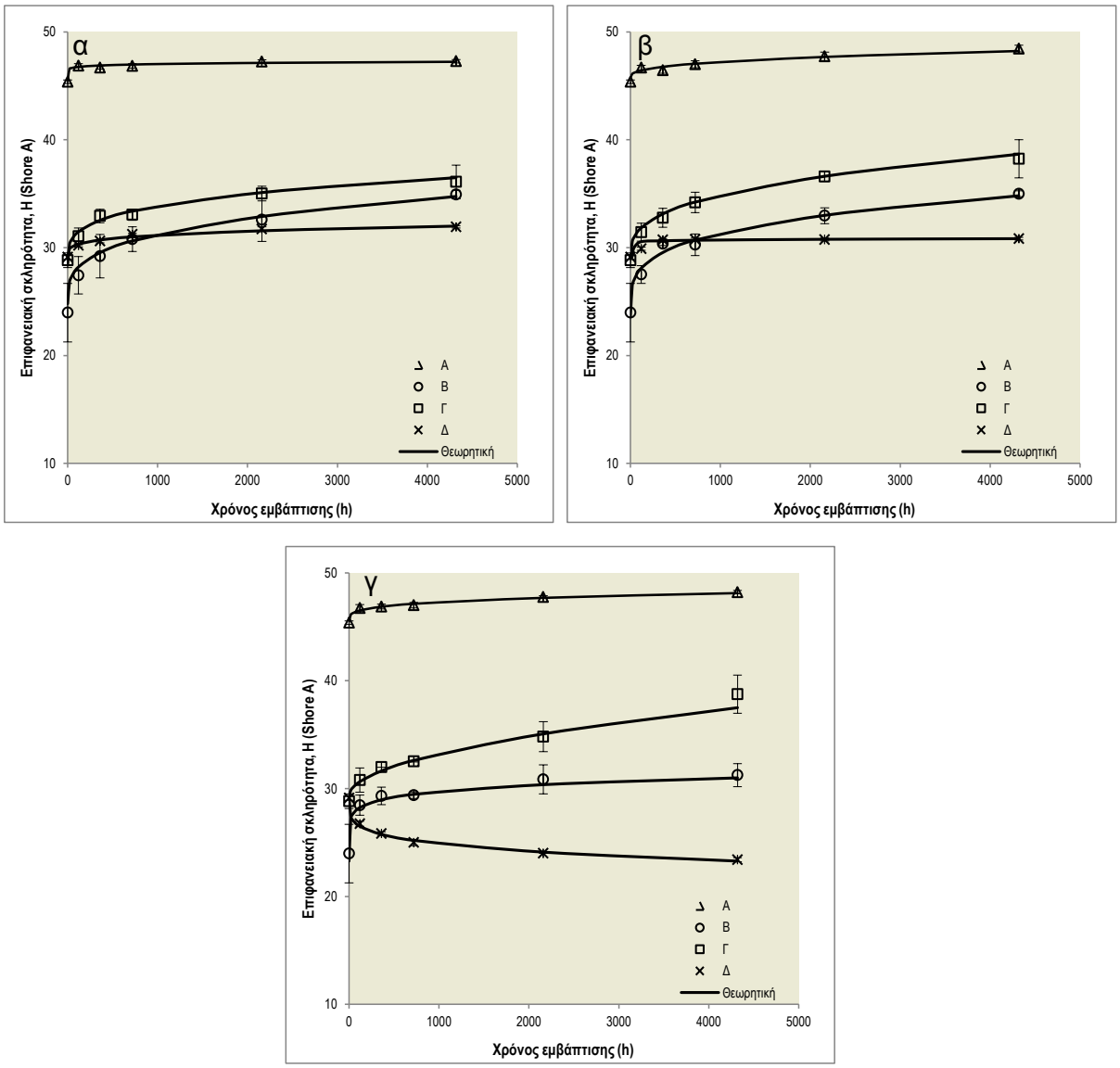
Πίνακας 5. 13. Ελάχιστα αθροίσματα τετραγώνων μαθηματικού προτύπου για τις δοκιμές εφελκυσμού στα διαφορετικά διαλύματα προσομοίωσης των εκκρίσεων του προσώπου

Υλικό	Διάλυμα προσομοίωσης	SS_{T1}	SS_{T2}	SS_{T3}	SS_{T4}
Α	Δ/μα προσομοίωσης όξινου ιδρώτα	0.052	0.073	0.040	0.037
	Δ/μα προσομοίωσης αλκαλικού ιδρώτα	0.099	0.025	0.017	0.021
	Δ/μα προσομοίωσης σμήγματος	0.053	0.083	0.064	0.050
Β	Δ/μα προσομοίωσης όξινου ιδρώτα	0.065	0.464	0.001	0.024
	Δ/μα προσομοίωσης αλκαλικού ιδρώτα	0.050	0.722	0.002	0.085
	Δ/μα προσομοίωσης σμήγματος	0.097	0.302	0.001	0.007
Γ	Δ/μα προσομοίωσης όξινου ιδρώτα	0.275	0.031	0.010	0.014
	Δ/μα προσομοίωσης αλκαλικού ιδρώτα	0.046	0.014	0.022	0.015
	Δ/μα προσομοίωσης σμήγματος	0.076	0.059	0.007	0.016
Δ	Δ/μα προσομοίωσης όξινου ιδρώτα	0.057	1.947	0.001	0.005
	Δ/μα προσομοίωσης αλκαλικού ιδρώτα	0.185	0.743	0.007	0.009
	Δ/μα προσομοίωσης σμήγματος	0.049	1.715	0.043	0.062

Από τις εκτιμούμενες τιμές των παραμέτρων και τα διαγράμματα παρατηρούμε ότι η μέγιστη τάση αυξήθηκε σε όλες τις περιπτώσεις εκτός από το υλικό Α στα διαλύματα αλκαλικού ιδρώτα και σμήγματος. Αντίθετα στα περισσότερα υλικά και διαλύματα η μέγιστη παραμόρφωση παρουσίασε μείωση με την αύξηση του χρόνου εμβάπτισης. Ωστόσο στα διαλύματα όξινου ιδρώτα η μέγιστη παραμόρφωση αυξήθηκε για τα υλικά Γ και Δ. Το μέτρο ελαστικότητας όλων των υλικών παρουσίασε αυξητική τάση με τον χρόνο εμβάπτισης σε όλα τα διαλύματα. Το μέτρο ιξωδοελαστικότητας παρουσίασε και αυτό αύξηση εκτός από το υλικό Β στα υδατικά διαλύματα και το υλικό Γ στο σμήγμα.

Το μαθηματικό πρότυπο του Πίνακα 5. 4 χρησιμοποιήθηκε για την προσαρμογή στα πειραματικά σημεία και την εκτίμηση των παραμέτρων του μαθηματικού προτύπου για τις μετρήσεις επιφανειακής σκληρότητας. Οι τιμές των παραμέτρων του μαθηματικού προτύπου υπολογίζονται ελαχιστοποιώντας το άθροισμα των τετραγώνων SS_T σύμφωνα με τις προαναφερθείσες εξισώσεις (Εξίσωση 5.4, Εξίσωση 5.5, Εξίσωση 5.6, Εξίσωση 5.7) [180].

Οι εκτιμούμενες τιμές των παραμέτρων και τα ελάχιστα αθροίσματα τετραγώνων παρουσιάζονται στον Πίνακας 5. 14. Στο σχήμα (Σχήμα 5. 19) που ακολουθεί παρουσιάζονται τα πειραματικά η θεωρητική καμπύλη για τα τρία διαφορετικά διαλύματα προσομοίωσης των εκκρίσεων του προσώπου (Όξινος ιδρώτας, Αλκαλικός ιδρώτας, Σμήγμα).



Σχήμα 5. 19. Επίδραση του χρόνου εμβάπτισης στην επιφανειακή σκληρότητα σε διάλυμα προσομοίωσης α. όξινου ιδρώτα, β. αλκαλικού ιδρώτα, γ. το σμήγμα.

Πίνακας 5. 14. Εκτιμούμενες παράμετροι και ελάχιστα αθροίσματα τετραγώνων του προσαρμοσμένου μαθηματικού προτύπου για τις μετρήσεις της επιφανειακής σκληρότητας στα διαφορετικά διαλύματα προσομοίωσης των εκκρίσεων του προσώπου

Υλικό	Διάλυμα Προσομοίωσης	H_0	H_1	n	SS_T
Α	Δ/μα προσομοίωσης όξινου ιδρώτα	45.50	1.62	0.09	0.372
	Δ/μα προσομοίωσης αλκαλικού ιδρώτα	45.75	1.93	0.36	1.210
	Δ/μα προσομοίωσης σμήγματος	45.50	2.19	0.26	0.466
Β	Δ/μα προσομοίωσης όξινου ιδρώτα	24.80	8.09	0.30	0.922
	Δ/μα προσομοίωσης αλκαλικού ιδρώτα	23.64	9.36	0.26	1.325
	Δ/μα προσομοίωσης σμήγματος	23.28	7.08	0.12	0.866
Γ	Δ/μα προσομοίωσης όξινου ιδρώτα	28.41	6.70	0.27	0.217
	Δ/μα προσομοίωσης αλκαλικού ιδρώτα	29.06	7.56	0.35	0.194
	Δ/μα προσομοίωσης σμήγματος	29.32	5.76	0.51	0.807
Δ	Δ/μα προσομοίωσης όξινου ιδρώτα	28.97	2.60	0.22	0.417
	Δ/μα προσομοίωσης αλκαλικού ιδρώτα	28.97	1.81	0.05	1.049
	Δ/μα προσομοίωσης σμήγματος	29.27	-5.15	0.22	0.546

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 5. 15) δίνονται οι τιμές των μεταβολών που παρατηρήθηκαν στα δείγματα στα διάφορα διαλύματα προσομοίωσης των εκκρίσεων προσώπου.

Πίνακας 5. 15. Μέσες μεταβολές βάρους (τυπικό σφάλμα) (%) των δειγμάτων στα τρία διαλύματα προσομοίωσης των εκκρίσεων προσώπου.

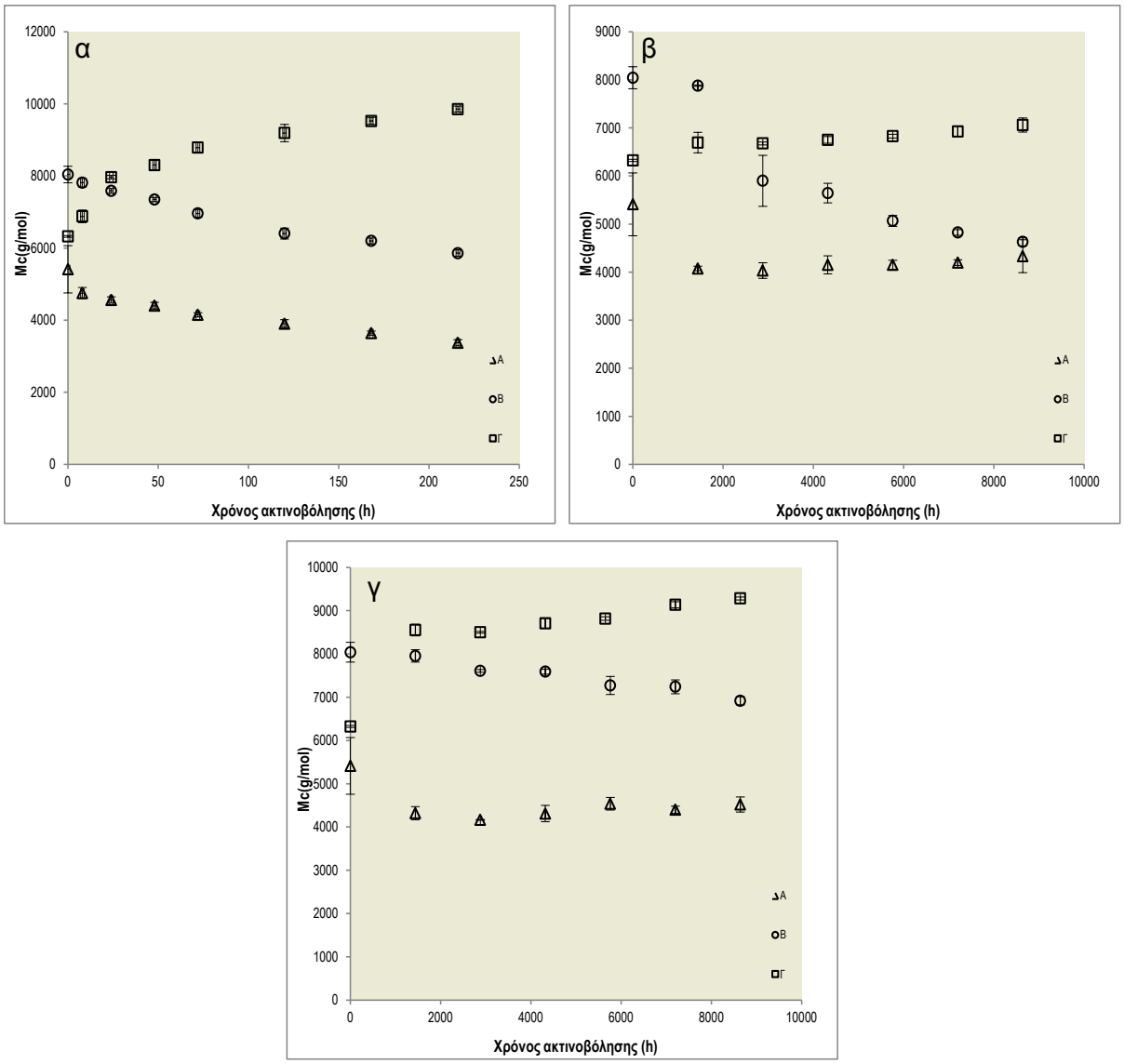
Υλικό	Διάλυμα Προσομοίωσης	Διάρκεια εμβάπτισης				
		120	*360*	*720*	*4320*	*2160*
Α	Δ/μα προσομοίωσης όξινου ιδρώτα	0.21(0.01)	0.26(0.01)	0.29(0.02)	0.27(0.01)	0.22(0.01)
	Δ/μα προσομοίωσης αλκαλικού ιδρώτα	0.28(0.04)	0.37(0.01)	0.29(0.04)	0.26(0.01)	0.32(0.00)
	Δ/μα προσομοίωσης σμήγματος	2.24(0.19)	3.61(0.69)	3.19(0.09)	3.00(0.22)	3.78(0.14)
Β	Δ/μα προσομοίωσης όξινου ιδρώτα	0.12(0.02)	0.19(0.73)	0.14(0.01)	0.18(0.32)	0.19(0.02)
	Δ/μα προσομοίωσης αλκαλικού ιδρώτα	0.14(0.02)	0.15(0.02)	0.17(0.02)	(0.42(0.05)	0.66(0.02)
	Δ/μα προσομοίωσης σμήγματος	2.33(1.21	3.31(0.23)	3.32(0.24)	3.33(0.23)	3.47(0.04)
Γ	Δ/μα προσομοίωσης όξινου ιδρώτα	0.17(0.02)	0.22(0.08)	0.29(0.01)	0.31(0.00)	0.29(0.02)
	Δ/μα προσομοίωσης αλκαλικού ιδρώτα	0.12(0.01)	0.24(0.01)	0.33(0.05)	0.37(0.13)	0.43(0.00)
	Δ/μα προσομοίωσης σμήγματος	-0.39(0.76)	-0.57(0.02)	-0.66(0.54)	-0.92(0.21)	-1.47(0.14)
Δ	Δ/μα προσομοίωσης όξινου ιδρώτα	10.78(0.10)	12.51(0.25)	13.78(0.35)	14.96(0.15)	17.35(0.45)
	Δ/μα προσομοίωσης αλκαλικού ιδρώτα	1.02(0.20)	1.33(0.05)	1.45(0.10)	1.67(0.34)	1.77(0.15)
	Δ/μα προσομοίωσης σμήγματος	-0.22(0.02)	-0.58(0.01)	-0.79(0.05)	-0.96(0.01)	-1.25(0.04)

Η επιφανειακή σκληρότητα όλων των υλικών σε όλες τα διαλύματα μεταβλήθηκε στατιστικά σημαντικά. Συγκεκριμένα εκτός από το υλικό Δ στο διάλυμα του σμήγματος παρουσίασε αυξητική τάση με την αύξηση του χρόνου εμβάπτισης. Στα υλικά Γ και Δ παρατηρείται μείωση στη μάζα τους μετά την εμβάπτισή τους στο διάλυμα του σμήγματος ενώ στα

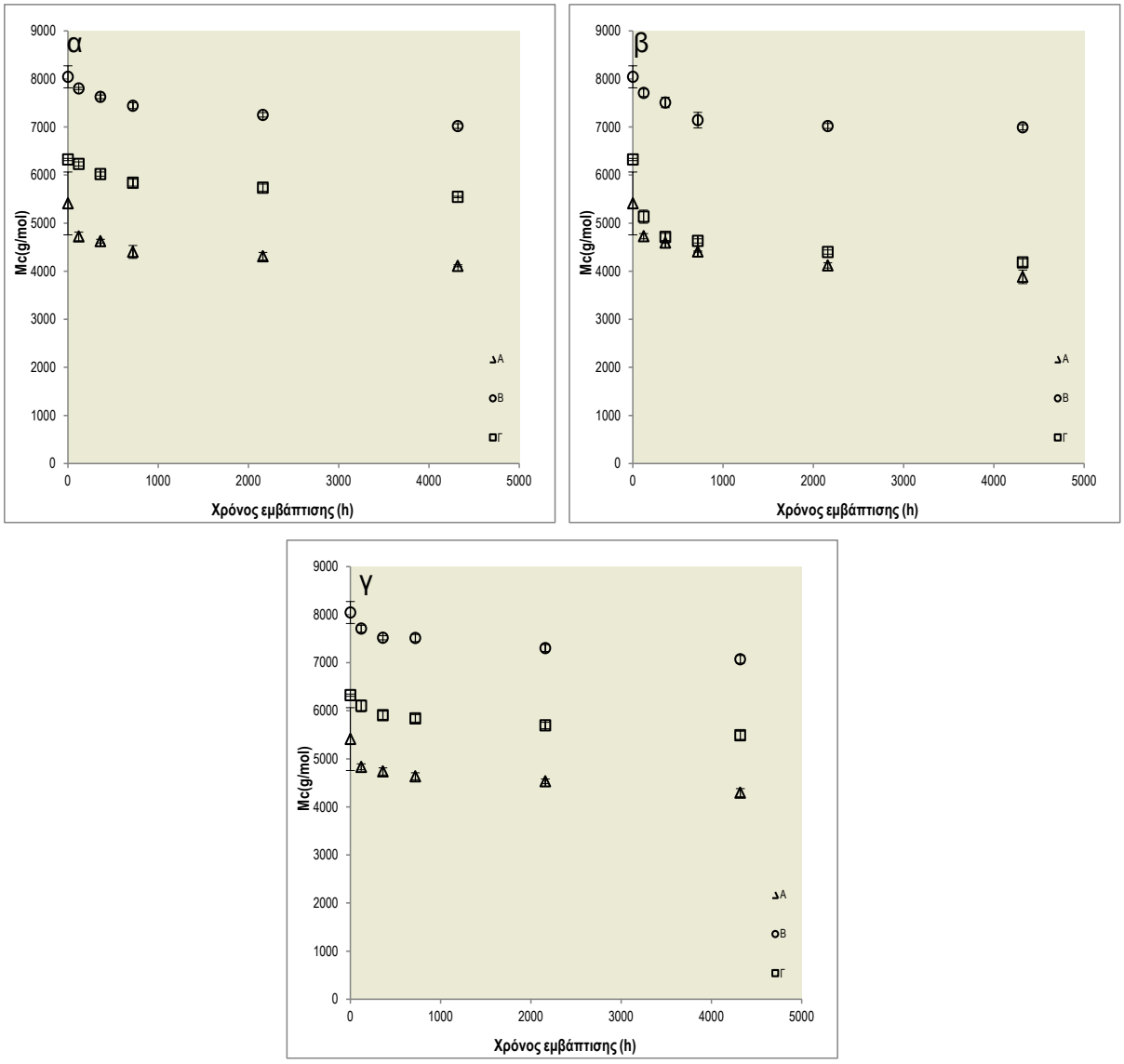
υπόλοιπα διαλύματα παρατηρείται αύξηση. Στα υλικά Α και Β παρατηρείται αύξηση σε όλα τα διαλύματα.

5.5.3 Μέσος αριθμός ΜΒ (*M*c) μεταξύ των συνδέσεων διασταυρώσεως

Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζεται η μεταβολή του *M*c με τον χρόνο ακτινοβόλησης στις διαφορετικές γηράνσεις (Σχήμα 5. 20) και με τον χρόνο εμβάπτισης διαφορετικά διαλύματα προσομοίωσης των εκκρίσεων προσώπου (Σχήμα 5. 21) για τα τρία υλικά Α, Β, και Γ. Ο υπολογισμός του μέσου μοριακού βάρους ανάμεσα στις συνδέσεις διασταυρώσεως με τον την μέθοδο της διόγκωσης όπως αναφέρθηκε στη πειραματική διαδικασία δεν δίνει ενδείξεις του απόλυτου πραγματικού μεγέθους, ωστόσο είναι ενδεικτικό της τάσης που έχει με την αύξηση των χρόνων γήρανσης και εμβάπτισης στα τρία υλικά.



Σχήμα 5. 20. Μεταβολή *M*c κατά την α. επιταχυνόμενη γήρανση, β. τη φυσική γήρανση της Αθήνας, γ. τη φυσική γήρανση της Θεσσαλονίκης



Σχήμα 5. 21. Μεταβολή Mc σε διάλυμα προσομοίωσης α. όξινου ιδρώτα, β. αλκαλικού ιδρώτα, γ. σμήγματος

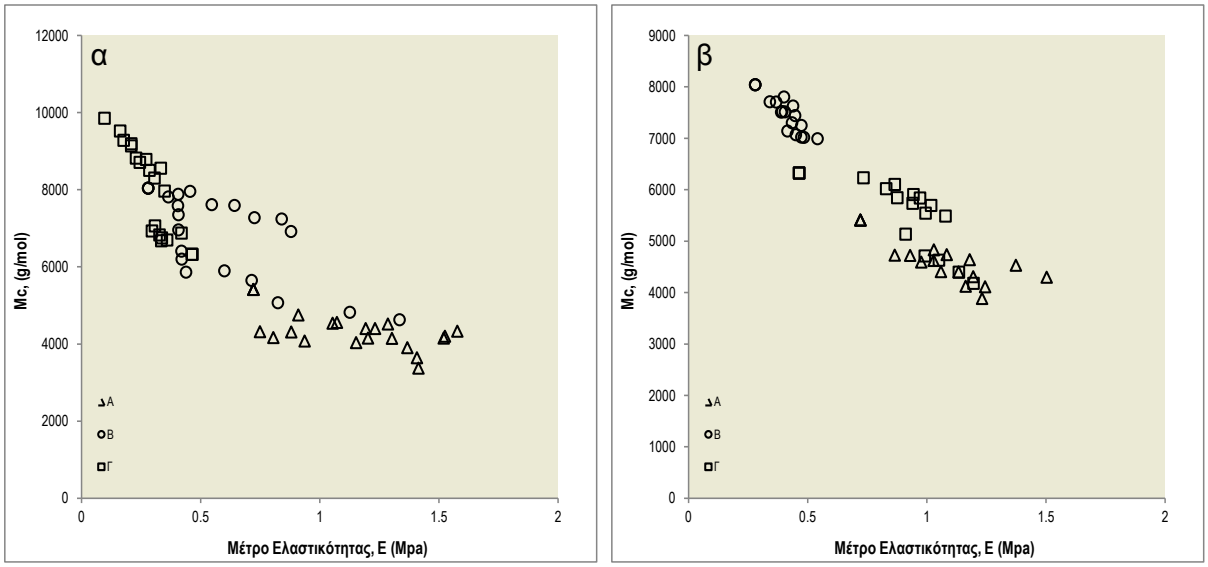
Το μοριακό βάρος ανάμεσα στις συνδέσεις διασταυρώσεως δείχνει να μειώνεται σε όλες τις περιπτώσεις για τα υλικά Α και Β ενώ για το υλικό Γ αυξάνεται κατά την γήρανση και μειώνεται στα διαλύματα προσομοίωσης.

Το μέτρο ελαστικότητας και η αντοχή σε θραύση εξαρτώνται από τον βαθμό το πλέγμα του πολυμερούς και συγκεκριμένα από την πυκνότητα του πλέγματος σύμφωνα με την εξίσωση του Flory [179] (Εξίσωση 5.8).

$$E = \frac{RT\rho}{\overline{M}_c}\left(\varepsilon + \frac{2}{\varepsilon^2}\right)$$ **Εξίσωση 5. 8**

Όπου R η παγκόσμια σταθερά των αερίων, T η θερμοκρασία και ρ η πυκνότητα του πλέγματος. Όπως φαίνεται και από την εξίσωση το μέτρο ελαστικότητας μειώνεται με την αύξηση του μοριακού βάρους ανάμεσα στις συνδέσεις διασταυρώσεως, δηλαδή με την μείωση τον δεσμών διασταυρώσεως που συμβαίνει κατά το σπάσιμο των αλυσίδων. Στα

διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζεται η συσχέτιση του Mc και του μέτρου Ελαστικότητας όπως προέκυψαν από τα πειράματα διόγκωσης και εφελκυσμού αντίστοιχα. Στο Σχήμα 5. 22 φαίνεται η γενική τάση η οποία περιγράφηκε παραπάνω των τριών υλικών στις διαφορετικές γηράνσεις και διαλύματα προσομοίωσης εκκρίσεων προσώπου.



Σχήμα 5. 22. Συσχέτιση μέτρου ελαστικότητας με το μέσο μοριακό βάρος συνδέσεων διασταυρώσεως α. στις διαφορετικές γηράνσεις, β. στα διαφορετικά διαλύματα προσομοίωσης εκκρίσεων

5.6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι μηχανικές ιδιότητες των μελετώμενων υλικών φαίνεται να επηρεάζονται σημαντικά από την γήρανση και τα διαλύματα προσομοίωσης των εκκρίσεων του προσώπου. Οι μεταβολές αυτές γίνονται πιο σημαντικές καθώς αυξάνεται η διάρκεια του κάθε φαινομένου. Οι περισσότερες από τις μετρούμενες ιδιότητες μεταβλήθηκαν στατιστικά σημαντικά με την αύξηση του χρόνου ακτινοβόλησης και εμβάπτισης. Κατά την αποικοδόμηση των πολυμερών υλικών λαμβάνουν χώρα κυρίως δύο φαινόμενα, το σπάσιμο των αλυσίδων, είτε μεταξύ των κύριων αλυσίδων του πλέγματος είτε μέσα στην ίδια την αλυσίδα, με αποτέλεσμα τον σταδιακό αποπολυμερισμό του, και η δημιουργία συνδέσεων διασταυρώσεως με αποτέλεσμα τη δημιουργία πλέγματος ή την ενίσχυση του ήδη υπάρχοντος. Οι μηχανισμοί αυτοί πραγματοποιούνται ταυτόχρονα κατά την εξέλιξη του φαινομένου, ωστόσο σε κάθε περίπτωση κάποιος υπερισχύει. Κατά την γήρανση οι μετρήσεις έδειξαν ότι στο υλικό Α και Β ο κυρίαρχος μηχανισμός ήταν η δημιουργία συνδέσεων διασταυρώσεως και παρατηρήθηκε μείωση του μοριακού βάρους μεταξύ των συνδέσεων διασταυρώσεως και αύξηση του μέτρου ελαστικότητας και της επιφανειακής τους σκληρότητας που δείχνουν πως τα υλικά έγιναν πιο σκληρά και έχασαν την ελαστικότητά τους και έγιναν πιο εύθραυστα αφού μειώθηκε και το σημείο θραύσης τους και το μέγιστο σημείο συμπίεσής τους. Επίσης η ιξωδοελαστική παράμετρος μεταβλήθηκε σημαντικά και δείχνει την απομάκρυνσή τους από την ιδανική συμπεριφορά. Αντίθετα τα υλικά Γ και Δ παρουσίασαν αντίθετη συμπεριφορά. Το μοριακό βάρος μεταξύ των συνδέσεων διασταυρώσεως του υλικού Δ δεν κατέστει δυνατόν να μετρηθούν ωστόσο οι μεταβολές στις μετρούμενες ιδιότητές του κατά την γήρανση οδηγούν στο συμπέρασμα ότι ο κυρίαρχος μηχανισμός είναι το σπάσιμο των αλυσίδων και ο πιθανός αποπολυμερισμός τους. Τα υλικά Γ και Δ παρουσίασαν μείωση του μέτρου ελαστικότητάς τους ενώ αντίθετα η επιφανειακή τους σκληρότητα αυξήθηκε. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι μηχανισμοί αποικοδόμησης επιφανειακά πιθανώς να διαφέρουν από αυτές στην κύρια μάζα των υλικών. Τα σημεία θραύσης των υλικών παρουσίασαν αύξηση ενώ τα μέγιστα σημεία συμπίεσης μείωση. Θα μπορούσαμε λοιπόν να πούμε ότι τα υλικά Γ

και Δ έγιναν πιο μαλακά και όλκιμα. Θα μπορούσαμε επίσης να συμπεράνουμε ότι οι μεταβολές στα υλικά Α και Β ήταν πιο σημαντικές στην γήρανση της Αθήνας σε σχέση με αυτή της Θεσσαλονίκης, στα υλικά Γ δεν παρουσιάστηκαν σημαντικές διαφορές μεταξύ τους, ενώ το υλικό Δ επηρεάστηκε περισσότερο από την γήρανση της Θεσσαλονίκης. Η επιταχυνόμενη γήρανση σε κάποιες ιδιότητες επηρέασε περισσότερο και σε κάποιες λιγότερο από τις φυσικές γηράνσεις χωρίς να υπάρχει ξεκάθαρη τάση. Οι διαφορές που προκύπτουν από τον τρόπο που επηρεάζονται οι ιδιότητες σε Θεσσαλονίκη και Αθήνα είναι πιθανώς αποτέλεσμα τόσο των διαφορετικών κλιματικών παραγόντων στις δύο περιοχές όσο και τις διαφορετικής συγκέντρωσης ρύπων.

Στα υλικά προσομοίωσης των εκκρίσεων του προσώπου τα τέσσερα υλικά παρουσιάζουν αύξηση στο μέτρο ελαστικότητας και της επιφανειακής τους σκληρότητας εκτός από το υλικό Δ στον διάλυμα του σμήγματος. Τα μοριακά βάρη ανάμεσα στις συνδέσεις διασταυρώσεως που υπολογίστηκαν για τα υλικά Α, Β και Γ μειώθηκαν και συμπεραίνουμε ότι δημιουργήθηκαν δεσμοί διασταυρώσεως οι οποίοι οδήγησαν και στην αύξηση του μέτρου ελαστικότητας και στις περισσότερες περιπτώσεις και στη μείωση των σημείων θραύσεως και μέγιστης συμπίεσης. Η συμπεριφορά του υλικού Δ στο διάλυμα του σμήγματος το οποίο φαίνεται να έγινε πιο μαλακό, ενδεχομένως να οφείλεται και στην ενδεχόμενη διάλυση κάποιων από τα συστατικά του πλέγματός του στο λιπαρό διάλυμα. Αυτό επιβεβαιώνεται και από την μείωση της μάζας των δοκιμίων του υλικού Δ μετά την εμβάπτισή του στο διάλυμα του σμήγματος. Οι επίδρασης των διαλυμάτων εμβάπτισης στα υλικά όπως ειπώθηκε και νωρίτερα μπορεί να ελέγχονται, εκτός από τους μηχανισμούς δημιουργίας δεσμών διασταυρώσεως και σχισμού αλυσίδων, και από την απορρόφηση συστατικών από το διάλυμα ή/και από την απομάκρυνση συστατικών του πολυμερούς από το πλέγμα του στο διάλυμα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΣΤΟΧΟΙ
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ
ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΤΥΠΟ
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ
ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Το κεφάλαιο που ακολουθεί ασχολείται με την επίδραση της γήρανσης και διαφόρων διαλυμάτων στις θερμικές μεταπτώσεις και ιδιότητες των πολυμερών γναθοπροσωπικής προσθετικής. Αναλύονται το αντικείμενο και οι στόχοι του κεφαλαίου δηλαδή οι μέθοδοι και οι θερμικές ιδιότητες που εξετάζονται (§ 6.1 Αντικείμενο και Στόχοι). Γίνεται βιβλιογραφική ανασκόπηση για τις θερμικές ιδιότητες των πολυμερών γναθοπροσωπικής προσθετικής (§ 6.2 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση). Ακολουθεί παρουσίαση των μαθηματικών προτύπων που χρησιμοποιούνται για τις θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης και τήξης (§ 6.3 Μαθηματικό Πρότυπο) και της πειραματικής διαδικασίας (§ 6.4 Πειραματική Διαδικασία). Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της επίδρασης της γήρανσης και της βύθισης σε διαλύματα στις θερμικές μεταπτώσεις (§ 5.5 Συζήτηση Αποτελεσμάτων). Τέλος παρουσιάζονται τα συμπεράσματα (§ 5.6 Συμπεράσματα).

6.1 ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΣΤΟΧΟΙ

Οι θερμικές μεταπτώσεις ενός πολυμερούς γναθοπροσωπικής προσθετικής αποτελούν πολύ σημαντικές παραμέτρους της ποιότητας και της χρήσης τόσο αυτών των υλικών όσο και των πολυμερών γενικότερα [90]. Οι θερμικές ιδιότητες εξαρτώνται από την δομή του πολυμερούς, η οποία όπως έχει αναπτυχθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο επηρεάζεται έντονα τόσο από την γήρανση όσο και από τις άλλες μεθόδους υποβάθμισης που έχουν μελετηθεί στην παρούσα εργασία (διαλύματα προσομοίωσης εκκρίσεων προσώπου, διαλύματα καθαρισμού) [43, 181-183]. Γίνεται έτσι αντιληπτό η αναγκαιότητα της μελέτης των θερμικών ιδιοτήτων των υλικών μετά από τις προαναφερθείσες διεργασίες υποβάθμισής τους.

Στη στερεά κατάσταση τα μακρομόρια σχηματίζουν συγκροτήματα μορίων τα οποία μπορούν να διευθετούνται στο χώρο έχοντας πλήρη τάξη (ιδεατή-κρυσταλλική κατάσταση) ή να έχουν μια φυσική δομή που να χαρακτηρίζεται από πλήρη αταξία (άμορφη κατάσταση). Εκτός από την χημική δομή, η προκύπτουσα δομή του μακρομορίου επηρεάζεται και από τις πειραματικές συνθήκες. Στην πραγματικότητα τα πολυμερή, αν και στις διάφορες εφαρμογές τους χαρακτηρίζονται είτε ως πλήρως άμορφα είτε ως ολοκρυσταλλικά, είναι ημικρυσταλλικά [87, 89, 90]. Τα άμορφα πολυμερή (πολύ μικρός βαθμός κρυσταλλικότητας), δεν εμφανίζουν θερμοκρασία τήξεως-η οποία προϋποθέτει την ύπαρξη κρυσταλλικού πλέγματος-ενώ αντιθέτως παρουσιάζουν θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Στα κρυσταλλικά πολυμερή εμφανίζεται η θερμοκρασία τήξεως (σημείο τήξεως των κρυσταλλιτών τους), αλλά όχι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Τα ημικρυσταλλικά πολυμερή παρουσιάζουν και τις δύο θερμοκρασίες δεδομένου ότι συνυπάρχουν η άμορφη και η κρυσταλλική δομή.

Οι θερμικές μεταπτώσεις προσδιορίζονται μέσω κάποιας μεθόδου θερμικής ανάλυσης. Οι προαναφερθείσες είναι ένα σύνολο μεθόδων κατά τις οποίες μετρώνται οι φυσικές ή χημικές ιδιότητες μιας ουσίας ή μίγματος ουσιών ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, ενώ το δείγμα υποβάλλεται σε θερμοκρασιακό πρόγραμμα υπό ελεγχόμενη ατμόσφαιρα. Σε αυτήν την κατηγορία αναλύσεων συγκαταλέγονται και οι: θερμοβαρυμετρική Ανάλυση/ θερμοζυγός (TGA), Διαφορική θερμική Ανάλυση (DTA), Θερμομηχανική ανάλυση (TMA), Δυναμική μηχανική Ανάλυση (DMA) και η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης γνωστή ως τεχνική DSC (Differential Scanning Calorimetry). Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης, DSC, είναι μία διάταξη η οποία σαρώνει μια θερμοκρασιακή περιοχή και μελετά το πώς αποκρίνεται το δείγμα καθώς θερμαίνεται. Με την χρήση του DSC μπορούν να μελετηθούν η υαλώδης μετάπτωση, η θερμοκρασία και θερμότητα κρυστάλλωσης, το σημείο και η θερμότητα τήξης, η % κρυσταλλικότητα, οι θερμότητες αντιδράσεων, η ειδική θερμότητα (C_p), τα σημεία αλλαγής φάσεων, η οξειδωτική και θερμική σταθερότητα και τέλος η καθαρότητα ενός δείγματος.

Οι θερμοκρασιακές περιοχές χρησιμοποιήσεως των πολυμερών προσδιορίζονται από τις θερμοκρασίες τήξεως και υαλώδους μετάπτωσης γι' αυτό και η γνώση τους είναι πρωταρχικής σημασίας για την επιλογή ενός πολυμερούς[89].

Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) [89, 173]

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης είναι μία θερμοδυναμική μετάπτωση δευτέρας τάξεως και εμφανίζεται στα πολυμερή τα οποία εμφανίζουν άμορφες περιοχές και χαρακτηρίζει την κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων. Μία από τις συνηθέστερες τεχνικές για τον προσδιορισμό της είναι η τεχνική της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC) όπως περιγράφεται αναλυτικά παρακάτω. Στην θερμοκρασία αυτή αυξάνεται η θερμοχωρητικότητα του πολυμερούς καθώς τα αντίστοιχα τμήματα των αλυσίδων κινούνται πιο εύκολα, απορροφώντας έτσι μεγαλύτερα ποσά ενέργειας. Η τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης εξαρτάται από τη θερμική προϊστορία του δείγματος καθώς και τον τρόπο υπολογισμού της. Τα πολυμερή τα οποία αποτελούνται από εύκαμπτες αλυσίδες χαρακτηρίζονται γενικά από χαμηλές τιμές Tg, ενώ εκείνα με άκαμπτες αλυσίδες από υψηλές τιμές. Όταν τα μακρομόρια αποτελούνται από δεσμούς που μπορούν να περιστραφούν

εύκολα, τότε οι αλυσίδες γίνονται εύκαμπτες. Ογκώδεις ομάδες στα άκρα των αλυσίδων τις καθιστούν άκαμπτες. Η Tg εξαρτάται επίσης από το μέσο κατ' αριθμόν μοριακό βάρος $\overline{M}_n$

$$T_g = T_g^{\infty} - \frac{K}{\overline{M}_n}$$ **Εξίσωση 6. 1**

όπου T_g^{∞} είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης σε άπειρο Mn και K μια σταθερά που εξαρτάται από τον ελεύθερο όγκο στα άκρα της αλυσίδας. Μία επίσης σημαντική παράμετρος που επηρεάζει την τιμή της Tg είναι ο μέσος αριθμός MB (Mc) μεταξύ των συνδέσεων διασταυρώσεως. Συγκεκριμένα Η παρακάτω εξίσωση (Εξίσωση 6. 2) δίνει την συσχέτιση τους [96].

$$T_g - T_{g0} = \frac{3.9 \cdot 10^4}{\overline{M_c}}$$ **Εξίσωση 6. 2**

όπου η T_{g0} είναι η τιμή της T_g για το μη διασταυρωμένο πολυμερές.

Θερμοκρασία τήξης (T_m) [87, 89, 90]

Τα πολυμερή τα οποία εμφανίζουν κρυσταλλική περιοχές κατά την θέρμανσή τους παρουσιάζουν μία μεταβολή των κρυστάλλων αυτών από την στερεά στην ιξώδη κατάσταση στην θερμοκρασία τήξης. Η T_m αποτελεί μία θερμοδυναμική μετάπτωση πρώτης τάξεως. Η T_m εξαρτάται από τη χημική σύσταση του πολυμερούς και από βαθμό κρυσταλλικότητάς του.

Η T_m εξαρτάται επίσης από το μοριακό βάρος, και την διαμόρφωση των πολυμερών. Γενικά η αύξηση του μοριακού βάρους αυξάνει και το T_m ενώ η αύξηση του βαθμού διακλαδώσεων του επιφέρει μείωση.

Θερμοκρασία κρυστάλλωσης (T_c) [87, 88]

Η θερμοκρασία κρυστάλλωσης, T_c, αποτελεί και αυτή όπως και η θερμοκρασία τήξης μετάπτωση δευτέρας τάξεως. Η κρυστάλλωση των πολυμερών συντελείται γενικά σε θερμοκρασία κατώτερη του σημείου τήξης τους, το οποίο οφείλεται στην κινητική κρυστάλλωσης. Η μετάπτωση υγρού-κρυστάλλου στα πολυμερή επηρεάζεται σημαντικά από κινητικούς παράγοντες. Η κρυστάλλωση συντελείται σε δύο στάδια τα οποία ελέγχουν και την διαδικασία. Το στάδιο της εμπυρήνωσης και το στάδιο αύξησης των κρυσταλλιτών. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας ενός πολυμερούς εξαρτάται από τον ρυθμό ψύξης κατά την στερεοποίηση. Γενικά κατά την διάρκεια της κρυστάλλωσης με ψύξη πρέπει να δοθεί χρόνος στις τυχαία διαμορφωμένες και μπερδεμένες αλυσίδες του παχύρευστου υγρού πολυμερούς να μπουν σε τάξη. Η μοριακή χημική σύσταση, καθώς και η διαμόρφωση των αλυσίδων επηρεάζουν σημαντικά την ικανότητα των πολυμερών να κρυσταλλώνονται. Η κρυσταλλικότητα δεν ευνοείται στα πολυμερή που αποτελούνται από χημικά σύνθετες δομές σε αντίθεση με αυτά που είναι χημικώς απλά όπου η κρυστάλλωση ακόμα και σε πολύ γρήγορους ρυθμούς ψύξης είναι αναπόφευκτη.

Ο σχεδιασμός των πειραματικών μετρήσεων των θερμικών ιδιοτήτων φαίνεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 6. 1).

Σχήμα 6. 1. Σχεδιασμός πειραματικών μετρήσεων για τις θερμικές ιδιότητες

6.2 Βιβλιογραφικη Ανασκοπηση

Αρκετές είναι οι μελέτες οι οποίες έχουν δημοσιεύσει αποτελέσματα θερμικών αναλύσεων πολυμερών γναθοπροσωπικής προσθετικής αλλά και πολυμερών γενικότερα. Οι μεθοδολογίες όπως προαναφέρθηκε καθώς και οι συνθήκες των πειραμάτων και τα υλικά είναι διαφορετικά για αυτό και τα αποτελέσματα δεν είναι συνήθως εύκολα συγκρίσιμα. Παρ' όλα αυτά το κοινό στοιχείο σε όλες τις εργασίες είναι οι μετρούμενες ιδιότητες, οι οποίες θεωρούνται ενδεικτικές για την ποιότητα των πολυμερών γναθοπροσωπικής προσθετικής και είναι οι εξής: σημείο υαλώδους μετάπτωσης, θερμοκρασία τήξης, θερμοκρασία κρυστάλλωσης. Στις παραγράφους που ακολουθούν γίνεται μια βιβλιογραφική ανασκόπηση των όσων έχουν μελετηθεί σχετικά με τις θερμικές ιδιότητες των υλικών από το 1969 έως σήμερα.

Η γνώση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης χρησιμοποιείται για την μελέτη του πλέγματος των πολυμερών. Συγκεκριμένα αναφέρεται ότι γενικά όσο πιο πυκνό είναι το πλέγμα του πολυμερούς αυξάνεται η τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης λόγω της μείωσης της κινητικότητας των αλυσίδων. Στις περισσότερες περιπτώσεις η μεταβολή αυτή είναι αλληλένδετη με την χημική σύσταση του πολυμερούς. Επίσης στα πολυμερή με πυκνό πλέγμα οι μεταβολές είναι πιο έντονες σε σχέση με αυτά που δεν έχουν υψηλό βαθμό συνδέσεων διασταυρώσεως. Τέλος η επίδραση των συμπολυμερών μπορούν να μειώσουν ή να αυξήσουν τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης [96].

Η μεταβολή στις θερμικές μεταπτώσεις του χλωριούχου πολυαιθυλενίου λόγω διαφορετικών συνθηκών παρασκευής του μελετήθηκαν σε άλλη εργασία [44]. Για τον προσδιορισμό των θερμικών μεταπτώσεων πολυμερών υλικών χρησιμοποιείται από άλλους και η συσκευή Δυναμικής μηχανικής Ανάλυσης (DMA) [184]. Η επίδραση των διαφορετικών μεθοδολογιών προσδιορισμού των θερμικών μεταπτώσεων (DMA, DSC, TMA, DTMA) εφαρμόσθηκαν για τον προσδιορισμό ρητινών για οδοντιατρική χρήση και η Θερμομηχανική ανάλυση (TMA) προτείνεται ως η καλύτερη για τα συγκεκριμένα υλικά [185].

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης παρουσιάζει ιδιαίτερο πρακτικό αλλά και θεωρητικό ενδιαφέρον. Επίσης η συσχέτισή της με την δομή των πολυμερών έχει απασχολήσει επί σειρά ετών τους ερευνητές [186]. Οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης γενικά

αυξάνονται με την αύξηση του μοριακού βάρους των γραμμικών πολυμερών [187, 188]. Στα διασταυρωμένα πολυμερή τα πράγματα είναι λίγο πιο πολύπλοκα. Σε γενικές γραμμές η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης επηρεάζεται από την πυκνότητα του πλέγματος και συγκεκριμένα με την αύξηση της πυκνότητας αυξάνεται σχεδόν γραμμικά και η τιμή της υαλώδους μετάπτωσης. Όπως έχει ήδη ειπωθεί και σε προηγούμενο κεφάλαιο η ανάπτυξη δεσμών διασταυρώσεως περιορίζουν την κινητικότητα των αλυσίδων με αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης [186]. Σε άλλη εργασία όπου μελετάται η επίδραση της δομής του πλέγματος στις θερμικές μεταπτώσεις αναφέρεται ότι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης δεν δείχνει να επηρεάζεται σημαντικά στις τιμές τις οποίες μετρήθηκαν. Η θερμοκρασία και ενθαλπία κρυστάλλωσης όμως φαίνεται να μειώνονται με αύξηση της πυκνότητας [189].

Οι ιδιότητες πολυμερών πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας μετά από τεχνητή και φυσική γήρανση σε πέντε διαφορετικές περιοχές, προσδιορίστηκαν με χρήση της συσκευής διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) [140]. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας φαίνεται να αυξήθηκε ενώ η θερμοκρασία κρυστάλλωσης δεν σημείωσε σημαντικές μεταβολές. Οι θερμικές μεταπτώσεις της σιλικόνης MDX 4-4515 σε συνάρτηση με τις συνθήκες πολυμερισμού και την παρουσία χρωστικών μελετήθηκαν το 1995 και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η θερμοκρασία και ο χρόνος πολυμερισμού και οι χρωστικές επηρεάζουν την δομή του πολυμερούς και κατ' επέκταση τις θερμικές της μεταπτώσεις [190]. Σε άλλη εργασία οι μετρήσεις των θερμοκρασιών υαλώδους μετάπτωσης, πολυμερών πολύ μεθακρυλικού μεθυλεστέρα (PMMA), σε συνάρτηση με το μοριακό βάρος χρησιμοποιήθηκαν για να εκτιμηθεί το ποσοστό σκλήρυνσης [191]. Σε πολυμερή που χρησιμοποιούνται ακόμα και ως πρόσθετα είναι επίσης πολύ σημαντική η γνώση των θερμικών μεταπτώσεων καθώς και οι μηχανισμοί γήρανσης και ο τρόπος επίδρασής της σε αυτές [192]. Ο διαφορετικός τύπος των διασταυρούμενων συνδέσεων έδειξε ότι επηρεάζει τις θερμικές μεταπτώσεις των πολύ διμέθυλο σιλικονών [193].

Η μελέτη των μεταβολών στην θερμοκρασία και την ενθαλπία κρυστάλλωσης λόγω της φοράς που τους προκαλούν διάφοροι παράγοντες (γήρανση, θερμοκρασία, υπεριώδης ακτινοβολία, ακτινοβολίες γ, κτλ.) σε διαφορετικά πολυμερή έδειξε ότι όταν το φαινόμενο που κυριαρχεί είναι η ανάπτυξη δεσμών διασταυρώσεως προκαλείται μείωση τόσο στη θερμοκρασία όσο και στην ενθαλπία κρυστάλλωσης [183]. Σε άλλη εργασία παρουσιάστηκε μεταξύ άλλων, η μελέτη των θερμικών μεταπτώσεων της πολύδιμέθυλο σιλοξάνης μετά από ακτινοβόληση με ακτινοβολία γ. Οι μεταβολές μελετήθηκαν και με την χρήση του DSC και οι μετρήσεις έδειξαν πως καθώς οι δεσμοί διασταυρώσεως αυξάνονται με την ακτινοβολία οι θερμοκρασίες κρυστάλλωσης και τήξης μειώνονται [182]. Σε αρκετές μελέτες οι θερμικές μεταπτώσεις των πολυμερών μελετώνται χρησιμοποιώντας τη συσκευή διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) [43, 56, 194].

Σε πολυμερή όπως το χλωριούχο πολυαιθυλένιο, η θερμοκρασία παραγωγής του πολυμερούς αλλά και η περιεκτικότητα στην προκειμένη περίπτωση του χλωρίου επηρεάζουν σημαντικά τις θερμικές μεταπτώσεις [55]. Η επίδραση της επιταχυνόμενης γήρανσης στην θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης μιας σιλικόνης πολυπροσθήκης (Silastic MDX4-4210) έδειξε ότι η υπεριώδης ακτινοβολία προκαλεί αύξηση στην τιμή της θερμοκρασίας ως αποτέλεσμα των μεταβολών που πιθανώς προκλήθηκαν στο πλέγμα του πολυμερούς [171].

Όπως γίνεται αντιληπτό η γνώση των θερμικών μεταπτώσεων των πολυμερών είναι πολύ σημαντική και επηρεάζεται από την δομή τους. Η γήρανση καθώς και όποιοι παράγοντες επηρεάζουν σημαντικά την δομή των υλικών έχουν σημαντικές επιπτώσεις στις θερμικές ιδιότητές τους. Η μελέτη των θερμικών μεταπτώσεων γίνεται κυρίως με χρήση της συσκευής διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης. Δεδομένου ότι οι θερμικές ιδιότητες ενός πολυμερούς επηρεάζουν σημαντικά τις θερμοκρασίες χρησιμοποίησής τους, η γνώση τους καθώς και η σταθερότητά τους είναι πολύ σημαντικές.

Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 6. 1) δίνονται οι επιθυμητές τιμές βασικών ιδιοτήτων που πρέπει να πληρούνται από τα πολυμερή υλικά που χρησιμοποιούνται στη Γναθοπροσωπική Προσθετική [12, 172].

Πίνακας 6. 1. Επιθυμητές τιμές θερμοφυσικών ιδιοτήτων για τα υλικά που χρησιμοποιούνται στη γναθοπροσωπική προσθετική

Θερμοφυσικές Ιδιότητες	Επιθυμητή τιμή
Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης	<0°C
Συντελεστής τριβής	0.4-06
Απορρόφηση νερού	Όχι
Αντοχή σε σχισμό	400%-800%

6.3 Μαθηματικο Προτυπο

Μετά την επεξεργασία των διαγραμμάτων της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης όπως αυτά λαμβάνονται από την συσκευή, προέκυψαν οι τιμές των θερμοκρασιών Tm και Tg οι οποίες συσχετίστηκαν με τον χρόνο των πειραμάτων (ακτινοβόλησης, εμβάπτισης). Το μαθηματικό πρότυπο που περιγράφει αυτή τη συσχέτιση είναι μια εξίσωση της μορφής:

$$y = a \cdot \chi + \beta$$ **Εξίσωση 6. 3**

6.3.1 Μετρήσεις Θερμοκρασιών Υαλώδους Μετάπτωσης (*T*g)

Τα πειραματικά δεδομένα που προκύπτουν από τη συσκευή επεξεργάστηκαν με χρήση του λογισμικού Pyris Manager και προέκυψαν οι τιμές υαλώδους μετάπτωσης.

Τα πειραματικά δεδομένα προσαρμόστηκαν στο μαθηματικό πρότυπο που περιγράφεται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 6. 2) [52, 84, 177].

Πίνακας 6. 2. Μαθηματικό πρότυπο θερμοκρασιών υαλώδους μετάπτωσης και για τα τέσσερα υλικά

Θερμοκρασία Υαλώδους Μετάπτωσης (Tg)		
$T_g = T_{g0} + T_{g1} \cdot (\frac{t_{exp}}{t_0})^k$		
Παράμετροι		
T_g	Θερμοκρασία Υαλώδους μετάπτωσης	(ºC)
T_{g0}	αρχική θερμοκρασία Υαλώδους μετάπτωσης	(ºC)
t_{exp}	Χρόνος πειράματος (Χρόνος ακτινοβόλησης στα πειράματα γήρανσης και χρόνος εμβάπτισης στα πειράματα παραμονής σε διαλύματα)	(sec)
t_0	Χρόνος αναφοράς	(sec)
T_{g1}, k	σταθερές	(-)

Η παραπάνω εξίσωση περιγράφει την συσχέτιση των θερμοκρασιών υαλώδους μετάπτωσης συναρτήσει του χρόνου πειράματος.

6.3.2 Μετρήσεις Θερμοκρασιών Τήξης (*T*m)

Τα πειραματικά δεδομένα που προκύπτουν από τη συσκευή επεξεργάστηκαν με χρήση του λογισμικού Pyris Manager και προέκυψαν οι τιμές των θερμοκρασιών τήξης.

Τα πειραματικά δεδομένα προσαρμόστηκαν στο μαθηματικό πρότυπο που περιγράφεται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 6. 3) [52, 84, 177].

Πίνακας 6. 3. Μαθηματικό πρότυπο σημείου τήξης και για τα τέσσερα υλικά

Θερμοκρασίες Τήξης (Tm)		
$T_m = T_{m0} + T_{m1} \cdot (\frac{t_{exp}}{t_0})^l$		
Παράμετροι		
T_m	Θερμοκρασία Υαλώδους μετάπτωσης	(ºC)
T_{m0}	αρχική θερμοκρασία Υαλώδους μετάπτωσης	(ºC)
t_{exp}	Χρόνος πειράματος (Χρόνος ακτινοβόλησης στα πειράματα γήρανσης και χρόνος εμβάπτισης στα πειράματα παραμονής σε διαλύματα)	(sec)
t_0	Χρόνος αναφοράς	(sec)
T_{m1}, l	σταθερές	(-)

Η παραπάνω εξίσωση περιγράφει την συσχέτιση των θερμοκρασιών υαλώδους μετάπτωσης συναρτήσει του χρόνου πειράματος.

6.3.3 Υπολογισμός Βαθμού Κρυσταλλικότητας [87, 89, 90]

Η τεχνική DSC, εκτός του ότι δίνει πληροφορίες για τις θερμοκρασίες που συντελούνται οι θερμικές μεταπτώσεις, επιτρέπει και τον υπολογισμό του ποσοστού του άμορφου και του κρυσταλλικού πολυμερούς σε ένα δείγμα. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας (x_c), μπορεί να υπολογισθεί από την ενθαλπία τήξης του δείγματος (ΔH_f) και του καθαρού κρυσταλλικού πολυμερούς (ΔH_f°) ανά γραμμάριο σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση (Εξίσωση 6. 4).

$$x_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^{\circ}}$$ **Εξίσωση 6. 4**

Η θεωρητική ενθαλπία τήξης της γραμμικής πολυδιμέθυλο σιλοξάνης μπορεί να θεωρηθεί ίση με 37.4 J/g [195]. Για τον υπολογισμό του βαθμού κρυσταλλικότητας, ως ενθαλπία τήξης για το ολοκρυσταλλικό χλωριούχο πολυαιθυλένιο θα χρησιμοποιηθεί η ενθαλπία του καθαρού ολοκρυσταλλικού πολυαιθυλενίου, που θεωρήθηκε ίση με 288.8 J/g. Επιπρόσθετα θεωρώντας πως το χλωριούχο πολυαιθυλένιο που μελετάται περιέχει 30% χλώριο η ενθαλπία τήξης θα διαιρείται με 0.7 στους υπολογισμούς ώστε να ανάγεται σε g πολυαιθυλενίου [196, 197].

6.5 Πειραματικη Διαδικασια

Οι θερμικές μεταπτώσεις μελετήθηκαν χρησιμοποιώντας τη συσκευή διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC), (DSC 6, Perkin Elmer) και το λογισμικό Pyris 6 (Software, Perkin Elmer) όπως περιγράφεται στο ASTM E794-01. Ποσότητα δείγματος, 10±1 g, από τα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε αλουμινένια καψίδια τα οποία σφραγίστηκαν με πρέσας χειρός (Perkin Elmer) (Εικόνα 6. 2).

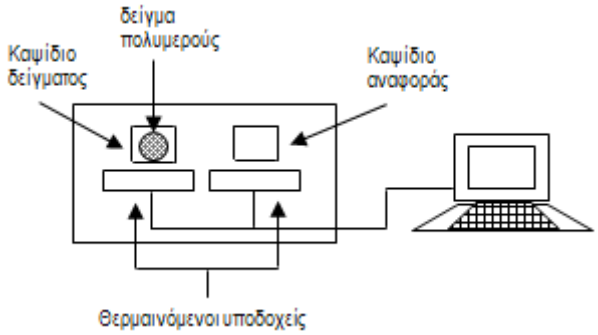
Εικόνα 6. 1. Διάταξη συσκευής διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης

Εικόνα 6. 2. Καψίδια αλουμινίου και πρέσα χειρός

Η διάταξη DSC «σαρώνει» μια θερμοκρασιακή περιοχή με σκοπό να γίνει κατανοητό το πως αποκρίνεται το δείγμα του πολυμερούς καθώς θερμαίνεται, Η αρχή λειτουργίας της συσκευής φαίνεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 6. 2). Σε δύο θερμαινόμενους υποδοχείς

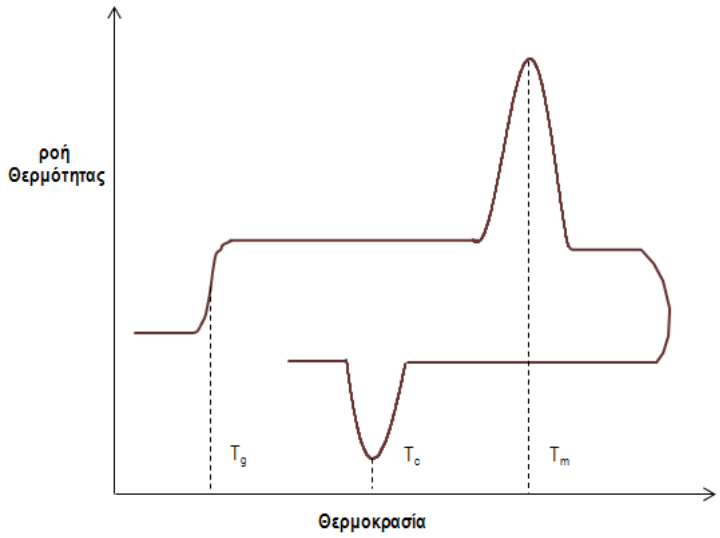
τοποθετούνται δύο σφραγισμένα καψίδια αλουμινίου: το ένα περιέχει το δείγμα και το άλλο, το καψίδιο αναφοράς είναι κενό.

Στο περιβάλλον των υποδοχέων δημιουργείται αδρανής ατμόσφαιρα με τη ροή αζώτου. Μέσω του υπολογιστή που είναι συνδεδεμένος και με χρήση κατάλληλου λογισμικού οι υποδοχείς αρχίζουν να θερμαίνονται με προκαθορισμένο σταθερό ρυθμό θέρμανσης. Τα δεδομένα θερμοκρασίας των δύο υποδοχέων δίνονται με μεγάλη ακρίβεια. Ο θερμικός ελεγκτής εξασφαλίζει συνεχώς τον ίδιο ρυθμό θέρμανσης και στους δύο υποδοχείς. Ωστόσο, τα δύο καψίδια είναι διαφορετικά λόγω του διαφορετικού περιεχομένου τους και επομένως το καψίδιο με το δείγμα απαιτεί διαφορετικό ποσό θερμότητας για να διατηρήσει τον ίδιο ρυθμό θέρμανσης με το κενό καψίδιο. Η απόκριση του οργάνου είναι ακριβώς αυτό δηλαδή μας δίνεται η διαφορετική ποσότητα θερμότητας που απαιτείται από το δείγμα σε συνάρτηση με την μεταβολή της θερμοκρασίας. Τα δεδομένα μπορούν να ληφθούν ως σημεία και να επεξεργαστούν περαιτέρω με χρήση κάποιου προγράμματος, π.χ. Excel, ή ως γράφημα (q/t=f(T)) όπου η επεξεργασία μπορεί να γίνει από το χρησιμοποιούμενο πρόγραμμα, (Pyris 6)[89].



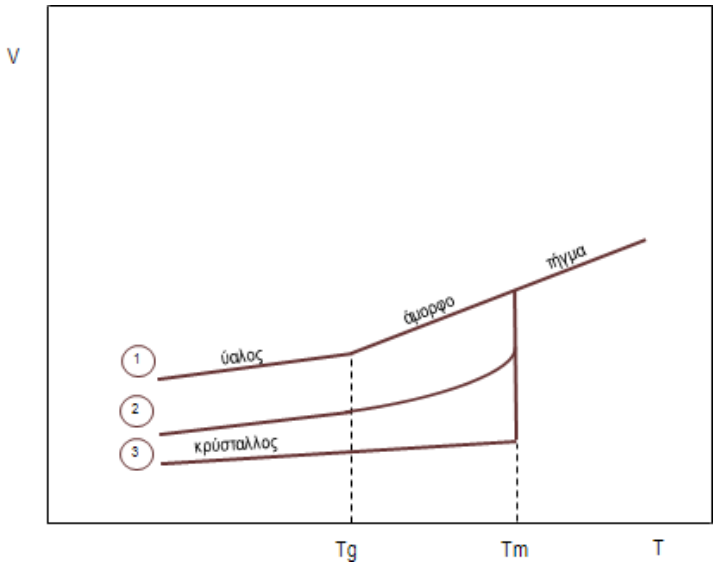
Σχήμα 6. 2. Απλοποιημένη διάταξη DSC [89]

Το λαμβανόμενο διάγραμμα είναι εξαιρετικά χρήσιμο. Για ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές έχει περίπου την μορφή του παρακάτω σχήματος (Σχήμα 6. 3). Το πρώτο μέρος της καμπύλης είναι αυτό που εμφανίζεται όταν ξεκινάει το πείραμα. Η παρατηρούμενη αύξηση στη ροή θερμότητας η οποία οφείλεται στην απότομη αύξηση της ειδικής θερμότητας είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g). Η τιμή της θερμοκρασίας T_g, λαμβάνεται συνήθως στο σημείο καμπής όπως φαίνεται στο διάγραμμα. Δεδομένου ότι το πολυμερές είναι ημικρυσταλλικό, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία παρατηρείται μία μετάπτωση πρώτης τάξης η οποία αντιστοιχεί στη θερμοκρασία τήξης, T_m. Η τήξη ως ενδόθερμη διεργασία προκειμένου να διατηρηθεί σταθερός ο ρυθμός θέρμανσης στους δύο υποδοχής απορροφά μεγαλύτερο ποσό θερμότητας από τον άλλο υποδοχέα. Η διαφορά αυτή εμφανίζεται στο διάγραμμα ως μια κορυφή. Από το εμβαδόν της κορυφής μπορεί να υπολογιστεί η λανθάνουσα θερμότητα τήξης του πολυμερούς. Η τιμή της εν λόγω θερμοκρασίας λαμβάνεται ως το μέγιστο της αντίστοιχης καμπύλης στο διάγραμμα. Στον κύκλο ψύξης, καθώς ψύχεται το δείγμα εμφανίζεται μία ανεστραμμένη κορυφή το ελάχιστο της οποίας θεωρείται η θερμοκρασία κρυστάλλωσης, T_c, του πολυμερούς. Η κρυστάλλωση είναι και αυτή μία θερμική μετάπτωση πρώτης τάξης, και το φαινόμενο είναι εξώθερμο επομένως σε αντιστοιχία με όσα ειπώθηκαν πιο πάνω η θερμότητα που απαιτείται από το δείγμα είναι μικρότερη από την αντίστοιχη στον άλλο υποδοχέα και η διαφορά αυτή δίνεται ως ανεστραμμένη κορυφή στο διάγραμμα [89].



Σχήμα 6. 3. Συνολική καμπύλη DSC ενός ημικρυσταλλικού πολυμερούς [89]

Αν το πολυμερές το οποίο μελετάται είναι άμορφο ή ολοκρυσταλλικό, στο διάγραμμα θα εμφανίζονται μόνο η T_g ή οι T_m και T_c αντίστοιχα. Στο παρακάτω διάγραμμα δίνεται η συμπεριφορά ενός άμορφου (1), ενός ημικρυσταλλικού (2) και ενός ολοκρυσταλλικού πολυμερούς σε διάγραμμα του ειδικού όγκου (V) συναρτήσει της θερμοκρασίας (T) (Σχήμα 6. 4). Η καμπύλη 3 του σχήματος αντιστοιχεί στην ιδανική κατάσταση του τέλειου κρυστάλλου και η καμπύλη 1 στα τελείως άμορφα πολυμερή. Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενο κεφάλαιο στην πλειονότητά τους τα κρυσταλλικά πολυμερή είναι στην πραγματικότητα ημικρυσταλλικά με υψηλό βαθμό κρυστάλλωσης και κάποιες άμορφες περιοχές. Αντίστοιχα τα πλήρως άμορφα πολυμερή στην πραγματικότητα παρουσιάζουν και αυτά κάποιο βαθμό κρυσταλλικότητας είτε οι δεσμοί διασταυρώσεως λειτουργούν με παρόμοιο τρόπο με τους κρυστάλλους. Η καμπύλη 2 αντιστοιχεί στην περίπτωση ενός ημικρυσταλλικού πολυμερούς. Σε αυτή την περίπτωση εμφανίζονται τόσο η θερμοκρασία τήξης, T_m, όσο και η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, T_g. Μεταξύ των δύο αυτών θερμοκρασιών συνυπάρχουν κρυσταλλικές και εύκαμπτες άμορφες περιοχές. Κάτω από την θερμοκρασία T_g, συνυπάρχουν κρυσταλλικές και υαλώδεις άμορφες περιοχές [89].



Σχήμα 6. 4. Διάγραμμα ειδικού όγκου-θερμοκρασίας για ένα άμορφο (1), ένα ημικρυσταλλικό (2) και ένα ολοκρυσταλλικό πολυμερές [89]

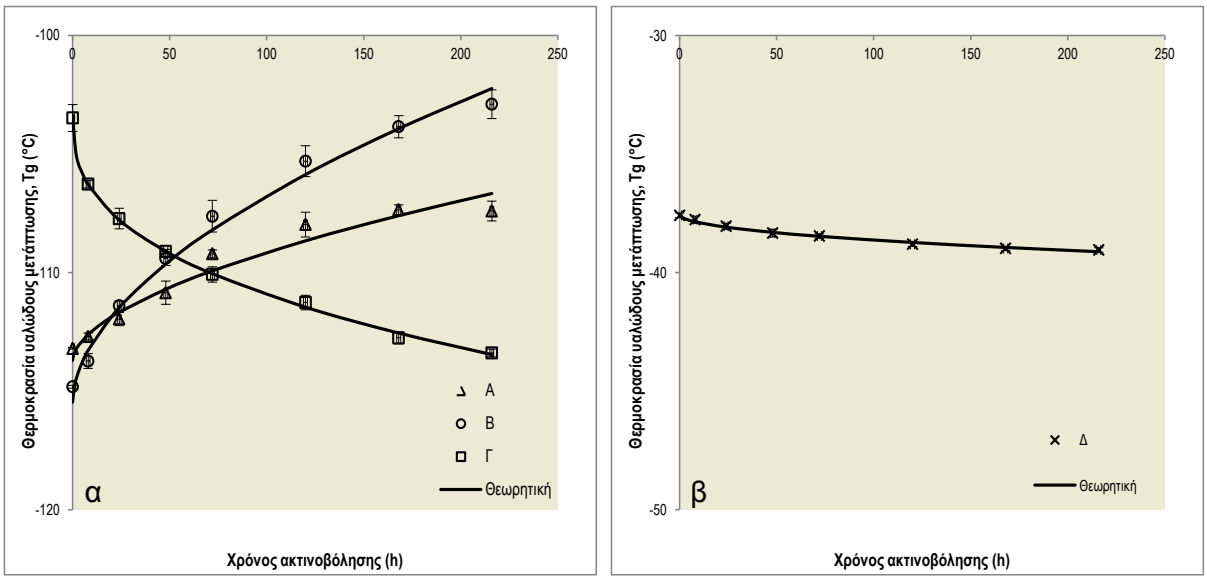
6.6 ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

6.6.1 Επίδραση της γήρανσης στις Θερμικές Ιδιότητες

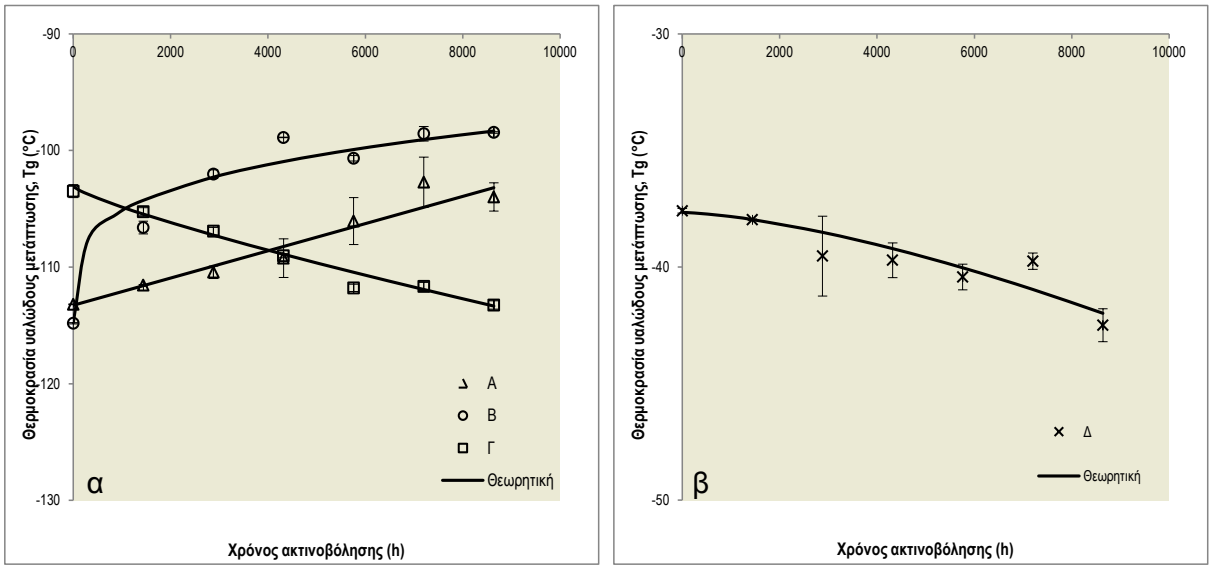
Τα δεδομένα που προέκυψαν από τις μετρήσεις των θερμικών μεταπτώσεων υποβλήθηκαν σε στατιστική ανάλυση. Αρχικά σε όλα τα δεδομένα εφαρμόσθηκαν τα τεστ Levene's και Kolmogorov-Smirnov για την εξακρίβωση της ομογένειας των διακυμάνσεων και της κανονικότητας της κατανομής αντίστοιχα. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε στατιστική ανάλυση διασποράς δύο παραγόντων (two-way ANOVA) για να εντοπιστούν οι διαφορές των ιδιοτήτων όλων των δειγμάτων που είναι σημαντικές λόγω του διαφορετικού είδους των γηράνσεων, του χρόνου γήρανσης και την πιθανή αλληλεπίδραση των δύο αυτών παραγόντων. Στις ιδιότητες που παρατηρήθηκε αλληλεπίδραση πραγματοποιήθηκαν πολλαπλοί έλεγχοι με την τεχνική του "Tukey" σε όλα τις διαφορετικές ομάδες. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν σε επίπεδο στατιστικής σημαντικότητας α=0.05. Η στατιστική ανάλυση πραγματοποιήθηκε με χρήση του προγράμματος SPSS (SPSS 16.0, SPSS Inc, Chicago, Ill.). Τα αποτελέσματα των στατιστικών αναλύσεων παρουσιάζονται στον πίνακα του παραρτήματος Α (Πίνακας ΠΑ. 3). Ο χρόνος ακτινοβόλησης και οι διαφορετικές γηράνσεις έδειξαν πως επηρεάζουν στατιστικά σημαντικά τις περισσότερες μετρούμενες ιδιότητες.

Το μαθηματικό πρότυπο του Πίνακας 6. 2 χρησιμοποιήθηκε για την προσαρμογή στα πειραματικά σημεία και την εκτίμηση των παραμέτρων του μαθηματικού προτύπου για τις μετρήσεις της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης. Οι τιμές των παραμέτρων του μαθηματικού προτύπου υπολογίζονται ελαχιστοποιώντας το άθροισμα των τετραγώνων SS_T σύμφωνα με τις προαναφερθείσες εξισώσεις (Εξίσωση 5.4, Εξίσωση 5.5, Εξίσωση 5.6, Εξίσωση 5.7) [180].

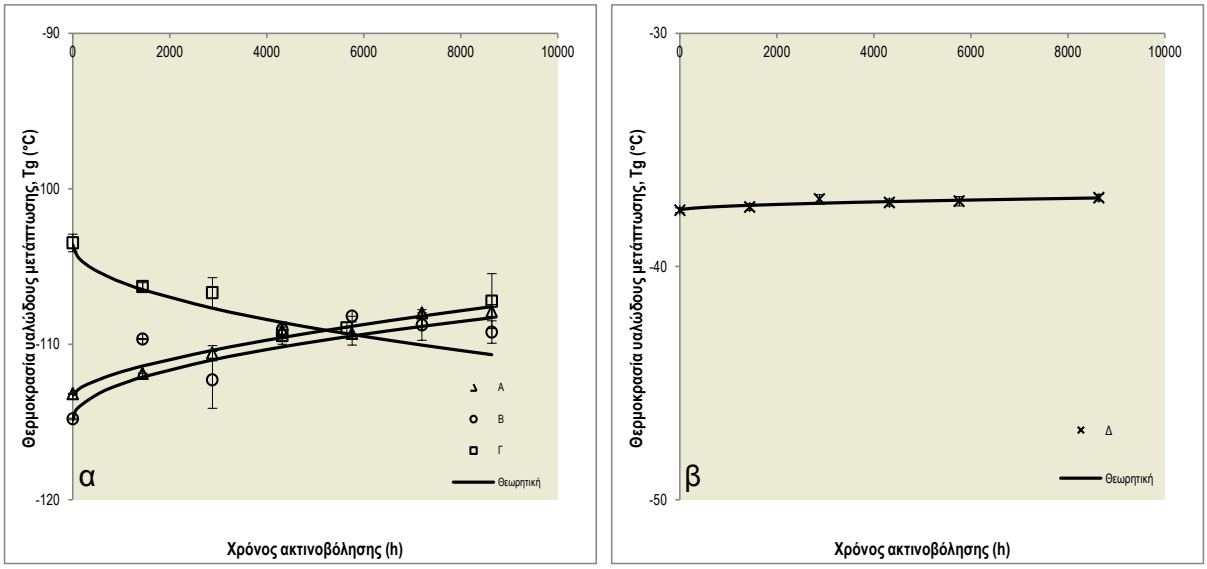
Οι εκτιμούμενες τιμές των παραμέτρων και τα ελάχιστα αθροίσματα τετραγώνων παρουσιάζονται στον Πίνακας 6. 4. Στα σχήματα (Σχήμα 6. 5, Σχήμα 6. 6, Σχήμα 6. 7) που ακολουθούν παρουσιάζονται τα πειραματικά σημεία και η θεωρητική καμπύλη για τις τρεις διαφορετικές γηράνσεις (Επιταχυνόμενη γήρανση, Φυσική γήρανση στην Αθήνα, Φυσική γήρανση στη Θεσσαλονίκη).



Σχήμα 6. 5. Επίδραση του χρόνου ακτινοβόλησης κατά την επιταχυνόμενη γήρανση στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης των υλικών: α. Α, Β, Γ και του υλικού: β. Δ



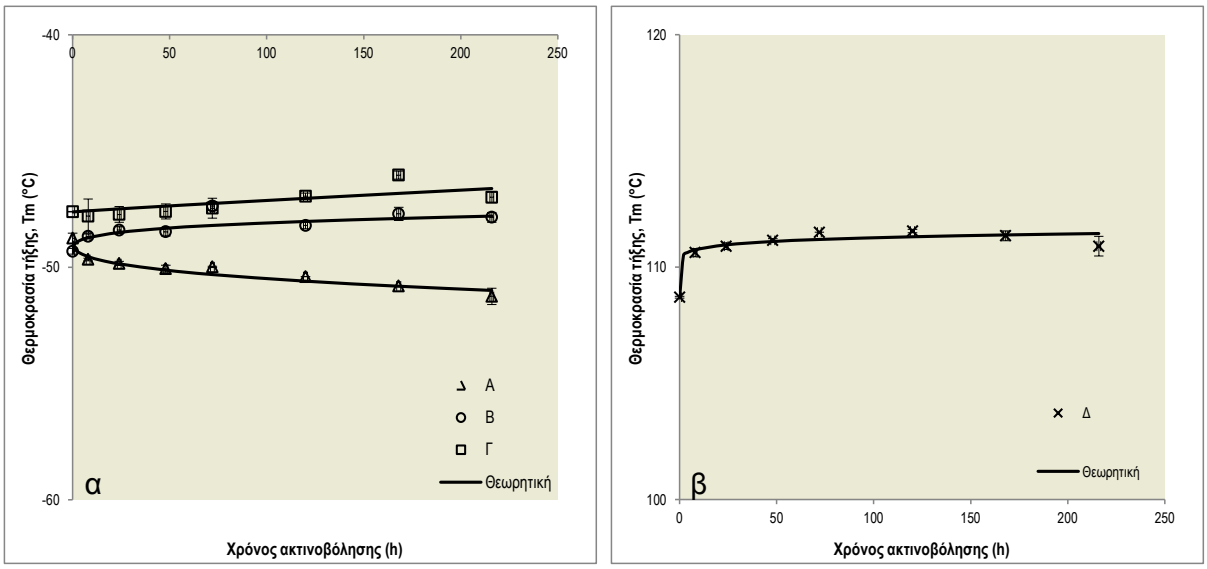
Σχήμα 6. 6. Επίδραση του χρόνου ακτινοβόλησης κατά την Φυσική γήρανση στην Αθήνα στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης των υλικών: α. Α, Β, Γ και του υλικού: β. Δ



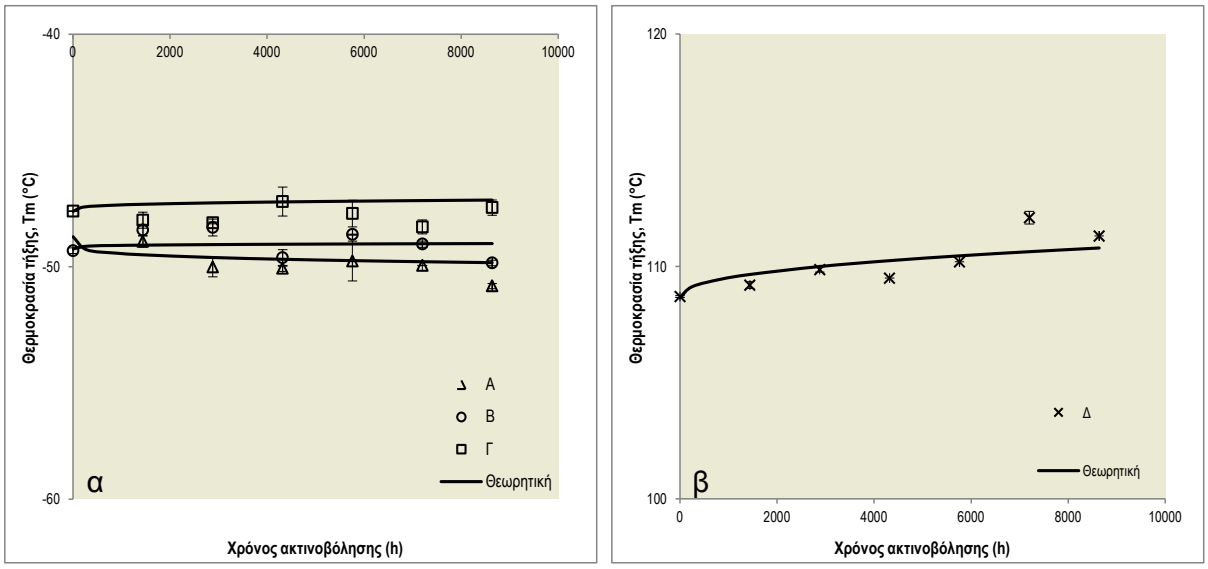
Σχήμα 6. 7. Επίδραση του χρόνου ακτινοβόλησης κατά την Φυσική γήρανση στη Θεσσαλονίκη στην θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης των υλικών: α. Α, Β, Γ και του υλικού: β. Δ

Το μαθηματικό πρότυπο του Πίνακας 6. 3 χρησιμοποιήθηκε για την προσαρμογή στα πειραματικά σημεία και την εκτίμηση των παραμέτρων του μαθηματικού προτύπου για τις μετρήσεις της θερμοκρασίας τήξης. Οι τιμές των παραμέτρων του μαθηματικού προτύπου υπολογίζονται ελαχιστοποιώντας το άθροισμα των τετραγώνων SS_T σύμφωνα με τις προαναφερθείσες εξισώσεις (Εξίσωση 5.4, Εξίσωση 5.5, Εξίσωση 5.6, Εξίσωση 5.7) [180].

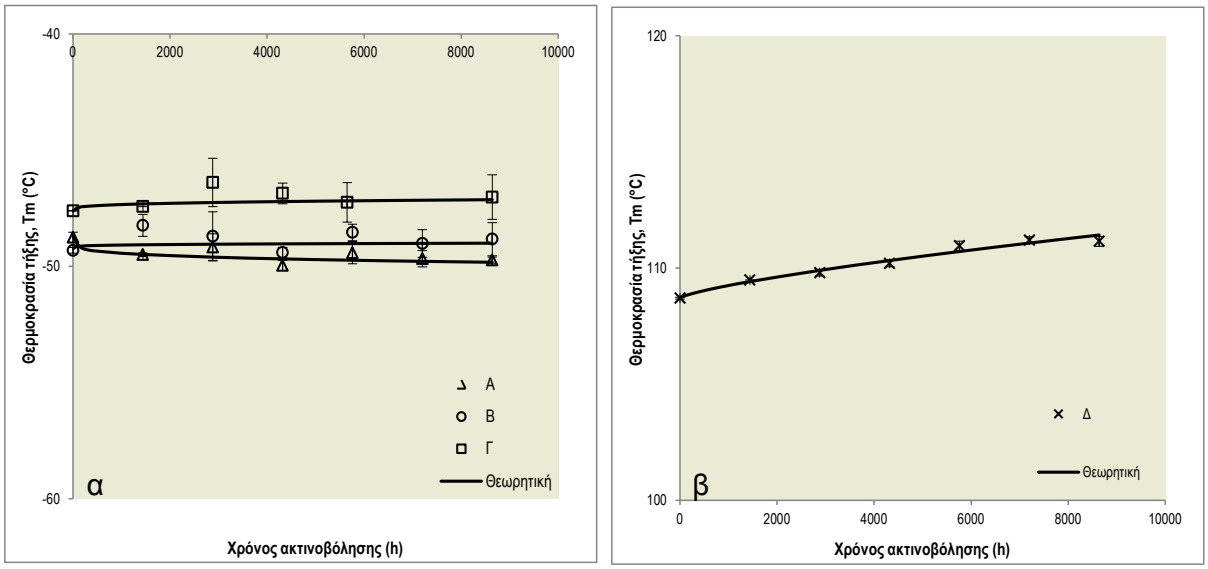
Οι εκτιμούμενες τιμές των παραμέτρων και τα ελάχιστα αθροίσματα τετραγώνων παρουσιάζονται στον Πίνακας 6. 4. Στα σχήματα (Σχήμα 6. 8, Σχήμα 6. 9, Σχήμα 6. 10) που ακολουθούν παρουσιάζονται τα πειραματικά σημεία και η θεωρητική καμπύλη για τις τρεις διαφορετικές γηράνσεις (Επιταχυνόμενη γήρανση, Φυσική γήρανση στην Αθήνα, Φυσική γήρανση στη Θεσσαλονίκη).



Σχήμα 6. 8. Επίδραση του χρόνου ακτινοβόλησης κατά την επιταχυνόμενη γήρανση στην θερμοκρασία τήξης των υλικών: α. Α, Β, Γ και του υλικού: β. Δ



Σχήμα 6. 9. Επίδραση του χρόνου ακτινοβόλησης κατά Φυσική γήρανση στην Αθήνα στην θερμοκρασία τήξης των υλικών: α. Α, Β, Γ και του υλικού: β. Δ



Σχήμα 6. 10. Επίδραση του χρόνου ακτινοβόλησης κατά την φυσική γήρανση στην Θεσσαλονίκη στην θερμοκρασία τήξης των υλικών: α. Α, Β, Γ και του υλικού: β. Δ

Πίνακας 6. 4. Εκτιμούμενες παράμετροι και ελάχιστα αθροίσματα τετραγώνων του προσαρμοσμένου μαθηματικού προτύπου για τις θερμικές μεταπτώσεις στις διαφορετικές μεθόδους γήρανσης

Υλικό	Μέθοδος Γήρανσης	T_{g0}	T_{g1}	T_{m0}	T_{m1}	k	l	SS_{T1}	SS_{T2}
Α	Επιταχυνόμενη Γήρανση	-113.70	4.74	-48.91	-1.63	0.57	0.36	0.862	0.680
	Φυσική γήρανση Αθήνας	-113.27	5.04	-48.71	-0.97	1.00	0.20	1.875	1.370
	Φυσική γήρανση Θεσσαλονίκης	-113.29	3.72	-48.71	-0.97	0.62	0.20	0.851	1.646
Β	Επιταχυνόμενη Γήρανση	-115.46	9.06	-49.38	1.32	0.55	0.27	1.371	1.880
	Φυσική γήρανση Αθήνας	-114.78	13.83	-49.23	0.20	0.25	0.20	1.192	0.689
	Φυσική γήρανση Θεσσαλονίκης	-114.87	4.70	-49.23	0.20	0.48	0.19	1.780	0.847
Γ	Επιταχυνόμενη Γήρανση	-103.46	-7.78	-47.62	0.53	0.38	0.92	1.226	1.986
	Φυσική γήρανση Αθήνας	-103.10	-5.80	-47.62	0.41	0.82	0.26	1.289	0.808
	Φυσική γήρανση Θεσσαλονίκης	-103.60	-5.00	-47.62	0.41	0.50	0.26	1.117	1.136
Δ	Επιταχυνόμενη Γήρανση	-37.53	-1.14	108.68	2.60	0.48	0.09	0.401	1.143
	Φυσική γήρανση Αθήνας	-37.66	-1.55	108.65	1.60	1.48	0.42	1.665	1.706
	Φυσική γήρανση Θεσσαλονίκης	-37.60	0.38	108.71	1.61	0.50	0.75	0.228	0.499

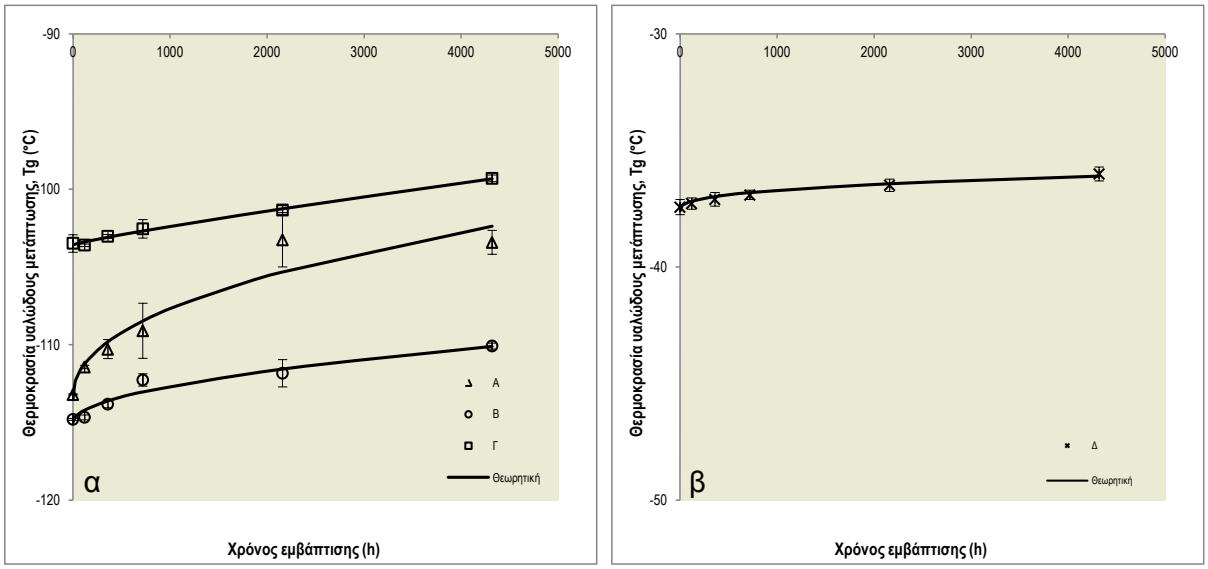
Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης παρουσίασε αύξηση στα υλικά Α και Β σε όλες τις γηράνσεις με την αύξηση του χρόνου γήρανσης. Στα υλικά Γ και Δ αντίθετα παρουσιάσθηκε μείωση εκτός από το υλικό Δ στη γήρανση της Θεσσαλονίκη όπου βέβαια δεν σημειώθηκε στατιστικά σημαντική μεταβολή. Η θερμοκρασία τήξης σημείωσε γενικά αυξητική τάση με την αύξηση του χρόνου ακτινοβόλησης εκτός από το υλικό Α που παρουσίασε μείωση σε όλες τις γηράνσεις.

6.6.2 Επίδραση των Διαλυμάτων προσομοίωσης εκκρίσεων προσώπου στις Θερμικές ιδιότητες

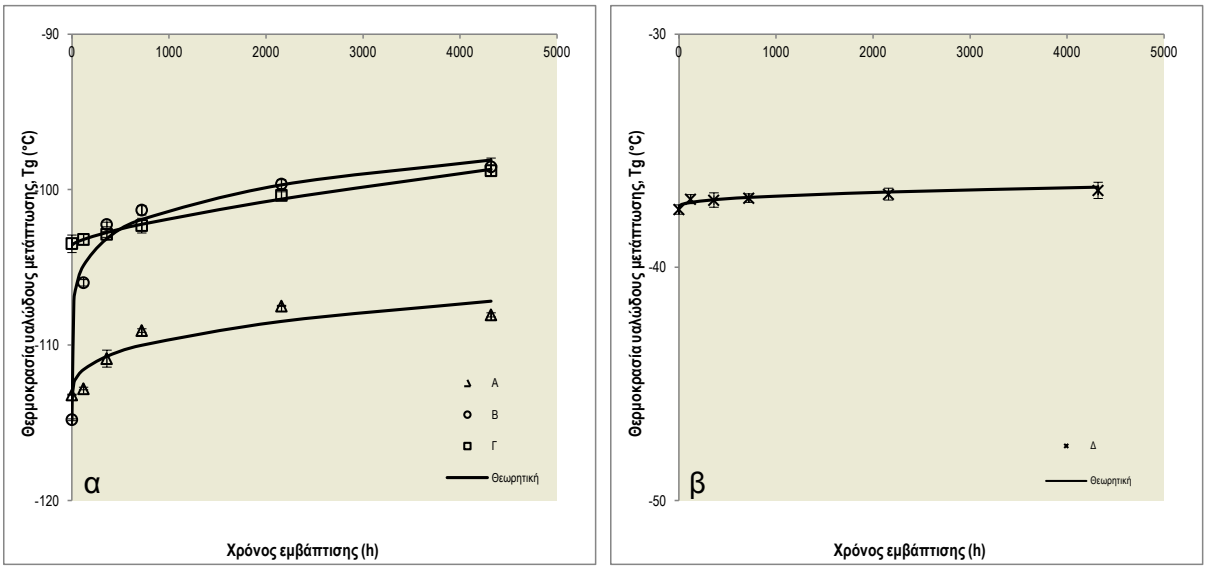
Τα δεδομένα που προέκυψαν από τις μετρήσεις των θερμικών μεταπτώσεων υποβλήθηκαν σε στατιστική ανάλυση. Αρχικά σε όλα τα δεδομένα εφαρμόσθηκαν τα τεστ Levene's και Kolmogorov-Smirnov για την εξακρίβωση της ομογένειας των διακυμάνσεων και της κανονικότητας της κατανομής αντίστοιχα. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε στατιστική ανάλυση διασποράς δύο παραγόντων (two-way ANOVA) για να εντοπιστούν οι διαφορές των ιδιοτήτων όλων των δειγμάτων που είναι σημαντικές λόγω του διαφορετικού είδους των γηράνσεων, του χρόνου γήρανσης και την πιθανή αλληλεπίδραση των δύο αυτών παραγόντων. Στις ιδιότητες που παρατηρήθηκε αλληλεπίδραση πραγματοποιήθηκαν πολλαπλοί έλεγχοι με την τεχνική του "Tukey" σε όλα τις διαφορετικές ομάδες. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν σε επίπεδο στατιστικής σημαντικότητας α=0.05. Η στατιστική ανάλυση πραγματοποιήθηκε με χρήση του προγράμματος SPSS (SPSS 16.0, SPSS Inc, Chicago, Ill.). Τα αποτελέσματα των στατιστικών αναλύσεων παρουσιάζονται στον πίνακα του παραρτήματος Α (Πίνακας ΠΑ. 4). Ο χρόνος εμβάπτισης και τα διαφορετικά διαλύματα προσομοίωσης των εκκρίσεων του προσώπου έδειξαν πως επηρεάζουν στατιστικά σημαντικά τις περισσότερες μετρούμενες ιδιότητες.

Το μαθηματικό πρότυπο του Πίνακας 6. 2 χρησιμοποιήθηκε για την προσαρμογή στα πειραματικά σημεία και την εκτίμηση των παραμέτρων του μαθηματικού προτύπου για τις μετρήσεις των θερμοκρασιών υαλώδους μετάπτωσης. Οι τιμές των παραμέτρων του μαθηματικού προτύπου υπολογίζονται ελαχιστοποιώντας το άθροισμα των τετραγώνων SS_T σύμφωνα με τις προαναφερθείσες εξισώσεις (Εξίσωση 5.4, Εξίσωση 5.5, Εξίσωση 5.6, Εξίσωση 5.7) [180].

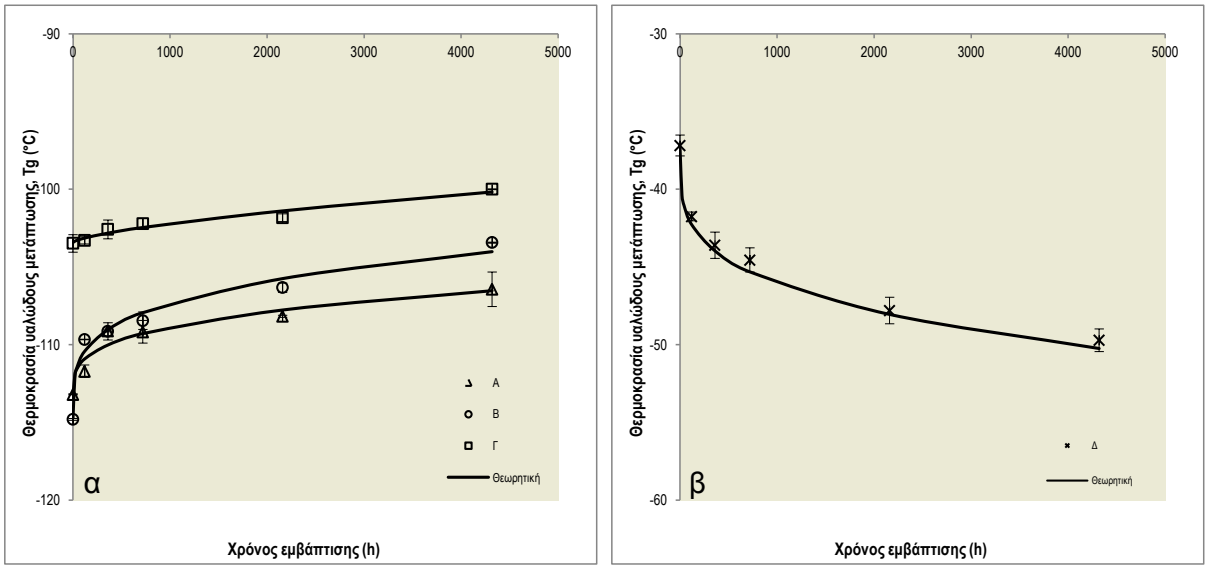
Οι εκτιμούμενες τιμές των παραμέτρων και τα ελάχιστα αθροίσματα τετραγώνων παρουσιάζονται στον Πίνακας 6. 5. Στα σχήματα (Σχήμα 6. 11, Σχήμα 6. 12, Σχήμα 6. 13) που ακολουθούν παρουσιάζονται τα πειραματικά η θεωρητική καμπύλη για τα τρία διαφορετικά διαλύματα προσομοίωσης εκκρίσεων προσώπου (Όξινος ιδρώτας, Αλκαλικός ιδρώτας, Σμήγμα).



Σχήμα 6. 11. Επίδραση του χρόνου εμβάπτισης σε διάλυμα προσομοίωσης όξινου ιδρώτα στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης των υλικών: α. Α, Β, Γ και του υλικού: β. Δ

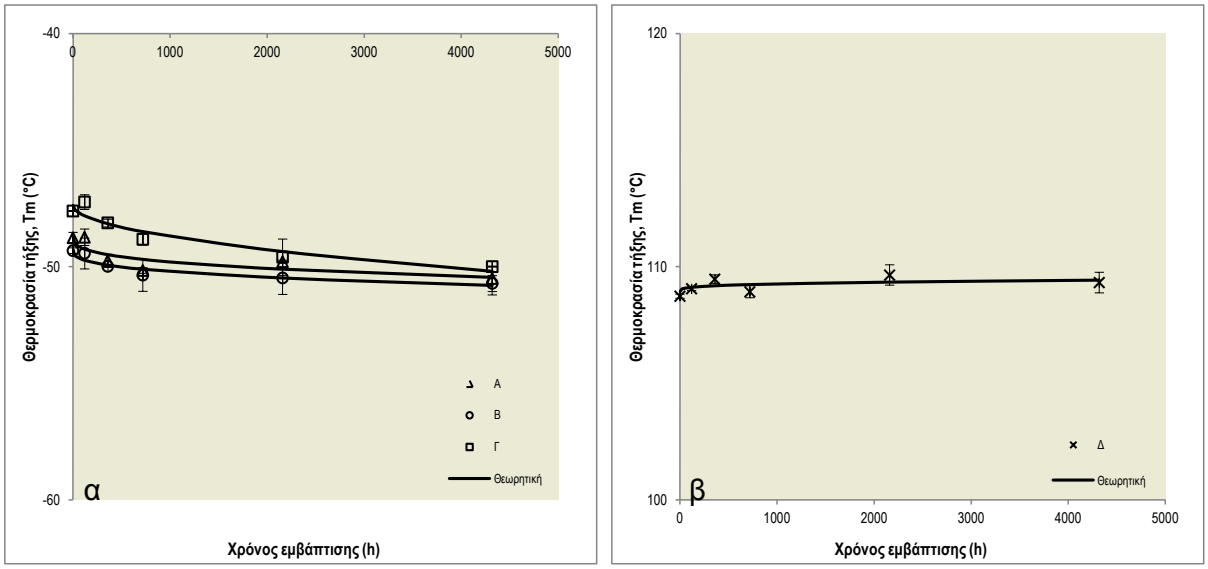


Σχήμα 6. 12. Επίδραση του χρόνου εμβάπτισης σε διάλυμα προσομοίωσης αλκαλικού ιδρώτα στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης των υλικών: α. Α, Β, Γ και του υλικού: β. Δ

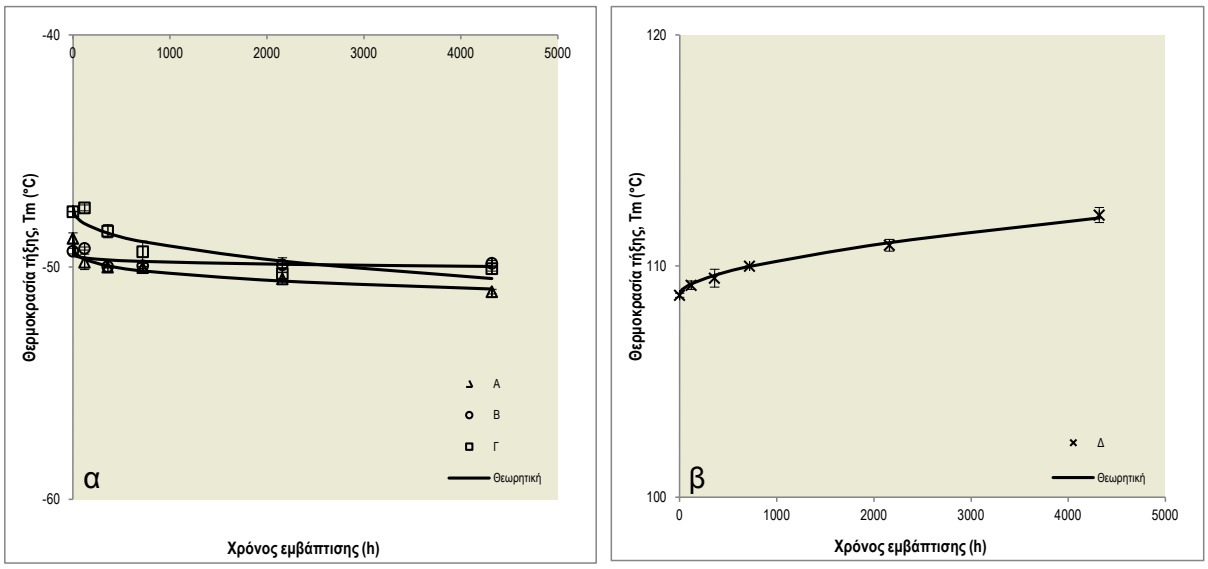


Σχήμα 6. 13. Επίδραση του χρόνου εμβάπτισης σε διάλυμα προσομοίωσης σμήγματος στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης των υλικών: α. Α, Β, Γ και του υλικού: β. Δ

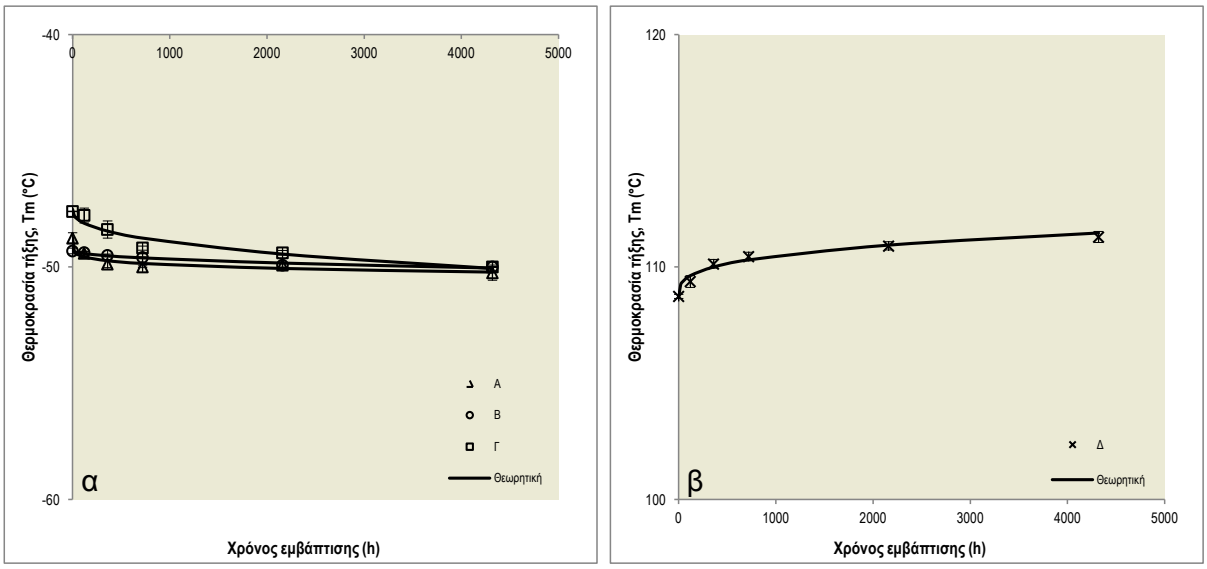
Το μαθηματικό πρότυπο του Πίνακας 6. 2 χρησιμοποιήθηκε για την προσαρμογή στα πειραματικά σημεία και την εκτίμηση των παραμέτρων του μαθηματικού προτύπου για τις μετρήσεις των θερμοκρασιών τήξης των υλικών. Οι τιμές των παραμέτρων του μαθηματικού προτύπου υπολογίζονται ελαχιστοποιώντας το άθροισμα των τετραγώνων SS_T σύμφωνα με τις προαναφερθείσες εξισώσεις (Εξίσωση 5.4, Εξίσωση 5.5, Εξίσωση 5.6, Εξίσωση 5.7) [180]. Οι εκτιμούμενες τιμές των παραμέτρων και τα ελάχιστα αθροίσματα τετραγώνων παρουσιάζονται στον Πίνακας 6. 5. Στα σχήματα (Σχήμα 6.14, Σχήμα 6.15, Σχήμα 6.16) που ακολουθούν παρουσιάζονται τα πειραματικά σημεία και η θεωρητική καμπύλη για τα τρία διαφορετικά διαλύματα προσομοίωσης εκκρίσεων προσώπου (Όξινος ιδρώτας, Αλκαλικός ιδρώτας, Σμήγμα).



Σχήμα 6. 14. Επίδραση του χρόνου εμβάπτισης σε διάλυμα προσομοίωσης όξινου ιδρώτα στη θερμοκρασία τήξης των υλικών: α. Α, Β, Γ και του υλικού: β. Δ



Σχήμα 6. 15. Επίδραση του χρόνου εμβάπτισης σε διάλυμα προσομοίωσης αλκαλικού ιδρώτα στη θερμοκρασία τήξης των υλικών: α. Α, Β, Γ και του υλικού: β. Δ



Σχήμα 6. 16. Επίδραση του χρόνου εμβάπτισης σε διάλυμα προσομοίωσης σμήγματος στη θερμοκρασία τήξης των υλικών: α. Α, Β, Γ και του υλικού: β. Δ

Πίνακας 6. 5. Εκτιμούμενες παράμετροι του προσαρμοσμένου μαθηματικού προτύπου για τις θερμικές μεταπτώσεις στα διαφορετικά διαλύματα προσομοίωσης εκκρίσεων προσώπου.

Υλικό	Διάλυμα Προσομοίωσης	T_{g0}	T_{g1}	T_{m0}	T_{m1}	k	l	SS_{T1}	SS_{T2}
Α	Δ/μα προσομοίωσης όξινου ιδρώτα	-113.47	8.15	-48.68	-1.42	0.44	0.32	0.401	2.110
	Δ/μα προσομοίωσης αλκαλικού ιδρώτα	-113.49	5.02	-48.77	-1.83	0.33	0.25	0.860	0.358
	Δ/μα προσομοίωσης σμήγματος	-113.26	5.49	-48.75	-1.32	0.29	0.16	0.217	0.406
Β	Δ/μα προσομοίωσης όξινου ιδρώτα	-114.98	3.41	-49.26	-1.23	0.51	0.33	2.954	1.882
	Δ/μα προσομοίωσης αλκαλικού ιδρώτα	-114.85	15.16	-49.28	-0.60	0.14	0.21	0.850	0.756
	Δ/μα προσομοίωσης σμήγματος	-114.69	8.95	-49.29	-0.54	0.26	0.48	3.799	0.056
Γ	Δ/μα προσομοίωσης όξινου ιδρώτα	-103.57	2.32	-47.37	-1.98	0.87	0.51	0.982	2.018
	Δ/μα προσομοίωσης αλκαλικού ιδρώτα	-103.57	2.96	-47.39	-2.35	0.72	0.40	1.057	0.40
	Δ/μα προσομοίωσης σμήγματος	-103.42	2.03	-47.52	-1.92	0.68	0.40	1.643	0.898
Δ	Δ/μα προσομοίωσης όξινου ιδρώτα	-37.59	1.16	108.93	0.41	0.36	0.27	0.587	1.136
	Δ/μα προσομοίωσης αλκαλικού ιδρώτα	-37.42	0.65	108.8	2.21	0.40	0.57	0.508	0.465
	Δ/μα προσομοίωσης σμήγματος	-37.40	-10.65	108.68	2.26	0.27	0.30	0.886	0.498

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης αυξήθηκε σε όλες τις περιπτώσεις εκτός από το υλικό Δ στο διάλυμα του σμήγματος. Η θερμοκρασία τήξης για τα υλικά Α, Β και Γ παρουσίασε μείωση με την αύξηση του χρόνου εμβάπτισης σε όλα τα διαλύματα ενώ αντίθετα για το υλικό Δ παρουσίασε αύξηση.

6.6.3 Επίδραση της γήρανσης και των διαλυμάτων προσομοίωσης εκκρίσεων προσώπου στις βαθμό κρυσταλλικότητας των δειγμάτων

Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 6. 6) παρουσιάζονται οι αρχικές τιμές του ποσοστού κρυστάλλωσης των μη ακτινοβολημένων και μη εμβαπτισμένων σε διαλύματα δειγμάτων.

Πίνακας 6. 6. Ενθαλπία τήξης και βαθμός κρυσταλλικότητας των υλικών που δεν έχουν υποστεί γήρανση ή εμβάπτιση σε διάλυμα

Υλικό	ΔH_f (J/g)	$\%x_c$
Α	19.44	51.99
Β	17.52	46.85
Γ	20.28	54.21
Δ	1.72	0.85

Στους επόμενους πίνακες (Πίνακας 6. 7, Πίνακας 6. 8) παρουσιάζονται οι μεταβολές του βαθμού κρυσταλλικότητας των υλικών στις διαφορετικές γηράνσεις και διαλύματα προσομοίωσης εκκρίσεων προσώπου.

Πίνακας 6. 7. Ενθαλπία τήξης και βαθμός κρυσταλλικότητας των υλικών στις διαφορετικές μεθόδους γήρανσης

Υλικό	Μέθοδος γήρανσης	Διάρκεια ακτινοβόλησης (ώρες)	ΔH_f (J/g)	$\%x_c$
A	Επιταχυνόμενη Γήρανση	8	17.09	45.68
		24	19.85	53.07
		48	19.85	53.08
		72	15.86	42.39
		120	8.15	21.79
		168	19.01	50.83
		216	17.82	47.64
	Φυσική γήρανση Αθήνας	1440	20.70	55.36
		2880	17.66	47.21
		4320	16.72	44.70
		5760	17.90	47.87
		7200	20.03	53.56
		8640	15.86	42.40
	Φυσική γήρανση Θεσσαλονίκης	1440	16.92	45.23
		2880	19.35	51.74
		4320	19.62	52.46
		5760	15.15	40.50
		7200	14.95	39.97
		8640	8.80	23.51
B	Επιταχυνόμενη Γήρανση	8	17.47	46.70
		24	15.89	42.47
		48	14.07	37.61
		72	15.63	41.80
		120	18.11	48.34
		168	18.65	49.87
		216	15.31	40.92
	Φυσική γήρανση Αθήνας	1440	18.24	48.76
		2880	15.64	41.81
		4320	19.13	51.15
		5760	17.44	46.62
		7200	17.14	45.82
		8640	12.82	34.27
	Φυσική γήρανση Θεσσαλονίκης	1440	18.63	49.82
		2880	14.44	38.60
		4320	19.48	52.08
		5760	24.40	65.24

		7200	16.38	43.81
		8640	15.26	41.51
Γ	Επιταχυνόμενη Γήρανση	8	15.56	41.60
		24	19.38	51.82
		48	15.84	42.35
		72	19.17	25.62
		120	20.47	27.36
		168	17.87	23.90
		216	17.73	23.70
	Φυσική γήρανση Αθήνας	1440	19.95	53.34
		2880	19.30	51.61
		4320	20.24	54.12
		5760	20.04	53.58
		7200	15.04	40.21
		8640	18.45	49.32
	Φυσική γήρανση Θεσσαλονίκης	1440	18.91	25.28
		2880	22.26	29.76
		4320	32.60	87.15
		5760	26.65	71.27
		7200	21.46	28.70
		8640	22.10	29.54
Δ	Επιταχυνόμενη Γήρανση	8	1.56	0.39
		24	2.26	0.56
		48	2.20	0.54
		72	2.30	0.57
		120	1.04	0.26
		168	1.20	0.30
		216	2.22	0.55
	Φυσική γήρανση Αθήνας	1440	2.65	1.31
		2880	2.34	1.16
		4320	3.36	0.84
		5760	2.55	0.63
		7200	1.11	0.55
		8640	0.67	0.33
	Φυσική γήρανση Θεσσαλονίκης	1440	2.17	1.07
		2880	2.72	1.34
		4320	1.89	0.93
		5760	1.06	0.53

		7200	2.21	1.09
		8640	1.80	0.89

Ο βαθμός κρυσταλλικότητας των υλικών δεν παρουσιάζει μια ξεκάθαρη τάση με την αύξηση του χρόνου ακτινοβόλησης. Ωστόσο μεταβάλλεται σε ορισμένες περιπτώσεις αρκετά και θα πρέπει να αξιολογηθεί η μεταβολή αυτή παράλληλα με τις μεταβολές και άλλων παραμέτρων.

Πίνακας 6. 8. Ενθαλπία τήξης και βαθμός κρυσταλλικότητας των υλικών στα διαφορετικά διαλύματα προσομοίωσης εκκρίσεων προσώπου

Υλικό	Διάλυμα Προσομοίωσης	Διάρκεια ακτινοβόλησης (ώρες)	ΔH_f	$\%x_c$
A	Δ/μα προσομοίωσης όξινου ιδρώτα	120	17.10	45.72
		360	19.80	52.94
		720	14.16	37.85
		2160	20.03	53.56
		4320	15.86	42.41
	Δ/μα προσομοίωσης αλκαλικού ιδρώτα	120	19.35	51.74
		360	19.62	52.47
		720	15.15	40.50
		2160	14.95	39.97
		4320	8.79	23.51
	Δ/μα προσομοίωσης σμήγματος	120	17.10	45.72
		360	19.81	52.94
		720	14.157	37.85
		2160	18.85	50.41
		4320	12.55	33.56
B	Δ/μα προσομοίωσης όξινου ιδρώτα	120	18.65	49.87
		360	14.70	39.31
		720	15.89	42.47
		2160	14.12	37.81
		4320	10.07	26.92
	Δ/μα προσομοίωσης αλκαλικού ιδρώτα	120	14.43	38.60
		360	16.15	43.18
		720	16.39	43.81
		2160	15.53	41.51
		4320	12.82	34.27
	Δ/μα προσομοίωσης σμήγματος	120	18.39	49.16
		360	17.72	47.37
		720	15.13	40.44
		2160	16.70	37.85
		4320	14.16	42.47
Γ	Δ/μα προσομοίωσης όξινου ιδρώτα	120	13.48	36.05
		360	20.10	53.71

		720	19.20	51.25
		2160	15.84	42.35
		4320	20.10	53.71
	Δ/μα προσομοίωσης αλκαλικού ιδρώτα	120	19.22	51.38
		360	20.02	53.55
		720	18.18	48.60
		2160	19.40	51.85
		4320	21.20	56.66
	Δ/μα προσομοίωσης σμήγματος	120	15.89	42.48
		360	15.84	42.35
		720	19.82	53.00
		2160	19.24	51.44
		4320	21.65	57.88
Δ	Δ/μα προσομοίωσης όξινου ιδρώτα	120	4.22	2.09
		360	2.65	1.31
		720	2.44	1.21
		2160	2.14	1.06
		4320	2.01	1.00
	Δ/μα προσομοίωσης αλκαλικού ιδρώτα	120	1.68	0.83
		360	1.80	0.89
		720	2.80	1.39
		2160	1.70	0.84
		4320	1.50	0.74
	Δ/μα προσομοίωσης σμήγματος	120	2.32	1.15
		360	1.38	0.68
		720	1.57	0.77
		2160	1.95	0.96
		4320	1.36	0.67

Αν και στα διαλύματα ο βαθμός κρυσταλλικότητας των υλικών δεν παρουσιάζει μια απόλυτη τάση με την αύξηση του χρόνου εμβάπτισης εντούτοις διαφαίνεται μια μείωση στα υλικά Α και Β σε όλα τα διαλύματα και στο Δ στο διάλυμα όξινου ιδρώτα. Στις υπόλοιπες περιπτώσεις θα μπορούσαμε να πούμε ότι παρατηρείται μία πτωτική τάση με την αύξηση του χρόνου εμβάπτισης.

6.7 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι θερμικές μεταπτώσεις των μελετώμενων υλικών φαίνεται να επηρεάζονται σημαντικά από την γήρανση και τα διαλύματα προσομοίωσης των εκκρίσεων του προσώπου. Οι περισσότερες από τις μεταβολές αυτές είναι στατιστικά σημαντικές. Στις μετρήσεις που αφορούσαν τις γηράνσεις τα υλικά Α και Β παρουσίασαν αύξηση στο σημείο υαλώδους μετάπτωσής τους. Η τάση αυτή ενισχύει το συμπέρασμα και τις μετρήσεις του προηγούμενου κεφαλαίου ότι τα υλικά Α και Β παρουσιάζονται ως πιο σκληρά. Γενικά η αύξηση των συνδέσεων διασταυρώσεως μειώνουν τον ελεύθερο χώρο των αλυσίδων και περιορίζουν την κίνησή τους με αποτέλεσμα την αύξηση του σημείου υαλώδους μετάπτωσης. Βασιζόμενοι στη θεωρία θα έπρεπε ταυτόχρονα να παρατηρηθεί μείωση του

βαθμού κρυσταλλικότητας και του σημείου τήξης. Το οποίο εν μέρει παρατηρήθηκε αν αγνοήσει κανείς το γεγονός ότι το υλικό Β παρουσίασε αυξητική τάση στο σημείο υαλώδους μετάπτωσής του. Τα υλικά Γ και Δ παρουσίασαν μείωση στο σημείο υαλώδους μετάπτωσής τους με εξαίρεση την γήρανση της Αθήνας στην οποία παρουσίασε οριακή αύξηση χωρίς όμως η μεταβολή αυτή να θεωρείται στατιστικά σημαντική. Και αυτή η συμπεριφορά έρχεται να επιβεβαιώσει τα συμπεράσματα και τις μετρήσεις του προηγουμένου κεφαλαίου όπου τα υλικά γίνονται πιο μαλακά. Επίσης όπως ήταν αναμενόμενο η θερμοκρασία τήξης και ο βαθμός κρυσταλλικότητας αυξάνονται.

Στα διαλύματα προσομοίωσης όλα τα υλικά εκτός από το Δ στο διάλυμα του σμήγματος παρουσίασαν αύξηση στο σημείο υαλώδους μετάπτωσής τους το οποίο οδηγεί και πάλι στο συμπέρασμα ότι το φαινόμενο της δημιουργίας συνδέσεων διασταυρώσεως είναι ο κυρίαρχος μηχανισμός αποικοδόμησης στα υλικά Α, Β, Γ και Δ στα υδατικά διαλύματα ενώ το υλικό Δ στο διάλυμα του σμήγματος πιθανώς να επηρεάζεται από την απελευθέρωση κάποιων από τα συστατικά του στο διάλυμα.

Οι μεταβολές των μετρούμενων ιδιοτήτων επηρεάστηκαν στατιστικά σημαντικά από τις διαφορετικές γηράνσεις και τα διαφορετικά διαλύματα προσομοίωσης των εκκρίσεων του προσώπου με μόνη εξαίρεση το σημείο τήξης του υλικού Γ.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΧΡΩΜΑ

ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΣΤΟΧΟΙ
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ
ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΤΥΠΟ
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ
ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Το κεφάλαιο που ακολουθεί ασχολείται με την επίδραση της γήρανσης και διαφόρων διαλυμάτων στη μεταβολή του χρώματος των πολυμερών γναθοπροσωπικής προσθετικής. Αναλύονται το αντικείμενο και οι στόχοι του κεφαλαίου (§ 7.1 Αντικείμενο και Στόχοι). Γίνεται βιβλιογραφική ανασκόπηση για τις μεταβολές χρώματος των πολυμερών γναθοπροσωπικής προσθετικής (§ 7.2 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση). Ακολουθεί παρουσίαση των μαθηματικών προτύπων που χρησιμοποιούνται (§ 7.3 Μαθηματικό Πρότυπο) και της πειραματικής διαδικασίας (§ 7.4 Πειραματική Διαδικασία). Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της επίδρασης της γήρανσης και της βύθισης στο χρώμα (§ 7.5 Συζήτηση Αποτελεσμάτων) και τέλος παρουσιάζονται τα συμπεράσματα (§ 7.6 Συμπεράσματα).

7.1 ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΣΤΟΧΟΙ

Το χρώμα αποτελεί μία από τις σημαντικότερες παραμέτρους, αν όχι την σημαντικότερη, μιας γναθοπροσωπικής πρόσθεσης. Αυτό οφείλεται στο ότι η μεταβολή του χρώματος, αν και δεν επηρεάζει λειτουργικά την πρόσθεση, εντούτοις είναι εμφανής και φυσικά ο πρώτος που το αντιλαμβάνεται είναι ο ίδιος ο ασθενής. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η αλλαγή στο χρώμα να αποτελεί την κύρια αιτία αντικατάστασης μίας πρόσθεσης. Στις περισσότερες κλινικές μελέτες οι ασθενείς αναφέρουν την μεταβολή του χρώματος της πρόσθεσης ως την κύρια αιτία απόρριψής της. Επομένως όπως γίνεται αντιληπτό οι μετρήσεις του χρώματος και οι παράγοντες που επιδρούν σε αυτό είναι μείζονος σημασίας. Οι μελέτες κυρίως εστιάζονται στην συνολική μεταβολή του χρώματος.

Οι βασικότεροι παράγοντες που επιδρούν στο χρώμα μιας γναθοπροσωπικής πρόσθεσης είναι η έκθεση στην ηλιακή ακτινοβολία και των κλιματικών συνθηκών όπως η θερμοκρασία, η υγρασία, οι ρύποι καθώς επίσης και οι εκκρίσεις του προσώπου (ιδρώτας, σμήγμα) και τα καθαριστικά υγρά.

Το αντικείμενο της παρούσας μελέτης αποτελεί την επίδραση της φυσικής και τεχνητής γήρανσης και της εμβάπτισης σε διαλύματα προσομοίωσης των εκκρίσεων του προσώπου και σε διαλύματα καθαρισμού τεσσάρων πολυμερών υλικών γναθοπροσωπικής προσθετικής. Επίσης μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου της κάθε διεργασίας στη συνολική μεταβολή χρώματος μέσω του προσαρμοζόμενου μαθηματικού προτύπου.

Ο σχεδιασμός των πειραματικών μετρήσεων των θερμικών ιδιοτήτων φαίνεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 7. 1).

Σχήμα 7. 1. Σχεδιασμός πειραματικών μετρήσεων για τις μετρήσεις χρώματος

7.2 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

Τις τελευταίες δεκαετίες αρκετές είναι οι μελέτες που έχουν γίνει σχετικά με τη σταθερότητα του χρώματος των γναθοπροσωπικών προσθέτων [22, 24, 61, 63, 74, 156, 198]. Όπως έχει ήδη αναφερθεί το χρώμα μιας γναθοπροσωπικής πρόσθεσης καθώς και η διατήρησή του κατά την εφαρμογή είναι υψίστης σημασίας τόσο για τους ασθενείς όσο και για τους γιατρούς. Ο ρεαλιστικός και όσο το δυνατόν πιο «σωστός» χρωματισμός μιας πρόσθεσης αποτελεί την τελευταία λεπτομέρεια μιας πρόσθεσης και είναι πολύ σημαντική παράμετρος για την αποδοχή της από τον ασθενή. Ο μηχανισμός χρωματισμού μιας πρόσθεσης

επιλέγεται προσεκτικά από τον γιατρό σε συνάρτηση με το χρησιμοποιούμενο υλικό και τις επιλογές που έχει. Η σωστή πρόσθεση πρέπει να μοιάζει τόσο στην υφή όσο και στο χρώμα με το δέρμα το οποίο αντικαθιστά και από το οποίο περιβάλλεται. Το μεγαλύτερο μειονέκτημα που παρουσιάζουν ακόμα και τα νεότερα και πιο βελτιωμένα χρησιμοποιούμενα υλικά είναι η φθορά που προκαλεί μεταβολές στο χρώμα της πρόσθεσης με αποτέλεσμα την αντικατάστασή της ακόμα και αν οι υπόλοιπες ιδιότητες έχουν παραμείνει σταθερές ή έχουν μεταβληθεί στα επιθυμητά όρια [106].

Σε πολλές μελέτες έχουν χρησιμοποιηθεί διαφορετικοί τρόποι και συνθήκες γήρανσης προκειμένου να μελετηθούν οι μεταβολές στο χρώμα των Γναθοπροσωπικών Προσθέτων, καθώς επίσης και ποικίλες ουσίες προκειμένου να ελεγχθεί η σταθερότητα του χρώματος. Η μελέτη της μεταβολής του χρώματος των υλικών γναθοπροσωπικής προσθετικής έχει μελετηθεί σε συνθήκες φυσικής γήρανσης για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα [24, 63, 72, 74, 81, 199, 200]. Στα πειράματα επιταχυνόμενης γήρανσης τα δείγματα εκτίθενται σε υπεριώδη ακτινοβολία προερχόμενη συνήθως από λάμπες φωτισμού Xenon γνωστής ακτινοβολίας, σε συνδυασμό με ψεκασμό νερού, υγρασία και θερμοκρασία, συνθήκες από τις οποίες επηρεάζονται τα δείγματα κατά την φυσική γήρανση [60, 62, 64, 65, 67, 70, 171, 201-205]. Σε άλλες εργασίες έχει επίσης μελετηθεί η επίδραση των εκκρίσεων του προσώπου στο χρώμα των πολυμερών υλικών [42, 206].

Στις παραγράφους που ακολουθούν γίνεται μια παρουσίαση των εργασιών που στις οποίες έχουν μελετηθεί οι μεταβολές του χρώματος καθώς και των αποτελεσμάτων τους από το 1967 μέχρι σήμερα.

Ο σωστός χρωματισμός καθώς και η σωστή τεχνική χρωματισμού των υλικών μιας γναθοπροσωπικής πρόσθεσης είχε από καιρό αρχίσει να απασχολεί τους ερευνητές [207, 208]. Ο Cantor και οι συνσυγγραφείς του ανέφεραν το 1969 τρόπους για την μελέτη των υλικών [22]. Συγκεκριμένα μελέτησαν πολυμερή σιλικόνης, πολύ βινυλοχλωριδίου και πολύ μεθακρυλικού μεθυλίου και μελέτησαν το χρώμα τους με Φασματοφωτομετρία ανάκλασης την οποία θεωρούν ως την πιο αξιόπιστη μέθοδο μελέτης του χρώματος τόσο των υλικών όσο και του ανθρώπινου δέρματος προκειμένου οι προσθέσεις που φτιάχνονται να πλησιάζουν το πραγματικό χρώμα του ιστού που αντικαθιστούν. Σε άλλη μελέτη περιγράφεται μία μέθοδος καταγραφής του ακριβούς χρώματος που χρησιμοποιήθηκε σε μία πρόσθεση ώστε να μην χρειάζεται ο ασθενής να είναι παρών κατά την δημιουργία της πρόσθεσης, σε περίπτωση που χρειαστεί να αντικατασταθεί η πρόσθεσή του [209]. Το 1969 επίσης ο Ouellete, καταγράφει μία νέα μέθοδο χρωματισμού της πρόσθεσης με ψεκασμό ώστε να μπορεί ο ασθενής να ανανεώνει το χρώμα της πρόσθεσής του χωρίς να χρειαστεί να την αντικαταστήσει [210]. Το 1972 σε μια εκτεταμένη μελέτη για τις φυσικές ιδιότητες που πρέπει να έχει και να διατηρεί ένα υλικό γναθοπροσωπικής προσθετικής, χρησιμοποιείται συσκευή επιταχυνόμενης γήρανσης υπεριώδους ακτινοβολίας. Στις ιδανικές ιδιότητες τις οποίες καταγράφει αναφέρει ότι με τη δεδομένη συσκευή τα υλικά πρέπει να μπορούν να μένουν αμετάβλητα όσον αφορά το χρώμα τους για 2000 ώρες συνεχούς ακτινοβόλησης. Στην μελέτη του συμπεριέλαβε αρκετά από τα γνωστά, εκείνης της εποχής, χρησιμοποιούμενα υλικά [24].

Το 1978 μελετάται η μεταβολής του χρώματος πολυμερών πολύ βινυλο χλωριδίου, πολυουρεθάνης και τεσσάρων διαφορετικών σιλικόνων μετά από επιταχυνόμενη γήρανση σε συσκευή με χρήση φωτισμού από λάμπες Xenon για διάστημα 900 ωρών [63]. Μετρήθηκε τόσο το χρώμα των υλικών, όσο και η διαφάνεια των υλικών με χρήση μαύρων και λευκών πλακιδίων. Οι μεταβολές που σημειώθηκαν στα υλικά δεν ήταν σημαντικές.

Σε άλλη μελέτη, έντεκα διαφορετικής απόχρωσης χρωστικές επιλέχθηκαν για τον χρωματισμό μιας σιλικόνης και μελετήθηκε η μεταβολή του αρχικού χρώματος μετά από έκθεση των δειγμάτων σε συσκευή γήρανσης με λάμπες Xenon και ελεγχόμενες συνθήκες (διάβροχη, υγρασία, θερμοκρασία) για 900 ώρες [200]. Οι μεταβολές που σημειώθηκαν διέφεραν στα δείγματα που περιείχαν διαφορετικές χρωστικές. Το χρώμα των υλικών και συγκεκριμένα ενός πολύ βινυλο χλωριδίου φαίνεται να επηρεάζεται και από την

θερμοκρασία επεξεργασίας του [151]. Το 1984 ο Turner και οι συνσυγγραφείς του αναφέρουν τα αποτελέσματα από ένα ερωτηματολόγιο το οποίο είχε σταλεί σε γιατρούς σχετικά με το ποιο υλικό χρησιμοποιούν για να φτιάξουν τις γναθοπροσωπικές προσθέσεις. Στην πλειοψηφία τους απάντησαν ότι χρησιμοποιούν σιλικόνες και ένας από αυτούς ότι χρησιμοποιεί χλωριούχο πολυαιθυλένιο [13]. Στην ίδια εργασία μελετήθηκε και πάλι η μεταβολή χρώματος ενός πολυμερούς πολυουρεθάνης (isophorone polyurethane) μετά από έκθεση σε συσκευή επιταχυνόμενης γήρανσης για 900 ώρες. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το συγκεκριμένο πολυμερές είναι πιο ανθεκτικό στις μεταβολές από την απλή πολυουρεθάνη. Η επίδραση των λιπών στο χρώμα υλικών σιλικόνης μελετήθηκε σε άλλη εργασία [206]. Τα δείγματα εμβαπτίστηκαν για 24 ώρες σε διάλυμα και εν συνεχεία εκτέθηκαν για άλλες 24 ώρες σε υπεριώδη ακτινοβολία. Οι μεταβολές στο χρώμα των δειγμάτων παρατηρήθηκε όχι μετά την εμβάπτιση αλλά μετά από την ακτινοβόληση λόγω πιθανώς της οξείδωσης που προκλήθηκε στο απορροφούμενο λίπος. Ο Haug και οι συνσυγγραφείς του μελέτησαν τις μεταβολές στο χρώμα έξι συχνά χρησιμοποιούμενων γναθοπροσωπικών προσθέτων (Silastic 4-4210, Silastic 4-4515, Silastic Medical Adhesive, A-2186, A-102, Epithane-3) [74]. Τα υλικά υποβλήθηκαν σε συνθήκες φυσικής γήρανσης (6 μήνες), αποθήκευση σε συνθήκες περιβάλλοντος απουσία φωτός (time passage, 6 μήνες), εφαρμογή συγκολλητικών ουσιών, εφαρμογή καθαριστικών ουσιών και εφαρμογή καλλυντικών ουσιών (κρέμα). Από τα πολλά συμπεράσματα που εξήχθησαν από την συγκεκριμένη εργασία τα αποτελέσματα έδειξαν επίσης ότι σε όλες τις ομάδες δειγμάτων σημειώθηκαν σημαντικές μεταβολές στο χρώμα, οι οποίες είναι αντιληπτές οπτικά (όπου όπως ορίζεται από την συγκεκριμένη μελέτη το ΔΕ>1).

Το 1994 μελετήθηκε η επίδραση διαφορετικών παραγόντων με προστατευτική δράση έναντι της υπεριώδους ακτινοβολίας. Εξετάστηκε η σιλικόνη MDX 4-4210 όπου μετά την εφαρμογή εμπορικά διαθέσιμων αντηλιακών καθώς και την προσθήκη πειραματικού παρα-αμινοβενζοϊκού οξέος (Βιταμίνη Βχ ή PABA), εκτέθηκε σε υπεριώδη ακτινοβολία για 300 ώρες. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι τα αντηλιακά δεν εμπόδισαν την μεταβολή του χρώματος ενώ η παρουσία του προσθέτου προκάλεσε επιπλέον μεταβολή στο χρώμα [201]. Σε επόμενη εργασία μελετήθηκαν μετά από γήρανση με υπεριώδη ακτινοβολία οι μεταβολές σε χρωστικές, σε ένα ελαστομερές, και στο χρωματισμένο ελαστομερές. Η ακτινοβόληση διήρκησε για το μέγιστο των 1800 ωρών (400, 600, 1800 ώρες). Μετά την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων οι συγγραφείς κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οι μεταβολές που παρατηρούνται μετά από μικρή έκθεση των υλικών στην ακτινοβολία οφείλονται στις μεταβολές του χρώματος που προκαλούνται στις χρωστικές και εν συνεχεία στις μεταβολές που παρουσιάζει το ίδιο το ελαστομερές [202]. Μία άλλη σημαντική παράμετρος εκτός από τις μεταβολές στο χρώμα είναι η διαφάνεια των υλικών η οποία και μελετήθηκε σε συνάρτηση με την προσθήκη διαφορετικής απόχρωσης χρωστικής και βρέθηκαν αρκετά σημαντικές μεταβολές [211]. Σε άλλη μελέτη εξετάσθηκε η επίδραση της προσθήκης διαφορετικών ουσιών απορρόφησης υπεριώδους ακτινοβολίας σε πολυμερές σιλικόνης (MDX4-4210) μετά από έκθεση σε συσκευή τεχνητής γήρανσης και στο περιβάλλον [198]. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα πρόσθετα δεν εμπόδισαν την μεταβολή του χρώματος η οποία φαίνεται να είναι μεγαλύτερη στα δείγματα που εκτέθηκαν στην τεχνητή γήρανση από αυτά που εκτέθηκαν στο περιβάλλον.

Το 1998 οι Gary και Smith έκαναν μία εκτενή αναδρομή των χρωστικών που χρησιμοποιούνται στη γναθοπροσωπική προσθετική [212]. Όπως αναφέρεται οι μεταβολές στο χρώμα των σιλικονών, που χρησιμοποιούνται συνήθως. σε συνδυασμό με κάθε είδους χρωστικών είναι αναπόφευκτες. Οι χρωστικές ωστόσο που ενσωματώνονται κατά τον πολυμερισμό των υλικών είναι κάπως πιο σταθερές δεδομένου ότι αποφεύγονται οι αποχρωματισμοί που προκαλούνται στις «εξωτερικές» χρωστικές. Επίσης σημαντική είναι η χρήση των προσθέσεων από τους ασθενείς, καθώς δίνονται οδηγίες για τον σωστό καθαρισμό τους, την αποφυγή επαφής με την ακτινοβολία με χρήση καπέλων και γυαλιών ηλίου και την προσοχή στην χρήση καλλυντικών ουσιών που πρέπει να εφαρμόζονται προκειμένου να αποφεύγονται οι μεταβολές στο χρώμα τους στο βαθμό που είναι δυνατόν.

Σε μία σειρά από μελέτες που δημοσίευσαν ο Haug και οι συνσυγγραφείς του μελέτησαν την σταθερότητα του χρώματος και την επίδραση των χρωστικών ουσιών στις φυσικές ιδιότητες γναθοπροσωπικών προσθέτων (Type A Medical Adhesive, Silastic 4-4210, A-2186) μετά από φυσική γήρανση για διάστημα έξι μηνών [74, 161, 213]. Τα συμπεράσματα δείχνουν πως τα υλικά παρουσιάζουν μεταβολές τόσο στο χρώμα (ΔΕ<2) όσο και στις μηχανικές ιδιότητες λόγω της γήρανσης ωστόσο η παρουσία χρωστικών δείχνει να μειώνει κάπως τις μεταβολές στο χρώμα πιθανώς λόγω της παρεμπόδισης της ακτινοβολίας στα ελαστομερή.

Οι μεταβολές στο χρώμα τριών χρωματισμένων ελαστομερών σιλικόνης (Ideal, Elastosil M3500, Silskin) μελετήθηκαν μετά την έκθεσή τους στο περιβάλλον για ένα χρόνο, και όπως αναφέρεται παρουσιάστηκαν αντιληπτές μεταβολές στο χρώμα (ΔΕ>2) [72]. Ο ίδιος συγγραφέας και οι συνσυγγραφείς του μελέτησαν επίσης την επίδραση των εκκρίσεων του προσώπου στις ιδιότητες, μεταξύ των οποίων και τις μεταβολές στο χρώμα, μιας σιλικόνης (EPISIL) [42]. Τα δείγματα εμβαπτίστηκαν σε διαλύματα προσομοίωσης σμήγματος, όξινου και αλκαλικού ιδρώτα για έξι μήνες. Οι μεταβολές που εμφανίστηκαν και σε αυτή την μελέτη ήταν σημαντικές και αντιληπτές (ΔΕ>2).

Σε άλλη εργασία μελετήθηκε η επίδραση της τεχνητής γήρανσης, σε ξηρές συνθήκες καθώς και με παρουσία υγρασίας για το μέγιστο των 1512 ωρών, ενώ δείγματα λαμβάνονταν και σε ενδιάμεσα χρονικά διαστήματα (24, 96, 168, 336, 504, 840, 1176 ώρες) σε συσκευή με φωτισμό προερχόμενο από λάμπες Xenon στο χρώμα και την διαφάνεια υλικών σιλικόνης [65]. Μελετήθηκαν τρεις σιλικόνες πολυσυμπύκνωσης και πέντε πολυπροσθήκης. Οι σιλικόνης πολυσυμπύκνωσης παρουσίασαν αυξημένη αδιαφάνεια στις υγρές συνθήκες ενώ οι σιλικόνες πολυπροσθήκης έδειξαν μικρότερες μεταβολές στο χρώμα. Οι διαφορές που παρουσιάστηκαν μεταξύ των εξεταζόμενων σιλικόνων είναι αρκετές. Σαφώς όμως υπήρξαν αλλαγές τόσο στο χρώμα όσο και στη διαφάνεια όλων των υλικών μετά από τις συνθήκες γήρανσης.

Σε άλλη εργασία μελετήθηκαν οι μεταβολές του χρώματος που προκαλούνται από την υπεριώδη ακτινοβολία σε ένα πρόσθετο αποτελούμενο από μείγμα σιλικόνης (70% Type A adhesive and 30% A-2186 κ.β.) το οποίο χρωματίστηκε με χρωστικές με βάση το λάδι (titanium white, cadmium red, yellow ochre, cadmium yellow και mars violet) οι οποίες προστέθηκαν είτε στην βάση του πολυμερούς κατά τον πολυμερισμό («εσωτερικές») είτε εν συνεχεία στην επιφάνεια («εξωτερικές»). Τα δείγματα εκτέθηκαν σε υπεριώδη ακτινοβολία για το μέγιστο των 1800 ωρών ενώ λαμβάνονταν δείγματα και σε ενδιάμεσα διαστήματα (400, 600 ώρες) [203]. Όλα τα δείγματα σημείωσαν σημαντικές μεταβολές στο χρώμα τους, ωστόσο στα δείγματα που εφαρμόστηκαν οι χρωστικές εξωτερικά είχαν μικρότερες μεταβολές από τα αντίστοιχά τους που εφαρμόστηκε η χρωστική στη βάση του υλικού.

Το 2001 ο Gary και οι συνσυγγραφείς του μελέτησαν τις μεταβολές χρώματος σε ελαστομερή σιλικόνης τα οποία είχαν χρωματιστεί με 3 διαφορετικές χρωστικές και εκτέθηκαν στο περιβάλλον σε δύο διαφορετικές τοποθεσίες, στην Αριζόνα και τη Φλόριντα [204]. Στην μελέτη χρησιμοποιήθηκαν επίσης και ελαστομερή χωρίς την παρουσία προσθέτων. Υπήρχαν διαφορές ανάμεσα στις διαφορετικές ομάδες των δειγμάτων, ωστόσο οι μέσες μεταβολές χρώματος δείχνουν ότι τα δείγματα που εκτέθηκαν στην Αριζόνα επηρεάστηκαν σε μεγαλύτερο βαθμό από αυτά που εκτέθηκαν στην Φλόριντα.

Το 2002 ο Filiz κάνει μία αναδρομή των υλικών των οποίων χρησιμοποιούνται στη Γναθοπροσωπική Προσθετική καθώς και τις χρήσεις τους. Επίσης παρουσιάζονται τα αποτελέσματα μίας κλινικής μελέτης στην οποία συμμετείχαν ασθενείς κυρίως με ωτικές προσθέσεις. Τα αποτελέσματα της έδειξαν ότι οι κυριότερες μεταβολές τις οποίες αντιλαμβάνονται οι ασθενείς ήταν οι αλλαγές στο χρώμα λόγω των περιβαντολλογικών συνθηκών [81]. Σε άλλη εργασία μελετήθηκε η επίδραση της προσθήκης διαφορετικής περιεκτικότητας σκιατικών ουσιών σε χρωματισμένη γναθοπροσωπική σιλικόνη (A-2186) μετά από τεχνητή γήρανση σε διαφορετικές ακτινοβολίες έκθεσης (150, 300 and 450 kJ/m^2) [62]. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ανάμειξη των χρωστικών και των αδιαφανοποιητικών ουσιών δεν προστατεύουν την σιλικόνη από την μεταβολή του χρώματος. Το 2004 ο Tran

και οι συνσυγγραφείς του αναφέρουν ότι η προσθήκη σταθεροποιητών (HALS) και ουσιών απορρόφησης της υπεριώδους ακτινοβολίας μειώνουν σημαντικά τις μεταβολές του χρώματος σε κάποια από τα δείγματα. Η μελέτη έγινε σε χρωματισμένα δείγματα σιλικόνης (A-2186) που εκτέθηκαν σε δύο διαφορετικές περιοχές (Phoenix, Miami) [214]. Το ίδιο ελαστομερές, με διαφορετικού χρώματος χρωστικές, μελετήθηκε μετά από έκθεση σε μικροκύματα για χρόνο που συνολικά προσομοιάζουν 1,5 χρόνο αποστείρωσης με δεδομένο ότι οι ασθενείς χρησιμοποιούν αυτόν τον τρόπο αποστείρωσης για έξι λεπτά μηνιαίως [215]. Οι αλλαγές χρώματος στα περισσότερα δείγματα ήταν εμφανείς (ΔΕ>1) ενώ σε άλλα υπήρχαν μικρές μεταβολές (ΔΕ<0.35). Σε άλλη εργασία μελετήθηκε και πάλι η επίδραση της προσθήκης διαφορετικής περιεκτικότητας σκιατικών ουσιών σε χρωματισμένη γναθοπροσωπική σιλικόνη (MDX4-4210/type A) μετά από τεχνητή γήρανση. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι σε κάποιους συνδυασμούς σκιατικών και χρωστικών παρουσιάζονται λιγότερες μεταβολές στο χρώμα μετά την τεχνητή γήρανση [61].

Ο Leow και οι συνσυγγραφείς του διατύπωσαν τα όρια για τις επιτρεπτές μεταβολές χρώματος των υλικών σιλικόνης. Η μελέτη αφορούσε προσθέσεις χεριών αλλά τα συμπεράσματα αυτά μπορούν να γενικευτούν και να χρησιμοποιηθούν και στις γναθοπροσωπικές προσθέσεις [216]. Στην συγκεκριμένη μελέτη εξετάσθηκαν δύο σειρές δειγμάτων ανοιχτής και σκούρας απόχρωσης. Η μελέτη κατάληξε ότι τα όρια για την αντιληπτή και την αποδεκτή μεταβολή χρώματος για τα ανοιχτόχρωμα δείγματα είναι ΔΕ=0.8 και ΔΕ=1.8 αντίστοιχα. Ενώ για τα σκουρόχρωμα τα όρια είναι ΔΕ=1.3 και ΔΕ= 2.6 αντίστοιχα. Σε αντίστοιχη μελέτη τα όρια αυτά είναι 0.7/1.1 και 2.1/3.0 [217]. Το 2009 σε άλλη μελέτη όπου μελετήθηκαν τα όρια για γναθοπροσωπικές προσθέσεις τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο χρόνος αποθήκευσης και ο τρόπος απολύμανσης επηρεάζουν την σταθερότητα του χρώματος των γναθοπροσωπικών προσθέσεων σιλικόνης (MDX 4-4210 and Silastic 732) [218]. Πρόσφατα σε άλλη εργασία μελετήθηκε η επίδραση της τεχνητής ακτινοβολίας καθώς και της εμβάπτισης σε διάλυμα προσομοίωσης σμήγματος προσώπου στο χρώμα σε σιλικόνη που χρησιμοποιείται σε γναθοπροσωπικές προσθέσεις [71]. Οι μετρήσεις έδειξαν ότι μετά από έξη μήνες το χρώμα επηρεάζεται σημαντικά τόσο από την ακτινοβολία όσο και από τις εκκρίσεις του προσώπου. Η Kiat-amnuay και οι συνσυγγραφείς της μετά από την μελέτη της επίδρασης των σκιατικών και χρωστικών ουσιών σε σιλικόνη (A-2000) μετά από τεχνητή γήρανση σε συσκευή έντασης 450 kJ/m2 κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι σε κάποιες αναλογίες η προσθήκη των προαναφερθέντων ουσιών προστατεύει το υλικό και σταθεροποιεί το χρώμα [219]. Η σύγκριση γναθοπροσωπικών σιλικονών χρωματισμένων και μη (MDX 4-4210 and Silastic 732) μελετήθηκαν μετά από την έκθεσή τους σε συσκευή τεχνητής γήρανσης για το μέγιστο των 1000 ωρών, ενώ μετρήσεις γίνονταν σε ενδιάμεσα διαστήματα (163, 351,692 ώρες) [70]. Στην μελέτη αναφέρεται ότι τα υλικά σε γενικές γραμμές παραμένουν αμετάβλητα ως προς το χρώμα όμως η διάρκεια της γήρανσης επιδρά αρνητικά στη σταθερότητα του χρώματος. Το 2010 μελετήθηκε η προσθήκη τριών διαφορετικών νανοπροσθέτων (TiO_2, ZnO, CeO_2) σε συνδυασμό με διαφορετικές χρωστικές στη σιλικόνη A-2186, μετά από γήρανση σε συσκευή τεχνητής γήρανσης εντάσεως 450 kJ/m^2 [220]. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο συνδυασμός των νάνο-οξειδίων με κάποιες χρωστικές συμβάλουν στην σταθερότητα του χρώματος των δειγμάτων. Η μελέτη της επίδρασης δύο διαφορετικών χρωστικών και μίας σκιατικής ουσίας στην σιλικόνη MDX4–4210 μετά από τεχνητή γήρανση για 1008 ώρες παρουσιάσθηκαν σε άλλη μελέτη. Τα δείγματα μετρήθηκαν και σε ενδιάμεσα διαστήματα (252, 504 ώρες). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι παρ' όλο που όλα τα δείγματα παρουσίασαν μεταβολές στο χρώμα (ΔΕ>0), σε κάποιους συνδυασμούς προσθέτων αυτές οι μεταβολές δεν ήταν μεγάλες [221].

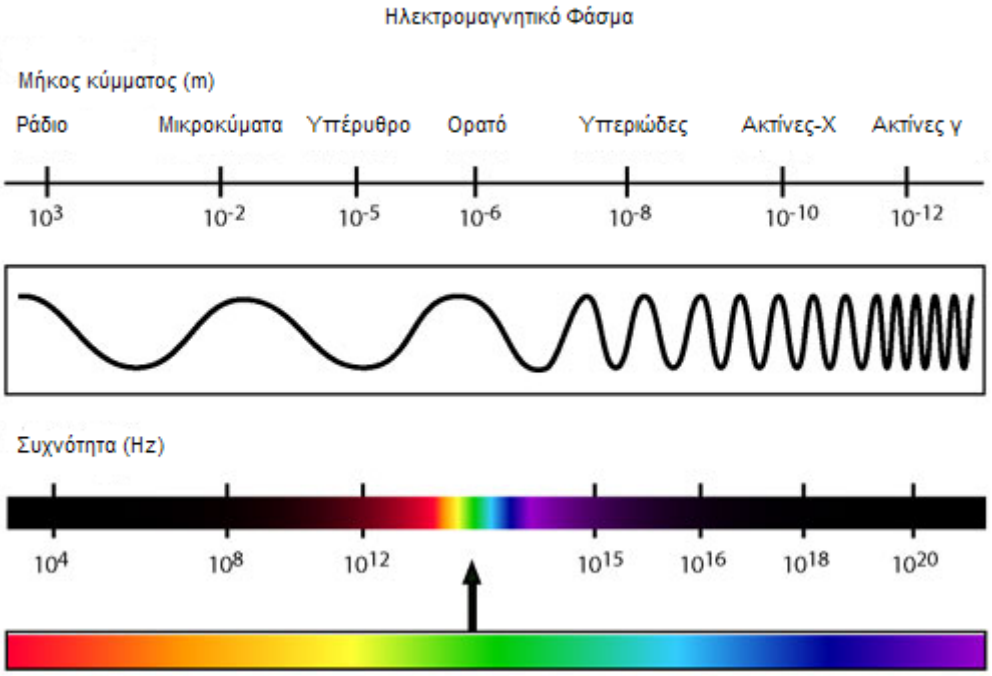
Το 2011 μελετήθηκε η επίδραση των πόρων τόσο στην αρχική απόδοση του χρώματος της σιλικόνης TechSil S25 όσο και στην σταθερότητά του [222]. Τα δείγματα παρασκευάστηκαν με δύο διαφορετικούς τρόπους προκειμένου να προκύψουν δείγματα με διαφορετικό πορώδες. Δείγματα με προσθήκη χρωστικών και μη εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα προσομοίωσης σμήγματος και εκτέθηκαν σε συσκευή τεχνητής γήρανσης για 360 ώρες. Η μείωση των πόρων των δειγμάτων φαίνεται να επιδρά αρνητικά τα υλικά σχετικά με το χρώμα τους. Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με μηχανική ανάμιξη υπό κενό

παρουσίασαν τον μικρότερο αριθμό και μέγεθος πόρων. Ο Pesqueira και οι συνσυγγραφείς του μελέτησαν την επίδραση της τεχνητής γήρανσης και του τρόπου καθαρισμού προσθέσεων χρωματισμένων και μη [223]. Η παρουσία κάποιων από τις χρωστικές έδειξε μεγαλύτερη αντοχή στο χρώμα των υλικών (MDX 4-4210). Τέλος σε μία άλλη μελέτη αναφέρεται η συσχέτιση της ανάλυσης του χρώματος των προσθέσεων με την κλασική φασματοφωτομετρική μέθοδο και την ανάλυση μέσω υπολογιστή με σκοπό την καλύτερη ταύτιση του χρώματος με το χρώμα του δέρματος του ασθενούς [224].

Όπως φαίνεται μετά την βιβλιογραφική ανασκόπηση η σταθερότητα του χρώματος των υλικών που χρησιμοποιούνται στη γναθοπροσωπική προσθετική μελετήθηκε μετά από ποικίλες μεθόδους και τεχνικές, γι' αυτό και είναι δύσκολο να συγκριθεί η μία μελέτη με την άλλη. Στην πλειοψηφία των μελετών οι μεταβολές του χρώματος μετρήθηκαν σύμφωνα με το CIE, 1976, *L*a*b** και τις αντίστοιχες εξισώσεις (ASTM D2244).

Χρωματομετρία [106, 225-230]

Το φως αποτελεί μία στενή ζώνη ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα το οποίο περιλαμβάνει τις ακτίνες γ, τις ακτίνες χ, τα ραδιοκύματα κτλ. (Εικόνα 7. 1). Τα μήκη κύματος που αντιλαμβάνεται το ανθρώπινο μάτι είναι 400-700 nm. Το 1666 ο Νεύτωνας έθεσε τις βάσεις της σύγχρονης χρωματομετρίας. Μεταξύ άλλων ανέλυσε με την βοήθεια ενός πρίσματος το ηλιακό φως και απέδειξε ότι αποτελείται από ένα σύνολο ακτινοβολιών τις όποιες δεν μπόρεσε να διαχωρίσει παραπέρα και τις ονόμασε απλά ή φασματικά χρώματα (μονόχρωμες ακτινοβολίες). Τα επτά χρώματα μου διαχώρισε είναι το κόκκινο, το πορτοκαλί, το κίτρινο, το πράσινο, το μπλε, το λουλακί και το ιώδες



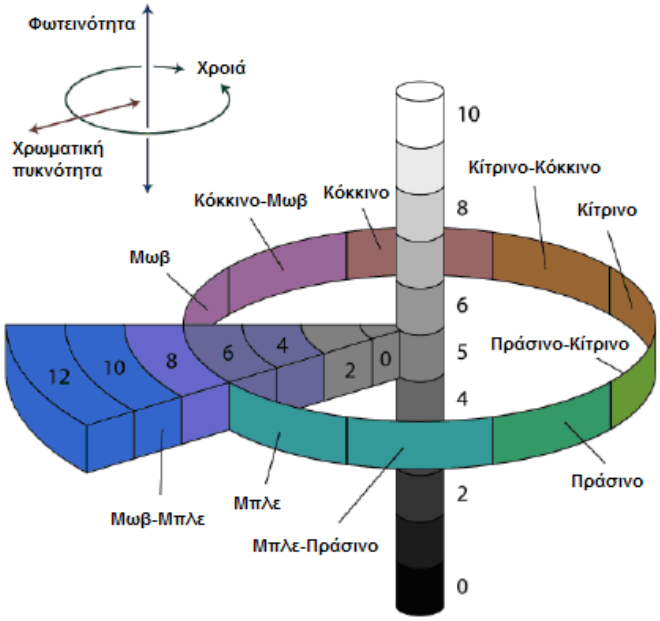
Εικόνα 7. 1. Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα

Η αντίληψη του χρώματος από το ανθρώπινο μάτι επηρεάζεται από αρκετούς παράγοντες εξαρτάται από όχι μόνο από την ακρίβεια διέγερσης των φωτοευαίσθητων κυττάρων του παρατηρητή, αλλά και από την επιφάνεια παρατήρησης, τον τρόπο φωτισμού και τις συνθήκες παρατήρησης (περιβάλλοντα χρώματα, γωνία παρατήρησης, μέγεθος παρατηρούμενου μεγέθους). Οι παράμετροι του φωτισμού, της επιφάνειας και του

παρατηρητή είναι στενά συνδεδεμένες συνεπώς η όποια μεταβολή σε αυτές επηρεάζει την αντίληψη του χρώματος. Η αντίληψη του χρώματος από τον άνθρωπο επηρεάζεται επίσης από την ηλικία, την διάθεση και τον περιβάλλοντα χώρο της παρατήρησης. Η βάση της χρωματομετρίας είναι η μέτρηση της ανάκλασης του φωτός υπό συγκεκριμένες συνθήκες φωτισμού και παρατήρησης.

Χρωματομετρία είναι η επιστήμη που ασχολείται με τον ποσοτικό προσδιορισμό και την φυσική περιγραφή της ανθρώπινης αντίληψης του χρώματος. Η χρωματομετρία ως επιστήμη εμφανίστηκε το 1930 από την Διεθνή Επιτροπή Φωτισμού CIE (COMMISSION INTERNATIONALE DE L'ECLAIRAGE) με την διεξαγωγή πειραμάτων οπτικής.

Το σύστημα μέτρησης Munsell αναλύει το χρώμα σε τρεις διαστάσεις: *φωτεινότητα*, *κορεσμός* ή *χρωματική πυκνότητα* και *απόχρωση* ή *χροιά* (Εικόνα 7. 2). Η *χροιά* μετράται σε μοίρες και έχει δέκα αποχρώσεις (R (Red), Yellow red (YR), Yellow (Y), Green yellow (GY), Green (G), Blue green (BG), Blue (B), Purple blue (PB), Purple (P) and Red purple (RP)). Στις μετρήσεις χρώματος που αφορούν το ανθρώπινο δέρμα οι παράμετροι που το περιγράφουν είναι κόκκινο (R), κίτρινο-κόκκινο (YR) και κίτρινο (Y). Η *χρωματική πυκνότητα* προσδιορίζει την συγκέντρωση ή την ένταση ή την καθαρότητα του χρώματος ή διαφορετικά τη σχέση μεταξύ της έντασης και της φωτεινότητας της μελετώμενης απόχρωσης. Στην κλίμακα της χρωματικής απόχρωσης (0-100%) τα αχρωματικά χρώματα (μαύρο, άσπρο, γκρι) παίρνουν την τιμή 0%, ενώ τα υπόλοιπα χρώματα του φάσματος παίρνουν την τιμή 100%, καθώς είναι τα πιο καθαρά ορατά χρώματα. Η *φωτεινότητα*, υποδεικνύει αν το χρώμα φαίνεται να εκλύει περισσότερο ή λιγότερο φως και επίσης μπορεί να αναφερθεί και σαν συντελεστής φωτεινότητας. Η παράμετρος είναι επίσης βασική στα πιο γνωστά χρωματομετρικά συστήματα.

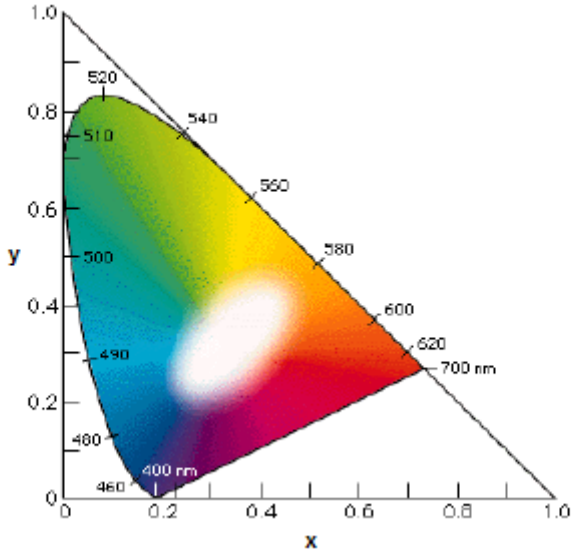


Εικόνα 7. 2. Χρωματικό σύστημα Munsell

Χρωματομετρία τριπλής διέγερσης

Το σύστημα τριπλής διέγερσης βασίζεται στα χρώματα τα οποία ταιριάζουν οπτικά σε συνάρτηση με τα τρία βασικά χρώματα (κόκκινο, πράσινο, μπλε). Τα αποτελέσματα εκφράζονται με τις παραμέτρους *X*, *Y* και *Z* οι οποίες αναφέρονται ως τριχρωματικές τιμές.

Οι τιμές αυτές προσδιορίζουν την αντανάκλαση που γίνεται οπτικά αντιληπτή. Οι τιμές των παραμέτρων μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για να προσδιορισθεί το μήκος κύματος του εκάστοτε δείγματος (το οποίο επίσης συνδέεται με την *χροιά*). Όλα αυτά τα δεδομένα μπορούν να παρασταθούν γραφικά σε ένα πρότυπο χρωματικό διάγραμμα το οποίο βασίζεται στις τιμές *x*, *y* και *z* οι οποίες υπολογίζονται εύκολα από τις αρχικές X, Y, και Z αντίστοιχα (Εικόνα 7. 3).

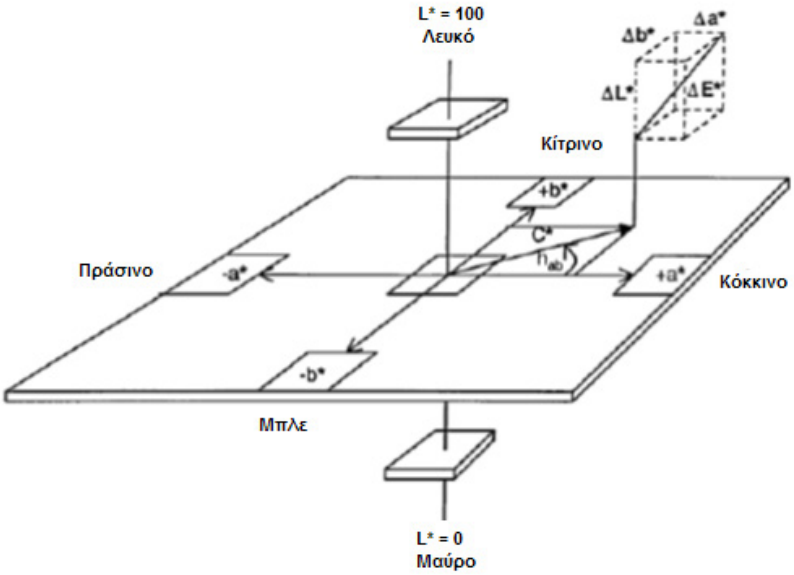


Εικόνα 7. 3. Πρότυπο Χρωματικό Διάγραμμα [106]

Το χρωματικό μοντέλο CIELab

Το *L*a*b** χρωματικό σύστημα περιγράφει την θέση ενός χρώματος στον χρωματικό χώρο των πραγματικών χρωμάτων, ο οποίος προσομοιάζει καλύτερα από όλα τα χρωματικά συστήματα ή μοντέλα στην ανθρώπινη αντίληψη των χρωματικών διαφορών. Το κάθε χρώμα περιγράφεται από 3 κανάλια ή συντεταγμένες ή παράγοντες. Στο CIELab χρωματικό μοντέλο ή σύστημα οι χρωματικές συντεταγμένες ή χρωματικοί παράγοντες ονομάζονται *L**, *α** και *b**, και απεικονίζονται σε τρισδιάστατο καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων. Ο παράγοντας *L** (Lightness) αποθηκεύει όλη την πληροφορία φωτεινότητας της εικόνας παίρνοντας τιμές από 0 (μαύρο) έως 100 (λευκό) ενώ οι παράγοντες *a** και *b** την πληροφορία χρώματος χωρίς να υπάρχουν για αυτά κάποια αριθμητικά όρια. Η σταθερά a* αντιστοιχεί στο κόκκινο/ πράσινο χρώμα. Θετικές τιμές του *α** (+*α**) αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του κόκκινου. Αρνητικές τιμές του *α** (-*α**) αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του πράσινου. Αντίστοιχα η σταθερά *b** αντιστοιχεί στο κίτρινο/μπλε. Θετικές τιμές του *b** (+*b**) αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του κίτρινου ενώ αρνητικές τιμές του *b** (-*b**) αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του μπλε. Με τη μέθοδο αυτή μπορεί χρησιμοποιώντας τις διαφορές Δ*L**, Δ*a**, Δ*b**, να εντοπιστούν οι διαφορές ανάμεσα σε ζεύγη δειγμάτων που είναι για παράδειγμα και τα δύο πράσινα ή και τα δύο μπλε.

Σε αυτήν την μέθοδο ανάλυσης χρώματος, το ποσό του φωτός που ανακλάται σε κάθε μήκος κύματος του ορατού φάσματος (400-700 nm), μετριέται και καταγράφεται. Η φωτεινή ανάκλαση (συνολικό ποσό αντανακλώμενου φωτός), κυρίαρχο μήκος κύματος (πραγματικό χρώμα του δείγματος) και η ποσότητα του υπάρχοντος χρώματος, (αντίστοιχο με την χρωματική πυκνότητα) υπολογίζονται σε σύμφωνα με το διάγραμμα χρωματογραφίας CIE, με τη χρήση τυποποιημένης φωτεινής πηγής (Σχήμα 7. 2.).



Σχήμα 7. 2. Χρωματικό Μοντέλο CIELab [106]

Τεχνικές προσδιορισμού χρώματος

Χρωματόμετρο (Chroma Meter)

Με βάση την αρχή της ισοδύναμης διέγερσης των *R*, *G* και *B* δημιουργήθηκαν τα διάφορα όργανα μέτρησης των χρωμάτων, τα οποία φυσικά βελτιώνονται με το χρόνο ή οδηγούν στη δημιουργία διαφορετικών και περισσότερο εξελιγμένων οργάνων μέτρησης, με αρχή τα τριχρωματικά χρωματόμετρα ή χρωματόμετρα τριπλής διέγερσης (Tristimulus Colormeter). Τα νεότερα και βελτιωμένα όργανα παίρνουν τις απορροφήσεις σε συγκεκριμένα μήκη κύματος δίνοντας αποτελέσματα των χρωματικών παραγόντων ανάλογα με το χρησιμοποιούμενο χρωματικό μοντέλο π.χ CIE*Lab*. Με τα όργανα αυτά είναι δυνατή η μέτρηση μιας απόχρωσης άρα και των διαφόρων αποχρώσεων. Παρόλο ότι οι αισθητήρες των χρωματόμετρων με την βοήθεια ειδικών φίλτρων προσομοιάζουν την λειτουργία του ανθρώπινου οφθαλμού οι μετρήσεις γίνονται με προκαθορισμένη φωτεινή πηγή. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι συνθήκες αξιολόγησης του χρώματος να είναι πάντα οι ίδιες ανεξάρτητα με τις εξωτερικές συνθήκες (νύχτα ή μέρα, εσωτερικός ή εξωτερικός χώρος). Η χρωματομετρική αυτή μέθοδος αξιολογεί πολύ μικρές μόνο επιφάνειες, των προϊόντων (διαμέτρου 8mm) κάθε φορά, με αποτέλεσμα η αξιοπιστία της να είναι συνάρτηση της πυκνότητας των λαμβανομένων χρωματομετρικών μετρήσεων, που τελικά οδηγούν σε αδιέξοδο χρονοεργασιακό.

Φασματοφωτόμετρο (Spectrophotometer)

Τα όργανα αυτά δεν απομονώνουν τις απορροφήσεις σε συγκεκριμένα μόνο μήκη κύματος του φάσματος του ορατού φωτός, αλλά δίνουν πληροφορίες για όλα τα μήκη κύματος του. Επιτρέπουν δε παράλληλα με μια μέτρηση μιας απόχρωσης να πάρουμε όλες τις χρωματικές παραμέτρους για περισσότερες της μιας πρότυπες πηγές φωτισμού. Τα φασματοφωτόμετρα είναι περισσότερο ακριβά και δαπανηρά όργανα από τα χρωματόμετρα. Η επιλογή για το πιο όργανο θα χρησιμοποιηθεί κάθε φορά εξαρτάται από το προϊόν και τον τύπο της εφαρμογής.

Σύστημα Munsell

Το σύστημα Munsell θεωρείται ως το πλέον ενδιαφέρον σύστημα διάταξης αποχρώσεων, τόσο στα αυθαίρετα όσο και στα μετρούμενα συστήματα, με αποτέλεσμα τόσο η

μεθοδολογία όσο και η φιλοσοφία του να χρησιμοποιούνται από πολλά άλλα συστήματα, στην ανάπτυξη των οποίων μάλιστα γίνεται και αναφορά της αντιστοιχίας τους με αυτό. Αρχικά το σύστημα περιελάμβανε μια μεγάλη σειρά δοκιμίων τα οποία είχαν καταταγεί ανά απόχρωση σε ακτινωτή διάσταση πυκνότητας της απόχρωσης. Στη συνέχεια και σε συνδυασμό με τη θεωρία CIE*Lab* (1931) έγινε η μετατροπή του σε χρωματομετρικό σύστημα, κάτω από την ίδια αρχική φιλοσοφία διάταξης όλων των αποχρώσεων και την συμπλήρωση των κενών που υπήρχαν.

Ποιοτική αξιολόγηση με χρήση της όρασης μικροϋπολογιστών (Computer Vision)

Η προσπάθεια αναζήτησης νέων αντικειμενικότερων τεχνικών ποιοτικής αξιολόγησης εμφανίστηκε από τις αρχές της δεκαετίας του 1970. Παράλληλα με την εξέλιξη της τεχνολογίας, μεγάλη έρευνα έχει πραγματοποιηθεί για τον τρόπο αξιοποίησης εικόνων σε ηλεκτρονική μορφή με χρήση ηλεκτρονικών υπολογιστών, σε εφαρμογές νέων μη καταστροφικών (non destructive) μεθόδων ποιοτικής αξιολόγησης των αγροτικών προϊόντων (Computer vision). Με τις τεχνικές αυτές, έχοντας αναπτύξει μαθηματικές βάσεις δεδομένων, από τις οποίες με την εφαρμογή ειδικών αλγόριθμων πραγματοποιούνται μετασχηματισμοί, ώστε οι ερευνητές να μπορούν με αυτοματοποιημένες διαδικασίες να αναλύουν και να επεξεργάζονται εικόνες έτσι ώστε μέσα από αυτές να αξιολογούνται ποιοτικά τα προϊόντα. Στις μέρες μας η έρευνα έχει προχωρήσει σε τεχνικές οι οποίες μέσω της ψηφιακής πλέον εικόνας βρίσκουν πολλές εφαρμογές σε τομείς τις επιστήμης όπως είναι η διαγνωστική ιατρική, διάφοροι αυτοματισμοί στην βιομηχανία, σε συστήματα ελέγχου, σε μη επανδρωμένα οχήματα και στην ρομποτική. Οι τεχνικές ποιοτικής αξιολόγησης μέσω ανάλυσης ψηφιακών εικόνων με χρήση ηλεκτρονικών υπολογιστών στις μέρες μας, πραγματοποιείται με δύο τρόπους: επεξεργασία ψηφιακής εικόνας *(Image processing)*, ανάλυση ψηφιακής εικόνας *(Image analysis)*.

7.3 Μαθηματικο Προτυπο

Μετά από κάθε μέτρηση τα πειραματικά δεδομένα *L*, *a*, *b* επεξεργάστηκαν για να υπολογισθούν οι συνολικές μεταβολές χρώματος. Οι συνολικές μεταβολές στο χρώμα υπολογίσθηκαν από την Εξίσωση 7.1.

$$\Delta E = \sqrt{(L - L_0)^2 + (\mathrm{a} - \mathrm{a}_0)^2 + (b - b_0)^2}$$ **Εξίσωση 7. 1**

όπου L_0, a_0, b_0 είναι οι παράμετροι των δειγμάτων αναφοράς που δεν έχουν υποστεί κάποια επεξεργασία (γήρανση, εμβάπτιση) και L, a, b είναι οι παράμετροι των επεξεργασμένων δειγμάτων

Τα δεδομένα των συνολικών μεταβολών χρώματος (*ΔE*) προσαρμόστηκαν στο μαθηματικό πρότυπο που περιγράφεται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 7.1) [84, 205]

Πίνακας 7. 1. Μαθηματικό πρότυπο συνολικών μεταβολών χρώματος και για τα τέσσερα Υλικά

Μεταβολή Χρώματος (*ΔE*)		
$\Delta E = \Delta E_1 \cdot (\frac{t_{exp}}{t_0})^d$		
Παράμετροι		
ΔE	συνολική μεταβολή χρώματος	(-)
t_{exp}	Χρόνος πειράματος (Χρόνος ακτινοβόλησης στα πειράματα γήρανσης και χρόνος εμβάπτισης στα πειράματα παραμονής σε	(sec)

	διαλύματα)	
t_0	Χρόνος αναφοράς	(sec)
ΔE_1, d	σταθερές	(-)

Η παραπάνω εξίσωση περιγράφει την συσχέτιση της συνολικής μεταβολής χρώματος συναρτήσει του χρόνου πειράματος.

7.4 Πειραματικη Διαδικασια

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με χρήση του φωτόμετρου MiniScan XE (Hunter Associates Laboratory Inc, Reston, Virginia) (Εικόνα 7. 4). Κατά την εκκίνηση της συσκευής και πριν ξεκινήσει η μέτρηση πραγματοποιήθηκε βαθμονόμηση (καλιμπράρισμα) του οργάνου χρησιμοποιώντας το άσπρο και μαύρο πλακίδιο. Σε κάθε δείγμα πραγματοποιήθηκαν τρεις μετρήσεις σε διαφορετικά σημεία του δοκιμίου προκειμένου να προσδιορισθούν οι παράμετροι *L*, *a* και *b*. Η κάθε μέτρηση αποτελεί το μέσο όρο τεσσάρων μετρήσεων στο ίδιο σημείο, ο μέσος όρος των οποίων δίνει τις λαμβανόμενες τιμές.

Εικόνα 7. 4. Χρωματόμετρο και πλακίδια βαθμονόμησης

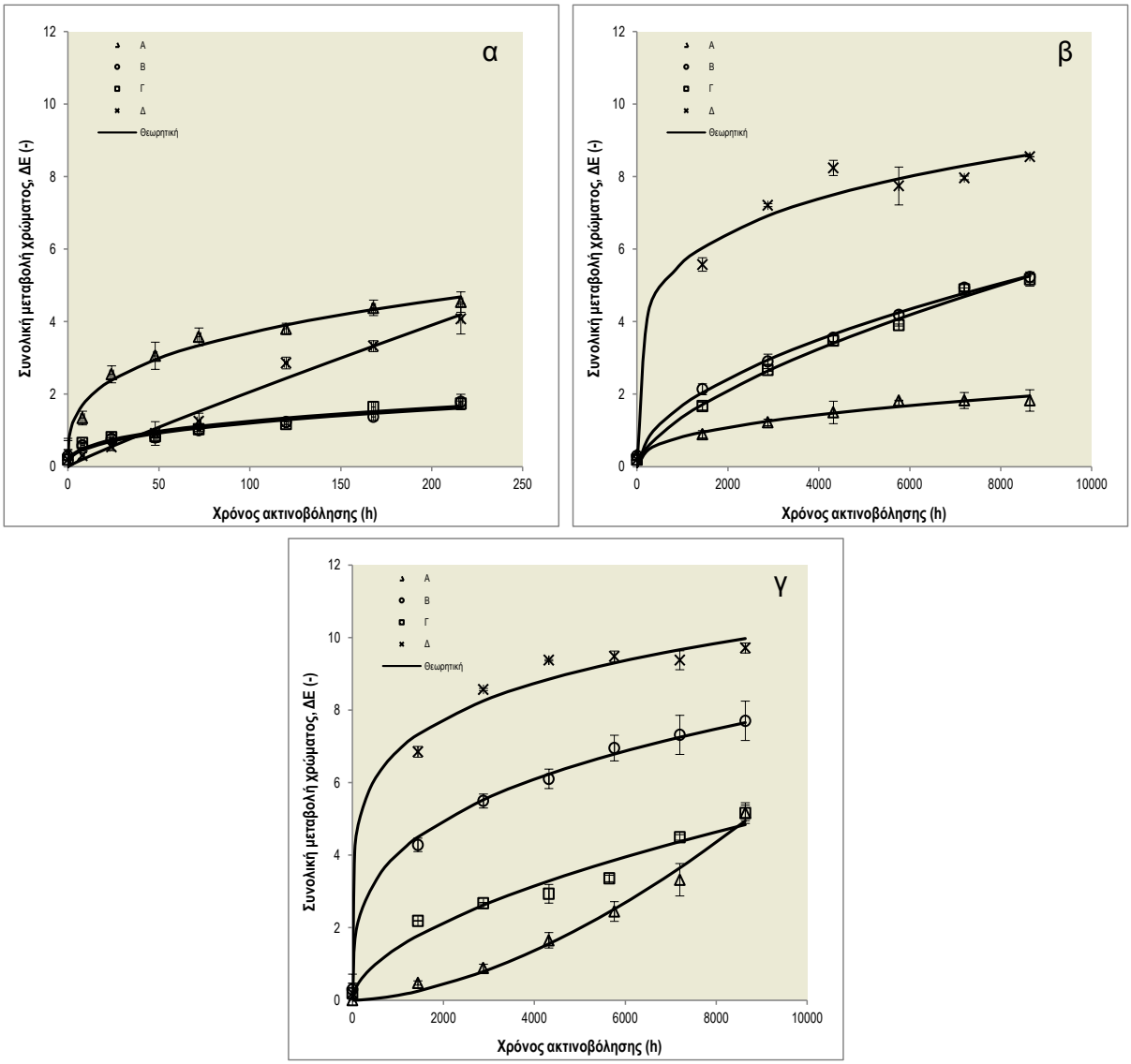
7.5 Συζητηση Αποτελεσματων

Τα δεδομένα που προέκυψαν από τις μετρήσεις του χρώματος υποβλήθηκαν σε στατιστική ανάλυση. Αρχικά σε όλα τα δεδομένα εφαρμόσθηκαν τα τεστ Levene's και Kolmogorov-Smirnov για την εξακρίβωση της ομογένειας των διακυμάνσεων και της κανονικότητας της κατανομής αντίστοιχα. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε στατιστική ανάλυση διασποράς δύο παραγόντων (two-way ANOVA) για να εντοπιστούν οι διαφορές των ιδιοτήτων όλων των δειγμάτων που είναι σημαντικές λόγω του διαφορετικού είδους των γηράνσεων, του χρόνου γήρανσης και την πιθανή αλληλεπίδραση των δύο αυτών παραγόντων. Στις ιδιότητες που παρατηρήθηκε αλληλεπίδραση πραγματοποιήθηκαν πολλαπλοί έλεγχοι με την τεχνική του "Tukey" σε όλα τις διαφορετικές ομάδες. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν σε επίπεδο στατιστικής σημαντικότητας α=0.05. Η στατιστική ανάλυση πραγματοποιήθηκε με χρήση του

προγράμματος SPSS (SPSS 16.0, SPSS Inc, Chicago, Ill.). Τα αποτελέσματα των στατιστικών αναλύσεων παρουσιάζονται στους πίνακες του παραρτήματος Α (Πίνακας ΠΑ. 3, Πίνακας ΠΑ. 4). Ο χρόνος ακτινοβόλησης, ο χρόνος εμβάπτισης καθώς και οι διαφορετικές γηράνσεις και οι διαφορετικοί τύποι των διαλυμάτων προσομοίωσης των εκκρίσεων του προσώπου έδειξαν πως επηρεάζουν στατιστικά σημαντικά τις μεταβολές του χρώματος σε όλες τις περιπτώσεις.

Οι εκτιμούμενες παράμετροι που προκύπτουν από τη διαδικασία προσαρμογής του μαθηματικού προτύπου του Πίνακας 7. 1 στα πειραματικά δεδομένα συνοψίζονται στον Πίνακα 7. 2. Οι τιμές των παραμέτρων του μαθηματικού προτύπου υπολογίζονται ελαχιστοποιώντας το άθροισμα των τετραγώνων SS_T σύμφωνα με τις προαναφερθείσες εξισώσεις (Εξίσωση 5.4, Εξίσωση 5.5, Εξίσωση 5.6, Εξίσωση 5.7) [180].

Οι πειραματικές και θεωρητικές τιμές της συνολικής μεταβολής του χρώματος παρουσιάζονται στο Σχήμα 7. 3, για τις τρεις διαφορετικές γηράνσεις (Επιταχυνόμενη γήρανση, Φυσική γήρανση στην Αθήνα, Φυσική γήρανση στη Θεσσαλονίκη).



Σχήμα 7. 3. Επίδραση του χρόνου ακτινοβόλησης στη συνολική μεταβολή χρώματος σε πειράματα: α. επιταχυνόμενης γήρανσης, β. φυσικής γήρανσης στην Αθήνα, γ. φυσικής γήρανσης στη Θεσσαλονίκη.

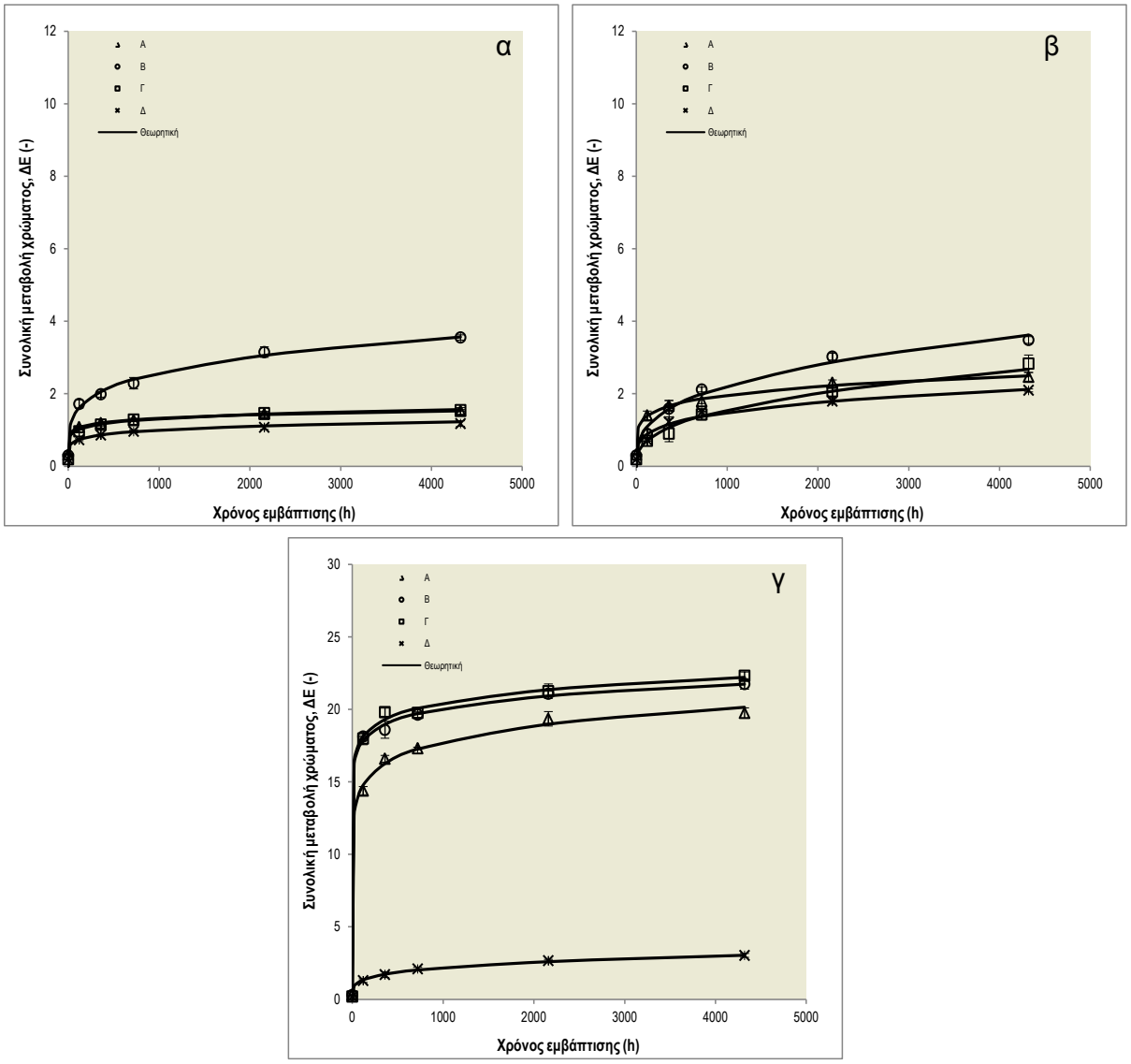
Πίνακας 7. 2. Εκτιμούμενες παράμετροι και ελάχιστα αθροίσματα του προσαρμοσμένου μαθηματικού προτύπου για τη συνολική μεταβολή χρώματος στις διαφορετικές μεθόδους γήρανσης

Υλικό	Μέθοδος Γήρανσης	ΔE_1	d	SS_T
Α	Επιταχυνόμενη Γήρανση	3.78	0.31	2.770
	Φυσική γήρανση Αθήνας	1.48	0.40	0.555
	Φυσική γήρανση Θεσσαλονίκης	1.56	1.67	0.835
Β	Επιταχυνόμενη Γήρανση	1.24	0.38	0.933
	Φυσική γήρανση Αθήνας	3.65	0.53	0.394
	Φυσική γήρανση Θεσσαλονίκης	6.23	0.30	1.408
Γ	Επιταχυνόμενη Γήρανση	1.29	0.37	0.667
	Φυσική γήρανση Αθήνας	3.40	0.63	0.310
	Φυσική γήρανση Θεσσαλονίκης	3.29	0.56	1.559
Δ	Επιταχυνόμενη Γήρανση	2.21	0.92	2.490
	Φυσική γήρανση Αθήνας	7.50	0.20	2.407
	Φυσική γήρανση Θεσσαλονίκης	8.85	0.17	1.846

Οι συνολικές μεταβολές χρώματος ήταν στατιστικά σημαντικές για όλα τα υλικά σε όλες τις γηράνσεις. Πιο σημαντικές ήταν αυτές που παρατηρήθηκαν στην γήρανση της Θεσσαλονίκης και γενικότερα του υλικού Δ.

Το μαθηματικό πρότυπο του Πίνακας 7. 1 χρησιμοποιήθηκε για την προσαρμογή στα πειραματικά σημεία και την εκτίμηση των παραμέτρων του μαθηματικού προτύπου για τη συνολική μεταβολή χρώματος των υλικών. Οι τιμές των παραμέτρων του μαθηματικού προτύπου υπολογίζονται ελαχιστοποιώντας το άθροισμα των τετραγώνων SS_T σύμφωνα με τις προαναφερθείσες εξισώσεις (Εξίσωση 5.4, Εξίσωση 5.5, Εξίσωση 5.6, Εξίσωση 5.7) [180].

Οι εκτιμούμενες τιμές των παραμέτρων και τα ελάχιστα αθροίσματα τετραγώνων παρουσιάζονται στον Πίνακα 7. 3. Στο Σχήμα 7. 4 παρουσιάζονται τα πειραματικά η θεωρητική καμπύλη της συνολικής μεταβολής χρώματος για τα τρία διαφορετικά διαλύματα προσομοίωσης εκκρίσεων προσώπου (Όξινος ιδρώτας, Αλκαλικός ιδρώτας, Σμήγμα).



Σχήμα 7. 4. Επίδραση του χρόνου εμβάπτισης στη συνολική μεταβολή χρώματος σε διάλυμα προσομοίωσης α. όξινου ιδρώτα, β. αλκαλικού ιδρώτα, γ. σμήγματος.

Πίνακας 7. 3. Εκτιμούμενες παράμετροι του προσαρμοσμένου μαθηματικού προτύπου για τη συνολική μεταβολή χρώματος στα διαφορετικά διαλύματα προσομοίωσης εκκρίσεων προσώπου.

Υλικό	Διάλυμα Προσομοίωσης	ΔE_1	d	SS_T
Α	Δ/μα προσομοίωσης όξινου ιδρώτα	1.43	0.10	0.227
	Δ/μα προσομοίωσης αλκαλικού ιδρώτα	2.23	0.16	0.292
	Δ/μα προσομοίωσης σμήγματος	18.97	0.09	1.839
Β	Δ/μα προσομοίωσης όξινου ιδρώτα	3.06	0.22	0.320
	Δ/μα προσομοίωσης αλκαλικού ιδρώτα	2.87	0.33	0.457
	Δ/μα προσομοίωσης σμήγματος	20.92	0.05	1.193
Γ	Δ/μα προσομοίωσης όξινου ιδρώτα	1.44	0.12	0.090
	Δ/μα προσομοίωσης αλκαλικού ιδρώτα	2.07	0.37	0.090
	Δ/μα προσομοίωσης σμήγματος	21.35	0.06	1.458
Δ	Δ/μα προσομοίωσης όξινου ιδρώτα	1.11	0.14	0.095
	Δ/μα προσομοίωσης αλκαλικού ιδρώτα	1.79	0.24	0.187
	Δ/μα προσομοίωσης σμήγματος	2.60	0.23	0.197

Οι μεταβολές όλων των υλικών σε όλα τα διαλύματα είναι στατιστικά σημαντικές, ωστόσο αυτές που παρατηρούνται στα υλικά μετά την εμβάπτισή τους στο σμήγμα είναι μεγαλύτερες.

7.6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Το χρώμα είναι ίσως η βασικότερη αιτία αντικατάστασης μίας πρόσθεσης προσώπου. Αυτό οφείλεται στην ανασφάλεια που αισθάνονται οι ασθενείς για το αισθητικό αποτέλεσμα της πρόσθεσής τους. Επομένως αν και η ιδιότητα χρώμα δεν είναι σημαντικότερη για ένα πολυμερές υλικό εντούτοις είναι υψίστης σημασίας όταν πρόκειται για υλικά που χρησιμοποιούνται στη γναθοπροσωπική προσθετική.

Η συνολική μεταβολή του χρώματος των τεσσάρων υλικών ήταν πολύ σημαντική σε όλες τις περιπτώσεις με πιο αισθητή αυτή που παρουσίασε το χλωριούχο πολυαιθυλένιο. Οι μεταβολές που παρατηρήθηκαν στις γηράνσεις ήταν διαφορετικές σε κάθε τύπο γήρανσης. Η γήρανση στη Θεσσαλονίκη φαίνεται πως επηρεάζει περισσότερο τη μεταβολή του χρώματος των υλικών ενώ συνολικά μετά τις γηράνσεις το υλικό Δ φαίνεται πως είναι το λιγότερο χρωματικά σταθερό. Η επίδραση στο χρώμα μετά την έκθεση στη Θεσσαλονίκη παρουσιάζει διαφορές συγκριτικά με αυτές που προκύπτουν μετά την έκθεση στην Αθήνα που πιθανώς οφείλονται στις διαφορετικές κλιματολογικές συνθήκες και κυρίως στην παρουσία αυξημένης υγρασίας και ρύπων που επηρεάζουν κυρίως την επιφάνεια των υλικών [178].

Τα διαλύματα προσομοίωσης εκκρίσεων του προσώπου επηρεάζουν σημαντικά και αυτά το χρώμα των υλικών με πιο αισθητές τις μεταβολές που παρατηρούνται στα υλικά που εμβαπτίστηκαν στο διάλυμα του σμήγματος ενώ συνολικά το Β φαίνεται να είναι το λιγότερο σταθερό.

Το χρώμα των γναθοπροσωπικών προσθέσεων αποτελεί πολύ σημαντική παράμετρο τόσο για του ασθενείς όσο και για τους θεράποντες ιατρούς δεδομένου ότι το αισθητικό πρόβλημα που παρουσιάζεται όταν μεταβληθεί σημαντικά το χρώμα τους είναι ο κυριότερος λόγος αποκατάστασης μίας πρόσθεσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ
ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΡΓΑΣΙΕΣ

Στο κεφάλαιο που ακολουθεί περιγράφεται ο τρόπος αξιολόγησης των υλικών και τα κριτήρια χαρακτηρισμού τους με βάση τις μεταβολές στις μετρούμενες ιδιότητές τους (§ 9.1 Αξιολόγηση και Ποιοτικός Χαρακτηρισμός Υλικών) και παρουσιάζονται τα συμπεράσματα που προκύπτουν (§ 9.2 Συμπεράσματα).

8.1 Αξιολογηση και Ποιοτικος Χαρακτηρισμος Υλικων

Σε αυτό το σημείο θα ήταν ενδιαφέρουσα μία αξιολόγηση των εξεταζόμενων υλικών με βάση τις μεταβολές που παρουσίασαν στις μετρούμενες ιδιότητές τους. Η αξιολόγηση και ο ποιοτικός χαρακτηρισμός τους πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τα κριτήρια που περιγράφονται στη συνέχεια.

Το επιθυμητό στα υλικά που χρησιμοποιούνται ως εξωτερικά πρόσθετα προσώπου στη Γναθοπροσωπική Προσθετική είναι να μην μεταβάλλονται οι αρχικές τους ιδιότητες κατά τη διάρκεια ζωής τους. Με δεδομένο ότι οι αρχικές τιμές των υλικών που μελετήθηκαν δεν είναι ίδιες, κυρίως διότι δεν απαιτούνται οι ίδιες τιμές για χρήση στα διαφορετικά σημεία του προσώπου, χρησιμοποιήθηκε ως δείκτης αξιολόγησής τους η % μεταβολή της κάθε ιδιότητας που μελετήθηκε από την αρχική τιμή μετά από την ολοκλήρωση των διαφορετικών διαδικασιών γήρανσης και εμβάπτισης στα διαφορετικά διαλύματα προσομοίωσης των εκκρίσεων του προσώπου. Οι ιδιότητες όπως φαίνεται παρουσιάζονται σε τρεις βασικές κατηγορίες: Μηχανικές Ιδιότητες, Θερμικές ιδιότητες και Χρώμα και περιλαμβάνουν όλες τις ιδιότητες που περιγράφονται σε προηγούμενα κεφάλαια. Για κάθε κατηγορία ιδιοτήτων, εκτός από το χρώμα που έχει ληφθεί υπόψην η συνολική μεταβολή χρώματος (ΔΕ), έχουν χρησιμοποιηθεί συντελεστές βαρύτητας ώστε να εκτιμηθεί μία μέση μεταβολή που να περιλαμβάνει όλες τις μετρούμενες ιδιότητες της κάθε κατηγορίας ανάλογα με την βαρύτητά τους. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία [11, 36, 44, 53, 170, 182, 231] οι συντελεστές βαρύτητας για τις μηχανικές ιδιότητες που χρησιμοποιήθηκαν όπως φαίνονται στον πίνακα που ακολουθεί είναι οι πλέον κατάλληλοι. Οι συντελεστές βαρύτητας που χρησιμοποιήθηκαν για τις θερμικές ιδιότητες φαίνονται και αυτές στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 8. 1) και κρίνονται ως οι πλέον κατάλληλοι σύμφωνα με την βιβλιογραφία [11, 36, 44, 182, 231].

Πίνακας 8. 1. Συντελεστής βαρύτητας ιδιοτήτων

Κατηγορία	Μετρούμενη Ιδιότητα	Συντελεστής Βαρύτητας
Μηχανικές Ιδιότητες*	compress σ_{max}	0.04
	compress ε_{max}	0.04
	compress E	0.04
	compress p	0.04
	tensile σ_{max}	0.10
	tensile ε_{max}	0.20
	tensile E	0.20
	tensile p	0.04
	Hardness	0.20
	M_c	0.10
Θερμικές Ιδιότητες	T_G	0.30
	T_M	0.30
	T_C	0.30
	ΔH_F	0.10

*Οι συντελεστές βαρύτητας για το υλικό Δ, δεδομένου ότι δεν υπολογίζεται σε αυτό Mc, διαφοροποιούνται και συγκεκριμένα σε όλους τους συντελεστές προστίθεται η ποσότητα 0.011.

Σύμφωνα με τις μεταβολές που παρουσίασαν τα εξεταζόμενα υλικά χρησιμοποιήθηκε κλίμακα κατάταξης 1-4 όπου 1: κακό, 2: μέτριο, 3: καλό, 4: πολύ καλό. Τα όρια των

μεταβολών κάθε κατηγορίας για την προσαρμογή τους στην κλίμακα δίνονται στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 8. 2).

Πίνακας 8. 2. Κλίμακα κατάταξης

Κατηγορία	Όρια Μεταβολών	Κλίμακα Κατάταξης
Μηχανικές Ιδιότητες	30-35*	4
	35-40	3
	40-50	2
	>50	1
Θερμικές Ιδιότητες	0-4	4
	4-10	3
	10-16	2
	>16	1
Χρώμα	0-1	4
	1-2	3
	2-3.5	2
	>3.5	1

*Οι μεταβολές στις μηχανικές ιδιότητες ήταν πάνω από 30%..

Η τελική βαθμολόγηση των υλικών υπολογίσθηκε χρησιμοποιώντας ίδιο συντελεστή βαρύτητας για κάθε κατηγορία Ιδιοτήτων. Στη συνέχεια παρουσιάζεται ο τελικός πίνακας αξιολόγησης και η συνολική βαθμολογία (Πίνακας 8. 3).

Πίνακας 8. 3. Ποιοτικός χαρακτηρισμός και αξιολόγηση των τεσσάρων υλικών μετά τις διαφορετικές γηράνσεις και τα διαλύματα προσομοίωσης εκκρίσεων προσώπου, καθώς και συνολική αξιολόγηση κάθε υλικού.

Υλικό	Μέθοδος Γήρανσης/ Διάλυμα Προσομοίωσης	Μηχανικές Ιδιότητες	Θερμικές Ιδιότητες	Χρώμα	Συνολικά
Α	Επιταχυνόμενη Γήρανση	1	3	1	1.7
	Φυσική Γήρανση Αθήνας	1	3	3	2.3
	Φυσική Γήρανση Θεσσαλονίκης	1	3	1	1.7
	Δ/μα προσομοίωσης όξινου ιδρώτα	3	3	3	3.0
	Δ/μα προσομοίωσης αλκαλικού ιδρώτα	3	2	2	2.3
	Δ/μα προσομοίωσης σμήγματος	1	3	1	1.7
				Συνολική Βαθμολογία	**2.1**
Β	Επιταχυνόμενη Γήρανση	3	3	3	3.0
	Φυσική Γήρανση Αθήνας	1	3	1	1.7
	Φυσική Γήρανση Θεσσαλονίκης	1	4	1	2.0
	Δ/μα προσομοίωσης όξινου ιδρώτα	3	3	1	2.3
	Δ/μα προσομοίωσης αλκαλικού ιδρώτα	2	3	1	2.0
	Δ/μα προσομοίωσης σμήγματος	4	4	1	3.0
				Συνολική Βαθμολογία	**2.3**
Γ	Επιταχυνόμενη Γήρανση	2	3	3	2.7
	Φυσική Γήρανση Αθήνας	3	3	1	2.3
	Φυσική Γήρανση Θεσσαλονίκης	4	4	1	3.0
	Δ/μα προσομοίωσης όξινου ιδρώτα	1	4	3	2.7
	Δ/μα προσομοίωσης αλκαλικού ιδρώτα	1	4	2	2.3
	Δ/μα προσομοίωσης σμήγματος	1	4	1	2.0
				Συνολική Βαθμολογία	**2.5**
Δ	Επιταχυνόμενη Γήρανση	2	2	1	1.7
	Φυσική Γήρανση Αθήνας	2	1	1	1.3
	Φυσική Γήρανση Θεσσαλονίκης	2	3	1	2.0
	Δ/μα προσομοίωσης όξινου ιδρώτα	2	4	3	3.0
	Δ/μα προσομοίωσης αλκαλικού ιδρώτα	3	3	2	2.7
	Δ/μα προσομοίωσης σμήγματος	1	1	1	1.0
				Συνολική Βαθμολογία	**1.9**

Η κλίμακα βαθμολόγησης ορίζεται ως εξής, με προσέγγιση 0.1:

1:κακό 2:μέτριο 3:καλό 4:πολύ καλό

8.2 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η αξιολόγηση των εξεταζόμενων υλικών όπως παρουσιάζεται στον προηγούμενο πίνακα μπορεί να οδηγήσει σε πολύ ενδιαφέροντα συμπεράσματα. Από τη συνολική βαθμολογία θα μπορούσαμε να πούμε ότι το υλικό Γ συνολικά εμφανίζει την καλύτερη απόδοση και μπορεί να χαρακτηρισθεί ως το πιο ιδανικό υλικό. Από τις επιμέρους βαθμολογίες ανά διαδικασία τα συμπεράσματα που προκύπτουν είναι τα εξής:

- Το υλικό Β είναι κατάλληλο για χρήση από έναν ασθενή που ζει σε ήπιο κλίμα και δέχεται επιδράσεις κυρίως από την ηλιακή ακτινοβολία (μεγαλύτερη βαθμολογία σε επιταχυνόμενη γήρανση)
- Το υλικό Γ είναι κατάλληλο για χρήση από έναν ασθενή που ζει σε κλίμα αντίστοιχο της Θεσσαλονίκης ή της Αθήνας, δηλαδή με έντονη βροχόπτωση, υγρασία, αυξημένες ποσότητες ρύπων και μέσες θερμοκρασίες (μεγαλύτερη βαθμολογία σε Φυσική γήρανση Αθήνας και Θεσσαλονίκης)
- Τα υλικό Α και Δ είναι ιδανικά για έναν ασθενή με έντονη εφίδρωση στο πρόσωπο που όμως δεν εκτίθεται ιδιαίτερα σε εξωτερικές συνθήκες, ενώ το Γ παρουσιάζει μια ικανοποιητική λύση στην περίπτωση που ο ασθενής εκτίθεται σε εξωτερικές συνθήκες.
- Το υλικό Β είναι ιδανική επιλογή για έναν ασθενή με προβλήματα λιπαρότητας στο δέρμα του προσώπου και ήπια έκθεση σε εξωτερικές συνθήκες ενώ αντενδείκνυται σε αυτή την περίπτωση το υλικό Δ.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ
ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΡΓΑΣΙΕΣ

Στο κεφάλαιο που ακολουθεί αναλύονται συνολικά τα αποτελέσματα (§ 9.1 Συζήτηση Αποτελεσμάτων) και παρουσιάζονται τα συμπεράσματα (§ 9.2 Συμπεράσματα) και οι μελλοντικές εργασίες (§ 9.3 Μελλοντικές Εργασίες)

9.1 ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Η Γναθοπροσωπική Προσθετική αποτελεί στις μέρες μας συμπληρωματικό κομμάτι της επανορθωτικής χειρουργικής στον τομέα της αποκατάστασης του προσώπου. Τις τελευταίες δεκαετίες έχει σημειωθεί ραγδαία άνθηση. Πολλές διαφορετικές πτυχές της επιστήμης έχουν μελετηθεί καθώς και νέες τεχνικές και υλικά έχουν αναπτυχθεί και παρουσιασθεί με σκοπό την βελτίωση των παρεχόμενων υπηρεσιών [76]. Η μέθοδος εφαρμόζεται κυρίως για την αποκατάσταση περιοχών του προσώπου τα οποία είτε υπέστησαν βλάβες (καρκίνος, ατύχημα, αστοχίες μετά από χειρουργική επέμβαση, κτλ.) είτε προϋπήρχαν (εκ γενετής δυσπλασίες). Πολλές είναι οι περιπτώσεις που έχουν καταγραφεί όπου η κλασική χειρουργική αδυνατεί να αντιμετωπίσει τέτοιου είδους βλάβες και δεν είναι λίγες οι φορές που δημιουργούνται οι χειροτερεύουν ατέλειες στο πρόσωπο μετά από μία επέμβαση. Σκοπός της Γναθοπροσωπικής Προσθετικής είναι όχι μόνο το κομμάτι της αποκατάστασης της αισθητικής του προσώπου αλλά επίσης και η αποκατάσταση της ομιλίας, της κατάποσης και γενικότερα η αναβάθμιση του επιπέδου της ζωής του ατόμου [232]. Τα πολυμερή υλικά τα οποία κυρίως χρησιμοποιούνται στη Γναθοπροσωπική Προσθετική, για την κατασκευή ενδοστοματικών και εξωστοματικών προσθέτων, είναι ο πολύ μεθακρυλικός μεθυλεστέρας (ακρυλική ρητίνη) (PMMA), και οι πολυδιμέθυλο σιλοξάνες [12, 28, 29, 37, 102]. Οι εξωστοματικές προσθέσεις συγκρατούνται με συγκολλητικές ουσίες ή εμφυτεύματα ενσωματωμένα στα οστά του προσώπου. Σχετικά με την αποδοχή από τους ασθενείς καθώς και την διατηρησημότητα και την αποκατάσταση των βλαβών, υλικά όπως η πολυδιμέθυλο σιλοξάνη καθώς και τα εμφυτεύματα προσώπου αποτέλεσαν τα τελευταία χρόνια επανάσταση στην γναθοπροσωπική προσθετική [76, 233].

Καθώς η επιστήμη της γναθοπροσωπικής προσθετικής αναπτύσσεται και η απαίτηση για νέες προσθέσεις ολοένα και αυξάνεται γίνεται επιτακτική η ανάγκη για πιο συχνή και περιοδική μελέτη της αποτελεσματικότητάς της, μέσω της εξέτασης των χρησιμοποιούμενων υλικών και των εφαρμοζόμενων τεχνικών. Κατανοώντας τις αδυναμίες και τα προβλήματα που προκύπτουν μπορούν να βελτιωθούν και να οδηγήσουν σε πιο αποδεκτές, βιώσιμες και αισθητικά αναβαθμισμένες προσθέσεις προσώπου. Η διαδικασία αυτή μπορεί να επιτευχθεί με την συμμετοχή τόσο των ασθενών στους οποίους εφαρμόζονται οι προσθέσεις όσο και των επιστημόνων που τις κατασκευάζουν και τις εφαρμόζουν [106]. Η συμμετοχή των ασθενών γίνεται μέσω κλινικών μελετών στις οποίες καλούνται να απαντήσουν σχετικά με την άνετη εφαρμογή των προσθέσεων, το χρώμα της καθώς και η διατήρησή του, η ευκολία συντήρησής της, το κόστος της η διατήρησή της και το συνολικό της αποτέλεσμα [17, 18, 106, 234, 235]. Στο σύνολο τους οι ασθενείς δείχνουν έναν υψηλό βαθμό αποδοχής στις γναθοπροσωπικές προσθέσεις δεδομένου ότι βελτίωσαν το επίπεδο της ζωής τους και συνέβαλαν στην επανένταξή τους στην κοινωνία. Παρόλα αυτά τα βασικά προβλήματα που εντοπίζουν οι ασθενείς είναι οι μεταβολές στο χρώμα και η αποικοδόμηση της πρόσθεσης όπου αντιλαμβάνονται δευτερευόντως.

Η διατηρησιμότητα μιας εξωστοματικής πρόσθεσης ποικίλει και εξαρτάται, μεταξύ άλλων και από τον τρόπο συγκράτησής τους. Οι προσθέσεις που στηρίζονται σε εμφυτεύματα παρουσιάζουν διπλάσιο χρόνο ζωής, 18-24 μήνες, συγκριτικά με τις προσθέσεις που συγκρατούνται με συγκολλητικές ουσίες και διατηρούνται 7-12 μήνες [236]. Πιθανότατα αυτό οφείλεται στις μεταβολές που επιπρόσθετα υφίσταται η πρόσθεση στα σημεία επαφής της με τις συγκολλητικές ουσίες [17, 105, 237]. Οι πιο σημαντικές αιτίες που μειώνουν τον χρόνο ζωής μιας πρόσθεσης είναι η μεταβολή του χρώματος (71.4%), η κακή συντήρηση (40.8%), ο σχισμός (36.7%), η κακή τοποθέτηση της πρόσθεσης (26.5%), η φθορά των συγκολλητικών ουσιών, η αποκόλληση της πρόσθεσης (12.2%) και τέλος η δυσαρέσκεια των ασθενών με την πρόσθεση (6.1%). Τα προβλήματα αυτά προκαλούνται κατά την διάρκεια που χρησιμοποιείται η πρόσθεση από τον ασθενή και εκτίθεται σε ποικίλους παράγοντες που αφορούν είτε την επαφή της πρόσθεσης με το ανθρώπινο σώμα είτε την επαφή με το περιβάλλον [106]. Άλλοι παράγοντες που μπορεί να επηρεάσουν την ποιότητα μιας πρόσθεσης είναι ο χειρισμός της κατά το στάδιο της προετοιμασίας, και η δημιουργία

φυσαλίδων ή/και πόρων από αέρα που εγκλωβίζεται κατά την ανάμιξή του υλικού με τον καταλύτη και τις χρωστικές. Οι πόροι που δημιουργούνται μπορεί να αποτελέσουν την έναρξη του σχισμού της πρόσθεσης καθώς επίσης και να συσσωρεύσουν τις εκκρίσεις του προσώπου [102, 238] ή και να συντελέσουν στην δημιουργία αποικίας βακτηρίων [239]. Ομοίως με τα προηγούμενα δεδομένα σε άλλη εργασία αναφέρονται τα ποσοστά αστοχίας μιας πρόσθεσης ως αποτέλεσμα της δημιουργίας πόρων ως εξής: απώλεια της αισθητικής της πρόσθεσης (83.7%), ενίσχυση αποικίας βακτηρίων (67.3%), απώλεια χρώματος πρόσθεσης (57.1%) και δυσκολίες στην ολοκλήρωση της πρόσθεσης (46.9%). Στην προσπάθεια τους να μειώσουν την δημιουργία πόρων ή κατασκευαστές εφαρμόζουν διάφορες τεχνικές όπως την τοποθέτηση των μιγμάτων υπό πίεση μετά την ανάμιξη κατά την προετοιμασία της πρόσθεσης, την μηχανική ανάμιξη υπό κενό και την απαέρωση των μιγμάτων [106]. Αξιολογώντας τις μεταβολές που υφίσταται μια πρόσθεση από μια άλλη οπτική γωνία, τον τρόπο που επηρεάζει κάθε δράση την πρόσθεση, η συντήρησή της έχει επιπτώσεις στο χρόνο ζωής της και μεταβάλλει σημαντικά το χρώμα της, η κατασκευή της πρόσθεσης η οποία επιδρά κυρίως στον χρωματισμό της πρόσθεσης, ο σχεδιασμός της πρόσθεσης και λέγοντας σχεδιασμός εννοείται σαφώς όχι μόνο ο σχεδιασμός του καλουπιού αλλά και η επιλογή του κατάλληλου υλικού [106].

Γίνεται λοιπόν φανερό ότι οι παράγοντες που επηρεάζουν μία πρόσθεση ποικίλουν. Οι μεταβολές που υφίσταται μία πρόσθεση οφείλονται τόσο στις τεχνικές και τα υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται κατά την κατασκευή της όσο και σε παράγοντες που επιδρούν κατά την διάρκεια χρήσης τους από τους ασθενείς όπως οι εκκρίσεις του σώματος, οι κλιματικοί παράγοντες, ο τρόπος συντήρησης και τα καθαριστικά διαλύματα κτλ.

Τα πειράματα της παρούσας Διδακτορικής διατριβής περιλαμβάνουν την μελέτη τριών εμπορικά διαθέσιμων πολυμερών πολυδιμέθυλο σιλοξάνης (υλικά Α, Β και Γ) και ένα εργαστηριακό πολυμερές χλωριούχου πολυαιθυλενίου (υλικό Δ). Μελετήθηκαν οι επιδράσεις της φυσικής γήρανσης και της τεχνητής καθώς και διαλυμάτων προσομοίωσης εκκρίσεων προσώπου στις ιδιότητές τους. Πραγματοποιήθηκε φυσική γήρανση σε δύο περιοχές της Ελλάδας, την Αθήνα και τη Θεσσαλονίκη καθώς και τεχνητή σε εργαστηριακή συσκευή γήρανσης. Τα διαλύματα προσομοίωσης εκκρίσεων περιελάμβαναν διαλύματα όξινου και αλκαλικού ιδρώτα καθώς και σμήγματος. Οι ιδιότητες που εξετάσθηκαν ήταν μηχανικές, θερμικές και το χρώμα.

Στο κεφάλαιο 5 παρουσιάζονται οι επιδράσεις της γήρανσης και των διαλυμάτων προσομοίωσης στις μηχανικές ιδιότητες συμπίεσης, εφελκυσμού και επιφανειακής σκληρότητας. Οι μεταβολές παρουσιάζονται με τη μορφή διαγραμμάτων και σε πίνακες φαίνονται οι εκτιμούμενες παράμετροι των μαθηματικών προτύπων μέσω των οποίων μπορούμε να αντλήσουμε πληροφορίες για την τάση των ιδιοτήτων με την αύξηση του χρόνου ακτινοβόλησης και εμβάπτισης. Πιο αναλυτικά σχετικά με την συμπίεση παρατηρούμε ότι για το υλικό Α παρουσιάζεται μείωση της μέγιστης τάσης και της μέγιστης παραμόρφωσης σε όλες τις διαφορετικές γηράνσεις ενώ αντίθετα παρουσιάζεται αύξηση του μέτρου ελαστικότητας και της παραμέτρου ιξωδοελαστικότητας. Αντίστοιχη συμπεριφορά παρουσιάζει και το υλικό Β. Το υλικό Γ παρουσιάζει και αυτό μείωση στην μέγιστη τάση εκτός από την γήρανση της Θεσσαλονίκης που παρουσιάζει αύξηση. Η μέγιστη παραμόρφωση αυξάνεται καθώς αυξάνεται ο χρόνος ακτινοβόλησης ενώ το μέτρο ελαστικότητας παρουσιάζει μείωση. Η ιξωδοελαστική παράμετρος παρουσιάζει αύξηση στην επιταχυνόμενη γήρανση και μείωση στις γηράνσεις της Αθήνας και της Θεσσαλονίκης. Στο υλικό Δ η μέγιστη τάση αυξάνεται εκτός από την επιταχυνόμενη γήρανση που μειώνεται. Η μέγιστη τάση αυξάνεται ενώ αντίθετα το μέτρο ελαστικότητας μειώνεται με την αύξηση του χρόνου γήρανσης. Η ιξωδοελαστική παράμετρος αυξάνεται κατά την επιταχυνόμενη γήρανση ενώ μειώνεται στις γηράνσεις της Αθήνας και της Θεσσαλονίκης. Οι παράμετροι εφελκυσμού όπως παρουσιάζονται στα διαγράμματα και του πίνακες για το υλικό Α και Β παρουσιάζουν κοινή τάση εκτός από την παράμετρο ιξωδοελαστικότητας και των δύο υλικών στην επιταχυνόμενη γήρανση που μειώνεται καθώς αυξάνεται ο χρόνος ακτινοβόλησης. Αντίστοιχα για το υλικό Γ παρουσιάζεται κοινή συμπεριφορά εκτός από την μέγιστη τάση

που σε όλες τις γηράνσεις παρουσιάζει αύξηση με την αύξηση του χρόνου ακτινοβόλησης. Επίσης η μέγιστη παραμόρφωση του υλικού στη γήρανση της Αθήνας παρουσιάζει μείωση με την αύξηση του χρόνου ακτινοβόλησης. Το υλικό Δ παρουσιάζει και αυτό αντίστοιχη συμπεριφορά με μόνη διαφορά την αύξηση που παρατηρείται στη μέγιστη τάση με τον χρόνο ακτινοβόλησης κατά την επιταχυνόμενη γήρανση. Η επιφανειακή σκληρότητα των υλικών Α και Β αυξάνεται με τον χρόνο ακτινοβόλησης και στις τρεις γηράνσεις ενώ αντίθετα μειώνεται για τα υλικά Γ και Δ. Θα πρέπει να σημειωθεί βέβαια ότι οι μεταβολές της επιφανειακής σκληρότητας του υλικού Α δεν είναι στατιστικά σημαντικές. Μετά την εμβάπτιση των υλικών στα διαλύματα προσομοίωσης των εκκρίσεων προσώπου παρατηρείται ότι σχετικά με τα πειράματα συμπίεσης, η μέγιστη τάση μειώθηκε σε όλα τα υλικά σε όλα τα διαλύματα εκτός από το υλικό Β στο διάλυμα του όξινου ιδρώτα και το υλικό Δ στο διάλυμα του αλκαλικού ιδρώτα που σημείωσε αύξηση με την αύξηση του χρόνου εμβάπτισης. Η μέγιστη παραμόρφωση παρουσίασε επίσης μείωση σε όλα τα υλικά στα υδατικά διαλύματα ενώ παρουσίασε αύξηση στο διάλυμα του σμήγματος. Το μέτρο ελαστικότητας παρουσίασε αύξηση σε όλα τα διαλύματα σε όλα τα υλικά εκτός από το υλικό Α και Δ στο διάλυμα του σμήγματος. Η ιξωδοελαστική παράμετρος παρουσίασε αύξηση σε όλα τα διαλύματα στο υλικό Δ, στο υλικό Α στο διάλυμα του σμήγματος και στο υλικό Β στο διάλυμα του όξινου ιδρώτα. Από τις εκτιμούμενες τιμές των παραμέτρων και τα διαγράμματα των πειραμάτων εφελκυσμού παρατηρούμε ότι η μέγιστη τάση αυξήθηκε σε όλες τις περιπτώσεις εκτός από το υλικό Α στα διαλύματα αλκαλικού ιδρώτα και σμήγματος. Αντίθετα στα περισσότερα υλικά και διαλύματα η μέγιστη παραμόρφωση παρουσίασε μείωση με την αύξηση του χρόνου εμβάπτισης. Ωστόσο στα διαλύματα όξινου ιδρώτα η μέγιστη παραμόρφωση αυξήθηκε για τα υλικά Γ και Δ. Το μέτρο ελαστικότητας όλων των υλικών παρουσίασε αυξητική τάση με τον χρόνο εμβάπτισης σε όλα τα διαλύματα. Το μέτρο ιξωδοελαστικότητας παρουσίασε και αυτό αύξηση εκτός από το υλικό Β στα υδατικά διαλύματα και το υλικό Γ στο σμήγμα. Η επιφανειακή σκληρότητα όλων των υλικών σε όλα τα διαλύματα μεταβλήθηκε στατιστικά σημαντικά. Συγκεκριμένα εκτός από το υλικό Δ στο διάλυμα του σμήγματος, παρουσίασαν αυξητική τάση με την αύξηση του χρόνου εμβάπτισης. Στα υλικά Γ και Δ παρατηρείται μείωση στη μάζα τους μετά την εμβάπτισή τους στο διάλυμα του σμήγματος ενώ στα υπόλοιπα διαλύματα παρατηρείται αύξηση. Στα υλικά Α και Β παρατηρείται αύξηση σε όλα τα διαλύματα. Το μοριακό βάρος ανάμεσα στις συνδέσεις διασταυρώσεως δείχνει να μειώνεται σε όλες τις περιπτώσεις για τα υλικά Α και Β ενώ για το υλικό Γ αυξάνεται κατά την γήρανση και μειώνεται στα διαλύματα προσομοίωσης.

Στο κεφάλαιο έξι παρουσιάζονται οι μεταβολές των θερμοκρασιών υαλώδους μετάπτωσης και τήξης καθώς και του βαθμού κρυσταλλικότητας των υλικών μετά την γήρανσή τους και την εμβάπτιση στα διαφορετικά διαλύματα προσομοίωσης των εκκρίσεων του προσώπου. Συγκεκριμένα η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης παρουσίασε αύξηση στα υλικά Α και Β σε όλες τις γηράνσεις με την αύξηση του χρόνου γήρανσης. Στα υλικά Γ και Δ αντίθετα παρουσιάσθηκε μείωση εκτός από το υλικό Δ στη γήρανση της Θεσσαλονίκη όπου βέβαια δεν σημειώθηκε στατιστικά σημαντική μεταβολή. Η θερμοκρασία τήξης σημείωσε γενικά αυξητική τάση με την αύξηση του χρόνου ακτινοβόλησης εκτός από το υλικό Α που παρουσίασε μείωση σε όλες τις γηράνσεις. Σε σχέση με τα πειράματα εμβάπτισης των υλικών στα διαλύματα η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης αυξήθηκε σε όλες τις περιπτώσεις εκτός από το υλικό Δ στο διάλυμα του σμήγματος. Η θερμοκρασία τήξης για τα υλικά Α, Β και Γ παρουσίασε μείωση με την αύξηση του χρόνου εμβάπτισης σε όλα τα διαλύματα ενώ αντίθετα για το υλικό Δ παρουσίασε αύξηση.

Ο βαθμός κρυσταλλικότητας των υλικών δεν παρουσιάζει μια ξεκάθαρη τάση με την αύξηση του χρόνου ακτινοβόλησης. Ωστόσο μεταβάλλεται σε ορισμένες περιπτώσεις αρκετά και θα πρέπει να αξιολογηθεί η μεταβολή αυτή παράλληλα με τις μεταβολές και άλλων παραμέτρων. Στα διαλύματα προσομοίωσης εκκρίσεων ο βαθμός κρυσταλλικότητας των υλικών επίσης δεν παρουσιάζει μια απόλυτη τάση με την αύξηση του χρόνου εμβάπτισης εντούτοις διαφαίνεται μια μείωση στα υλικά Α και Β σε όλα τα διαλύματα και στο Δ στο διάλυμα όξινου ιδρώτα. Στις υπόλοιπες περιπτώσεις θα μπορούσαμε να πούμε ότι παρατηρείται μια πτωτική τάση με την αύξηση του χρόνου εμβάπτισης.

Στο κεφάλαιο εφτά παρουσιάζονται οι επιδράσεις στη συνολική μεταβολή του χρώματος των υλικών μετά τις διαφορετικές γηράνσεις και την εμβάπτισή τους στα διαφορετικά διαλύματα προσομοίωσης εκκρίσεων του προσώπου. Οι συνολικές μεταβολές χρώματος ήταν στατιστικά σημαντικές για όλα τα υλικά σε όλες τις γηράνσεις. Πιο σημαντικές ήταν αυτές που παρατηρήθηκαν στην γήρανση της Θεσσαλονίκης και γενικότερα του υλικού Δ. Αναφορικά με τις μεταβολές μετά την εμβάπτιση των υλικών στα διαλύματα οι μεταβολές που εμφάνισαν όλα τα υλικά μετά την εμβάπτισή τους σε όλα τα διαλύματα ήταν στατιστικά σημαντικές, ωστόσο αυτές που παρατηρούνται στα υλικά μετά την εμβάπτισή τους στο σμήγμα είναι μεγαλύτερες.

9.2 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι μηχανικές ιδιότητες, οι θερμικές μεταπτώσεις καθώς και το χρώμα των τεσσάρων υλικών που μελετήθηκαν μεταβλήθηκαν σημαντικά τόσο μετά τις διαφορετικές γηράνσεις όσο και μετά τις εμβαπτίσεις στα διαφορετικά διαλύματα προσομοίωσης των εκκρίσεων του προσώπου. Οι μεταβολές για κάθε υλικό και σε κάθε διεργασία αποικοδόμησης ήτανε διαφορετική. Κατά την αποικοδόμηση των πολυμερών υλικών λαμβάνουν χώρα κυρίως δύο φαινόμενα, το σπάσιμο των αλυσίδων, είτε μεταξύ των κύριων αλυσίδων του πλέγματος είτε μέσα στην ίδια την αλυσίδα, με αποτέλεσμα τον σταδιακό αποπολυμερισμό του, και η δημιουργία συνδέσεων διασταυρώσεως με αποτέλεσμα τη δημιουργία πλέγματος ή την ενίσχυση του ήδη υπάρχοντος. Οι μηχανισμοί αυτοί πραγματοποιούνται ταυτόχρονα κατά την εξέλιξη του φαινομένου, ωστόσο σε κάθε περίπτωση κάποιος υπερισχύει. Όταν ο κυρίαρχος μηχανισμός είναι το σπάσιμο των αλυσίδων οι μεταβολές στις μηχανικές ιδιότητες και τις θερμικές μεταπτώσεις είναι ενδεικτικές ενός υλικού που γίνεται πιο μαλακό και όλκιμο. Ενδεικτικά το μέτρο ελαστικότητας μειώνεται ενώ παρατηρείται και μείωση στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Αντίθετα όταν ο κυρίαρχος μηχανισμός είναι η δημιουργία συνδέσεων διασταυρώσεως παρατηρούνται μεταβολές αντίστοιχες ενός σκληρού και εύθραυστου υλικού. Το μέτρο ελαστικότητας και η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης αυξάνονται. Δύο από τις τρεις σιλικόνες που μελετήθηκαν εμφανίζονται μετά τις διεργασίες αποικοδόμησης συνήθως πιο σκληρές και εύθραυστες ενώ η τρίτη σιλικόνη και το χλωριούχο πολυαιθυλένιο έγιναν πιο μαλακά και όλκιμα. Αξίζει βέβαια να σημειωθεί ότι οι μεταβολές αυτές δεν συμβαδίζουν πάντα με τις μεταβολές στην επιφάνεια των υλικών οι οποίες επηρεάζονται επίσης και από την υγρασία. Η συνολική μεταβολή του χρώματος των τεσσάρων υλικών ήταν επίσης πολύ σημαντική σε όλες τις περιπτώσεις με πιο αισθητή αυτή που παρουσίασε το χλωριούχο πολυαιθυλένιο. Το χρώμα των γναθοπροσωπικών προσθέσεων αποτελεί πολύ σημαντική παράμετρο τόσο για του ασθενείς όσο και για τους θεράποντες ιατρούς δεδομένου ότι το αισθητικό πρόβλημα που παρουσιάζεται όταν μεταβληθεί σημαντικά το χρώμα τους είναι ο κυριότερος λόγος αποκατάστασης μίας πρόσθεσης. Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την παρούσα διατριβή αναλύονται στις παραγράφους που ακολουθούν.

Οι μηχανικές ιδιότητες των μελετώμενων υλικών φαίνεται να επηρεάζονται σημαντικά από την γήρανση και τα διαλύματα προσομοίωσης των εκκρίσεων του προσώπου. Οι μεταβολές αυτές γίνονται πιο σημαντικές καθώς αυξάνεται η διάρκεια του κάθε φαινομένου. Οι περισσότερες από τις μετρούμενες ιδιότητες μεταβλήθηκαν στατιστικά σημαντικά με την αύξηση του χρόνου ακτινοβόλησης και εμβάπτισης. Κατά την αποικοδόμηση των πολυμερών υλικών λαμβάνουν χώρα κυρίως δύο φαινόμενα όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενη παράγραφο, το σπάσιμο των αλυσίδων, είτε μεταξύ των κύριων αλυσίδων του πλέγματος είτε μέσα στην ίδια την αλυσίδα, με αποτέλεσμα τον σταδιακό αποπολυμερισμό του, και η δημιουργία συνδέσεων διασταυρώσεως με αποτέλεσμα τη δημιουργία πλέγματος ή την ενίσχυση του ήδη υπάρχοντος. Οι μηχανισμοί αυτοί πραγματοποιούνται ταυτόχρονα κατά την εξέλιξη του φαινομένου, ωστόσο σε κάθε περίπτωση κάποιος υπερισχύει. Κατά την γήρανση οι μετρήσεις έδειξαν ότι στο υλικό Α και Β ο κυρίαρχος μηχανισμός ήταν η δημιουργία συνδέσεων διασταυρώσεως και παρατηρήθηκε μείωση του μοριακού βάρους μεταξύ των συνδέσεων διασταυρώσεως και αύξηση του μέτρου ελαστικότητας και της

επιφανειακής τους σκληρότητας που δείχνουν πως τα υλικά έγιναν πιο σκληρά και έχασαν την ελαστικότητά τους και έγιναν πιο εύθραυστα αφού μειώθηκε και το σημείο θραύσης τους και το μέγιστο σημείο συμπίεσής τους. Επίσης η ιξωδοελαστική παράμετρος μεταβλήθηκε σημαντικά και δείχνει την απομάκρυνσή τους από την ιδανική συμπεριφορά. Αντίθετα τα υλικά Γ και Δ παρουσίασαν αντίθετη συμπεριφορά. Το μοριακό βάρος μεταξύ των συνδέσεων διασταυρώσεως του υλικού Δ δεν καταστεί δυνατόν να μετρηθεί ωστόσο οι μεταβολές στις μετρούμενες ιδιότητές του κατά την γήρανση οδηγούν στο συμπέρασμα ότι ο κυρίαρχος μηχανισμός είναι το σπάσιμο των αλυσίδων και ο πιθανός αποπολυμερισμός τους. Τα υλικά Γ και Δ παρουσίασαν μείωση του μέτρου ελαστικότητάς τους ενώ αντίθετα η επιφανειακή τους σκληρότητα αυξήθηκε. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι μηχανισμοί αποικοδόμησης επιφανειακά πιθανώς να διαφέρουν από αυτές στην κύρια μάζα των υλικών. Τα σημεία θραύσης των υλικών παρουσίασαν αύξηση ενώ τα μέγιστα σημεία συμπίεσης μείωση. Θα μπορούσαμε λοιπόν να πούμε ότι τα υλικά Γ και Δ έγιναν πιο μαλακά και όλκιμα. Σχετικά με τις διαφορετικές γηράνσεις θα μπορούσαμε επίσης να συμπεράνουμε ότι οι μεταβολές στα υλικά Α και Β ήταν πιο σημαντικές στην γήρανση της Αθήνας σε σχέση με αυτή της Θεσσαλονίκης, στα υλικά Γ δεν παρουσιάστηκαν σημαντικές διαφορές μεταξύ τους, ενώ το υλικό Δ επηρεάστηκε περισσότερο από την γήρανση της Θεσσαλονίκης. Η επιταχυνόμενη γήρανση σε κάποιες ιδιότητες επηρέασε περισσότερο και σε κάποιες λιγότερο από τις φυσικές γηράνσεις χωρίς να υπάρχει ξεκάθαρη τάση. Στα υλικά προσομοίωσης των εκκρίσεων του προσώπου τα τέσσερα υλικά παρουσιάζουν αύξηση στο μέτρο ελαστικότητας και της επιφανειακής τους σκληρότητας εκτός από το υλικό Δ στον διάλυμα του σμήγματος. Τα μοριακά βάρη ανάμεσα στις συνδέσεις διασταυρώσεως που υπολογίστηκαν για τα υλικά Α, Β και Γ μειώθηκαν και συμπεραίνουμε ότι δημιουργήθηκαν δεσμοί διασταυρώσεως οι οποίοι οδήγησαν και στην αύξηση του μέτρου ελαστικότητας και στις περισσότερες περιπτώσεις και στη μείωση των σημείων θραύσεως και μέγιστης συμπίεσης. Η συμπεριφορά του υλικού Δ στο διάλυμα του σμήγματος το οποίο φαίνεται να έγινε πιο μαλακό, ενδεχομένως να οφείλεται και στην ενδεχόμενη διάλυση κάποιων από τα συστατικά του πλέγματός του στο λιπαρό διάλυμα. Αυτό επιβεβαιώνεται και από την μείωση της μάζας των δοκιμίων του υλικού Δ μετά την εμβάπτισή του στο διάλυμα του σμήγματος. Οι επιδράσεις των διαλυμάτων εμβάπτισης στα υλικά όπως ειπώθηκε και νωρίτερα μπορεί να ελέγχονται, εκτός από τους μηχανισμούς δημιουργίας δεσμών διασταυρώσεως και σχισμού αλυσίδων, και από την απορρόφηση συστατικών από το διάλυμα ή/και από την απομάκρυνση συστατικών του πολυμερούς από το πλέγμα του στο διάλυμα.

Οι θερμικές μεταπτώσεις των μελετώμενων υλικών φαίνεται να επηρεάζονται σημαντικά από την γήρανση και τα διαλύματα προσομοίωσης των εκκρίσεων του προσώπου. Οι περισσότερες από τις μεταβολές αυτές είναι στατιστικά σημαντικές. Στις μετρήσεις που αφορούσαν τις γηράνσεις τα υλικά Α και Β παρουσίασαν αύξηση στο σημείο υαλώδους μετάπτωσής τους. Η τάση αυτή ενισχύει το συμπέρασμα και τις μετρήσεις του προηγούμενου κεφαλαίου ότι τα υλικά Α και Β παρουσιάζονται ως πιο σκληρά. Γενικά η αύξηση των συνδέσεων διασταυρώσεως μειώνουν τον ελεύθερο χώρο των αλυσίδων και περιορίζουν την κίνησή τους με αποτέλεσμα την αύξηση του σημείου υαλώδους μετάπτωσης. Βασιζόμενοι στη θεωρία θα έπρεπε ταυτόχρονα να παρατηρηθεί μείωση του βαθμού κρυσταλλικότητας και του σημείου τήξης. Το οποίο εν μέρει παρατηρήθηκε αν αγνοήσει κανείς το γεγονός ότι το υλικό Β παρουσίασε αυξητική τάση στο σημείο υαλώδους μετάπτωσής του. Τα υλικά Γ και Δ παρουσίασαν μείωση στο σημείο υαλώδους μετάπτωσής τους με εξαίρεση την γήρανση της Αθήνας στην οποία παρουσίασε οριακή αύξηση χωρίς όμως η μεταβολή αυτή να θεωρείται στατιστικά σημαντική. Και αυτή η συμπεριφορά έρχεται να επιβεβαιώσει τα συμπεράσματα και τις μετρήσεις του προηγουμένου κεφαλαίου όπου τα υλικά γίνονται πιο μαλακά. Επίσης όπως ήταν αναμενόμενο η θερμοκρασία τήξης και ο βαθμός κρυσταλλικότητας αυξάνονται. Στα διαλύματα προσομοίωσης όλα τα υλικά εκτός από το Δ στο διάλυμα του σμήγματος παρουσίασαν αύξηση στο σημείο υαλώδους μετάπτωσής τους το οποίο οδηγεί και πάλι στο συμπέρασμα ότι το φαινόμενο της δημιουργίας συνδέσεων διασταυρώσεως είναι ο κυρίαρχος μηχανισμός αποικοδόμησης στα υλικά Α, Β, Γ και Δ στα υδατικά διαλύματα ενώ το υλικό Δ στο διάλυμα του σμήγματος

πιθανώς να επηρεάζεται από την απελευθέρωση κάποιων από τα συστατικά του στο διάλυμα. Οι μεταβολές των μετρούμενων θερμικών ιδιοτήτων επηρεάστηκαν στατιστικά σημαντικά από τις διαφορετικές γηράνσεις και τα διαφορετικά διαλύματα προσομοίωσης των εκκρίσεων του προσώπου με μόνη εξαίρεση το σημείο τήξης του υλικού Γ.

Το χρώμα είναι ίσως η βασικότερη αιτία αντικατάστασης μίας πρόσθεσης προσώπου. Αυτό οφείλεται στην ανασφάλεια που αισθάνονται οι ασθενείς για το αισθητικό αποτέλεσμα της πρόσθεσής τους. Επομένως αν και η ιδιότητα χρώμα δεν είναι σημαντικότερη για ένα πολυμερές υλικό εντούτοις είναι υψίστης σημασίας όταν πρόκειται για υλικά που χρησιμοποιούνται στη γναθοπροσωπική προσθετική. Η συνολική μεταβολή του χρώματος των τεσσάρων υλικών ήταν πολύ σημαντική σε όλες τις περιπτώσεις με πιο αισθητή αυτή που παρουσίασε το χλωριούχο πολυαιθυλένιο. Οι μεταβολές που παρατηρήθηκαν στις γηράνσεις ήταν διαφορετικές σε κάθε τύπο γήρανσης. Η γήρανση στη Θεσσαλονίκη φαίνεται πως επηρεάζει περισσότερο τη μεταβολή του χρώματος των υλικών ενώ συνολικά το υλικό Δ φαίνεται πως είναι το λιγότερο χρωματικά σταθερό. Τα διαλύματα προσομοίωσης εκκρίσεων του προσώπου επηρεάζουν σημαντικά και αυτά το χρώμα των υλικών με πιο αισθητές τις μεταβολές που παρατηρούνται στα υλικά που εμβαπτίστηκαν στο διάλυμα του σμήγματος. Οι μεταβολές χρώματος που εντοπίστηκαν σε όλα τα υλικά σε όλες τις περιπτώσεις ήταν ΔΕ>1, και χαρακτηρίζονται σίγουρα ορατές. Σύμφωνα με πρόσφατη μελέτη που έχει γίνει αναφορικά με τις αποδεκτές μεταβολές στο χρώμα των γναθοπροσωπικών προσθέσεων [217], τα όρια για την αντιληπτή και την αποδεκτή τιμή της μεταβολής του χρώματος ορίζονται 1.1/0.7 και 3.0/2.1 αντίστοιχα. Οι διπλές τιμές αναφέρονται σε ανοιχτόχρωμες και σκουρόχρωμες αποχρώσεις αντίστοιχα. Σε αντίστοιχη μελέτη σε υλικά προσθέσεων χεριών τα όρια αυτά την αντιληπτή και την αποδεκτή τιμή της μεταβολής του χρώματος ορίστηκαν ως 0.8/1.8 και 1.3/2.65 αντίστοιχα για ανοιχτόχρωμες και σκουρόχρωμες αποχρώσεις [216]. Στην παρούσα εργασία οι μεταβολές που είναι μεγαλύτερες από 1.1 θεωρούνται ως αντιληπτές και μεγαλύτερες από 3 ως κλινικά μη αποδεκτές [240]. Με βάση τα όρια που θέσαμε οι μεταβολές όπως ειπώθηκε και νωρίτερα όλων των υλικών σε όλες τις περιπτώσεις είναι ορατές και αντιληπτές. Συγκεκριμένα η επιταχυνόμενη γήρανση επηρεάζει περισσότερο το υλικό Α του οποίου οι μεταβολές κρίνονται μη αποδεκτές, ενώ τα υλικά Β, Γ και Δ κινούνται στα όρια των επιτρεπτών ορίων. Οι γηράνσεις στη Θεσσαλονίκη και την Αθήνα οδηγούν τα υλικά Β, Γ και Δ σε μεταβολές μη αποδεκτές ενώ το υλικό Α παρουσιάζει αποδεκτές τιμές μετά τη γήρανση της Αθήνας ενώ γίνονται μη αποδεκτές μετά το εξάμηνο έκθεσης του στη Θεσσαλονίκη. Σε ότι αφορά τα διαλύματα προσομοίωσης εκκρίσεων προσώπου και τις μεταβολές που προκαλούν το υλικό Β σε όλα τα διαλύματα παρουσιάζει μη αποδεκτές μεταβολές ενώ το υλικό Δ σε όλα τα διαλύματα κινείται στα όρια του επιτρεπτού. Τα υλικά Α και Γ παρουσιάζουν επιτρεπτές μεταβολές στα υδατικά διαλύματα και μη αποδεκτές στο διάλυμα σμήγματος.

Η τεχνητή γήρανση όπως είδαμε σε προηγούμενο κεφάλαιο προσομοιάζει 42 και 51 ημέρες έκθεσης στην Αθήνα και τη Θεσσαλονίκη αντίστοιχα. Ωστόσο παρατηρώντας τις μεταβολές στις ιδιότητες παρατηρεί κανείς ότι κάποιες φορές είναι της ίδιας τάξης με αυτές μετά από 12 μήνες έκθεσης σε αυτές τις περιοχές. Αποδεικνύεται έτσι αυτό που υποστηρίζεται στη θεωρία ότι δεν μπορεί κανείς να προσομοιώσει την πραγματική γήρανση στο περιβάλλον αν δεν ληφθούν υπόψη όλοι οι παράγοντες που επιδρούν στην φυσική έκθεση, όπως ρύποι, βροχόπτωση, υγρασία, σκόνη κτλ. Παρόλα αυτά αποτελεί μία καλή μεθοδολογία γρήγορης εξέτασης και μελέτης των υλικών εφόσον τα αποτελέσματα αξιολογηθούν σωστά. Στην προκειμένη περίπτωση δεν μπορούμε να κάνουμε σύγκριση των αποτελεσμάτων της τεχνητής γήρανσης με τις φυσικές, όμως η τάση των ιδιοτήτων και οι μηχανισμοί αποικοδόμησης των υλικών ήταν η ίδια. Σε αυτό σαφώς βοήθησε το γεγονός ότι η τεχνητή γήρανση πραγματοποιήθηκε σε συνθήκες προσομοίωσης του φάσματος της ηλιακής ακτινοβολίας και όχι σε υπεριώδη όπως γίνεται συνήθως.

Η γήρανση και οι εκκρίσεις του προσώπου όπως γίνεται αντιληπτό αποτελούν πολύ σημαντικό παράγοντα υποβάθμισης των γναθοπροσωπικών προσθέσεων. Οι συνθήκες και ο χρόνος γήρανσης επίσης καθορίζουν τις μεταβολές στις θερμοφυσικές τους ιδιότητες. Οι

γναθοπροσωπικές προσθέσεις επηρεάζονται επίσης σημαντικά από τις εκκρίσεις του προσώπου. Η χρονική διάρκεια και σε αυτή την περίπτωση φαίνεται να παίζει σημαντικό ρόλο. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν απλά μαθηματικά πρότυπα πρόβλεψης των θερμοφυσικών ιδιοτήτων, τα οποία περιλαμβάνουν παραμέτρους με φυσική σημασία. Τα συμπεράσματα που προέκυψαν για κάθε μία από τις εξεταζόμενες ιδιότητες θα μπορούσαν να συνοψισθούν στα παρακάτω:

- Τα υλικά Α και Β μετά τις διαφορετικές γηράνσεις και τα διαλύματα προσομοίωσης εμφανίζονται πιο σκληρά και εύθραυστα.
- Το υλικό Γ μετά τις διαφορετικές γηράνσεις έγινε πιο μαλακό και όλκιμο ενώ μετά τα διαλύματα προσομοίωσης έγινε πιο σκληρό.
- Το υλικό Δ μετά τις διαφορετικές γηράνσεις και την εμβάπτιση στο διάλυμα του σμήγματος έγινε πιο μαλακό ενώ μετά την εμβάπτιση στα υδατικά διαλύματα έγινε πιο σκληρό.
- Οι φυσικές γηράνσεις προκάλεσαν κυρίως μη επιτρεπτές μεταβολές σε όλα τα υλικά ενώ η επιταχυνόμενη γήρανση προκάλεσε ορατές μεταβολές στα υλικά Β,Γ και Δ και μη επιτρεπτές στο Α.
- Οι μηχανικές ιδιότητες και οι θερμικές μεταπτώσεις των υλικών Α και Β επηρεάστηκαν περισσότερο μετά την γήρανση της Αθήνας ενώ το υλικό Δ φαίνεται να επηρεάστηκε περισσότερο από την γήρανση της Θεσσαλονίκης αναφορικά με την μηχανική του συμπεριφορά και τις θερμικές του μεταπτώσεις. Το υλικό Γ δεν έδειξε ξεκάθαρη τάση.
- Τα διαλύματα προσομοίωσης επηρέασαν σημαντικά την μηχανική συμπεριφορά και τις θερμικές μεταπτώσεις των υλικών. Το σμήγμα σε ορισμένες περιπτώσεις είχε πιο ραγδαίες επιπτώσεις.
- Το πιο ασταθές χρωματικά υλικό μετά τις γηράνσεις συνολικά ήταν το Δ και το πιο σταθερό το Α.
- Τα διαλύματα προσομοίωσης των εκκρίσεων προκάλεσαν μη επιτρεπτές μεταβολές σε όλα τα υλικά εκτός από το Δ.
- Το πιο ασταθές χρωματικά υλικό μετά τις εμβαπτίσεις στα διαλύματα ήταν συνολικά ήταν το Β και το πιο σταθερό το Δ.
- Η γήρανση της Θεσσαλονίκης και η τεχνητή γήρανση επηρέασαν περισσότερο το χρώμα των υλικών.
- Το διάλυμα προσομοίωσης του σμήγματος προκάλεσε μεγαλύτερες μεταβολές στο χρώμα των υλικών.
- Το υλικό Β είναι κατάλληλο για χρήση από έναν ασθενή που ζει σε ήπιο κλίμα και δέχεται επιδράσεις κυρίως από την ηλιακή ακτινοβολία (μεγαλύτερη βαθμολογία σε επιταχυνόμενη γήρανση)
- Το υλικό Γ είναι κατάλληλο για χρήση από έναν ασθενή που ζει σε κλίμα αντίστοιχο της Θεσσαλονίκης ή της Αθήνας, δηλαδή με έντονη βροχόπτωση, υγρασία, αυξημένες ποσότητες ρύπων και μέσες θερμοκρασίες (μεγαλύτερη βαθμολογία σε Φυσική γήρανση Αθήνας και Θεσσαλονίκης)
- Τα υλικό Α και Δ είναι ιδανικά για έναν ασθενή με έντονη εφίδρωση στο πρόσωπο που όμως δεν εκτίθεται ιδιαίτερα σε εξωτερικές συνθήκες, ενώ το Γ παρουσιάζει μια ικανοποιητική λύση στην περίπτωση που ο ασθενής εκτίθεται σε εξωτερικές συνθήκες.
- Το υλικό Β είναι ιδανική επιλογή για έναν ασθενή με προβλήματα λιπαρότητας στο δέρμα του προσώπου και ήπια έκθεση σε εξωτερικές συνθήκες ενώ αντενδείκνυται σε αυτή την περίπτωση το υλικό Δ.

Ως τελικό συμπέρασμα θα μπορούσαμε να πούμε ότι οι ιδιότητες όλων των υλικών επηρεάστηκαν σημαντικά μετά από όλες τις γηράνσεις και τις εμβαπτίσεις στα διαλύματα προσομοίωσης των εκκρίσεων του προσώπου. Το χρώμα των υλικών παρουσίασε τις μεγαλύτερες μεταβολές και αυτό είναι βέβαια και ο κυριότερος λόγος αντικατάστασης των γναθοπροσωπικών προσθέσεων. Τέλος από την συνολική αξιολόγηση των υλικών θα μπορούσαμε να πούμε ότι το υλικό Γ είναι αυτό που θεωρείται καλύτερη επιλογή από τα

εξεταζόμενα υλικά με βάση τις μετρούμενες ιδιότητες και τις διαφορετικές διαδικασίες γήρανσης και διαλυμάτων εμβάπτισης προσομοίωσης των εκκρίσεων του προσώπου.

9.3 Μελλοντικες Εργασιες

Τα προβλήματα και η φθορά στις θερμοφυσικές ιδιότητες που παρουσιάζονται στα πολυμερή που χρησιμοποιούνται ως εξωτερικά πρόσθετα προσώπου έχουν οδηγήσει πλέον στην αναζήτηση λύσεων για την βελτίωση και την ενίσχυσή τους. Παρακάτω δίνονται οι μελλοντικές εργασίες που θα μπορούσαν να πραγματοποιηθούν στο συγκεκριμένο τομέα:

1. Γενίκευση των μαθηματικών προτύπων σε βασικές ομάδες πολυμερών υλικών που χρησιμοποιούνται ως υλικά εξωστοματικών προσθέσεων και παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά με σκοπό την ευρύτερη χρήση τους από τους ενδιαφερόμενους.
2. Πραγματοποίηση αντίστοιχων πειραμάτων σε υλικά που περιέχουν χρωστικές ώστε να διερευνηθεί η μεταβολή στις ιδιότητες και κυρίως η μεταβολή στο χρώμα και ενδεχομένως να εμπλουτισθούν τα μαθηματικά πρότυπα και με άλλες παραμέτρους.
3. Ανάπτυξη υλικών με νανοπρόσθετα και πιο συγκεκριμένα με νάνο οξείδια τα οποία όπως έχουν δείξει όχι μόνο βελτιώνουν τις αρχικές τους ιδιότητες αλλά δρουν και ως σταθεροποιητές της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Επίσης η προσθήκη κάποιων νάνο οξειδίων και συγκεκριμένα των TiO_2 και MgO αναπτύσσουν αντιμικροβιακή δράση μέσω φωτοκαλυτικών δράσεων.
4. Δημιουργία μιας ενιαίας βάσης δεδομένων με αναλυτικές πληροφορίες από τα αποτελέσματα των παραπάνω ενεργειών και εμπλουτισμός της από τυχόν δεδομένα που θα προκύψουν στη διεθνή βιβλιογραφία.
5. Έμφαση σε μετρήσεις που αφορούν την επιφάνεια των εξωστοματικών προσθέσεων με μετρήσεις νανοσκληρότητας. Οι μεταβολές στην επιφάνεια των υλικών μετράται συνήθως με την επιφανειακή σκληρότητα (Durometer-Shore A). Ωστόσο οι μεταβολές της επιφάνειας σε κλίμακα νάνο παρέχει πολύ σημαντικές πληροφορίες για τις μεταβολές που υφίσταται τα υλικά κυρίως λόγω των φαινομένων υδρόλυσης, και που δεν είναι ορατές με άλλη μέτρηση. Προκαταρκτικές μετρήσεις νανοσκληρότητας πραγματοποιήθηκαν στο υλικό Α πριν και μετά από όλες τις γηράνσεις, και ενδεικτικά παρουσιάζεται στο παράρτημα Α η τυπική καμπύλη απόκρισης κατά την μέτρηση της νανοσκληρότητας για το υλικό Α σε μη ακτινοβολημένο δοκίμιο και σε δοκίμιο που έχει υποστεί γήρανση για ένα χρόνο στην Αθήνα. Οι μετρήσεις έδειξαν σημαντικές μεταβολές στα δείγματα πριν και μετά την γήρανση και σε ορισμένες περιπτώσεις το μέτρο ελαστικότητας που λαμβάνεται από τη νανοσκληρότητα είχε διαφορετική τάση από αυτό που λαμβάνεται από τις δοκιμές εφελκυσμού και αυτό δείχνει ότι η σκληρότητα στην επιφάνεια ενδεχομένως ελέγχεται από διαφορετικούς μηχανισμούς σε σχέση με το συνολικό όγκο του δοκιμίου.

a	Συντεταγμένη χρώματος	(-)
b	Συντεταγμένη χρώματος	(-)
c_1, c_2, c_3, c_4	Σταθερές συμπίεσης	(-)
d	Σταθερά χρώματος	(-)
E	Μέτρο ελαστικότητας	(MPa)
H	Επιφανειακή σκληρότητα	(Shore A/15 sec)
k	Σταθερά θερμικών μεταπτώσεων	(-)
L	Συντεταγμένη χρώματος	(-)
Mc	μέσος αριθμός MB μεταξύ των συνδέσεων διασταυρώσεως	(-)
l	Σταθερά θερμικών μεταπτώσεων	(-)
n	Σταθερά επιφανειακής σκληρότητας	(-)
p	Ιξωδοελαστική παράμετρος	(-)
SS_T, SS_R, SS_E	Αθροίσματα τετραγώνων	(-)
T_g	θερμοκρασία Υαλώδους μετάπτωσης	(ºC)
T_m	θερμοκρασία Τήξης	(ºC)
t_{exp}	Χρόνος πειράματος (Χρόνος ακτινοβόλησης στα πειράματα γήρανσης και χρόνος εμβάπτισης στα πειράματα παραμονής σε διαλύματα)	(sec)
t_1, t_2, t_3, t_4, t_5, t_6	Σταθερές εφελκυσμού	(-)
ΔE	συνολική μεταβολή χρώματος	(-)
ε	παραμόρφωση	(mm/mm)
ε_{max}	Μέγιστη παραμόρφωση	(mm/mm)
ε_y	Παραμόρφωση στο σημείο διαρροής	(mm/mm)
σ	Τάση	(MPa)

σ_{max}	Μέγιστη τάση	(MPa)
σ_y	Τάση διαρροής	(MPa)

1 Valauri A. J., Maxillofacial prosthetics, Aesthetic Plast. Surg., 1982;6(3): 159-164.
2 Chalian V. A., Phillips R. W., Materials in maxillofacial prosthetics, J. Biomedical Materials Res, 1974;8(349-363.
3 Khindria S. K., Bansal S., Kansal M., Maxillofacial prosthetic materials, J Indian Prosthodont Soc, 2009;9(1): 2-5.
4 Kingsley N. W., *A treatise on oral deformities*. London, Lewis, H. K., 1880.
5 Lynch C. D., MacGillycuddy C. T., O'Sullivan V. R., Pierre fauchard and his role in the development of obturators, Br. Dent. J., 2005;199(9): 603-605.
6 Εμμανουήλ Ι., Τσουρουνάκης Ι., Ανδρεόπουλος Η., Κινητή προσθετική. Ιστορική αναδρομή και διαχρονική εξέλιξη, ΣΤΟΜΑ, 2007;35(3): 175-178.
7 Rogers B. O., Rehabilitation of wounded civil war veterans, Aesthetic Plast. Surg., 2002;26(6): 498-519.
8 Bulbulian A. H., Maxillofacial prosthetics: Evolution and practical application in patient rehabilitation, J. Prosthet. Dent., 1965;15(3): 554-569.
9 Major A. C. V., Captain H. L. W., A report on oral and plastic surgery and on prosthetic appliances, Br. J. Surg., 1917;5(17): 151-171.
10 Bodine R. L., Maxillofacial prosthesis extraoral prostheses, International Journal of Orthodontia, Oral Surgery and Radiography, 1929;15(4): 371-380.
11 Gonzalez J. B., Chao E. Y. S., An K.-N., Physical and mechanical behavior of polyurethane elastomer formulations used for facial prostheses, J. Prosthet. Dent., 1978;39(3): 307-318.
12 Lewis D. H., Castleberry D. J., An assessment of recent advances in external maxillofacial materials, J. Prosthet. Dent., 1980;43(4): 426-432.
13 Turner G. E., Fischer T. E., Castleberry D. J., Lemons J. E., Intrinsic color of isophorone polyurethane for maxillofacial prosthetics. Part ii: Color stability, J. Prosthet. Dent., 1984;51(5): 673-675.
14 Udagama A., Drane J. B., Use of medical-grade methyl triacetoxy silane crosslinked silicone for facial prostheses, J. Prosthet. Dent., 1982;48(1): 86-88.
15 Udagama A., Urethane-lined silicone facial prostheses, J. Prosthet. Dent., 1987;58(3): 351-354.
16 Khan Z., Gettleman L., Jacobsen C., Conference report: Materials research in maxillofacial prosthetics. , J. Dent. Res., 1992;71(1541-2.
17 Hooper S. M., Westcott T. P., Evans L. L., Bocca A. P., Jagger D. C., Implant-supported facial prostheses provided by a maxillofacial unit in a u.K. Regional hospital: Longevity and patient opinions, J. Prosthodont., 2005;14(1): 32-38.
18 Chang T.-L., Garrett N., Roumanas E., Beumer Iii J., Treatment satisfaction with facial prostheses, J. Prosthet. Dent., 2005;94(3): 275-280.
19 Watson J., Cannavina G., Stokes C. W., Kent G., A survey of the uk maxillofacial laboratory service: Profiles of staff and work, Br. J. Oral Maxillofac. Surg., 2006;44(5): 406-410.
20 Barnhart G. W., A new material and technic in the art of somato-prosthesis, J. Dent. Res., 1960;39(4): 836-844.
21 Roberts A. C., Facial reconstruction by prosthetic means, The British journal of oral surgery, 1967;4(3): 157-182.
22 Cantor R., Webber R. L., Stroud L., Ryge G., Methods for evaluating prosthetic facial materials, J. Prosthet. Dent., 1969;21(3): 324-332.
23 Kanter J. C., The use of rtv silicones in maxillofacial prosthetics, J. Prosthet. Dent., 1970;24(6): 646-653.
24 Sweeney W. T., Fischer T. E., Castleberry D. J., Cowperthwaite G. F., Evaluation of improved maxillofacial prosthetic materials, J. Prosthet. Dent., 1972;27(3): 297-305.
25 Schweiger J. W., Lontz J. F., Maxillofacial restorative biomaterials and techniques, Bull. Prosthet. Res., 1975;10(24): 234-243.
26 Lewis D. H., Castleberry D. J., Fischer T. E., New and improved elastomers for extraoral maxillofacial prosthesis, J. Dent. Res., 1977;56(special issue A): 174.
27 May P. D., Maxillofacial prostheses of chlorinated polyethylene, J Biomedical Materials Research, 1978;12(421-431.

28 Lontz J. F., Schweiger J. W., Maxillofacial restorative materials and techniques, Bull. Prosthet. Res., 1979;32(240-244.
29 Craig R. G., Koran A., Yu R., Elastomers for maxillofacial applications, Biomaterials, 1980;1(2): 112-117.
30 Chen M. S., Udagama A., Drane J. B., Evaluation of facial prostheses for head and neck cancer patients, J. Prosthet. Dent., 1981;46(5): 538-544.
31 Polyzois GL A. A., Some physical properties of an improved facial elastomer: A comparative study., J Prosthet dent, 1993;70(1): 26-32.
32 Polyzois G. L., Evaluation of a new silicone elastomer for maxillofacial prostheses, J. Prosthodont., 1995;4(1): 38-41.
33 Ishigami T., Tanaka Y., Kishimoto Y., Okada M., A facial prosthesis made of porcelain fused to metal: A clinical report, J. Prosthet. Dent., 1997;77(6): 564-567.
34 Abbasi F., Mirzadeh H., Katbab A., Modification of polysiloxane polymers for biomedical applications: A review Polymer International, 2001;50(12): 1279-1287.
35 Lai J. H., Wang L. L., Ko C. C., DeLong R. L., Hodges J. S., New organosilicon maxillofacial prosthetic materials, Dent. Mater., 2002;18(3): 281-286.
36 Aziz T., Waters M., Jagger R., Analysis of the properties of silicone rubber maxillofacial prosthetic materials, J. Dent., 2003;31(1): 67-74.
37 Bellamy K., Limbert G., Waters M. G., Middleton J., *An elastomeric material for facial prostheses: Synthesis, experimental and numerical testing aspects*, in *Biomaterials*. 2003. p. 5061-5066.
38 Lemon J. C., Kiatamnuay S., Gettleman L., Martin J. W., Chambers M. S., Facial prosthetic rehabilitation: Preprosthetic surgical techniques and biomaterials., Curr Opin Otolaryngol Head Neck Surg., 2005 13(4): 255-262.
39 Karayazgan B., Gunay Y., Atay A. D., Noyun F., Facial defects restored with extraoral implant-supported prostheses., J. Craniofac. Surg., 2007;18(5): 1086-1090.
40 Waters P. J., Farah S. A., Gettleman L., Roberts D., Kiat-Amnuay S., *Maxillofacial prosthetics skin retention to silicone rubber and chlorinated polyethylene*, in *IADR/AADR/CADR 85th General Session and Exhibition* 2007: New Orleans.
41 Polyzois G., Stafford G. D., Winter R., A study of some mechanical properties of an rtv polydimethylsiloxane for extraoral maxillofacial prostheses, Clin. Mater., 1992;9(1): 21-29.
42 Polyzois G. L., Tarantili P. A., Frangou M. J., Andreopoulos A. G., Physical properties of a silicone prosthetic elastomer stored in simulated skin secretions, J. Prosthet. Dent., 2000;83(5): 572-577.
43 Lacoste-Ferré M., Demont P., Dandurand J., Dantras E., Blandin M. and Lacabanne C., Thermo-mechanical analysis of dental silicone polymers, J. Mater. Sci., 2006;41(22): 7611-7616.
44 Akovali G., Vatansever A., Notes on chlorinated polyethylene: Its preparation, some mechanical and thermal properties, Polymer Engineering & Science, 1986;26(17): 1195-1199.
45 Lotters J. C., Olthuis W., Veltink P. H., Bergveld P., The mechanical properties of the rubber elastic polymer polydimethylsiloxane for sensor applications, Journal of Micromechanics and Microengineering, 1997;7(3): 145-147.
46 Waters M., Jagger R., Polyzois G., Williams K., Dynamic mechanical thermal analysis of maxillofacial elastomers, J Prosthet Dent., 1997 78(5): 501-5.
47 Han Y., Zhao Y., Shao L., Evaluation of mechanical properties of zy-1 maxillofacial prosthetic materials, Journal of US -China Medical Science, 2007;4(26): 30-33.
48 Li X.-n., Zhao Y.-m., Li S.-b., Liu X.-c., Wu G.-f., Zhen L.-l. and Wu N., Comparison of mechanical properties of cosmesil m511and a-2186 maxillofacial silicone elastomers, Journal of US -China Medical Science, 2007;4(34-37.
49 Mohite U. H., Sandrik J. L., Land M. F., Byrne G., Environmental factors affecting mechanical properties of facial prosthetic elastomers, The International journal of prosthodontics, 1994;7(5): 479-486.
50 Feldman D., Polymer weathering: Photo-oxidation, Journal of Polymers and the Environment, 2002;10(4): 163-173.
51 Eleni P. N., Krokida M. K., Polyzois G. L., The effect of artificial accelerated weathering on the mechanical properties of maxillofacial polymers pdms and cpe, Biomedical Materials, 2009;4(3): 035001.
52 Eleni P. N., Krokida M. K., Frangou M. J., Polyzois G. L., Maroulis Z. B. and Marinos-Kouris D., Structural damages of maxillofacial biopolymers under solar aging, J Mater Sci Mater Med, 2007;18(9): 1675-1681.
53 Clark J. A., Cheng J. C. Y., Leung K. S., Mechanical properties of normal skin and hypertrophic scars, Burns, 1996;22(6): 443-446.

54 Szotek S., Bedzinski R., Kobielarz M., Pielka S., *Investigation of mechanical properties of the skin*, in *22nd DANUBIA-ADRIA Symposium on Experimental Methods in Solid Mechanics*. 2005: Monticelli Terme/ Parma - Italy.

55 Stoeva S., Tsocheva D., Terlemezyan L., Thermal behavior and characterization of solid-state chlorinated polyethylenes, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2006;85(2): 439-447.

56 Usanmaz A., Julide A., Arife D., Thermal and mechanical properties of microwave- and heat-cured poly(methyl methacrylate) used as dental base material, J. Appl. Polym. Sci., 2003;90(1): 251-256.

57 Eleni P. N., Katsavou I., Krokida M. K., Polyzois G. L., Gettleman L., Mechanical behavior of facial prosthetic elastomers after outdoor weathering, Dent. Mater., 2009;25(12): 1493-1502.

58 Su F., Zhao Y., Shao L., The test of the mechanical properties of sy-28, sy-20 and mdx-4-4210 silicone elastomers, Journal of US -China Medical Science, 2006;3(2): 36-40.

59 Dootz E. R., Koran A., Craig R. G., Physical properties of three maxillofacial materials as a function of accelerated aging, J. Prosthet. Dent., 1994;71(4): 379-383.

60 Schulze K. A., Marshall S. J., Gansky S. A., Marshall G. W., Color stability and hardness in dental composites after accelerated aging, Dent. Mater., 2003;19(7): 612-619.

61 Kiat-amnuay S., Mekayarajjananonth T., Powers J. M., Chambers M. S., Lemon J. C., Interactions of pigments and opacifiers on color stability of mdx4-4210/type a maxillofacial elastomers subjected to artificial aging, J. Prosthet. Dent., 2006;95(3): 249-257.

62 Kiat-amnuay S., Lemon J. C., Powers J. M., Effect of opacifiers on color stability of pigmented maxillofacial silicone a-2186 subjected to artificial aging, J. Prosthodont., 2002;11(2): 109-116.

63 Craig R. G., Koran A., Yu R., Spencer J., Color stability of elastomers for maxillofacial appliances, J. Dent. Res., 1978;57(9): 866-871.

64 Doray P. G., Li D., Powers J. M., Color stability of provisional restorative materials after accelerated aging, J. Prosthodont., 2001;10(4): 212-216.

65 Hulterström A. K., Ruyter I. E., Changes in appearance of silicone elastomers for maxillofacial prostheses as a result of aging, Int. J. Prosthodont., 1999;12(6): 498-504.

66 Yu R., Koran A., Craig R. G., Physical properties of a pigmented silicone maxillofacial material as a function of accelerated aging, J. Dent. Res., 1980;59(7): 1141-1148.

67 Kolbeck C., Rosentritt M., Lang R., Handel G., Discoloration of facing and restorative composites by uv-irradiation and staining food, Dent. Mater., 2006;22(1): 63-68.

68 Bilge T. B., Handan Y., Imaz C. A., Seŋil K., Scedil ó., Y., In vitro cytotoxicity of maxillofacial silicone elastomers: Effect of accelerated aging, Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 2009;89(1): 122-126.

69 Shah H., Munisamy S., Vaidyanathan T. K., *Artificial aging of chlorinated polyethylene and maxillofacial silicone elastomer* in *IADR 86th General Session & Exhibition*. 2008: Toronto.

70 Mancuso D. N., Goiato M. C., Dekon S. F. C., Gennari-Filho H., Visual evaluation of color stability after accelerated aging of pigmented and nonpigmented silicones to be used in facial prostheses, Indian J. Dent. Res., 2009;20(1): 77-80.

71 Hatamleh M. M., Watts D. C., Color changes of maxillofacial silicone elastomer due to extra-oral aging, Dent. Mater., 2009;25(5): e8.

72 Polyzois G. L., Color stability of facial silicone prosthetic polymers after outdoor weathering, J. Prosthet. Dent., 1999;82(4): 447-450.

73 Gulmine J. V., Janissek P. R., Heise H. M., Akcelrud L., Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering, Polym. Degrad. Stab., 2003;79(3): 385-397.

74 Haug S. P., Andres C. J., Moore B. K., Color stability and colorant effect on maxillofacial elastomers. Part iii: Weathering effect on color, J. Prosthet. Dent., 1999;81(4): 431-438.

75 Gijsman P., Hennekens J., Janssen K., *Comparison of uv degradation chemistry in accelerated (xenon) aging tests and outdoor tests (ii)*, in *Polym. Degrad. Stab.* 1994. p. 63-74.

76 Huber H., Studer S. P., Materials and techniques in maxillofacial prosthodontic rehabilitation, Oral and Maxillofacial Surgery Clinics of North America, 2002;14(1): 73-93.

77 McKinstry R. E., Fundamentals of facial prostheses, ABI Professional Publications, Clearwater (FL) 1995;198.

78 Parel S. M., Branemark P. I., Tjellstrom A., Gion G., Osseointegration in maxillofacial prosthetics. Part ii: Extraoral applications, J. Prosthet. Dent., 1986;55(5): 600-606.

79 Granstrum G., Craniofacial osseointegration, Oral Dis., 2007;13(3): 261-269.

80 Karakoca S., Aydin C., Yilmaz H., Korkmaz T., An impression technique for implant-retained orbital prostheses, J. Prosthet. Dent., 2008;100(1): 52-55.

81 Filiz K., Change in a maxillo-facial prosthesis material effecting from environmental factors: A clinical report, J. Biomater. Appl., 2002;16(4): 259-266.

82 Milward P. J., Waters M. G., The effect of disinfection and a wetting agent on the wettability of addition-polymerized silicone impression materials, J. Prosthet. Dent., 2001;86(2): 165-167.
83 Shi Y., Song W., Feng Z., Zhao Y., Li F., Tian Y. and Zhao Y., Disinfection of maxillofacial silicone elastomer using a novel antimicrobial agent: Recombinant human beta-defensin-3, Eur. J. Clin. Microbiol. Infect. Dis., 2009;28(4): 415-420.
84 Eleni P. N., Krokida M. K., Polyzois G. L., Gettleman L., Material properties of a maxillofacial chlorinated polyethylene elastomer stored in simulated skin secretions, Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 2009;91B(2): 964-974.
85 Heller H. L., McKinstry R. E., *Facial materials*, in *Fundmentals of facial prosthetics*, McKinstry R. E., Editor. 1995, ABI Professional Publications: Arlington. p. 79-97.
86 Conroy B. F., The history of facial prostheses, Clin. Plast. Surg., 1983;10(4): 689-707.
87 Καραγιαννίδης Γ. Π., Σιδερίδου Ε. Δ., *Χημεία πολυμερών*. Θεσσαλονίκη Εκδόσεις ΖΗΤΗ, 2006.
88 Callister W. D., *Materials science and engineering, an introduction*. Fifth Edition ed. Utah, USA, John Wiley & Sons Inc., 2000.
89 Παναγιώτου Κ., *Επιστήμη και τεχνολογία πολυμερών*. Θεσσαλονίκη, Εκδόσεις Πήγασος, 2006.
90 Σιμιτζής Χ. Ι., *Πολυμερή*. Αθήνα, 1994.
91 Καμπούρης Μ. Μ., Παπασπυρίδης Κ., *Επιστήμη των πολυμερών*. Αθήνα, 1984.
92 Munk P., Aminabhavi T. M., *Introduction to macromolecular science* second ed. New York, John Wiley & Sons, 2002.
93 Smith K. J., *Theories of chain coiling, elasticity and viscoelasticity*, in *Polymer science. A materials science handbook.* , Jenkins A. D., Editor. 1972, North-Holland Amsterdam.
94 Ευαγγελάτου Μ., *Σκληρυνση και ιδιότητες ελαστομερών σιλικόνης*, in *Τμήμα Χημικών Μηχανικών*. 1999, ΕΜΠ: Αθήνα. p. 283.
95 Meares P., *Polymers structure and bulk properties*. New York D.Van Nostrand Company, 1965.
96 Nielsen L. E., Cross - linking - effect on physical properties of polymers, Monsanto Company and Washington University, St. Luis, Missouri, 1969;69-103.
97 Mark H. F., *Weathering*. 3rd Edition ed. Encyclopedia of polymer science and technology, Wiley-Interscience, 2004.
98 Kargin V. A., Slonimsky G. L., *Mechanical properties*, in *Encyclopedia of polymer science and technology*. 1968, John Wiley & Sons: New York. p. 445-516.
99 Bellamy K., *Development of a novel maxillofacial prosthetic material*, in *Dental health and biological sciences*. 2004, University of Wales College of Medicine: Cardiff. p. 211.
100 Aziz T., *Development of a poly(dimethylsiloxane) maxillofacial prosthetic material*, in *Department of Basic Dental Science, Dental School*. 2001, University of Wales College of Medicine: Cardiff. p. 223 pages.
101 DaBreo E. L., David E. S., Surgical and prosthetic considerations in the management of orbital tumors, J. Prosthet. Dent., 1992;67(1): 106-112.
102 Lontz J., State-of-the-art materials used for maxillofacial prosthetic reconstruction, Dent Clin North Am., 1990;34(2): 307-25.
103 Nagdi K., *Rubber as an engineering material : Guideline for users*. Munich, Hanser, 1993.
104 Gettleman L., Chambers M. S., Jacob R. F., Anderson J. D., Johnston D. A., Sheppard R. A., Haugh G. S. and KIAT-AMNUAY S., *Multicenter trial of chlorinated polyethylene elastomer (cpe) for maxillofacial prosthetics*, in *AADR 37th Annual Meeting and Exhibition*. 2008: Dallas.
105 Kiat-amnuay S., Waters P. J., Roberts D., Gettleman L., Adhesive retention of silicone and chlorinated polyethylene for maxillofacial prostheses, J. Prosthet. Dent., 2008;99(6): 483-488.
106 Muhanad M. H., *Studies on maxillofacial silicone prostheses*, in *Medical and Human Sciences*. 2009, University of Manchester Manchester. p. 263.
107 Bell W. T., Chalian V. A., Moore B. K., Polydimethyl siloxane materials in maxillofacial prosthetics: Evaluation and comparison of physical properties, J. Prosthet. Dent., 1985;54(3): 404-410.
108 Sanchez R. A., Moore D. J., Cruz D. L., Chappell R., Comparison of the physical properties of two types of polydimethyl siloxane for fabrication of facial prostheses, J. Prosthet. Dent., 1992;67(5): 679-682.
109 Aziz T., Waters M., Jagger R., Development of a new poly(dimethylsiloxane) maxillofacial prosthetic material, Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 2003;65B(2): 252-261.
110 Jani R. M., Schaaf N. G., An evaluation of facial prostheses, J. Prosthet. Dent., 1978;39(5): 546-550.
111 Jebreil K., Acceptability of orbital prostheses, J. Prosthet. Dent., 1980;43(1): 82-85.

112 Struik L. C. E., The mechanical and physical ageing of semicrystalline polymers: 1, Polymer, 1987;28(9): 1521-1533.
113 Searle N. D., *Activation spectra of polymers and their application to stabilization and stability testing*, in *Handbook of polymer degradation*, Hamid S. H., Editor. 2000, Marcel Dekker, Inc.: N. York. p. 605-643.
114 Andrady A. L., *Plastics and the environment*, Wiley-Interscience, 2003.
115 Robinson N., *Solar radiation*. Vol. Chapter 5. N. York, Elsevier Science Publishing Co., Inc., pp. 161-195, 1966.
116 Andrady A. L., Hamid S. H., Hu X., Torikai A., Effects of increased solar ultraviolet radiation on materials, Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 1998;46(1-3): 96-103.
117 Andres C. J., Haug S. P., Brown D. T., Bernal G., Effects of environmental factors on maxillofacial elastomers: Part ii--report of survey, J. Prosthet. Dent., 1992;68(3): 519-522.
118 Andres C. J., Haug S. P., Munoz C. A., Bernal G., Effects of environmental factors on maxillofacial elastomers: Part i--literature review, J. Prosthet. Dent., 1992;68(2): 327-330.
119 Hirt R. C., Schmitt R. G., Searle N. D., Sullivan A. P., Ultraviolet spectral energy distributions of natural sunlight and accelerated test light sources, J. Opt. Soc. Am., 1960;50(7): 706.
120 Johnson L. D., Tincher W. C., Bach H. C., Photodegradative wavelength dependence of thermally resistant organic polymers, J. Appl. Polym. Sci., 1969;13(9): 1825-1832.
121 Pickett J. E., Gibson D. A., Gardner M. M., Effects of irradiation conditions on the weathering of engineering thermoplastics, Polym. Degrad. Stab., 2008;93(8): 1597-1606.
122 White J. R., Turnbull A., Weathering of polymers: Mechanisms of degradation and stabilization, testing strategies and modelling, J. Mater. Sci., 1994;29(3): 584-613.
123 Yanai G., Ram A., Miltz J., Accelerated weathering-induced degradation of unprotected multilayer polyethylene slabs. Ii, J. Appl. Polym. Sci., 1996;59(7): 1145-1149.
124 Garner B. L., Papillo P. J., Accelerated outdoor exposure testing in evaluation of ultraviolet light stabilizers for plastics, I&EC Product Research and Development, 2002;1(4): 249-253.
125 Patil D., Gilbert R. D., Fornes R. E., Environmental effects on latex paint coatings. I. Base polymer degradation, J. Appl. Polym. Sci., 1990;41(7-8): 1641-1650.
126 Norma D. S., *Environmental effects on polymeric materials*, in *Plastics and the environment*, Anthony L. A., Editor. 2004. p. 311-358.
127 Boxhammer J., *Shorter test times for thermal- and radiation-induced ageing of polymer materials: 1: Acceleration by increased irradiance and temperature in artificial weathering tests*, in *Polymer Testing*. 2001. p. 719-724.
128 Lee F., Pourdeyhimi B., Martin J., *Comparative study of standard weathering test methods using image analysis*, in *Durability 2000: Accelerated and outdoor weathering testing, astm stp 1385*, Ketola W. D. and Evans J. D., Editors. 2000: West Conchohocken. p. 15-34.
129 Jellinek H. H. G., *Aspects of degradation and stabilization of polymers* Vol. Chapter 5. Amsterdam, Elsevier, 1978.
130 Dudler V., Bolle T., Rytz G., Use of chemiluminescence to the study of photostability of automotive coatings, Polym. Degrad. Stab., 1998;60(351-365.
131 George G. A., Ghaemy M., The effect of stabilisers on integrated chemiluminescence in the early stages of polypropylene photo-oxidation, Polym. Degrad. Stab., 1991;34(1-3): 37-53.
132 Gerlock J. L., Mielewski D. F., Bauer D. R., Photo-initiation rate behavior of weathered coatings: Esr-nitroxide decay assay, Polym. Degrad. Stab., 1988;20(2): 123-134.
133 Zeifman M. I., Ingman D., Statistical aspects of lifetime in the presence of uv radiation, Journal of Electronic Packaging, 2003;125(1): 1-3.
134 Gugumus F., *Examples of use and misuse of accelerated testing of plastics*, in *Symposium; Polymer Stabilization and Degradation: Problems, Techniques and Applications*. 1985: Manchester.
135 Brown R. P., Predictive techniques and models for durability tests, Polymer Testing, 1995;14(5): 403-414.
136 Flynn J. H., Lifetime prediction for polymers from thermal analytical experiments - problems and how to deal with some of them, Thermochim. Acta, 1988;134(115-120.
137 Denardin E. L. G., Janissek P. R., Samios D., Time-temperature dependence of the thermo-oxidative aging of polychloroprene rubber: The time-temperature-transformation (ttt) superposition method and the lifetime prediction, Thermochim. Acta, 2002;395(1-2): 159-167.
138 Celina M., Gillen K. T., Assink R. A., Accelerated aging and lifetime prediction: Review of non-arrhenius behaviour due to two competing processes, Polym. Degrad. Stab., 2005;90(3): 395-404.

139 S. H. Hamid M. B. A., Lifetime prediction of polymers, Journal of Applied Polymer Science, 1995;55(10): 1385-1394.
140 Hamid S. H., Amin M. B., Lifetime prediction of polymers, J. Appl. Polym. Sci., 1995;55(10): 1385-1394.
141 Fischer R. M., Ketola W. D., Thomas L., *Stress analysis and accelerated test design for interior light environments*, in *Durability 2000: Accelerated and outdoor weathering testing, astm stp 1385*, Ketola W. D. and Evans J. D., Editors. 2000: West Conchohocken. p. 645-669.
142 Kamal M. R., Effect of variables in artificial weathering on the degradation of selected plastics, Polymer Engineering & Science, 1966;6(4): 333-340.
143 Andreopoulos A. G., Polyzois G. L., Evangelatou M., Swelling properties of cross-linked maxillofacial elastomers, J. Appl. Polym. Sci., 1993;50(4): 729-733.
144 Ren. W., Zhang. Y., Peng. Z., Zhang. Y., Investigation on the water-swelling properties of chlorinated polyethylene modified by in situ formed sodium acrylate Polymer Testing, 2004;23(7): 809-816.
145 Flory P. J., Rehner J. J., Statistical mechanics of cross-linked polymer networks ii. Swelling, The Journal of Chemical Physics, 1943;11(11): 521-526.
146 Teoh S. H., Tang Z. G., Ramakrishna S., Development of thin elastomeric composite membranes for biomedical applications, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 1999;10(6): 343-352.
147 Takeuchi H., Cohen C., Reinforcement of poly(dimethylsiloxane) elastomers by chain-end anchoring to clay particles, Macromolecules, 1999;32(20): 6792-6799.
148 Roberts A. C., Silicones for facial prostheses, The Dental practitioner and dental record, 1971;21(8): 276-284.
149 Moore D. J., Glaser Z. R., Tabacco M. J., Linebaugh M. G., Evaluation of polymeric materials for maxillofacial prosthetics, J. Prosthet. Dent., 1977;38(3): 319-326.
150 Yu R., Koran A., Craig R. G., Materials science: Physical properties of maxillofacial elastomers under conditions of accelerated aging, J. Dent. Res., 1980;59(6): 1041-1047.
151 Yu R., Koran A., Powers J. M., Effect of processing temperature on the properties of a polyvinyl chloride maxillofacial elastomer, J. Dent. Res., 1983;62(10): 1098-1100.
152 Wolfaardt J. F., Chandler H. D., Smith B. A., Mechanical properties of a new facial prosthetic material, J. Prosthet. Dent., 1985;53(2): 228-234.
153 Abdelnnabi M. M., Moore D. J., Sakumura J. S., In vitro comparison study of mdx-4-4210 and polydimethyl siloxane silicone materials, J. Prosthet. Dent., 1984;51(4): 523-6.
154 Kouyoumdjian J., Chalian V. A., Moore B. K., A comparison of the physical properties of a room temperature vulcanizing silicone modified and unmodified, J. Prosthet. Dent., 1985;53(3): 388-391.
155 Farah J. W., Robinson J. C., Koran A., Craig J., Hood A., Properties of a modified cross-linked silicone for maxillofacial prostheses, J. Oral Rehabil., 1987;14(6): 599-605.
156 Haug S. P., Andres C. J., Munoz C. A., Bernal G., Effects of environmental factors on maxillofacial elastomers: Part iv--optical properties, J. Prosthet. Dent., 1992;68(5): 820-823.
157 Haug S. P., Andres C. J., Munoz C. A., Okamura M., Effects of environmental factors on maxillofacial elastomers: Part iii--physical properties, J. Prosthet. Dent., 1992;68(4): 644-651.
158 Polyzois G. L., Hensten-Pettersen A., Kullmann A., An assessment of the physical properties and biocompatibility of three silicone elastomers, J. Prosthet. Dent., 1994;71(5): 500-504.
159 Andreopoulos A. G., Evangelatou M., Tarantili P. A., Properties of maxillofacial silicone elastomers reinforced with silica powder, J. Biomater. Appl., 1998;13(1): 66-73.
160 Lai J. H., Hodges J. S., Effects of processing parameters on physical properties of the silicone maxillofacial prosthetic materials, Dent. Mater., 1999;15(6): 450-455.
161 Haug S. P., Moore B. K., Andres C. J., Color stability and colorant effect on maxillofacial elastomers. Part ii: Weathering effect on physical properties, J. Prosthet. Dent., 1999;81(4): 423-430.
162 Polyzois G. L., Mechanical properties of 2 new addition-vulcanizing silicone prosthetic elastomers, Int. J. Prosthodont., 1999;12(4): 359-362.
163 Taylor R. L., Liauw C. M., Maryan C., The effect of resin/crosslinker ratio on the mechanical properties and fungal deterioration of a maxillofacial silicone elastomer, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2003;14(6): 497-502.
164 Bellamy K. E., Waters M. G. J., Designing a prosthesis to simulate the elastic properties of skin, Biomed. Mater. Eng., 2005;15(1): 21-27.

165 Li X. Z. Y., Li S., Liu X., Wu G., Zhen L. and Wu N., Comparison of mechanical properties of cosmesil m511and a-2186 maxillofacial silicone elastomers, Journal of US -China Medical Science, 2007;4(34-37.
166 Han Y., Kiat-amnuay S., Powers J. M., Zhao Y., Effect of nano-oxide concentration on the mechanical properties of a maxillofacial silicone elastomer, J. Prosthet. Dent., 2008;100(6): 465-473.
167 Gunay Y., Kurtoglu C., Atay A., Karayazgan B., Gurbuz C., Effect of tulle on the mechanical properties of a maxillofacial silicone elastomer Dent. Mater., 2008;27(6): 775-779.
168 Schmidt D. F., Giannelis E. P., Silicate dispersion and mechanical reinforcement in polysiloxane/layered silicate nanocomposites, Chem. Mater., 2009;22(1): 167-174.
169 Goiato M. C., Pesqueira A. A., Santos D. M. d., Dekon S. F. d. C., Evaluation of hardness and surface roughness of two maxillofacial silicones following disinfection, Brazilian Oral Research, 2009;23(49-53.
170 Hatamleh M. M., Watts D. C., Mechanical properties and bonding of maxillofacial silicone elastomers, Dent. Mater., 2010;26(2): 185-191.
171 Stathi K., Tarantili P., Polyzois G., The effect of accelerated ageing on performance properties of addition type silicone biomaterials, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2010;
172 Hulterstrom A., Pratt G., An investigation of cyto-toxicity in vitro and colour stability of restorative materials and colourants. Del i. , Proceedings of the Institute of Maxillofacial Technology, 1979;II, III, IV.(
173 Λιναρδάτος Ε. Γ., *Σύνθεση, χαρακτηρισμός και ιδιότητες ετεροκλαδικών αστεροειδών κατα-συστάδες τριπολυμερών*, in *Τμήμα Χημικών Μηχανικών*. 2008, Πανεπιστήμιο Πατρών: Πάτρα. p. 119.
174 Allgaier J., Young R. N., Efstratiadis V., Hadjichristidis N., Synthesis and characterization of polyisoprene/polybutadiene a2b2 star copolymers, Macromolecules, 1996;29(5): 1794-1797.
175 Krokida M. K., Karathanos V. T., Maroulis Z. B., Compression analysis of dehydrated agricultural products, Drying Technology, 2000;18): 395-408.
176 Krokida M. K., Kiranoudis C. T., Maroulis Z. B., Viscoelastic behaviour of dehydrated products during rehydration, Journal of Food Engineering, 1999;40(4): 269-277.
177 Eleni P. N., Krokida M. K., Polyzois G., Gettleman L., Bisharat G. I., Effects of outdoor weathering on facial prosthetic elastomers Odontology, 2011;99(1): 68-76.
178 Eleni P. N., Krokida M. K., Polyzois G. L., Charitidis C. A., Koumoulos E. P., Tsikourkitoudi V. P. and Ziomas I., Mechanical behaviour of a poydimethylsiloxane elastomer after outdoor weathering in two different weathering locations, Polym. Degrad. Stab., 2011;96(4): 7.
179 Flory P. J., Principles of polymer chemistry, Cornell University Press, Ithaca, N Y, 1953;
180 Maroulis Z. B., Tsami E., Marinos-Kouris D., Saravacos G. D., Application of the gab model to the moisture sorption isotherms for dried fruits, Journal of Food Engineering, 1988;7(1): 63-78.
181 Florence D.-J., et al., Durability of crosslinked polydimethylsyloxanes: The case of composite insulators, Science and Technology of Advanced Materials, 2008;9(2): 024406.
182 Maxwell R. S., Cohenour R., Sung W., Solyom D., Patel M., The effects of [gamma]-radiation on the thermal, mechanical, and segmental dynamics of a silica filled, room temperature vulcanized polysiloxane rubber, Polym. Degrad. Stab., 2003;80(3): 443-450.
183 Baba M., Soney G., Jean Luc G., Lacoste J., Crosslinking of elastomers upon ageing: A kinetic approach based on crystallinity changes followed by dsc, Polymer International, 2003;52(6): 863-868.
184 Struik L. C. E., The mechanical behaviour and physical ageing of semicrystalline polymers: 2, Polymer, 1987;28(9): 1534-1542.
185 Huggett R., Brooks S. C., Campbell A. M., Satguranathan R., Bell G. A., Evaluation of analytical techniques for measurement of denture-base acrylic resin glass-transition temperature, Dent. Mater., 1990;6(1): 17-19.
186 Stutz H. K., Illers H., Mertes J., A generalized theory for the glass transition temperature of crosslinked and uncrosslinked polymers, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1990;28(9): 1483-1498.
187 Larrinaga A., Leσn L. M., Pielichowski S., Gonzαlez M. C., Zamora F., The glass transition in poly(3-br-n-vinylcarbazole), Thermochim. Acta, 1989;153(305-310.
188 Fox J. T. G., Flory P. J., Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene. I. Influence of molecular weight, J. Appl. Phys., 1950;21(6): 581-591.
189 Andrady A., Llorente M., Mark J., Some dynamic mechanical properties of unimodal and bimodal networks of poly(dimethylsiloxane), Polymer Bulletin, 1991;26(3): 357-362.

190 Vickery J. M., Paulus M. W., Brantley W. A., Culbertson B. M., Johnston W. M., Fundamental studies of maxillofacial materials: Part 1. Differential scanning calorimetric analyses of a heat-polymerized silicone, The International Journal of Prosthodontics, 1995;8(3): 221-227.
191 Usanmaz A., Turker F., Dogan A., Akkas N., *Thermal and mechanical properties of poly(methyl methacrylate) used as dental base material*, in *J. Appl. Polym. Sci.* 1998. p. 1409-1417.
192 Guo J.-H., Aging processes in pharmaceutical polymers, Pharmaceutical Science & Technology Today, 1999;2(12): 478-483.
193 Dollase T., Spiess H. W., Gottlieb M., Yerushalmi-Rozen R., Crystallization of pdms: The effect of physical and chemical crosslinks, Europhys. Lett., 2002;60(3): 390-396.
194 Ghanbari-Siahkali A., Mitra S., Kingshott P., Almdal K., Bloch C. and Rehmeier H. K., Investigation of the hydrothermal stability of cross-linked liquid silicone rubber (lsr), Polym. Degrad. Stab., 2005;90(3): 471-480.
195 Mirta I A., Crystallization of polydimethylsiloxane: Effect of silica filler and curing, Polymer, 1998;39(20): 4897-4903.
196 Khonakdar H. A., Morshedian J., Mehrabzadeh M., Wagenknecht U., Jafari S. H., Thermal and shrinkage behaviour of stretched peroxide-crosslinked high-density polyethylene, Eur. Polym. J., 2003;39(8): 1729-1734.
197 Locke C. E., Paul D. R., Chlorinated polyethylene modification of blends derived from waste plastics. Part ii: Mechanism of modification, Polymer Engineering & Science, 1973;13(4): 308-318.
198 Lemon J. C., Chambers M. S., Jacobsen M. L., Powers J. M., Color stability of facial prostheses, J. Prosthet. Dent., 1995;74(6): 613-618.
199 Jakubowicz I., Effects of artificial and natural ageing on impact - modified poly(vinyl chloride) (pvc), Polymer Testing, 2001;20( ): 545-551.
200 Koran A., Yu R., Powers J. M., Craig R. G., Color stability of a pigmented elastomer for maxillofacial appliances, J. Dent. Res., 1979;58(5): 1450-1454.
201 Bryant A. W., Schaaf N. G., Casey D. M., The use of a photoprotective agent to increase the color stability of a tinted extraoral prosthetic silicone, J. Prosthodont., 1994;3(2): 96-102.
202 Beatty M. W., Mahanna G. K., Dick K., Jia W., Color changes in dry-pigmented maxillofacial elastomer resulting from ultraviolet light exposure, J. Prosthet. Dent., 1995;74(5): 493-498.
203 Beatty M. W., Mahanna G. K., Jia W., Ultraviolet radiation-induced color shifts occurring in oil-pigmented maxillofacial elastomers, J. Prosthet. Dent., 1999;82(4): 441-446.
204 Gary J. J., Huget E. F., Powell L. D., Accelerated color change in a maxillofacial elastomer with and without pigmentation, J. Prosthet. Dent., 2001;85(6): 614-620.
205 Eleni P. N., Katsavou I., Krokida M. K., Polyzois G. L., Color stability of facial silicone prosthetic elastomers after artificial weathering, Dental Research Journal, 2008;5(2): 71-79.
206 Yanagisawa H., Discoloration of maxillofacial silicone rubber due to lipid absorption and oxidation, Kokubyo Gakkai Zasshi., 1987;54(1): 190-207.
207 Tashma J., Coloring somatoprostheses, J. Prosthet. Dent., 1967;17(3): 303-305.
208 Schaaf N. G., Color characterizing silicone rubber facial prostheses, J. Prosthet. Dent., 1970;24(2): 198-202.
209 Firtell D. N., Bartlett S. O., Maxillofacial prostheses: Reproducible fabrication, J. Prosthet. Dent., 1969;22(2): 247-252.
210 Ouellette J. E., Spray coloring of silicone elastomer maxillofacial prostheses, J. Prosthet. Dent., 1969;22(2): 271-275.
211 Johnston W. M., Ma T., Kienle B. H., Translucency parameter of colorants for maxillofacial prostheses, Int. J. Prosthodont., 1995;8(1): 79-86.
212 Gary J. J., Smith C. T., Pigments and their application in maxillofacial elastomers: A literature review, J. Prosthet. Dent., 1998;80(2): 204-208.
213 Haug S. P., Andres C. J., Moore B. K., Color stability and colorant effect on maxillofacial elastomers. Part i: Colorant effect on physical properties, J. Prosthet. Dent., 1999;81(4): 418-422.
214 Tran N. H., Scarbecz M., Gary J. J., In vitro evaluation of color change in maxillofacial elastomer through the use of an ultraviolet light absorber and a hindered amine light stabilizer, J. Prosthet. Dent., 2004;91(5): 483-490.
215 Kiat-amnuay S., Johnston D. A., Powers J. M., Jacob R. F., Color stability of dry earth pigmented maxillofacial silicone a-2186 subjected to microwave energy exposure, J. Prosthodont., 2005;14(2): 91-96.

216 Leow M. E. L., Ow R. K. K., Lee M. H., Huak C. Y., Pho R. W. H., Assessment of colour differences in silicone hand and digit prostheses: Perceptible and acceptable thresholds for fair and dark skin shades, Prosthet. Orthot. Int., 2006;30(1): 5 - 16.
217 Paravina R. D., Majkic G., Del Mar Perez M., Kiat-amnuay S., Color difference thresholds of maxillofacial skin replications, J. Prosthodont., 2009;18(7): 618-625.
218 Goiato M. C., Pesqueira A. A., Santos D. M. d., Zavanelli A. C., Ribeiro P. d. P., Color stability comparison of silicone facial prostheses following disinfection, J. Prosthodont., 2009;18(3): 242-244.
219 Kiat-amnuay S., Beerbower M., Powers J. M., Paravina R. D., Influence of pigments and opacifiers on color stability of silicone maxillofacial elastomer, J. Dent., 2009;37(Supplement 1): e45-e50.
220 Han Y., Zhao Y., Xie C., Powers J. M., Kiat-amnuay S., Color stability of pigmented maxillofacial silicone elastomer: Effects of nano-oxides as opacifiers, J. Dent., 2010;38(Supplement 2): e100-e105.
221 dos Santos D. M., Goiato M. C., Moreno A., Pesqueira A. A., Haddad M. F., Influence of pigments and opacifiers on color stability of an artificially aged facial silicone, J. Prosthodont., 2011;20(3): 205-208.
222 Hatamleh M. M., Watts D. C., Porosity and color of maxillofacial silicone elastomer, J. Prosthodont., 2011;20(1): 60-66.
223 Pesqueira A. A., Goiato M. C., dos Santos D. M., Haddad M. F., Ribeiro P. d. P., Coelho Sinhoreti M. A. and Sundefeld M. L. M. M., Effect of disinfection and accelerated aging on color stability of colorless and pigmented facial silicone, J. Prosthodont., 2011;no-no.
224 Seelaus R., Coward T. J., Li S., Coloration of silicone prostheses: Technology versus clinical perception. Is there a difference? Part 2, clinical evaluation of a pilot study, J. Prosthodont., 2011;20(1): 67-73.
225 Johnston W. M., Kao E. C., Assessment of appearance match by visual observation and clinical colorimetry, J. Dent. Res., 1989;68(5): 819-822.
226 Joiner A., Tooth colour: A review of the literature, J. Dent., 2004;32(Supplement 1): 3-12.
227 Sproull R. C., Color matching in dentistry. Part ii. Practical applications of the organization of color, J. Prosthet. Dent., 1973;29(5): 556-566.
228 Sproull R. C., Color matching in dentistry. Part i. The three-dimensional nature of color, J. Prosthet. Dent., 1973;29(4): 416-424.
229 Χατζής Ε., Μέτρηση χρώματος - χρωματομετρία, 2007;
230 Ορφανάκος Β. Κ., *Χρωματομετρία, βασικές αρχές*, ed. Πυξίδα, Σταμούλη Α.Ε, pp. 200, 2004.
231 Brown R. P., Butler T., Hawley S. W., *Ageing of rubber - accelerated weathering and ozone test results*. 2001, Smithers Rapra Technology.
232 Mardini M. A., Prosthetic rehabilitation of the head and neck: The state of the art, Current Opinion in Otolaryngology & Head and Neck Surgery, 2009;17(4): 253-257.
233 Goiato M. C., Pesqueira A. A., Ramos da Silva C., Filho H. G., Micheline dos Santos D., Patient satisfaction with maxillofacial prosthesis. Literature review, Journal of Plastic, Reconstructive & Aesthetic Surgery, 2009;62(2): 175-180.
234 Markt J. C., Lemon J. C., Extraoral maxillofacial prosthetic rehabilitation at the m. D. Anderson cancer center: A survey of patient attitudes and opinions, J. Prosthet. Dent., 2001;85(6): 608-613.
235 Adisman I. K., Prosthesis serviceability for acquired jaw defects, Dent. Clin. North Am., 1990;34(2): 265-284.
236 Visser A., Raghoebar G., Van Oort R., Vissink A., Fate of implant-retained craniofacial prostheses: Life span and aftercare., Int. J. Oral Maxillofac. Implants, 2008;23(1): 89-98.
237 Scolozzi P., Jaques B., Treatment of midfacial defects using prostheses supported by iti dental implants, Plast. Reconstr. Surg., 2004;114(6): 1395-1404.
238 Kent K., Zeigel R. F., Kent K., Frost A. L., Schaaf N. G., Controlling the porosity and density of silicone rubber prosthetic materials, J. Prosthet. Dent., 1983;50(2): 230-236.
239 Nikawa H., Jin C., Hamada T., Makihira S., Polyzois G., Candida albicans growth on thermal cycled materials for maxillofacial prostheses in vitro, J. Oral Rehabil., 2001;28(8): 755-765.
240 Polyzois G. L., Eleni P. N., Krokida M. K., Effect of time passage on some physical properties of silicone maxillofacial elastomers, J. Craniofac. Surg., 2011;22(5): 1617-1621

Πίνακας ΠΑ. 1. Αποτελέσματα στατιστικής ανάλυσης των δοκιμών συμπίεσης και εφελκυσμού για τις διαφορετικές γηράνσεις

Υλικό	Μέθοδος Γήρανσης	Δοκιμές συμπίεσης				Δοκιμές εφελκυσμού			
		σ_{max}	ε_{max}	E	p	σ_{max}	ε_{max}	E	p
Α	Τύπος Γήρανσης	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$
	Χρόνος Ακτινοβόλησης	$p<0.05$	$p>0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$
	Αλληλεπίδραση (Τύπος γήρανσης*Χρόνος ακτινοβόλησης)	$p>0.05$	$p>0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p>0.05$	$p<0.05$	$p>0.05$	$p<0.05$
Β	Τύπος Γήρανσης	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$
	Χρόνος Ακτινοβόλησης	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p>0.05$
	Αλληλεπίδραση (Τύπος γήρανσης*Χρόνος ακτινοβόλησης)	$p>0.05$	$p<0.05$	$p>0.05$	$p>0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$
Γ	Τύπος Γήρανσης	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$
	Χρόνος Ακτινοβόλησης	$p<0.05$	$p>0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$
	Αλληλεπίδραση (Τύπος γήρανσης*Χρόνος ακτινοβόλησης)	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$
Δ	Τύπος Γήρανσης	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$
	Χρόνος Ακτινοβόλησης	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$
	Αλληλεπίδραση (Τύπος γήρανσης*Χρόνος ακτινοβόλησης)	$p>0.05$	$p<0.05$	$p>0.05$	$p>0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$

Πίνακας ΠΑ. 2. Αποτελέσματα στατιστικής ανάλυσης των δοκιμών συμπίεσης και εφελκυσμού για τα διαφορετικά διαλύματα προσομοίωσης εκκρίσεων

Υλικό	Τύπος διαλύματος	Δοκιμές συμπίεσης				Δοκιμές εφελκυσμού			
		σ_{max}	ε_{max}	E	p	σ_{max}	ε_{max}	E	p
Α	Τύπος Διαλύματος	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$
	Χρόνος Εμβάπτισης	$p<0.05$	$p<0.05$	$p>0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$
	Αλληλεπίδραση (Τύπος διαλύματος*Χρόνος εμβάπτισης)	$p>0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p>0.05$
Β	Τύπος Διαλύματος	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$
	Χρόνος Εμβάπτισης	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p>0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p>0.05$
	Αλληλεπίδραση (Τύπος διαλύματος*Χρόνος εμβάπτισης)	$p<0.05$	$p<0.05$	$p>0.05$	$p>0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$
Γ	Τύπος Διαλύματος	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$
	Χρόνος Εμβάπτισης	$p<0.05$	$p>0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$
	Αλληλεπίδραση (Τύπος διαλύματος*Χρόνος εμβάπτισης)	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p>0.05$	$p<0.05$	$p>0.05$	$p<0.05$

Δ	Τύπος Διαλύματος	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$
	Χρόνος Εμβάπτισης	$p>0.05$	$p>0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$
	Αλληλεπίδραση (Τύπος διαλύματος*Χρόνος εμβάπτισης	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p=0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$

Πίνακας ΠΑ. 3. Αποτελέσματα στατιστικής ανάλυσης των θερμοφυσικών ιδιοτήτων για τις διαφορετικές γηράνσεις

Υλικό	Μέθοδος Γήρανσης	*H*	T_g	T_m	*ΔE*
Α	Τύπος Γήρανσης	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$
	Χρόνος Ακτινοβόλησης	$p>0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$
	Αλληλεπίδραση (Τύπος γήρανσης*Χρόνος ακτινοβόλησης	$p>0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$
Β	Τύπος Γήρανσης	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$
	Χρόνος Ακτινοβόλησης	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$
	Αλληλεπίδραση (Τύπος γήρανσης*Χρόνος ακτινοβόλησης	$p<0.05$	$p>0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$
Γ	Τύπος Γήρανσης	$p<0.05$	$p<0.05$	$p>0.05$	$p<0.05$
	Χρόνος Ακτινοβόλησης	$p<0.05$	$p<0.05$	$p>0.05$	$p<0.05$
	Αλληλεπίδραση (Τύπος γήρανσης*Χρόνος ακτινοβόλησης	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$
Δ	Τύπος Γήρανσης	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$
	Χρόνος Ακτινοβόλησης	$p<0.05$	$p>0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$
	Αλληλεπίδραση (Τύπος γήρανσης*Χρόνος ακτινοβόλησης	$p>0.05$	$p>0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$

Πίνακας ΠΑ. 4. Αποτελέσματα στατιστικής ανάλυσης των θερμοφυσικών ιδιοτήτων για τα διαφορετικά διαλύματα προσομοίωσης εκκρίσεων

Υλικό	Τύπος διαλύματος	*H*	T_g	T_m	*ΔE*
Α	Τύπος Διαλύματος	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$
	Χρόνος Εμβάπτισης	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$
	Αλληλεπίδραση (Τύπος διαλύματος*Χρόνος εμβάπτισης	$p<0.05$	$p<0.05$	$p>0.05$	$p<0.05$
Β	Τύπος Διαλύματος	$p>0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$
	Χρόνος Εμβάπτισης	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$
	Αλληλεπίδραση (Τύπος διαλύματος*Χρόνος εμβάπτισης	$p>0.05$	$p<0.05$	$p>0.05$	$p<0.05$
Γ	Τύπος Διαλύματος	$p>0.05$	$p<0.05$	$p>0.05$	$p<0.05$
	Χρόνος Εμβάπτισης	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$
	Αλληλεπίδραση	$p>0.05$	$p<0.05$	$p>0.05$	$p<0.05$

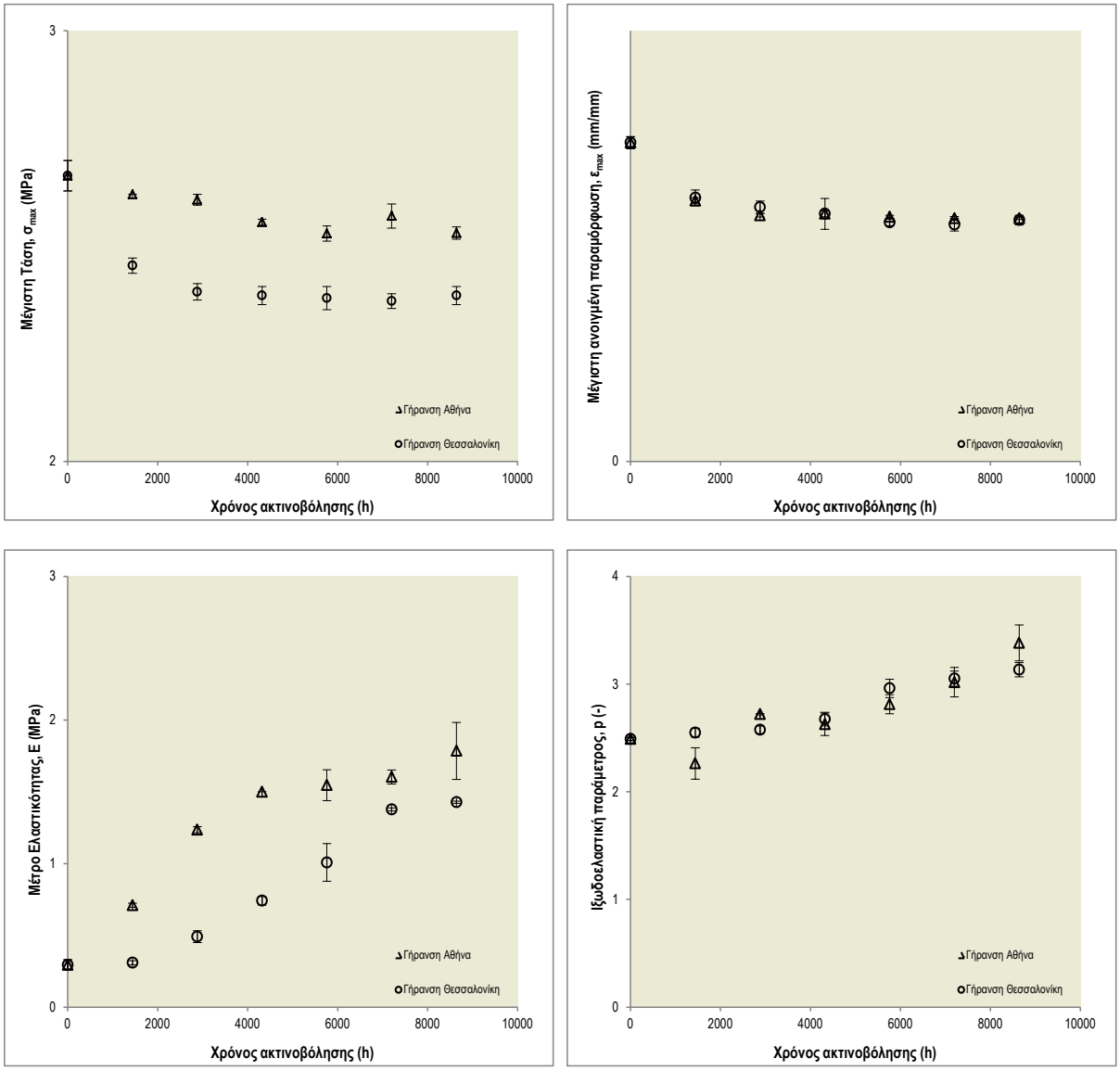
	(Τύπος διαλύματος*Χρόνος εμβάπτισης				
Δ	Τύπος Διαλύματος	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$
	Χρόνος Εμβάπτισης	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$
	Αλληλεπίδραση	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$	$p<0.05$
	(Τύπος διαλύματος*Χρόνος εμβάπτισης				

Πίνακας ΠΑ. 5. Τάση και παραμόρφωση διαρροής του υλικού Δ στις διαφορετικές γηράνσεις

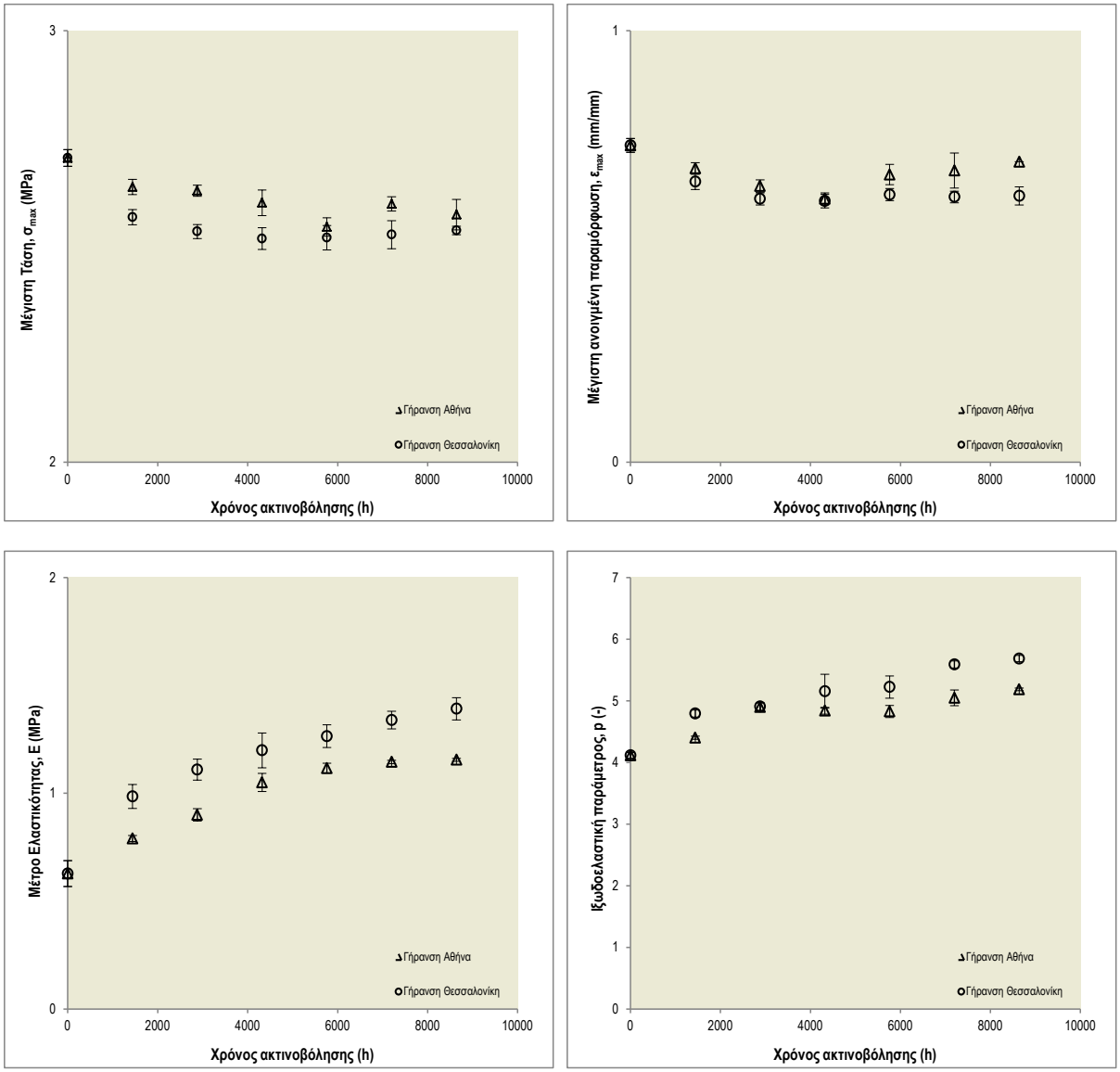
Υλικό	Μέθοδος Γήρανσης	*Χρόνος ακτινοβόλησης (ώρες)*	σ_y*(MPa)*	*Stdv*	ε_y*(mm/mm)*	*Stdv*
Δ	Επιταχυνόμενη Γήρανση	8	0.40	0.014	0.55	0.332
		24	0.39	0.064	0.33	0.057
		48	0.34	0.021	0.34	0.007
		72	0.30	0.036	0.29	0.042
		120	0.32	0.025	0.35	0.147
		168	0.32	0.012	0.30	0.029
		216	0.26	0.041	0.28	0.024
	Φυσική γήρανση Αθήνας	1440	0.31	0.014	0.52	0.021
		2880	0.28	0.013	0.50	0.014
		4320	0.29	0.007	0.48	0.007
		5760	0.25	0.007	0.43	0.014
		7200	0.25	0.004	0.48	0.023
		8640	0.20	0.000	0.45	0.020
	Φυσική γήρανση Θεσσαλονίκης	1440	0.32	0.000	0.76	0.015
		2880	0.34	0.034	0.73	0.042
		4320	0.39	0.001	0.75	0.026
		5760	0.25	0.108	0.63	0.022
		7200	0.33	0.028	0.44	0.086
		8640	0.31	0.019	0.51	0.020
	Μη ακτινοβολημένα	0	0.35	0.000	0.39	0.051

Πίνακας ΠΑ. 6. Τάση και παραμόρφωση διαρροής του υλικού Δ στα διαφορετικά διαλύματα προσομοίωσης των εκκρίσεων του προσώπου

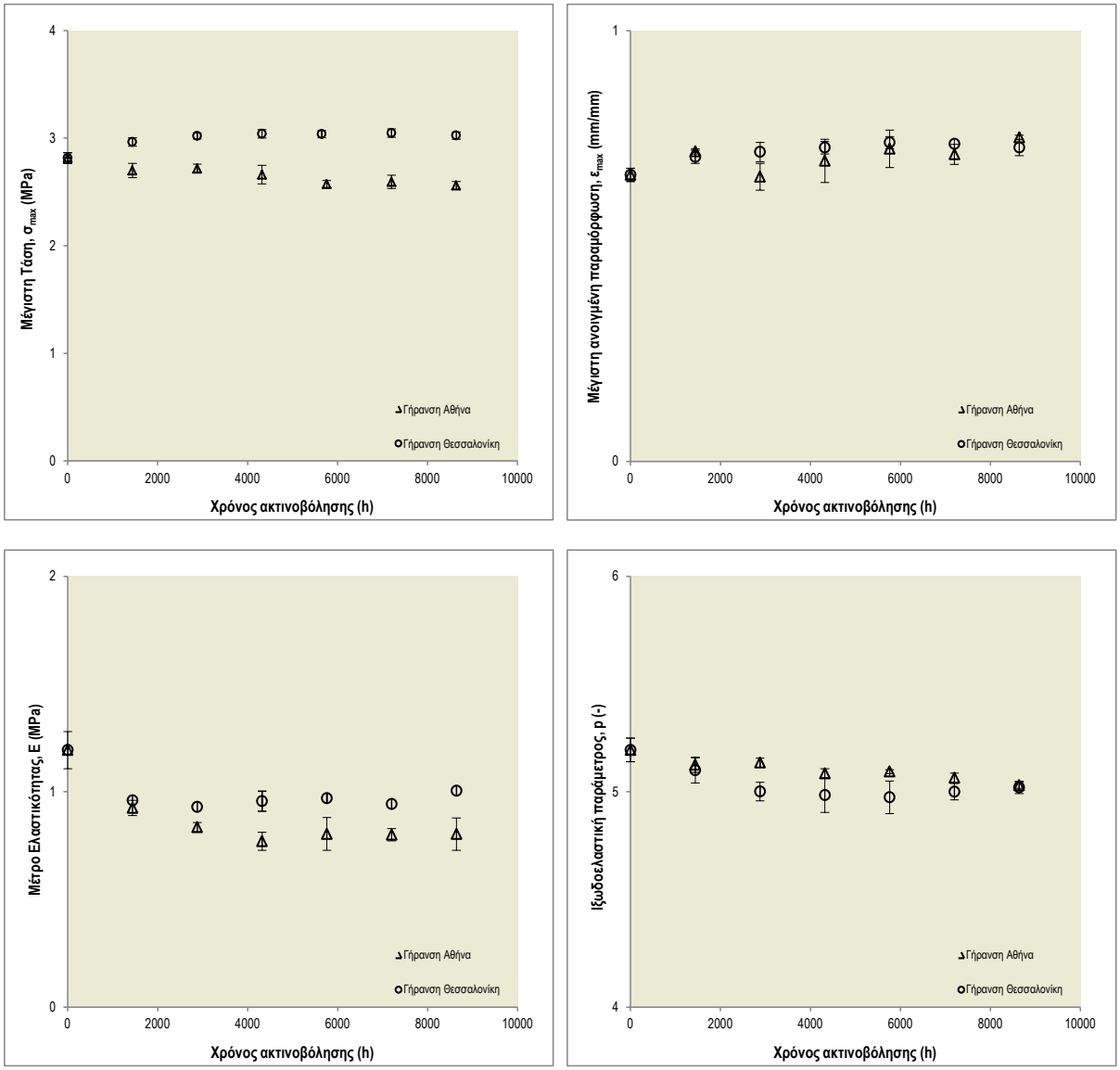
Υλικό	Μέθοδος Γήρανσης	*Χρόνος εμβάπτισης (ώρες)*	σ_y	*Stdv*	ε_y	*Stdv*
Δ	Δ/μα προσομοίωσης όξινου ιδρώτα	8	0.38	0.019	0.90	0.224
		24	0.39	0.007	0.82	0.049
		48	0.40	0.009	0.61	0.030
		120	0.40	0.028	0.68	0.035
		216	0.41	0.045	0.76	0.057
	Δ/μα προσομοίωσης αλκαλικού ιδρώτα	1440	0.39	0.038	0.79	0.189
		2880	0.38	0.007	0.91	0.085
		4320	0.39	0.020	1.02	0.038
		7200	0.40	0.028	0.98	0.028
		8640	0.39	0.000	0.90	0.191
	Δ/μα προσομοίωσης σμήγματος	1440	0.28	0.026	0.88	0.111
		2880	0.39	0.050	0.92	0.050
		4320	0.52	0.068	0.84	0.226
		7200	0.57	0.035	0.88	0.035
		8640	0.69	0.014	0.96	0.031



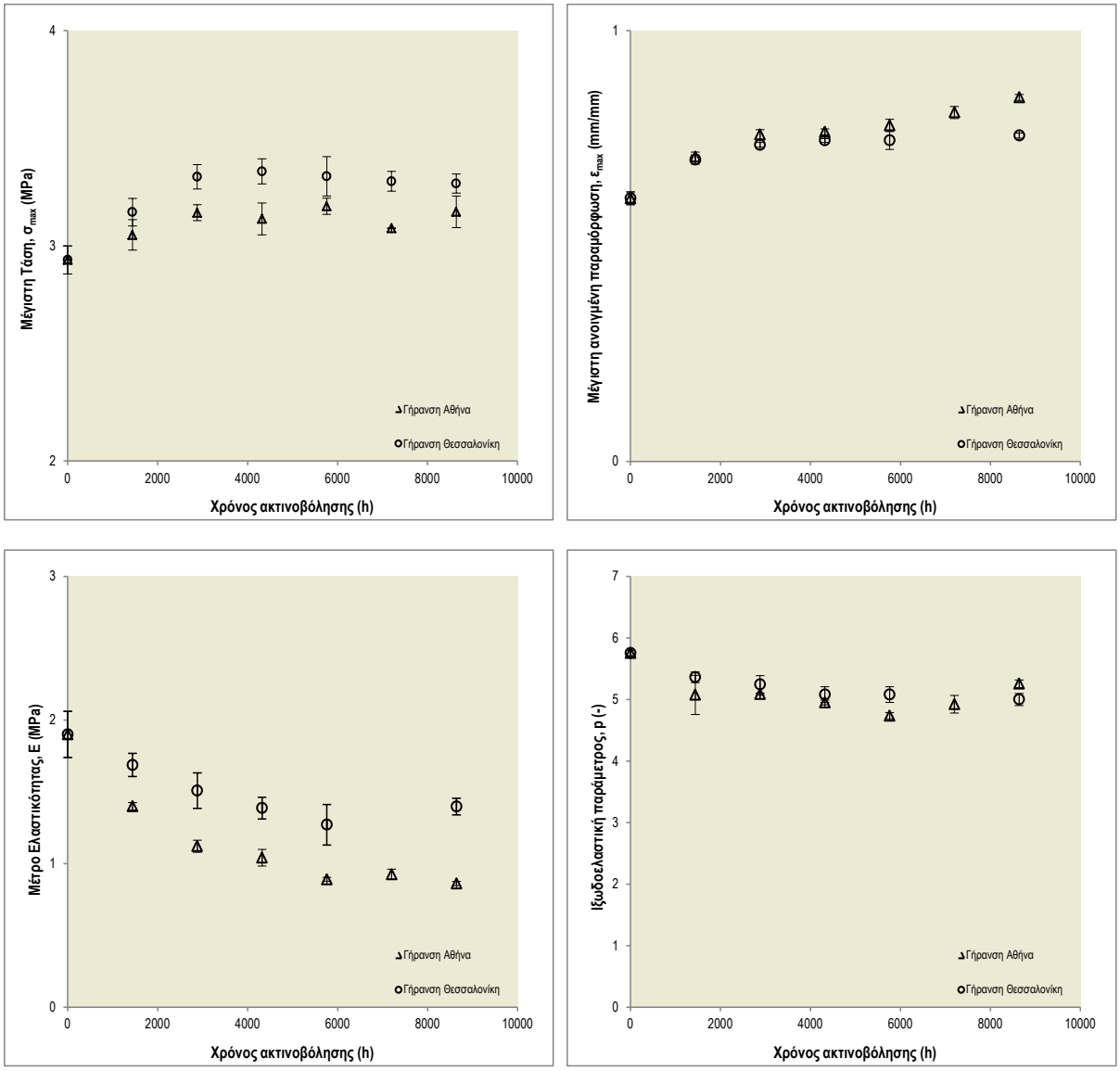
Σχήμα ΠΑ.5. 1. Σύγκριση των μεταβολών των ιδιοτήτων συμπίεσης κατά την γήρανση του υλικού Α στην Αθήνα και τη Θεσσαλονίκη: α. Μέγιστη τάση, β. Μέγιστη ανοιγμένη παραμόρφωση, γ. Μέτρο Ελαστικότητας, δ. Ιξωδοελαστική παράμετρος



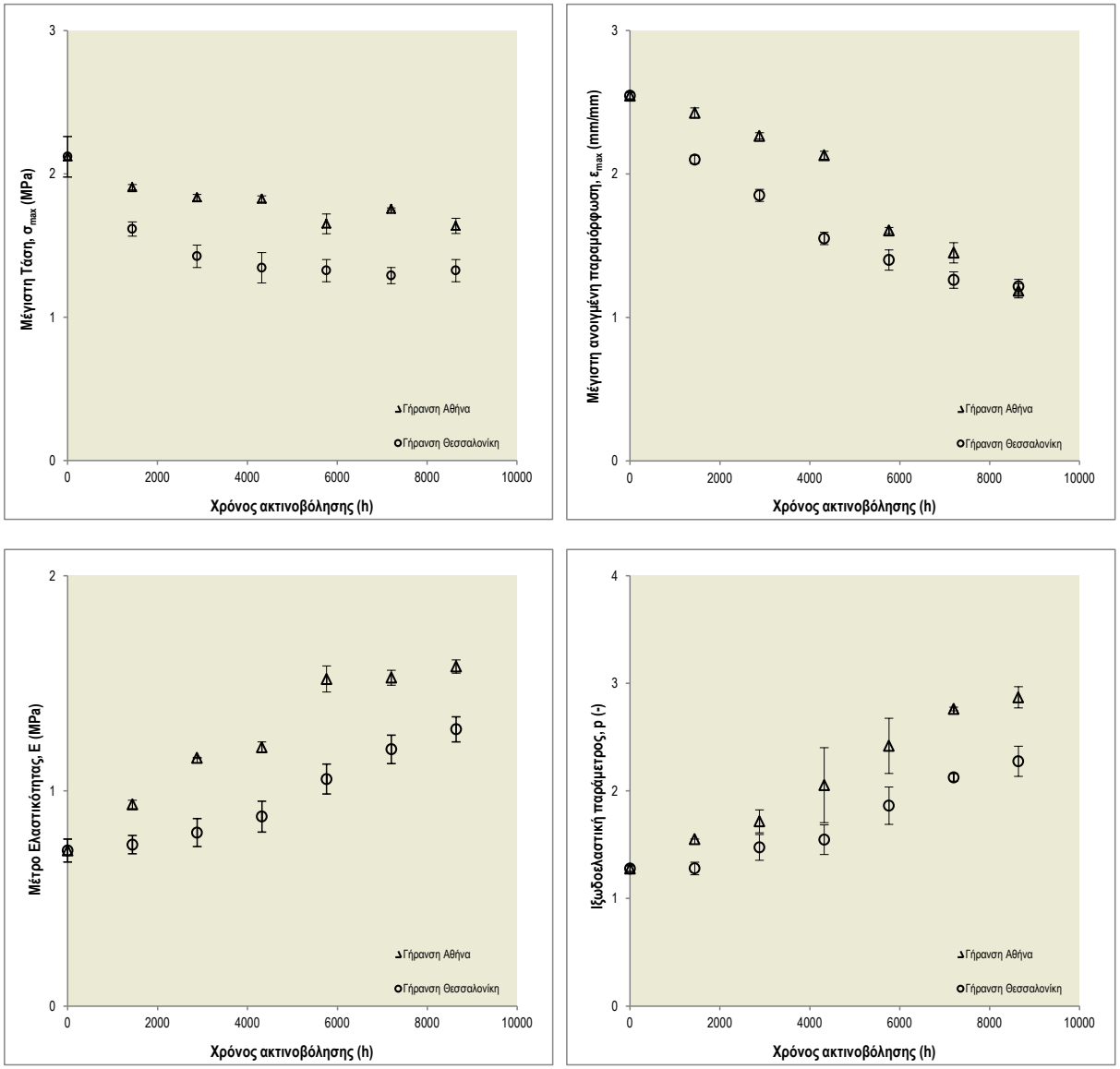
Σχήμα ΠΑ.5. 2. Σύγκριση των μεταβολών των ιδιοτήτων συμπίεσης κατά την γήρανση του υλικού Β στην Αθήνα και τη Θεσσαλονίκη: α. Μέγιστη τάση, β. Μέγιστη ανοιγμένη παραμόρφωση, γ. Μέτρο Ελαστικότητας, δ. Ιξωδοελαστική παράμετρος



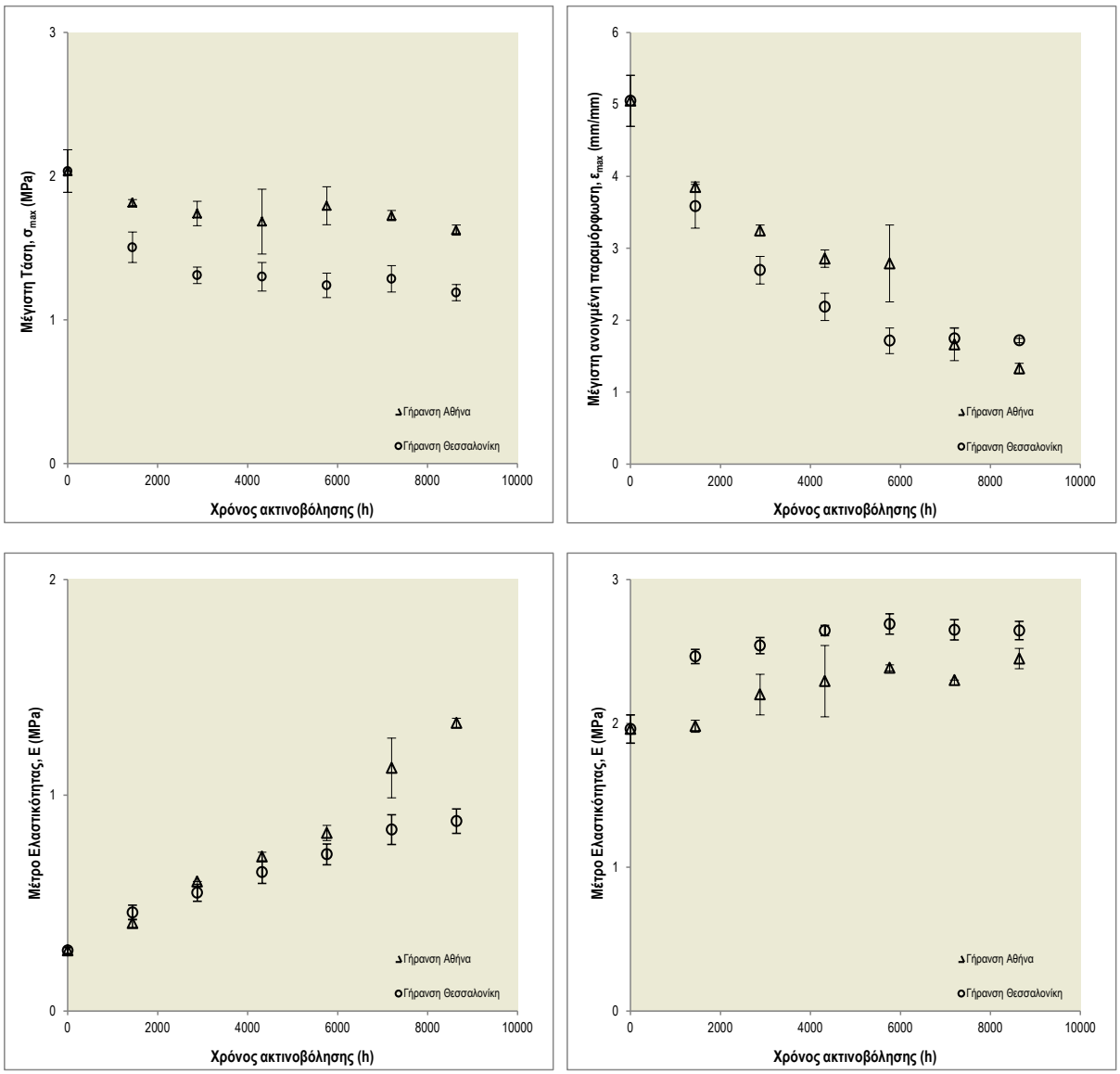
Σχήμα ΠΑ.5. 3. Σύγκριση των μεταβολών των ιδιοτήτων συμπίεσης κατά την γήρανση του υλικού Γ στην Αθήνα και τη Θεσσαλονίκη: α. Μέγιστη τάση, β. Μέγιστη ανοιγμένη παραμόρφωση, γ. Μέτρο Ελαστικότητας, δ. Ιξωδοελαστική παράμετρος



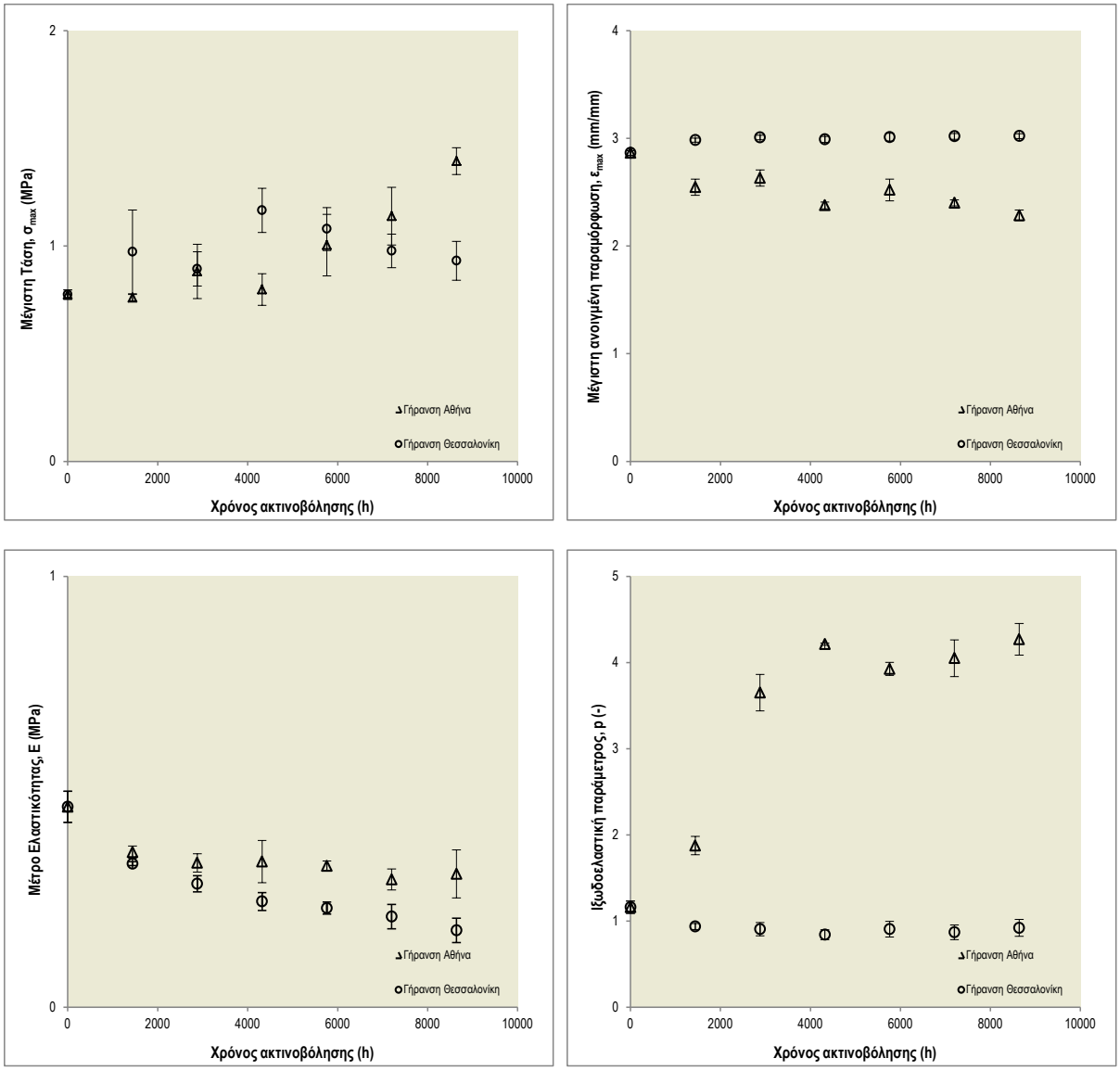
Σχήμα ΠΑ.5. 4. Σύγκριση των μεταβολών των ιδιοτήτων συμπίεσης κατά την γήρανση του υλικού Δ στην Αθήνα και τη Θεσσαλονίκη: α. Μέγιστη τάση, β. Μέγιστη ανοιγμένη παραμόρφωση, γ. Μέτρο Ελαστικότητας, δ. Ιξωδοελαστική παράμετρος



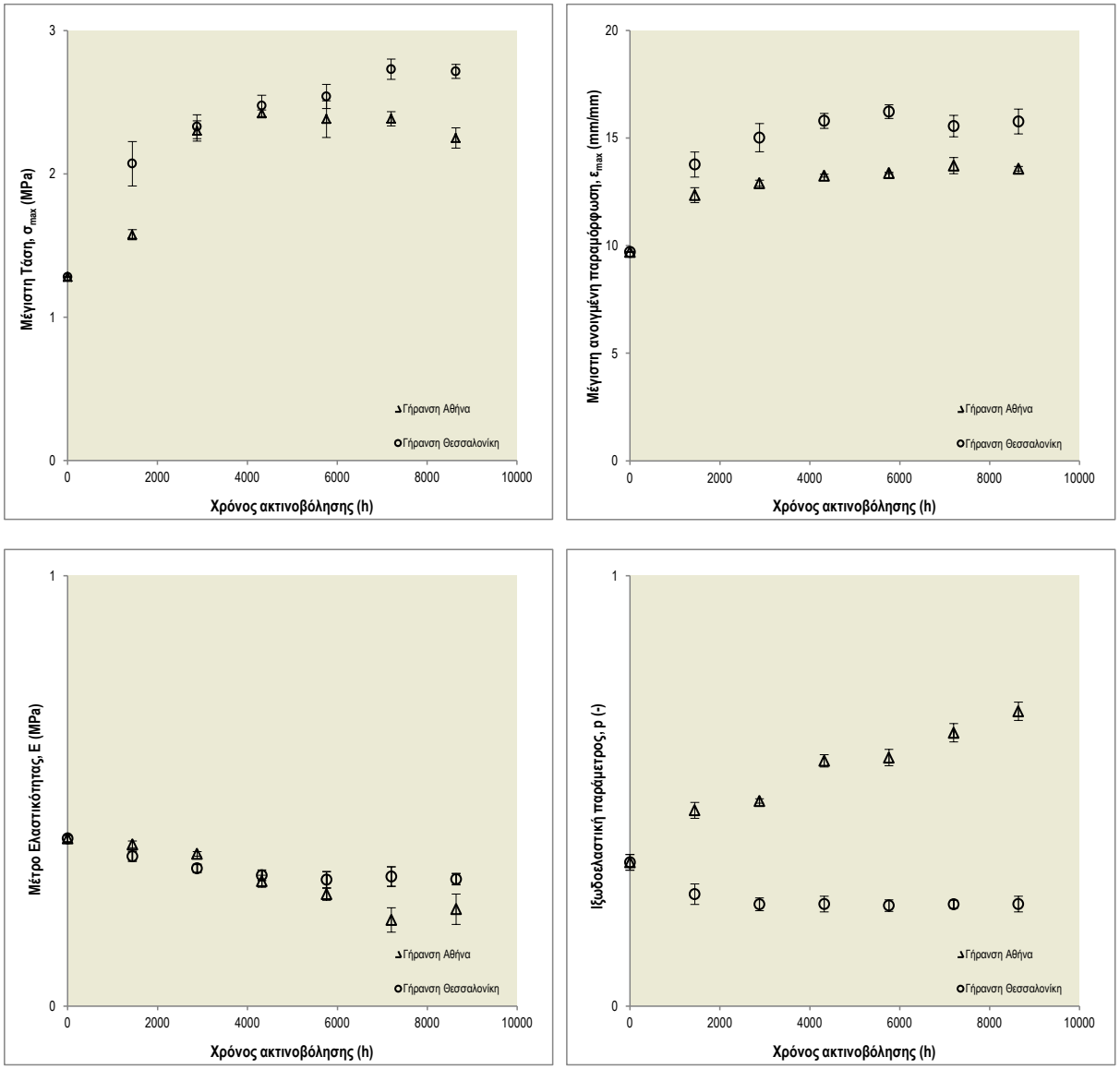
Σχήμα ΠΑ.5. 5. Σύγκριση των μεταβολών των ιδιοτήτων εφελκυσμού κατά την γήρανση του υλικού Α στην Αθήνα και τη Θεσσαλονίκη: α. Μέγιστη τάση, β. Μέγιστη ανοιγμένη παραμόρφωση, γ. Μέτρο Ελαστικότητας, δ. Ιξωδοελαστική παράμετρος



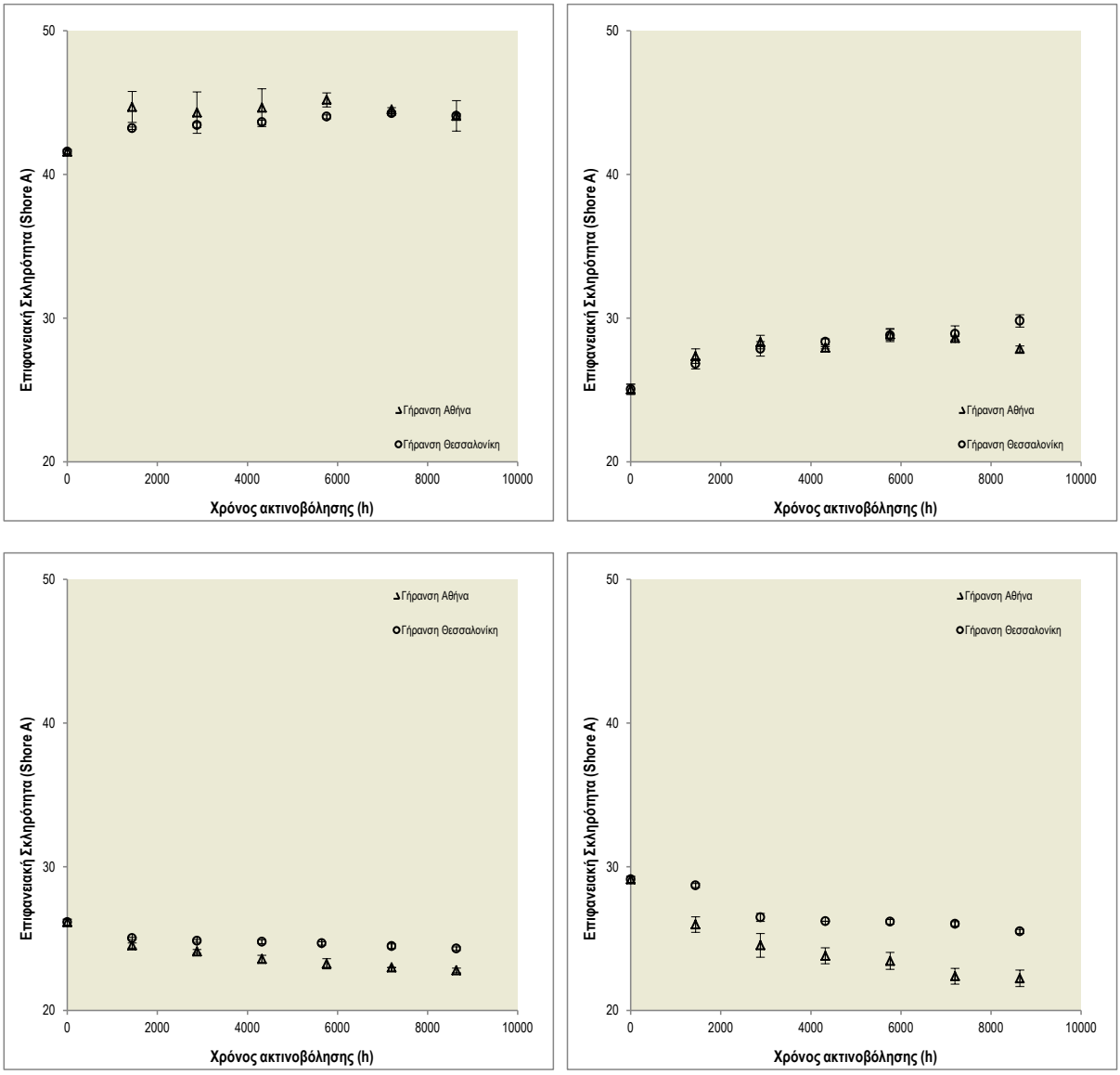
Σχήμα ΠΑ.5. 6. Σύγκριση των μεταβολών των ιδιοτήτων εφελκυσμού κατά την γήρανση του υλικού Β στην Αθήνα και τη Θεσσαλονίκη: α. Μέγιστη τάση, β. Μέγιστη ανοιγμένη παραμόρφωση, γ. Μέτρο Ελαστικότητας, δ. Ιξωδοελαστική παράμετρος



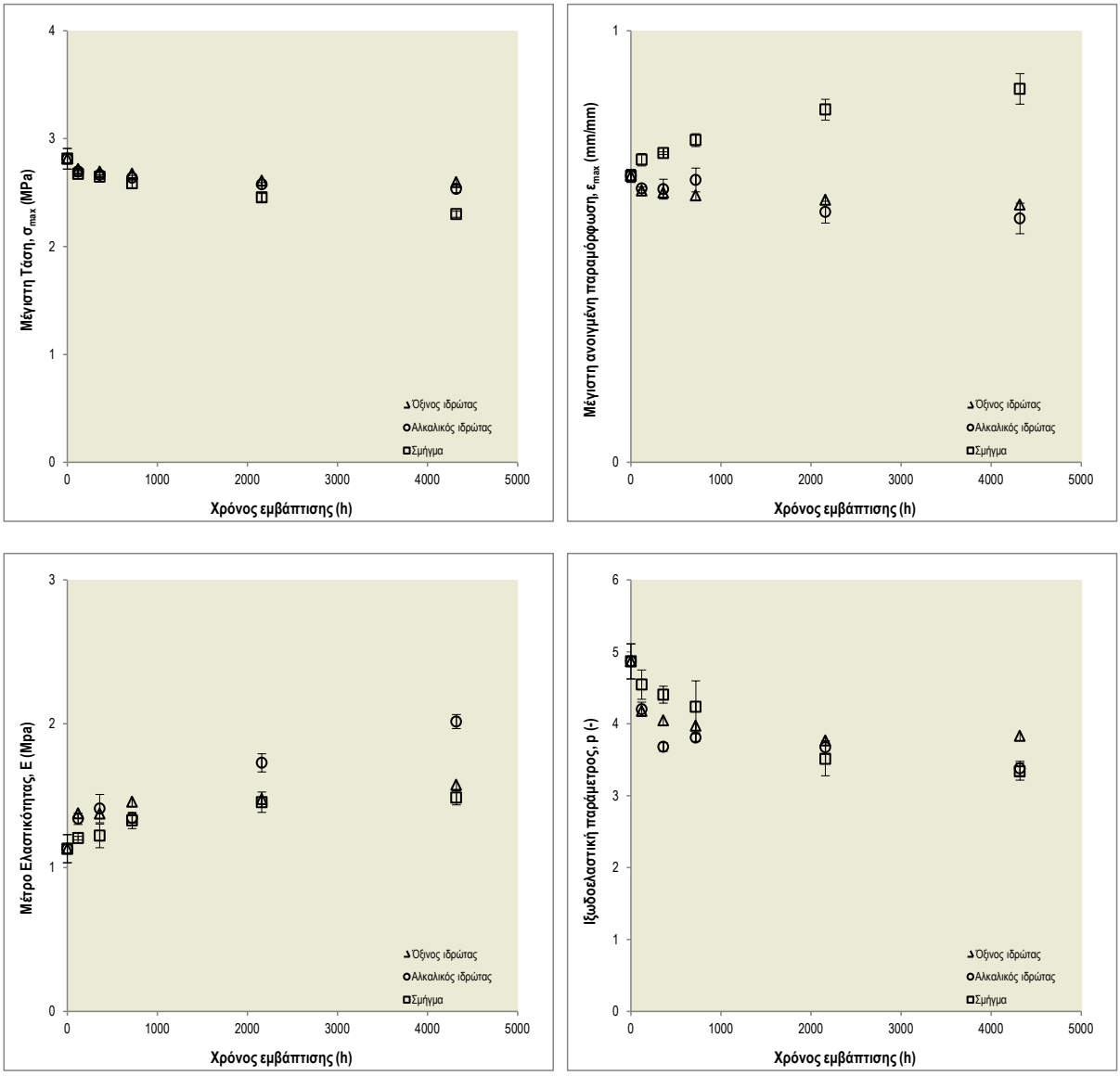
Σχήμα ΠΑ.5. 7. Σύγκριση των μεταβολών των ιδιοτήτων εφελκυσμού κατά την γήρανση του υλικού Γ στην Αθήνα και τη Θεσσαλονίκη: α. Μέγιστη τάση, β. Μέγιστη ανοιγμένη παραμόρφωση, γ. Μέτρο Ελαστικότητας, δ. Ιξωδοελαστική παράμετρος



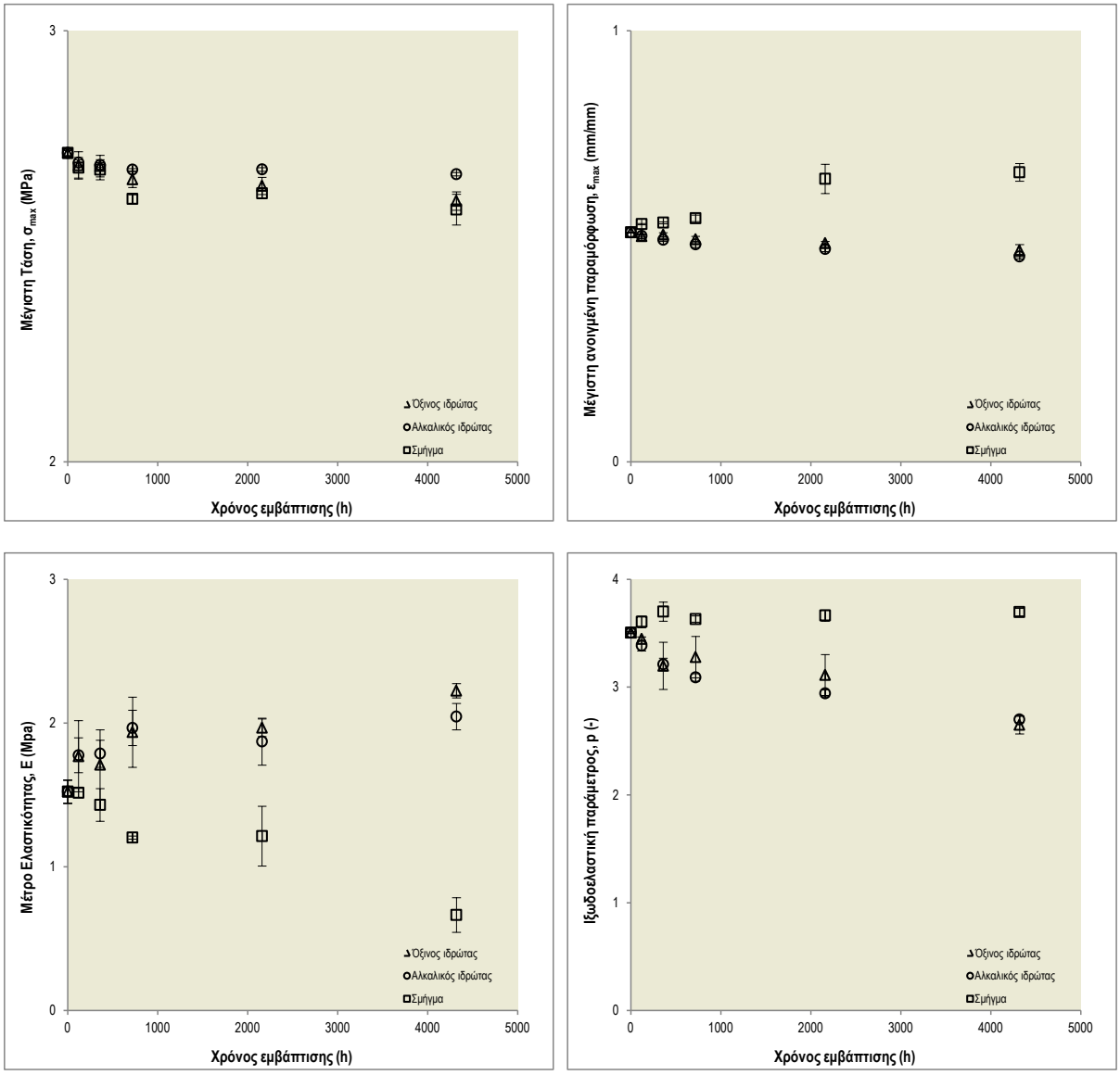
Σχήμα ΠΑ.5. 8. Σύγκριση των μεταβολών των ιδιοτήτων εφελκυσμού κατά την γήρανση του υλικού Δ στην Αθήνα και τη Θεσσαλονίκη: α. Μέγιστη τάση, β. Μέγιστη ανοιγμένη παραμόρφωση, γ. Μέτρο Ελαστικότητας, δ. Ιξωδοελαστική παράμετρος



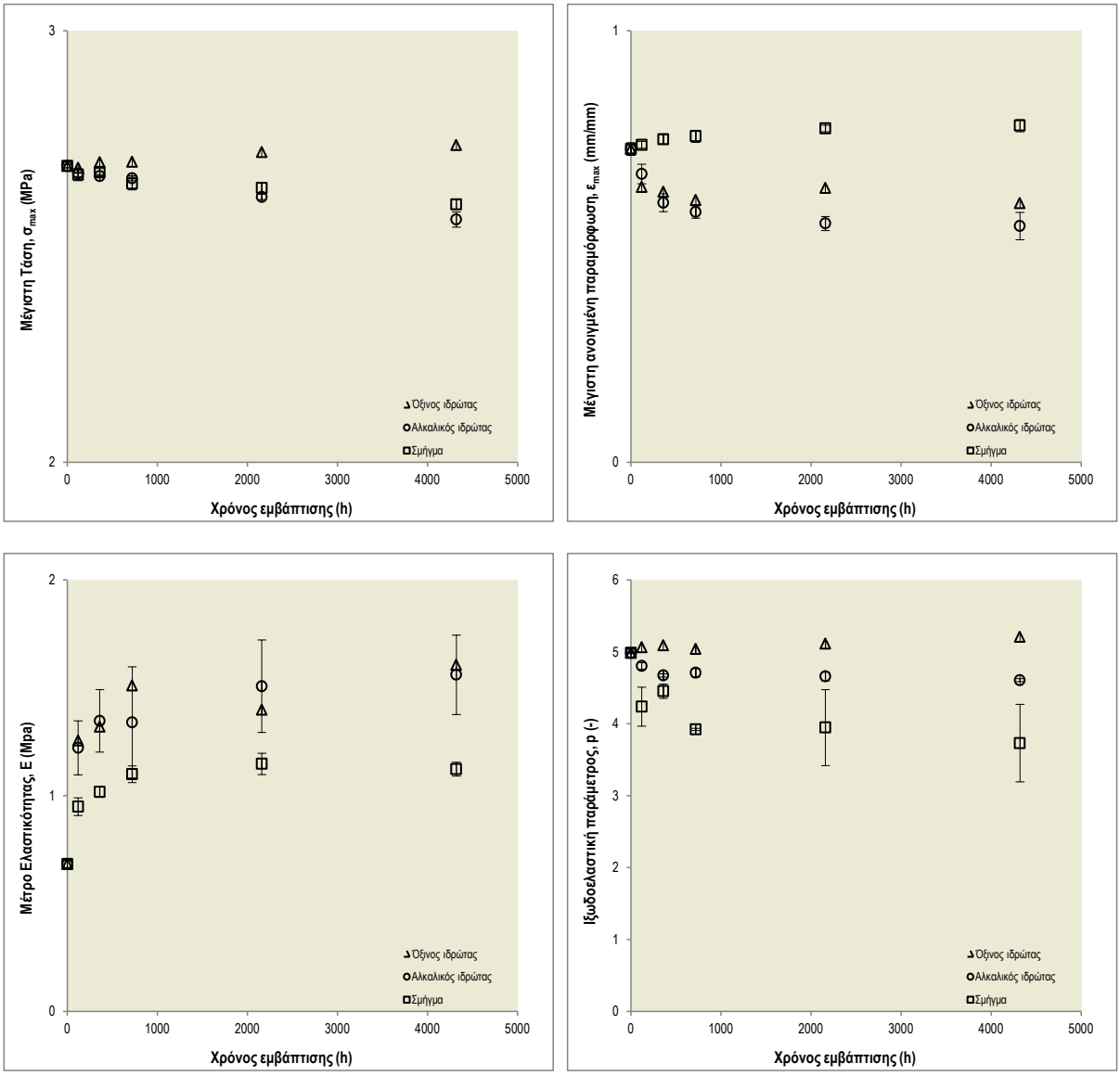
Σχήμα ΠΑ.5. 9. Σύγκριση των μεταβολών της επιφανειακής σκληρότητας κατά την γήρανση στην Αθήνα και τη Θεσσαλονίκη των υλικών: α. Α, β. Β, γ. Γ, δ. Δ



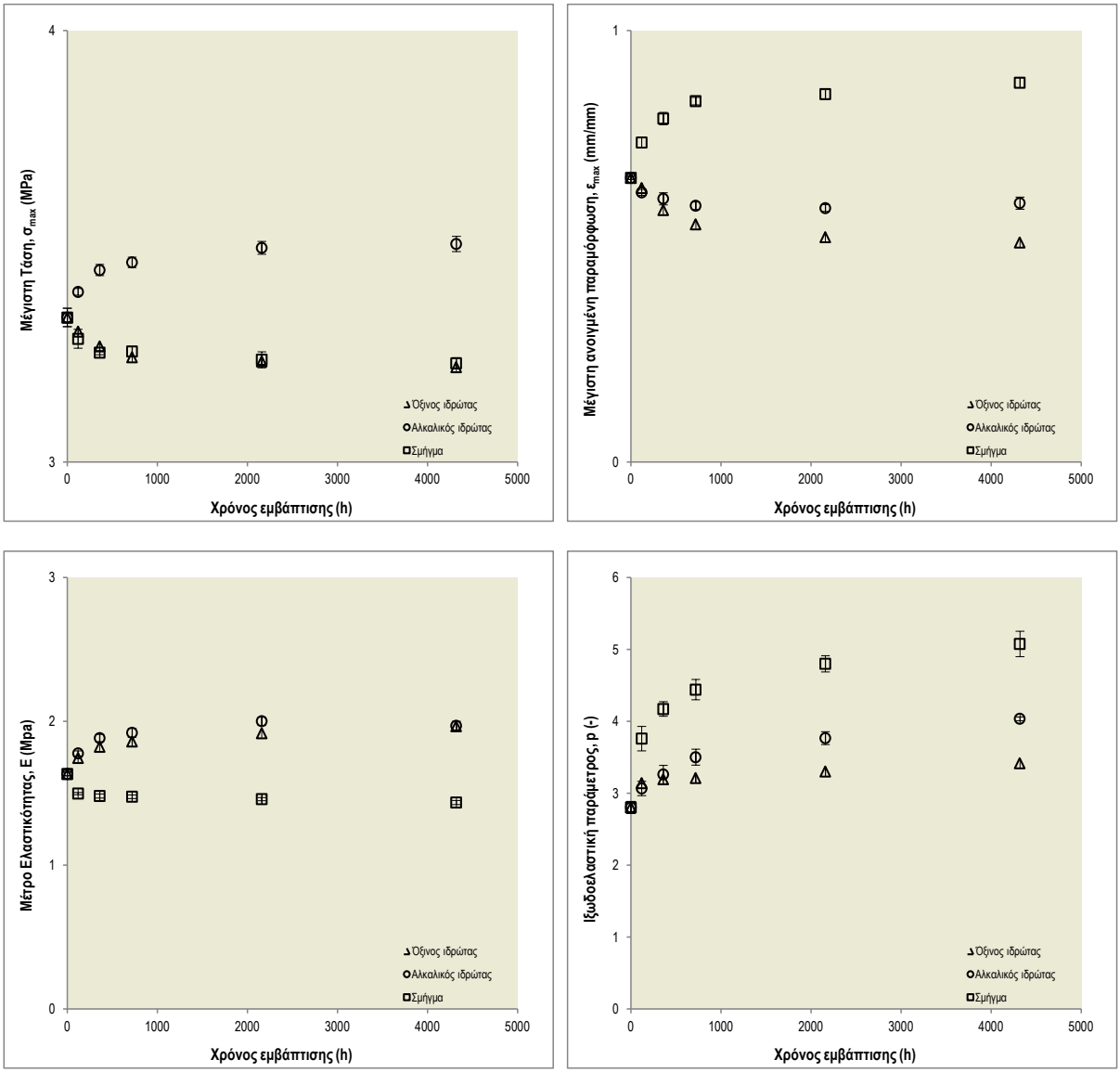
Σχήμα ΠΑ.5. 10. Σύγκριση των μεταβολών των ιδιοτήτων συμπίεσης κατά την εμβάπτιση του υλικού Α στα διαλύματα προσομοίωσης όξινου ιδρώτα, αλκαλικού ιδρώτα και σμήγματος: α. Μέγιστη τάση, β. Μέγιστη ανοιγμένη παραμόρφωση, γ. Μέτρο Ελαστικότητας, δ. Ιξωδοελαστική παράμετρος



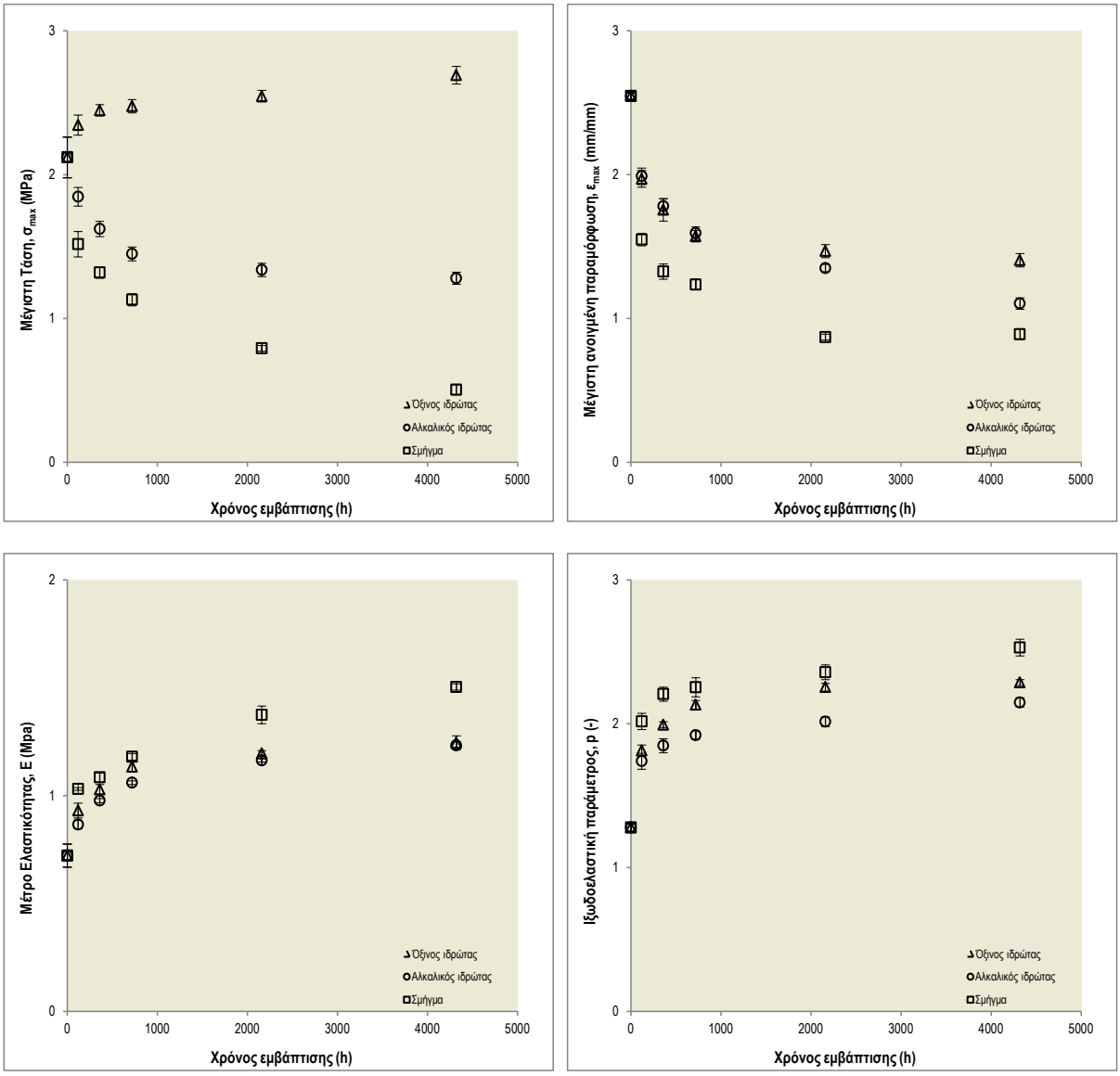
Σχήμα ΠΑ.5. 11. Σύγκριση των μεταβολών των ιδιοτήτων συμπίεσης κατά την εμβάπτιση του υλικού Β στα διαλύματα προσομοίωσης όξινου ιδρώτα, αλκαλικού ιδρώτα και σμήγματος: α. Μέγιστη τάση, β. Μέγιστη ανοιγμένη παραμόρφωση, γ. Μέτρο Ελαστικότητας, δ. Ιξωδοελαστική παράμετρος



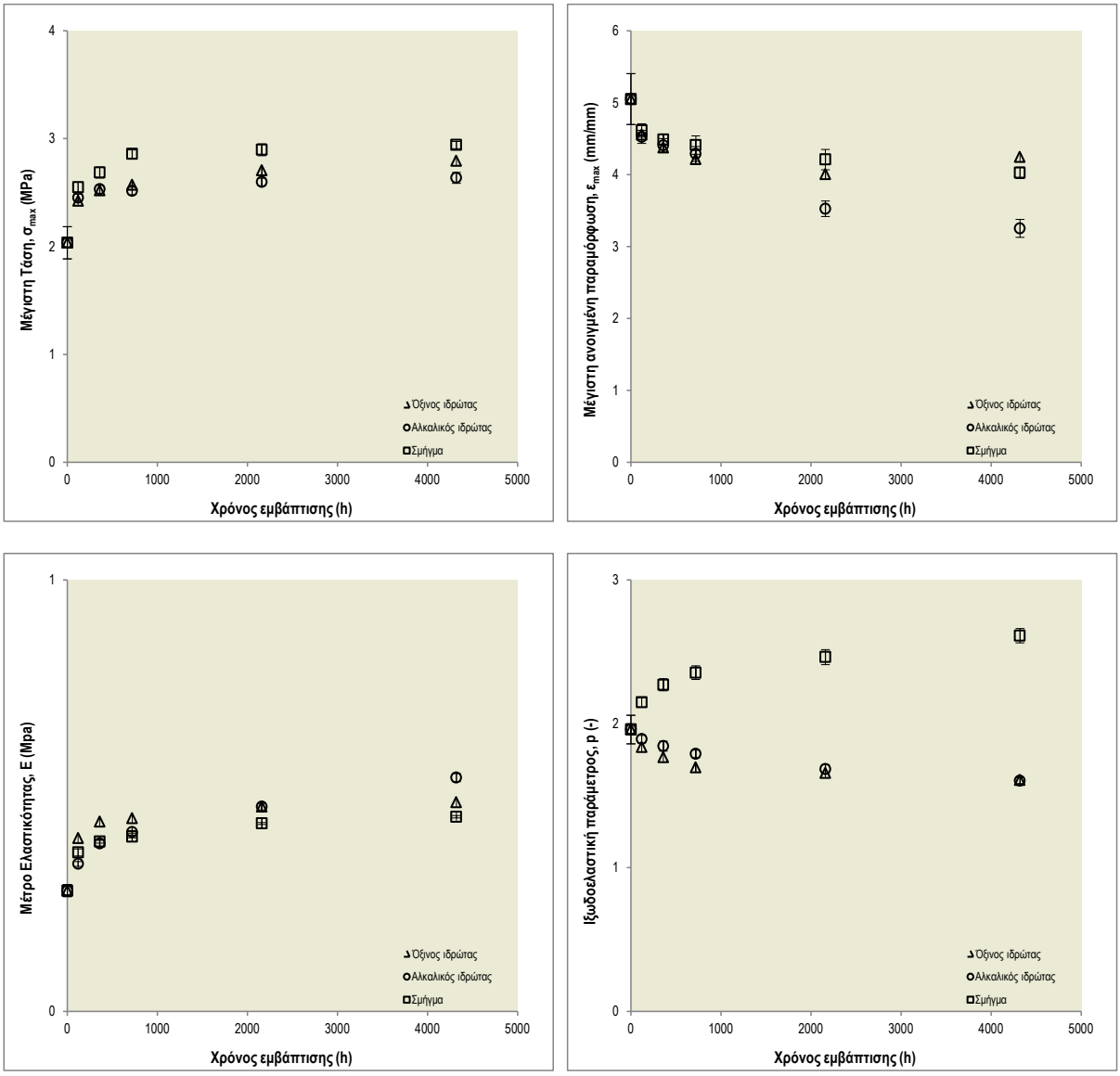
Σχήμα ΠΑ.5. 12. Σύγκριση των μεταβολών των ιδιοτήτων συμπίεσης κατά την εμβάπτιση του υλικού Γ στα διαλύματα προσομοίωσης όξινου ιδρώτα, αλκαλικού ιδρώτα και σμήγματος: α. Μέγιστη τάση, β. Μέγιστη ανοιγμένη παραμόρφωση, γ. Μέτρο Ελαστικότητας, δ. Ιξωδοελαστική παράμετρος



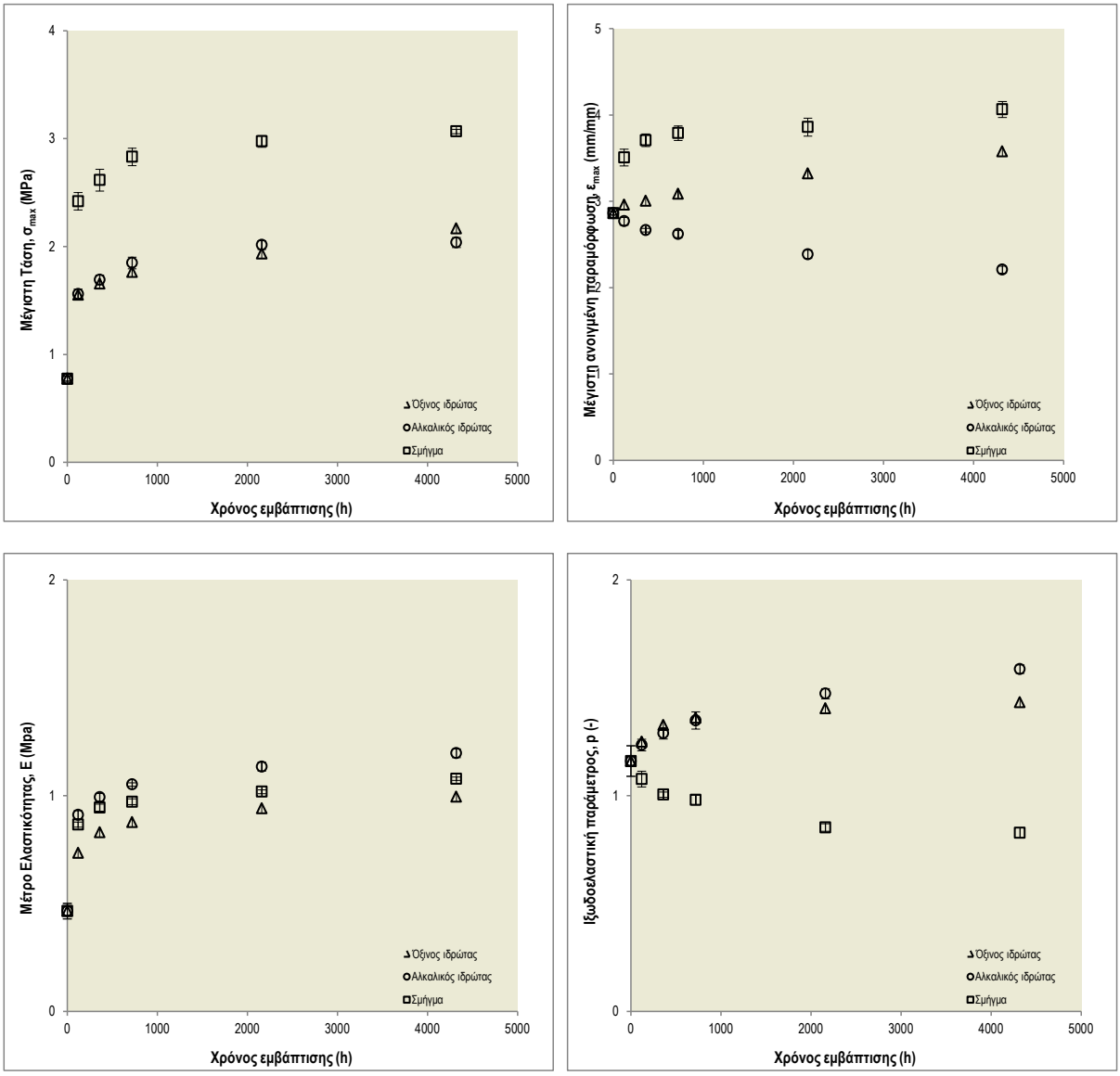
Σχήμα ΠΑ.5. 13. Σύγκριση των μεταβολών της επιφανειακής σκληρότητας κατά την εμβάπτιση του υλικού Δ στα διαλύματα προσομοίωσης όξινου ιδρώτα, αλκαλικού ιδρώτα και σμήγματος: α. Μέγιστη τάση, β. Μέγιστη ανοιγμένη παραμόρφωση, γ. Μέτρο Ελαστικότητας, δ. Ιξωδοελαστική παράμετρος



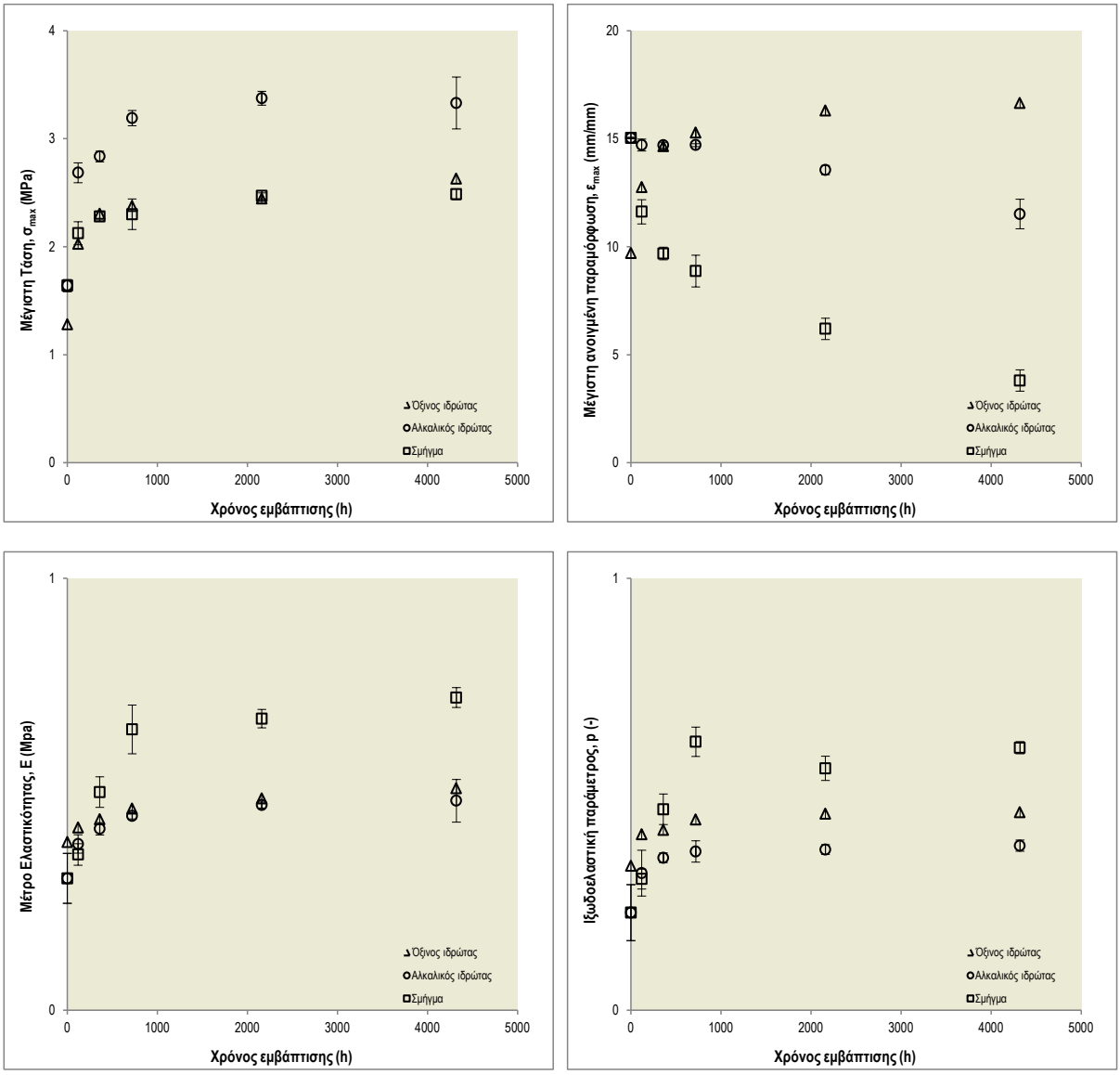
Σχήμα ΠΑ.5. 14. Σύγκριση των μεταβολών των ιδιοτήτων εφελκυσμού κατά την εμβάπτιση του υλικού Α στα διαλύματα προσομοίωσης όξινου ιδρώτα, αλκαλικού ιδρώτα και σμήγματος: α. Μέγιστη τάση, β. Μέγιστη ανοιγμένη παραμόρφωση, γ. Μέτρο Ελαστικότητας, δ. Ιξωδοελαστική παράμετρος



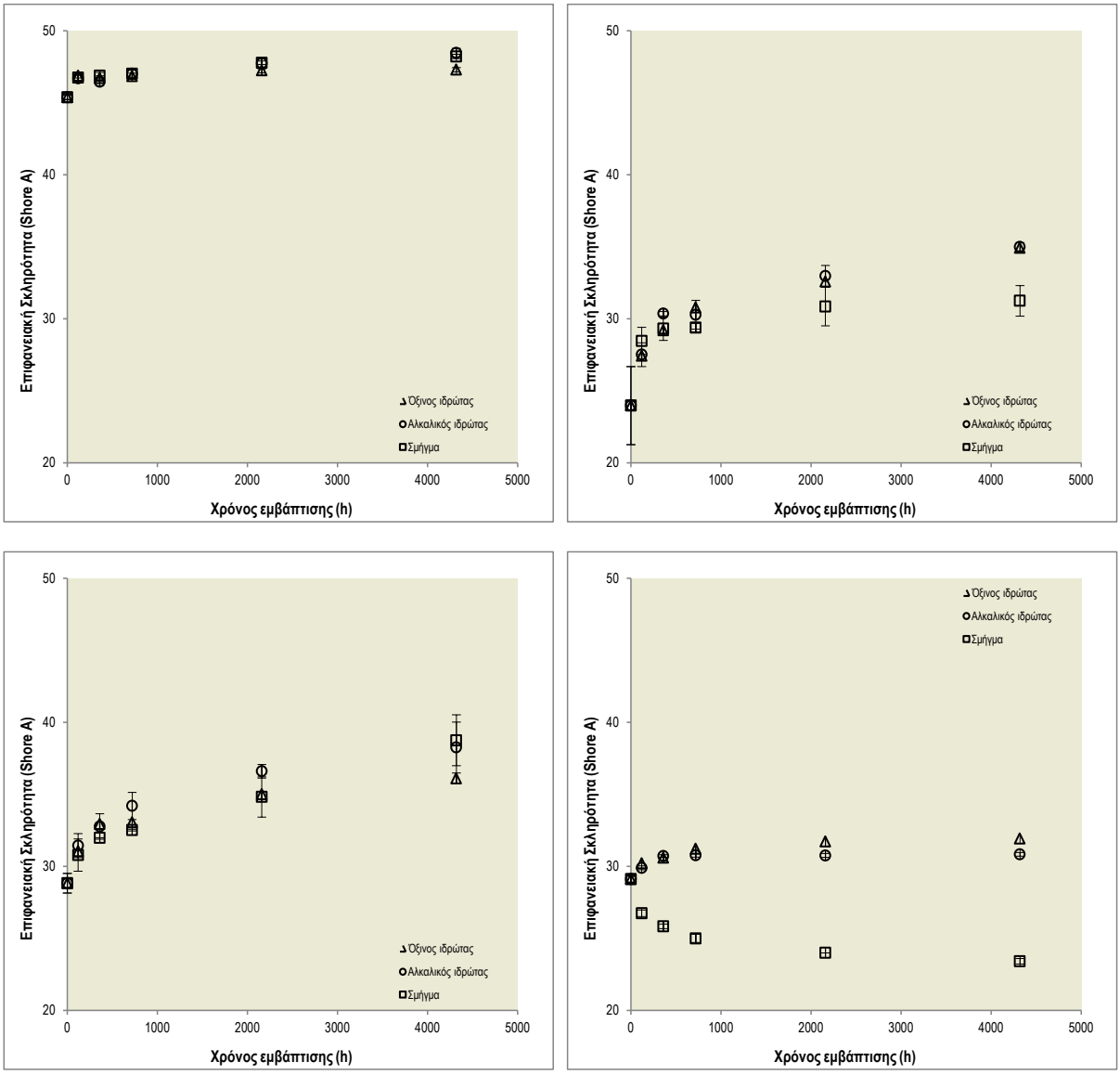
Σχήμα ΠΑ.5. 15. Σύγκριση των μεταβολών των ιδιοτήτων εφελκυσμού κατά την εμβάπτιση του υλικού Β στα διαλύματα προσομοίωσης όξινου ιδρώτα, αλκαλικού ιδρώτα και σμήγματος: α. Μέγιστη τάση, β. Μέγιστη ανοιγμένη παραμόρφωση, γ. Μέτρο Ελαστικότητας, δ. Ιξωδοελαστική παράμετρος



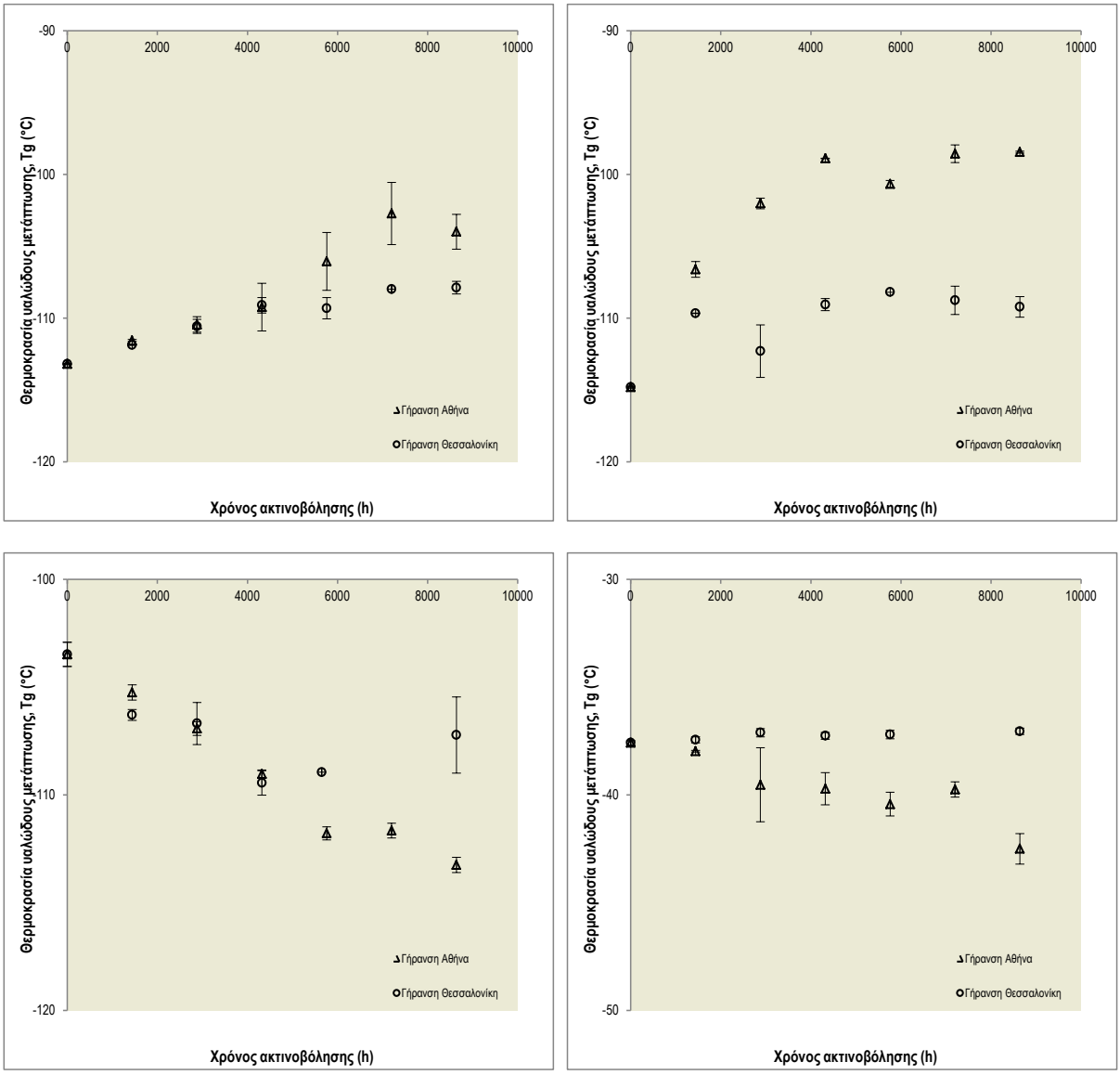
Σχήμα ΠΑ.5. 16. Σύγκριση των μεταβολών των ιδιοτήτων εφελκυσμού κατά την εμβάπτιση του υλικού Γ στα διαλύματα προσομοίωσης όξινου ιδρώτα, αλκαλικού ιδρώτα και σμήγματος: α. Μέγιστη τάση, β. Μέγιστη ανοιγμένη παραμόρφωση, γ. Μέτρο Ελαστικότητας, δ. Ιξωδοελαστική παράμετρος



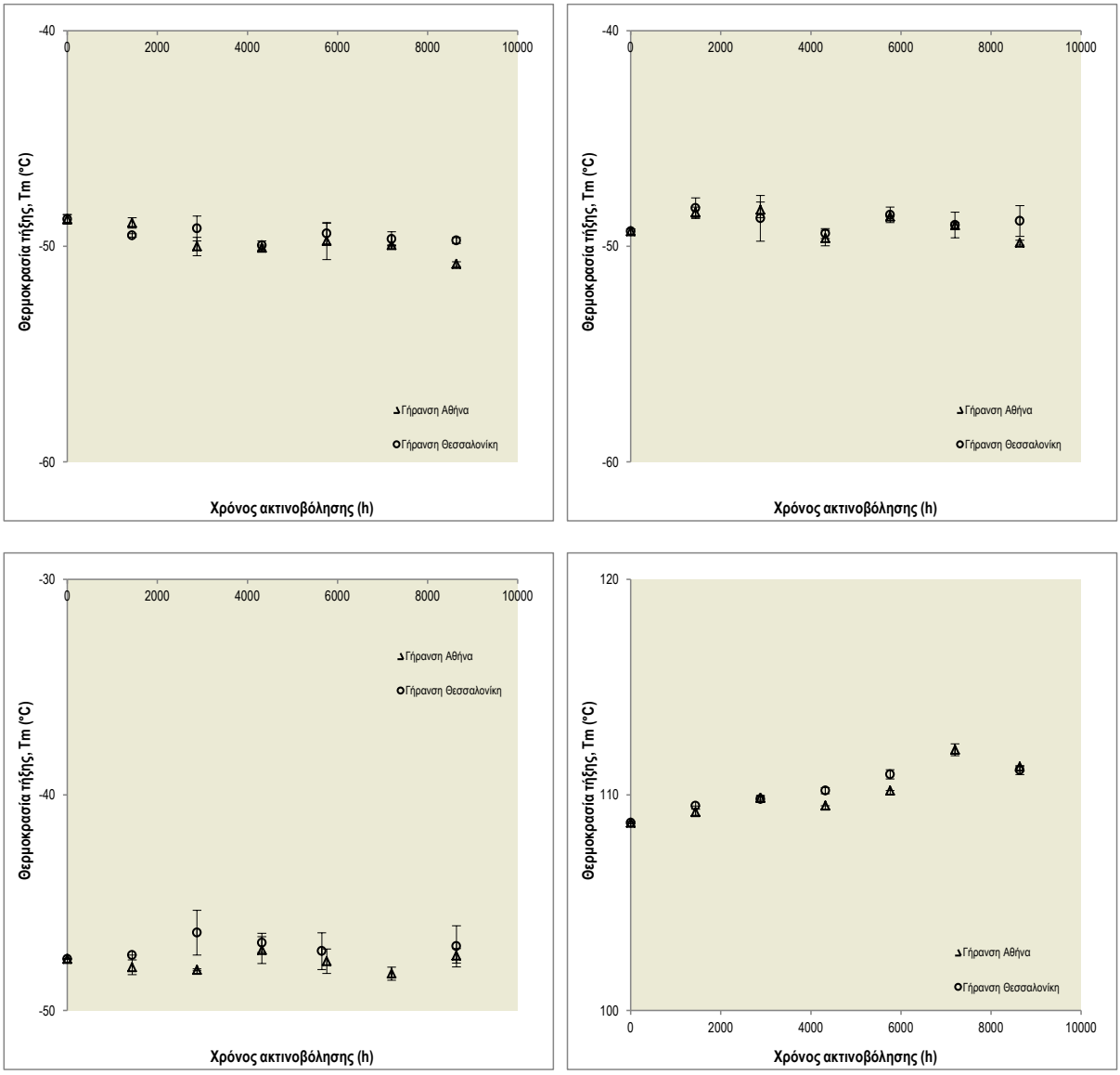
Σχήμα ΠΑ.5. 17. Σύγκριση των μεταβολών των ιδιοτήτων εφελκυσμού κατά την εμβάπτιση του υλικού Δ στα διαλύματα προσομοίωσης όξινου ιδρώτα, αλκαλικού ιδρώτα και σμήγματος: α. Μέγιστη τάση, β. Μέγιστη ανοιγμένη παραμόρφωση, γ. Μέτρο Ελαστικότητας, δ. Ιξωδοελαστική παράμετρος



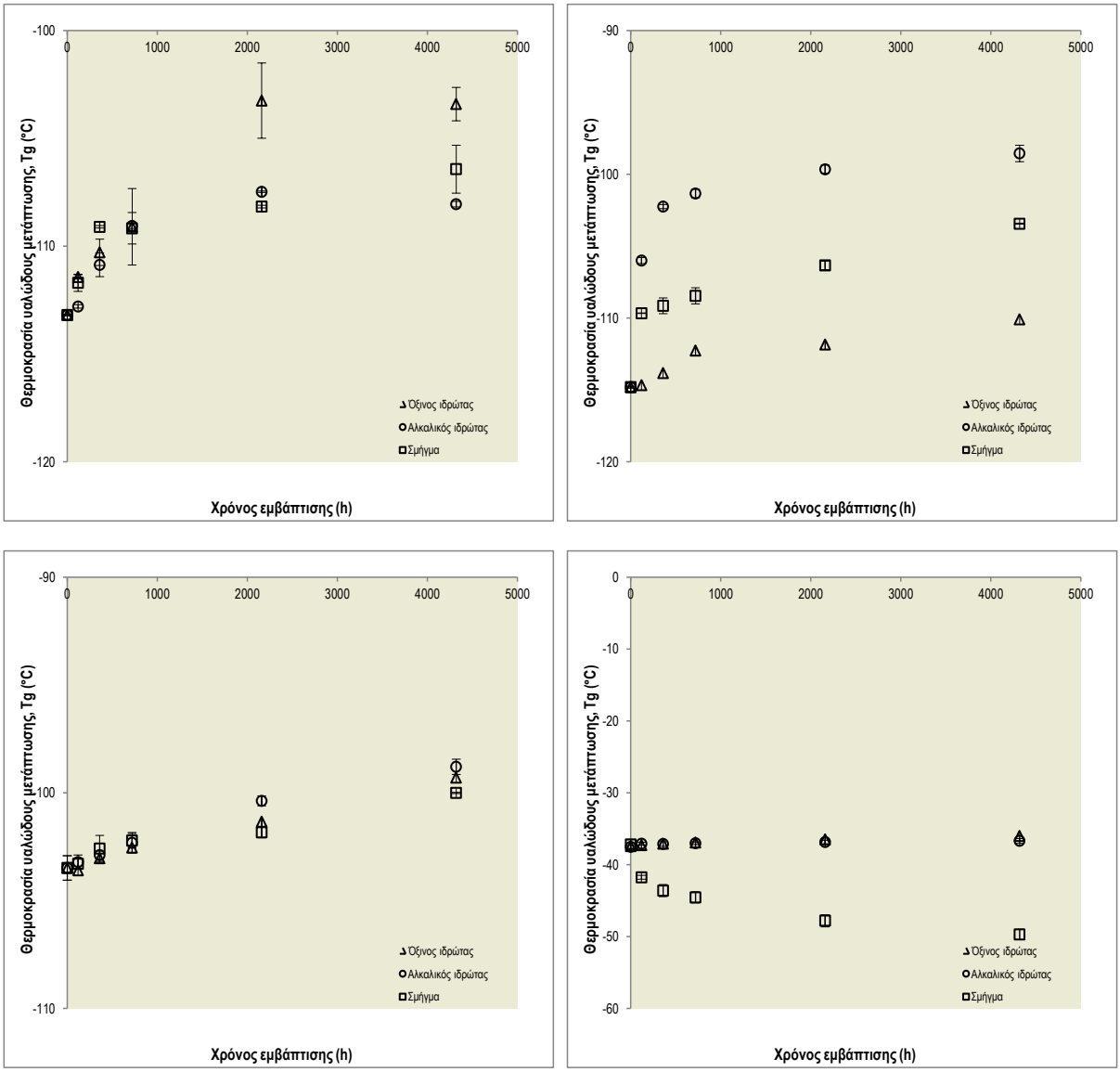
Σχήμα ΠΑ.5. 18. Σύγκριση των μεταβολών της επιφανειακής σκληρότητας κατά την εμβάπτιση στα διαλύματα όξινου ιδρώτα, αλκαλικού ιδρώτα και σμήγματος των υλικών: α. Α, β. Β, γ. Γ, δ. Δ



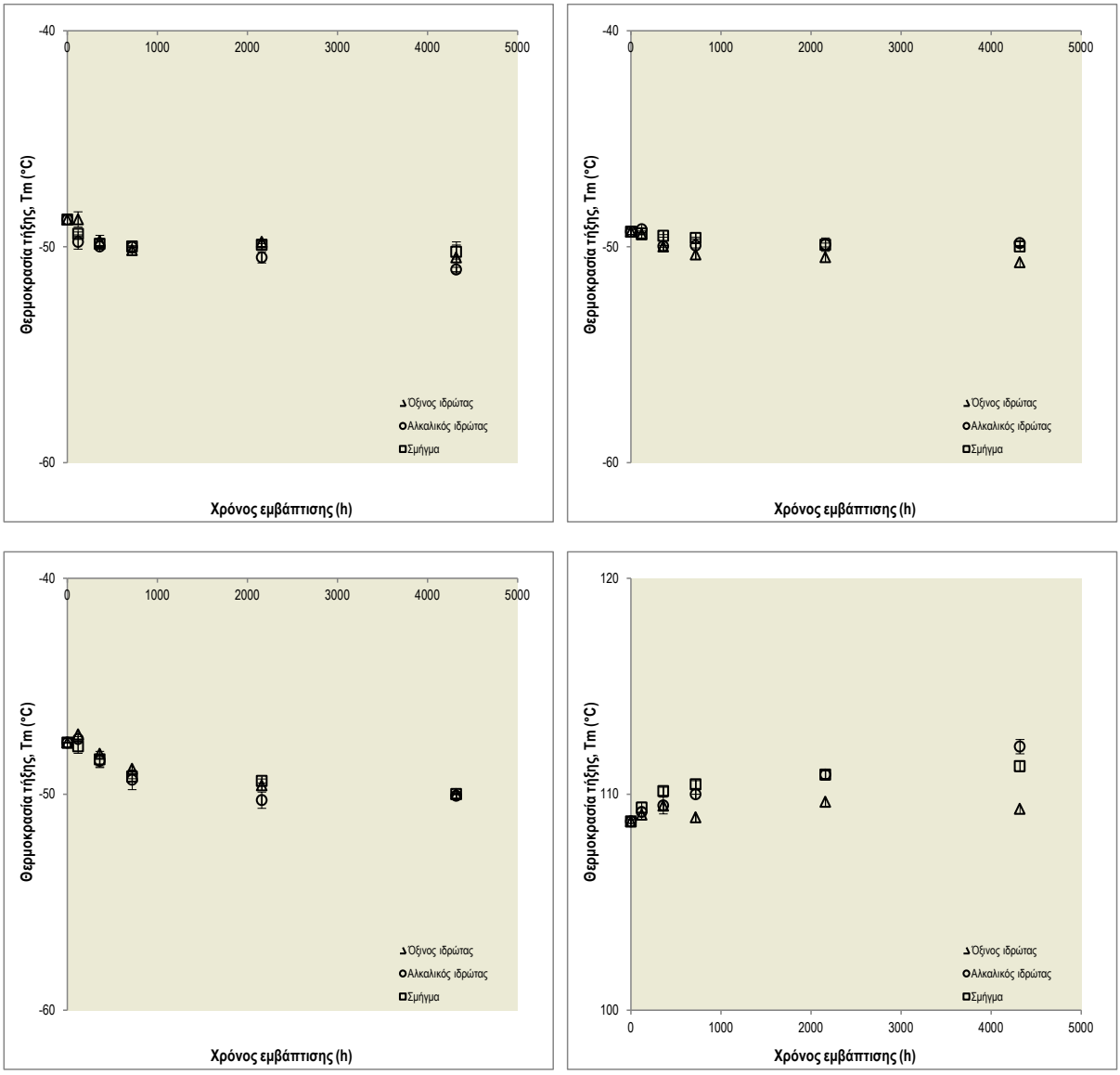
Σχήμα ΠΑ.6. 1. Σύγκριση των μεταβολών της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης κατά την γήρανση στην Αθήνα και τη Θεσσαλονίκη των υλικών: α. Α, β. Β, γ. Γ, δ. Δ



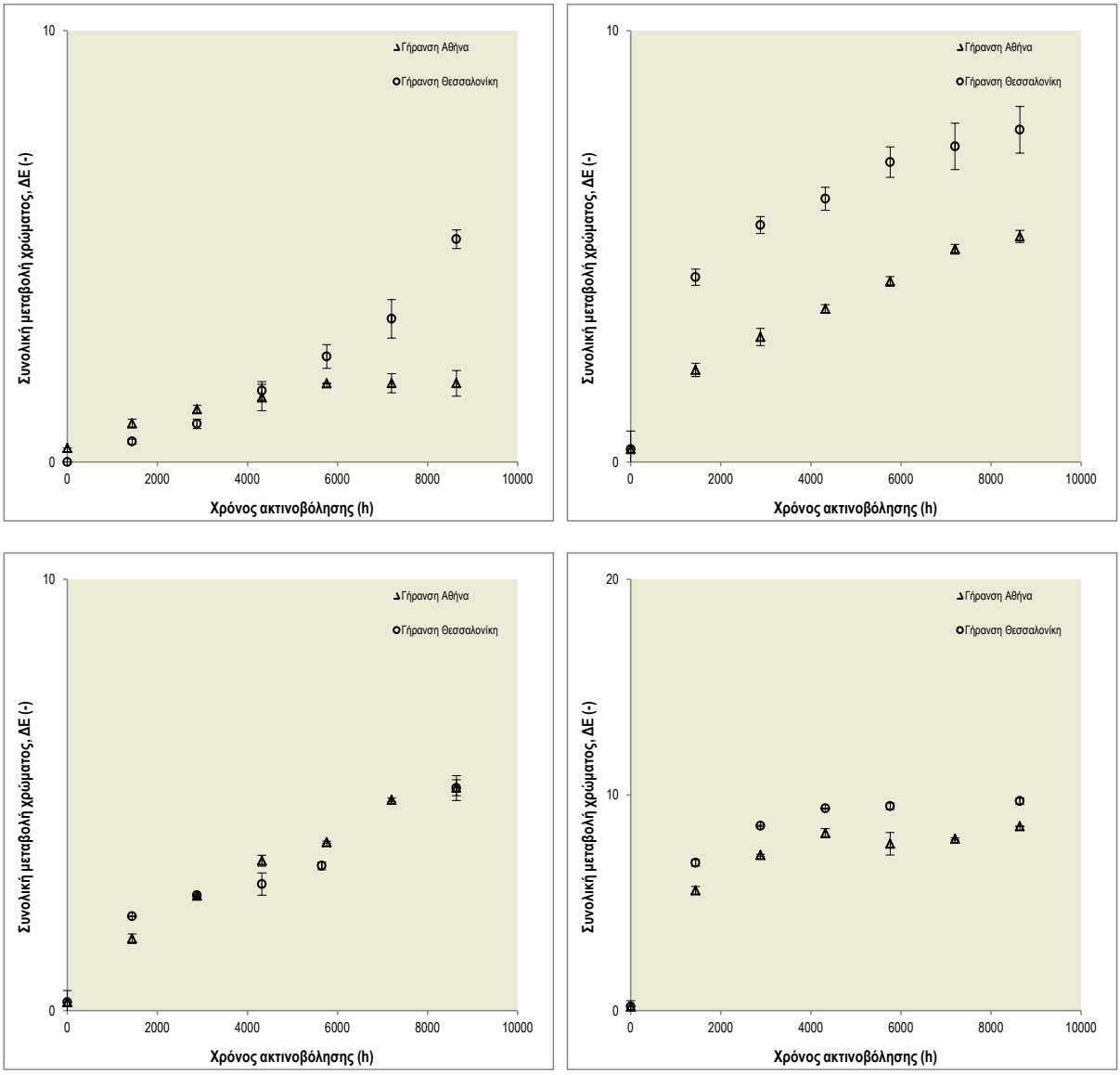
Σχήμα ΠΑ.6. 2. Σύγκριση των μεταβολών της θερμοκρασίας τήξης κατά την γήρανση στην Αθήνα και τη Θεσσαλονίκη των υλικών: α. Α, β. Β, γ. Γ, δ. Δ



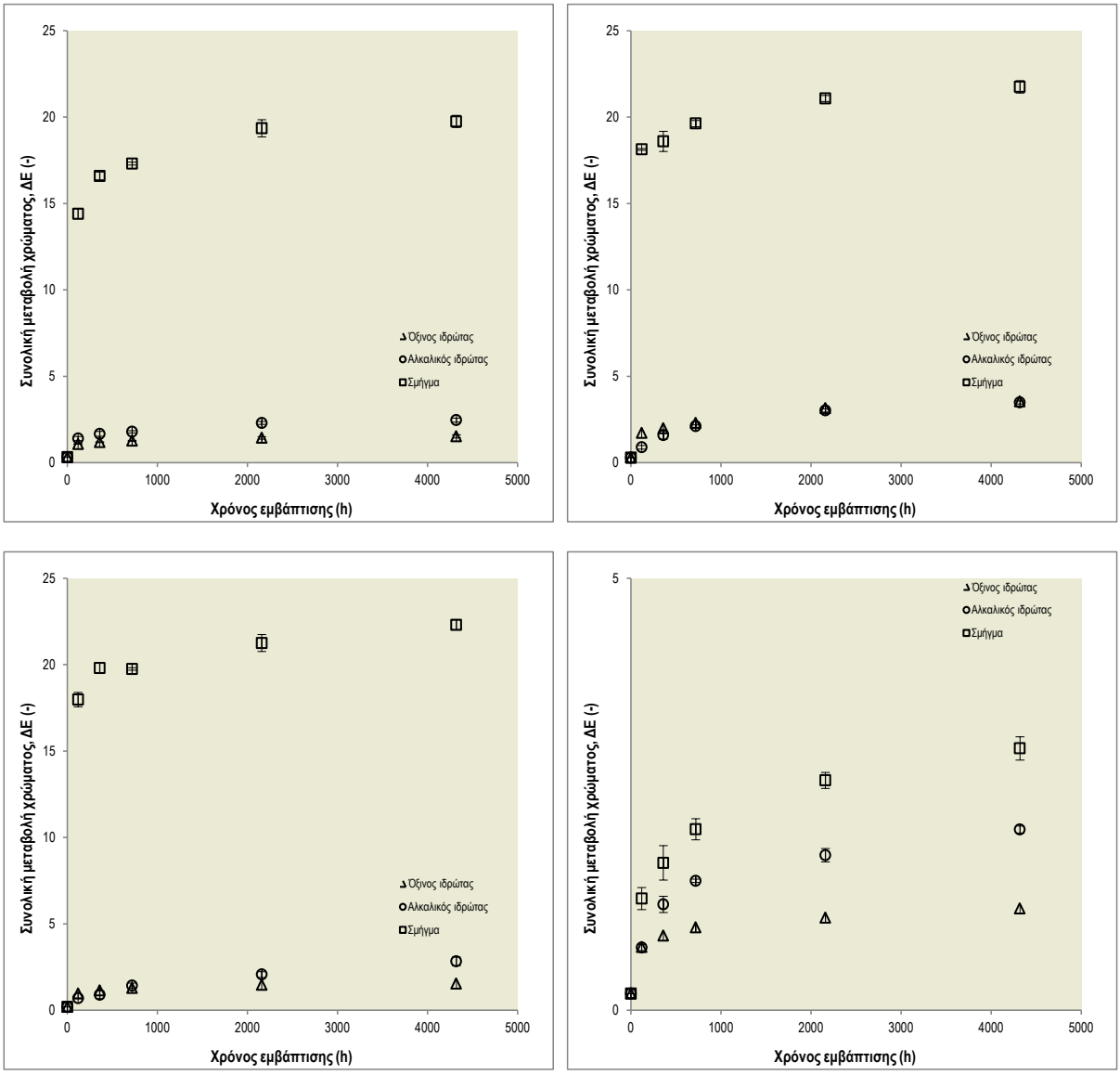
Σχήμα ΠΑ.6. 3. Σύγκριση των μεταβολών της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης κατά την εμβάπτιση στα διαλύματα όξινου ιδρώτα, αλκαλικού ιδρώτα και σμήγματος των υλικών: α. Α, β. Β, γ. Γ, δ. Δ



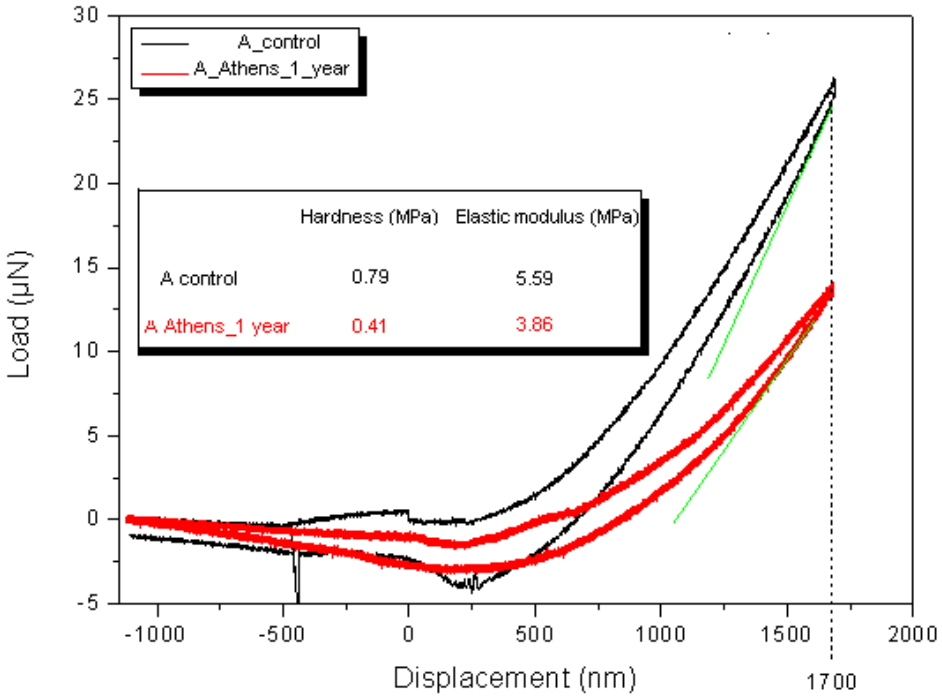
Σχήμα ΠΑ.6. 4. Σύγκριση των μεταβολών της θερμοκρασίας τήξης κατά την εμβάπτιση στα διαλύματα όξινου ιδρώτα, αλκαλικού ιδρώτα και σμήγματος των υλικών: α. Α, β. Β, γ. Γ, δ. Δ



Σχήμα ΠΑ.7. 1. Σύγκριση των συνολικών μεταβολών στο χρώμα κατά την γήρανση στην Αθήνα και τη Θεσσαλονίκη των υλικών: α. Α, β. Β, γ. Γ, δ. Δ



Σχήμα ΠΑ.7. 2. Σύγκριση των συνολικών μεταβολών χρώματος κατά την εμβάπτιση στα διαλύματα όξινου ιδρώτα, αλκαλικού ιδρώτα και σμήγματος των υλικών: α. Α, β. Β, γ. Γ, δ. Δ



Σχήμα ΠΑ.8. 1. Τυπικές καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης που ελήφθησαν από τις μετρήσεις νανοσκληρότητας του μη ακτινοβολημένου δοκιμίου (material A Control) και των δοκιμίων μετά από ένα χρόνο γήρανσης στην Αθήνα (material A after weathering 1 year in Athens)