



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

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

---

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ**

**ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ, ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ**  
**ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**  
**ΠΟΛΥΣΙΛΟΞΑΝΗΣ ΓΙΑ ΒΙΟΪΑΤΡΙΚΕΣ**  
**ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**ΒΑΣΙΛΑΚΟΣ Π. ΣΩΖΩΝ**

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ:  
Π. Α. ΤΑΡΑΝΤΙΛΗ  
ΕΠΙΚ. ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ 2013





**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

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

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ**

**ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ, ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ  
ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ  
ΠΟΛΥΣΙΛΟΞΑΝΗΣ ΓΙΑ ΒΙΟΪΑΤΡΙΚΕΣ  
ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**ΒΑΣΙΛΑΚΟΣ Π. ΣΩΖΩΝ**

<b><u>ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ</u></b>	<b><u>ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ</u></b>
A. ΑΝΔΡΕΟΠΟΥΛΟΣ, ΚΑΘ. ΕΜΠ Κ. ΠΑΠΑΣΠΥΡΙΔΗΣ, ΚΑΘ. ΕΜΠ Π. ΤΑΡΑΝΤΙΑΗ, ΕΠΙΚ. ΚΑΘ. ΕΜΠ (Επιβλέπουσα)	A. ΑΝΔΡΕΟΠΟΥΛΟΣ, ΚΑΘ. ΕΜΠ Κ. ΠΑΠΑΣΠΥΡΙΔΗΣ, ΚΑΘ. ΕΜΠ Π. ΤΑΡΑΝΤΙΑΗ, ΕΠΙΚ. ΚΑΘ. ΕΜΠ Φ. ΚΟΛΙΣΗΣ, ΚΑΘ. ΕΜΠ Κ. ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ, ΚΑΘ. ΕΜΠ Τ. ΠΑΠΑΔΟΠΟΥΛΟΣ, ΑΝΑΠΛ. ΚΑΘ. ΕΚΠΑ Σ. ΒΟΥΓΙΟΥΚΑ, ΛΕΚΤ. ΕΜΠ

**«Η ΕΓΚΡΙΣΗ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ ΥΠΟ ΤΗΣ ΑΝΩΤΑΤΗΣ ΣΧΟΛΗΣ  
ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΤΟΥ ΕΘΝΙΚΟΥ ΜΕΤΣΟΒΙΟΥ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟΥ ΔΕΝ  
ΥΠΟΔΗΛΟΙ ΑΠΟΔΟΧΗΝ ΤΩΝ ΓΝΩΜΩΝ ΤΟΥ ΣΥΓΓΡΑΦΕΩΣ»**

**(Ν. 5343/1932, Άρθρο 202)**

*Στους γονείς μου και  
στη Σμαράγδα.....*



---

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

---

Το παρόν σύγγραμμα αποτελεί το επιστέγασμα της διδακτορικής μου διατριβής που πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών της σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π., με στόχο το σχεδιασμό, την παρασκευή και την διεξοδική μελέτη νανοσυνθέτων υλικών πολυσιλοξάνης για βιοϊατρικές εφαρμογές.

Με το πέρας της διδακτορικής μου διατριβής θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Επικ. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. Πετρούλα Α. Ταραντίλη για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντας μου την εκπόνηση του θέματος αυτού, καθώς και για την τη συνεχή καθοδήγηση της, την παροχή των επιστημονικών της γνώσεων και τις υποδείξεις της για την επιτυχημένη έκβαση της διατριβής μου. Επιπροσθέτως, θεωρώ άκρως σημαντικό να ευχαριστήσω τα μέλη της συμβουλευτικής επιτροπής, τον Καθηγητή Α. Ανδρέοπουλο και τον Καθηγητή Κ. Παπασπυρίδη για την συνεργασία και για τη συμβολή τους στην ολοκλήρωση της διατριβής όλα αυτά τα χρόνια.

Για την πραγματοποίηση ορισμένων πειραματικών μετρήσεων απαιτήθηκε η χρήση εξοπλισμού άλλων εργαστηρίων. Για το λόγο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Αναπλ. Καθηγητή του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών, Πέτρο Α. Ταραντίλη και τον Ερευνητή Α' του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε Δημόκριτος κ. Δημήτριο Τσιούρβα, για την παραχώρηση του φασματοφωτομέτρου ATR-FTIR, όπου πραγματοποιήθηκαν οι αντίστοιχες μετρήσεις, αλλά και για την πολύτιμη συμβολή τους στη διεξαγωγή των πειραμάτων αυτών και το άμεσο ενδιαφέρον για την επίλυση των όποιων προβλημάτων προέκυψαν. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αναπλ. Καθηγητή κ. Τριαντάφυλλο Παπαδόπουλο, καθώς και την Δρ. Κυριακή Κυριακίδου, για την βοήθειά τους στην πραγματοποίηση πειραμάτων καλλιέργειας κυττάρων που πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Βιοϋλικών της Οδοντιατρικής Σχολής του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών. Επίσης, ευχαριστώ θερμά τον κ. Κων/νο Χαριτίδη Καθηγητή της σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π., τον κ. Φραγκίσκο Κολλίση Καθηγητή της σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. και την κ. Παναγιώτα Βασιλείου Καθηγήτρια της σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π., για την πολύτιμη βοήθειά τους τόσο στο θεωρητικό όσο και στο πειραματικό μέρος της παρούσης διατριβής. Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την κ. Μαρία Ευαγγελάτου Διδ. Χημικό Μηχανικό, για τη παραχώρηση μέρους του εργαστηριακού εξοπλισμού του Εθνικού Κέντρου

Αξιολόγησης της Ποιότητας και Τεχνολογίας στην Υγεία (ΕΚΑΠΤΥ), έτσι ώστε να μελετηθούν κρίσιμες βιοϊατρικές ιδιότητες.

Ιδιαίτερη μνεία οφείλω στους προπτυχιακούς φοιτητές, Κων/να Σταματοπούλου, Μαριάννα Τριάντου, Γεώργιο Γκότση και Γεωργιάνα Αθανασούλια για την συμβολή τους στην πραγματοποίηση σημαντικού μέρους των πειραμάτων. Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω ολόψυχα τη Λέκτορα Ματίνα Βουγιούκα, τους Διδάκτορες Δημήτρη Κορρέ, Αναστασία Μπούσια, Νικόλαο Χατζηγηγορίου, Παντελή Κοίλιαρη, Πέτρο Σχοινά, Μάη Σοφία και Μπαραμπούτη Έλλη, καθώς και τους υποψήφιους διδάκτορες Θάνο Πορφύρη, Μαριάννα Τριάντου, Αθανασία Πάνου, Μαρία Αγαθοκλέους, Ιωάννα Γεωργουσοπούλου, Αλίκη Δούκα από το Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών της Σχολής Χημικών Μηχανικών για την βοήθεια και την συμπαράσταση που μου προσέφεραν ως πραγματικοί φίλοι. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους υποψήφιους διδάκτορες του εργαστηρίου Βιοτεχνολογίας και του εργαστηρίου Σχεδιασμού και Ανάλυσης Διεργασιών του ΕΜΠ, για την παροχή εργαστηριακού εξοπλισμού, αλλά και την αμέριστη συμπαράστασή τους.

Κλείνοντας, θα ήθελα να ευχαριστήσω τη Σμαράγδα η οποία έχει σταθεί δίπλα μου και με έχει στηρίξει σημαντικά, δίνοντας μου την ώθηση να συνεχίσω και να ολοκληρώσω την διατριβή μου. Από τα βάθη της καρδιάς μου θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου, Παναγιώτη και Παναγιώτα, τις αδερφές μου Ανδριανή και Σοφία, που στέκονται πάντα δίπλα μου, ενώ θα ήθελα να ευχαριστήσω και έναν άνθρωπο που έχασα κατά την διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών και θα ήθελα να ήταν δίπλα μου, τον παππού μου.

Βασιλάκος Π. Σώζων

---

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

---

Οι πολυσιλοξάνες ανήκουν στην κατηγορία των ελαστομερών και βρίσκουν πολλές βιοϊατρικές εφαρμογές, όπως στη γναθοπροσωπική προσθετική, ως εμφυτεύματα πλαστικής χειρουργικής, ως συστήματα μήτρας για την αποδέσμευση φαρμάκων, καθώς και ως εξαρτήματα σε ιατρικό εξοπλισμό. Βασικό χαρακτηριστικό των πολυσιλοξανών είναι η θερμική και οξειδωτική σταθερότητα που επιδεικνύουν σε υψηλές θερμοκρασίες, καθώς και η διατήρηση της ελαστικότητας και της ευκαμψίας σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Λόγω των σχετικά χαμηλών μηχανικών ιδιοτήτων που χαρακτηρίζουν τις πολυσιλοξάνες, είναι αναγκαίο σε πολλές εφαρμογές να χρησιμοποιηθούν διάφορα μέσα ενίσχυσης, για τη δημιουργία ενός συνθέτου υλικού που θα ικανοποιεί τις αναγκαίες κατά περίπτωση εφαρμογής ιδιότητες. Η εισαγωγή ενός μέσου ενίσχυσης στην κλίμακα των νανο-διαστάσεων επιφέρει σημαντικές αλλαγές στις ιδιότητες του συνθέτου ακόμα και όταν αυτό προστίθεται σε μικρές ποσότητες, χωρίς να επηρεάζει τη βασική χημική του σύσταση.

Στα πλαίσια της παρούσης διδακτορικής διατριβής, έγινε μελέτη υβριδικών συστημάτων πολυσιλοξάνης με ανόργανα νανοσωματίδια, με στόχο την αναβάθμιση των μηχανοθερμικών ιδιοτήτων και της βιοσυμβατότητας για την αριστοποίηση της συμπεριφοράς τους σε βιοϊατρικές εφαρμογές. Ως μήτρες χρησιμοποιήθηκαν πολυσιλοξάνες με ακραίες υδροξυλικές ομάδες που ακολουθούν βουλκανισμό συμπύκνωσης καθώς και πολυσιλοξάνες με ακραίες βινυλικές ομάδες που ακολουθούν βουλκανισμό με μηχανισμό προσθήκης. Στην περίπτωση των πολυσιλοξανών εκτός από τον τύπο με βάση τον τρόπο βουλκανισμού, εξετάστηκαν ελαστομερή με διαφορετικά μοριακά βάρη. Τα μέσα ενίσχυσης που χρησιμοποιήθηκαν ήταν δύο εμπορικοί τύποι οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη, μη τροποποιημένος μοντμοριλλονίτης ως πρόσθετο αναφοράς, τροποποιημένα νανοσωματίδια διοξειδίου του πυριτίου, υδροξυαπατίτης και βιοδραστική ύαλος. Για τα υβριδικά συστήματα πολυσιλοξάνης μελετήθηκαν οι κρίσιμες ιδιότητες με σκοπό να εντοπισθεί το κατάλληλο σύστημα για την εκάστοτε βιοϊατρική εφαρμογή, καθώς επίσης και να επισημανθούν οι σχεδιαστικές παράμετροι που μπορούν να επηρεάσουν τις βέλτιστες ιδιότητες του υλικού.

Η επίδραση του μέσου ενίσχυσης στην αντίδραση βουλκανισμού αποτελεί βασική παράμετρο στο σχεδιασμό των νανοςυνθέτων, με δεδομένο ότι καθορίζει τον τρόπο και το χρόνο μορφοποίησης καθώς και τη δομή και κατ' επέκταση τις ιδιότητες των αντίστοιχων υβριδικών συστημάτων. Στη διεθνή βιβλιογραφία υπάρχει περιορισμένος αριθμός αναφορών σχετικά με την επίδραση του μοντμοριλλονίτη στην αντίδραση βουλκανισμού ελαστομερούς μήτρας και ιδιαίτερα των πολυσιλοξανών. Η επίδραση των διάφορων ανόργανων μέσων ενίσχυσης στην αντίδραση βουλκανισμού πολυσιλοξάνης με ακραίες υδροξυλικές ομάδες που ακολουθεί μηχανισμό συμπύκνωσης, μελετήθηκε μέσω της ιξωδομετρίας Brookfield, με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) και φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR-ATR). Από τα αποτελέσματα της μελέτης διαπιστώθηκε ότι η ενσωμάτωση όλων των τύπων μέσου ενίσχυσης, οδηγεί σε ταχύτερη εξέλιξη της αντίδρασης καθώς και σε ταχύτερη ολοκλήρωσή της, συγκριτικά με την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη, ενώ η επίδραση αυτή γίνεται εντονότερη όσο το μοριακό βάρος της μήτρας αυξάνεται. Μέσω των πειραμάτων διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης με ημιτονοειδή ρυθμό θέρμανσης,

καταγράφηκε και ποσοτικοποιήθηκε η αντίδραση βουλκανισμού της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης μεσαίου μοριακού βάρους καθώς και των αντίστοιχων νανοσυνθέτων της μέσω της μεταβολής της ενθαλπίας “ψυχρής” κρυστάλλωσης του ελαστομερούς. Η μείωση της ενθαλπίας που παρατηρήθηκε κατά τη διάρκεια της αντίδρασης οφείλεται στην αύξηση των σταυροδεσμών λόγω του βουλκανισμού και κατά συνέπεια στη μείωση της κινητικότητας των ελεύθερων άκρων των αλυσίδων. Από τη μελέτη με την τεχνική αυτή παρατηρείται βραδεία εξέλιξη του βουλκανισμού της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης στα πρώτα 200min (χρόνος επώασης) και απότομη επιτάχυνση της αντίδρασης στη συνέχεια, ενώ τα υβριδικά συστήματα παρουσίασαν γραμμική εξέλιξη της μετατροπής σε συνάρτηση με το χρόνο. Από τη συγκριτική μελέτη της επίδρασης των διαφόρων μέσων ενίσχυσης διαπιστώθηκε ότι η εισαγωγή των νανοσωματιδίων του τροποποιημένου διοξειδίου του πυριτίου επιταχύνει σημαντικά την αντίδραση, σε σχέση με το σύστημα της μη-ενισχυμένης πολυσιλοξάνης, ακολουθεί ο τροποποιημένος μοντμοριλλονίτης Cloisite 20A και τέλος το Cloisite 30B. Με τη φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR-ATR) έγινε καταγραφή της προόδου της αντίδρασης από τη μεταβολή του εμβαδού της κορυφής  $1200-900\text{ cm}^{-1}$ , η οποία αντιστοιχεί δόνηση των δεσμών Si-O-Si των διασταυρούμενων συνδέσεων του βουλκανισμού.

Η επίδραση των διάφορων ανόργανων μέσων ενίσχυσης στο βουλκανισμό πολυσιλοξάνης με ακραίες βινυλικές ομάδες που ακολουθεί μηχανισμό προσθήκης, μελετήθηκε από το εξώθερμο της αντίδρασης μέσω της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης, καθώς και με φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier. Από την τεχνική DSC, με δυναμικά και ισοθερμοκρασιακά πειράματα, διαπιστώθηκε ότι ο μη τροποποιημένος μοντμοριλλονίτης επιταχύνει σε μεγαλύτερο βαθμό την αντίδραση σε σχέση με την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη, ακολουθούν ο υδροξυαπατίτης, το διοξείδιο του πυριτίου και το Cloisite 20A. Υστέρηση στην εξέλιξη και ολοκλήρωση της αντίδρασης σε σχέση με την πολυσιλοξάνη αναφοράς έδωσε το υβριδικό σύστημα του Cloisite 30B, συμπεριφορά που συνδέεται με την αυξημένη πολικότητας οργανική τροποποίηση του μέσου αυτού. Στα αποτελέσματα των ισοθερμοκρασιακών πειραμάτων έγινε προσαρμογή κινητικού μοντέλου βασισμένου στην αυτοκατάλυση ενώ στις μη ισοθερμοκρασιακές συνθήκες προσαρμόστηκαν οι εξισώσεις των Kissinger και Ozawa, για τον υπολογισμό κινητικών παραμέτρων όπως η ενέργεια ενεργοποίησης.

Ακολούθησε εκτενής μελέτη των θερμομηχανικών ιδιοτήτων, έτσι ώστε να γίνει σαφής συσχέτιση μεταξύ δομής και ιδιοτήτων του υλικού. Η προκύπτουσα δομή μετά την ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων μοντμοριλλονίτη μελετήθηκε μέσω της περίθλασης ακτίνων X (XRD). Επιβεβαιώθηκε ότι η αύξηση του ποσοστού της οργανικής τροποποίησης και επομένως του διακένου μεταξύ των φιλιδίων του μοντμοριλλονίτη, ευνοεί την εισαγωγή των αλυσίδων του ελαστομερούς ανάμεσά τους, με αποτέλεσμα να είναι ευκολότερη η διάνοιξη και η διασπορά τους στη μάζα του ελαστομερούς.

Από τη θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA) διαπιστώθηκε ότι η ενσωμάτωση των δύο οργανικά τροποποιημένων αργίλων (Cloisite 20A και Cloisite 30B) σε όλα τα εξεταζόμενα μοριακά βάρη της πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης, οδήγησε σε σημαντική ενίσχυση της θερμικής σταθερότητας των νανοσυνθέτων, με αύξηση της θερμοκρασίας έναρξης και του μέγιστου ρυθμού αποδόμησης σε όλες εξεταζόμενες αναλογίες του μέσου ενίσχυσης από 10-30°C. Ανάλογη συμπεριφορά διαπιστώνεται και κατά την εισαγωγή νανοσωματιδίων υδροξυαπατίτη στην μάζα του ελαστομερούς. Η ενσωμάτωση του διοξειδίου του πυριτίου και

του βιοδραστικού γυαλιού οδήγησαν σε μείωση της θερμικής σταθερότητας του υλικού. Η ενσωμάτωση των δύο τύπων οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη (Cloisite 20A και Cloisite 30B) καθώς και του μη τροποποιημένου στην πολυσιλοξάνη προσθήκης, οδηγεί σε μείωση της θερμικής σταθερότητας συγκριτικά με την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη.

Μέσω της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης παρατηρήθηκε ότι τα μέσα ενίσχυσης που χρησιμοποιήθηκαν, μειώνουν τη θερμοκρασία «ψυχρής» κρυστάλλωσης σε όλα τα εξεταζόμενα μοριακά βάρη της πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης και προσθήκης, διατηρώντας σχεδόν ανεπηρέαστες τις θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης και τήξης. Επίσης, μικρή τάση μείωσης παρουσιάζουν οι ενθαλπίες κρυστάλλωσης και τήξης των νανοσυνθέτων, σε σχέση με την καθαρή σιλικόνη.

Προκειμένου να μελετηθούν οι μηχανικές ιδιότητες των νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης, διεξήχθησαν δοκιμές εφελκυσμού. Η ενσωμάτωση του Cloisite 20A στα σύνθετα πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης χαμηλού μοριακού βάρους, οδηγεί στη μεγαλύτερη αύξηση της αντοχής σε εφελκυσμό, ακολουθούν τα σύνθετα με βιοδραστικό γυαλί, τα σύνθετα τροποποιημένου διοξειδίου του πυριτίου, τα σύνθετα Cloisite 30B ενώ ο υδροξυαπατίτης δεν παρουσιάζει ενισχυτική δράση όσον αφορά την ιδιότητα αυτή. Το μέτρο ελαστικότητας ενισχύεται σε σημαντικό βαθμό με την ενσωμάτωση των δύο τύπων οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη και ακολουθούν τα νανοσύνθετα διοξειδίου του πυριτίου, ενώ παραμένει σχεδόν ανεπηρέαστο από την προσθήκη υδροξυαπατίτη και βιοδραστικού γυαλιού. Η ενισχυτική δράση των εξεταζόμενων εμπορικών μοντμοριλλονιτών επιβεβαιώνεται και στα μεγαλύτερα μοριακά βάρη της πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης, με σημαντική υπεροχή των νανοσυνθέτων που ενισχύονται με Cloisite 20A. Όσον αφορά τα νανοσύνθετα της πολυσιλοξάνης προσθήκης, παρατηρήθηκε μικρή αύξηση στην αντοχή σε εφελκυσμό και στην παραμόρφωση στη θραύση με την προσθήκη των εξεταζόμενων μοντμοριλλονιτών, με μικρή υπεροχή του Cloisite 20A. Τέλος, το μέτρο ελαστικότητας δεν παρουσιάζει σημαντική διαφοροποίηση σε κανένα από τα υπό μελέτη συστήματα.

Η ενσωμάτωση των οργανικά τροποποιημένων μοντμοριλλονιτών αυξάνει τις τιμές της επιφανειακής σκληρότητας και της αντοχής σε σχισμό των νανοσυνθέτων σε όλες τις εξεταζόμενες πολυσιλοξάνες. Σε όλα τα εξεταζόμενα μοριακά βάρη πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης και προσθήκης η ενσωμάτωση του Cloisite 20A, οδήγησε στις υψηλότερες τιμές έναντι των υπολοίπων μέσων ενίσχυσης που χρησιμοποιήθηκαν. Μικρή μείωση της αντοχής σε σχισμό διαπιστώνεται στα σύνθετα του διοξειδίου του πυριτίου και του υδροξυαπατίτη.

Για να συσχετισθεί και να αξιολογηθεί η επίδραση της πυκνότητας πλέγματος της πολυσιλοξάνης στις ιδιότητες των εξεταζόμενων υβριδικών της συστημάτων, πραγματοποιήθηκαν πειράματα διόγκωσης σε τολουένιο σε θερμοκρασία δωματίου. Σε όλους τους τύπους πολυσιλοξάνης καθώς και με την εισαγωγή όλων των τύπων μέσου ενίσχυσης, διαπιστώθηκε μείωση στο ποσοστό της διόγκωσης, ενώ η μείωση αυτή γίνεται μεγαλύτερη, όσο αυξάνει το περιεχόμενο των νανοσωματιδίων στην πολυσιλοξάνη. Στα σύνθετα πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης, σε όλα τα εξεταζόμενα μοριακά βάρη, διαπιστώνεται σημαντικότερη μείωση του ποσοστού διόγκωσης για τα σύνθετα Cloisite 20A συγκριτικά με τα νανοσύνθετα που περιέχουν Cloisite 30B, συνεπώς και η δημιουργία περισσότερων αλληλεπιδράσεων δεσμών πλέγματος. Επίσης, το διοξείδιο του πυριτίου, ο υδροξυαπατίτης και το βιοδραστικό γυαλί οδηγούν σε σημαντική μείωση του ποσοστού διόγκωσης, συγκριτικά με την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη.

Στα εξεταζόμενα υβριδικά συστήματα πολυσιλοξάνης ελέγχθηκε η συμπεριφορά τους σε επιλεγμένες βιοϊατρικές εφαρμογές, εξετάζοντας τη βιοσυμβατότητα και άλλες κρίσιμες κατά περίπτωση σχεδιαστικές παραμέτρους. Λαμβάνοντας υπόψη τα κλινικά προβλήματα που παρουσιάζονται κατά τη χρήση των σιλικονών σε εφαρμογές γναθοπροσωπικής προσθετικής πραγματοποιήθηκαν πειράματα επιταχυνόμενης γήρανσης σε νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης που ενισχύθηκε με οργανικά τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη (Cloisite 30B) καθώς και σε δοκίμια αναφοράς. Διαπιστώθηκε ότι η ενίσχυση της καθαρής σιλικόνης με μοντμοριλλονίτη οδηγεί σε σταθερότερες δομές με μικρότερη υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων. Από τα πειράματα διόγκωσης σε τολουένιο διαπιστώθηκε ότι η επιταχυνόμενη γήρανση δεν επηρεάζει την πυκνότητα του πλέγματος του νανοσυνθέτου, ενώ μείωση καταγράφηκε στα δοκίμια της μη-ενισχυμένης πολυσιλοξάνης. Από τη μελέτη της συνολικής μεταβολής του χρώματος, παρατηρήθηκε ότι η εισαγωγή του Cloisite 30B βελτιώνει σημαντικά την χρωματική σταθερότητα δοκιμίων βαμμένης πολυσιλοξάνης με κίτρινη και πράσινη χρωστική.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η *in-vitro* αποδέσμευση της υδρόφιλης μετρονιδαζόλης από συστήματα μήτρας πολυσιλοξάνης, καθώς και των αντίστοιχων νανοσυνθέτων της με Cloisite 30B. Η ενσωμάτωση του οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη, μειώνει το ποσοστό αποδέσμευσης και περιορίζει το φαινόμενο εκτίναξης. Η αύξηση στο μοριακό βάρος της πολυσιλοξάνης, που συνοδεύεται από αντίστοιχη μείωση της πυκνότητας του πλέγματος του ελαστομερούς, μειώνει το ρυθμό και το ποσοστό αποδέσμευσης γεγονός που φανερώνει ότι η διάχυση δεν είναι ο κυρίαρχος μηχανισμός μεταφοράς της μετρονιδαζόλης για το συγκεκριμένο σύστημα μήτρας. Η συμπεριφορά αυτή συνδέεται με το παραπροϊόν της αντίδρασης βουλκανισμού την προπανόλη, η συγκέντρωση της οποίας ανέρχεται όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των ακραίων υδροξυλικών ομάδων στα συστήματα χαμηλού μοριακού βάρους, καθώς και με το μηχανισμό διαλύτωσης του φαρμάκου και της δημιουργίας καναλιών που συμβάλλουν στη διαδικασία αποδέσμευσης. Τέλος, συγκρίνοντας του δύο διαφορετικούς τύπους πολυσιλοξάνης, διαπιστώνεται ότι η πολυσιλοξάνη προσθήκης χαμηλού μοριακού βάρους οδηγεί την αποδέσμευση σε χαμηλότερα επίπεδα συγκριτικά με την αντίστοιχου μοριακού βάρους πολυσιλοξάνη συμπύκνωσης.

Για τον *in-vitro* έλεγχο της βιοσυμβατότητας των υβριδικών συστημάτων πολυσιλοξάνης, πραγματοποιήθηκαν πειράματα εμφάνισης σε διάλυμα προσομοίωσης των σωματικών υγρών, έτσι ώστε να προσδιοριστεί η δημιουργία υδροξυαπατίτη στην επιφάνεια του υλικού. Η εξέταση των δοκιμίων με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης σε συνδυασμό με στοιχειακή ανάλυση EDAX, έδειξε πυρήνες επιφανειακού υδροξυαπατίτη σε όλα τα εξεταζόμενα συστήματα της πολυσιλοξάνης ιδιαίτερα μετά από 40 ημέρες εμφάνισης στο διάλυμα. Η παρατήρηση αυτή είναι σημαντική γιατί η δημιουργία στρώματος υδροξυαπατίτη ευνοεί τη διεπιφανειακή συγκόλληση προσθέσεων και εμφυτευμάτων από πολυσιλοξάνη με το περιβάλλον οστών και μαλακών ιστών.

Τέλος, ο έλεγχος της βιωσιμότητας των κυττάρων (κυτταρική σειρά ινοβλαστών 3T3 και οστεοβλαστών MG 63) έγινε με την ποσοτικοποίηση των ενεργών μιτοχονδρίων στα μελετώμενα κύτταρα (MTT assay) και με τη μελέτη της μορφολογίας των κυττάρων μέσω ηλεκτρονικού και οπτικού μικροσκοπίου. Διαπιστώθηκε ότι η παρουσία όλων των εξεταζομένων μέσω ενίσχυσης οδηγεί στην αύξηση της βιωσιμότητας των κυττάρων, συγκριτικά με το περιβάλλον της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης, με ταυτόχρονη ισχυρή κυτταρική πρόσδεση ιδιαίτερα σε καλλιέργειες κατά τις πρώτες 24 ώρες. Επίσης, έγινε

συσχέτιση της βιωσιμότητας του τύπου των εξεταζομένων κυττάρων με τον τύπο του μέσου ενίσχυσης της πολυσιλοξάνης.

Ως γενικό συμπέρασμα μπορεί να αναφερθεί πως η χρήση του κατάλληλου τύπου μοντοριλλονίτη ως μέσου ενίσχυσης πολυσιλοξανών για βιοϊατρικές εφαρμογές μπορεί να προσφέρει σημαντικά αναβαθμισμένη θερμική σταθερότητα, υψηλές μηχανικές αντοχές αλλά και βιοσυμβατότητα κοντά στα επίπεδα άλλων βιοδραστικών μέσων (υδροξυαπατίτης και βιοδραστικό γυαλί). Το βιοδραστικό γυαλί αποτελεί μια καινούργια πρόταση για την τροποποίηση πολυσιλοξανών για βιοϊατρικές εφαρμογές, παρά το γεγονός ότι δεν αναβαθμίζει τη μηχανική συμπεριφορά τους προσδίδει βελτιωμένα χαρακτηριστικά βιοσυμβατότητας.

Η πρωτοτυπία της παρούσας διατριβής στηρίζεται στα ακόλουθα στοιχεία:

- Έγινε για πρώτη φορά εκτενής συγκριτική μελέτη, με συνδυασμό ρεολογικών, θερμικών και φασματοσκοπικών μεθόδων, της κινητικής της αντίδρασης βουλκανισμού για διάφορα νανοσύνθετα πολυσιλοξανών συμπύκνωσης και προσθήκης, ενώ ελήφθησαν δεδομένα για το σχεδιασμό και τον έλεγχο της αντίδρασης που συνδέεται με την πορεία μορφοποίησης των αντίστοιχων υβριδικών συστημάτων.

- Έγινε συγκριτική μελέτη με σύνθετα άλλων βιοδραστικών κεραμικών, όπως με βιοδραστικό γυαλί, το οποίο εξετάστηκε για πρώτη φορά ως μέσο τροποποίησης ελαστομερών πολυσιλοξάνης ενώ μέχρι τώρα είχε μελετηθεί ως μέσο τροποποίησης βιοαποικοδομήσιμων βιοϊατρικών πολυμερών. Εξετάστηκαν διάφορες σχεδιαστικές παράμετροι, όσον αφορά τον τύπο της πολυσιλοξάνης και τα διάφορα μέσα ενίσχυσης, που ο συνδυασμός τους θα επιτρέψει κατά περίπτωση την κατασκευή αριστοποιημένων βιοϋλικών.

- Πραγματοποιήθηκε εκτενής διερεύνηση της χρήσης νανοσυνθέτων μοντοριλλονίτη, ως συστημάτων μήτρας για την αποδέσμευση υδρόφιλων φαρμακευτικών ουσιών με την προσαρμογή κατάλληλων μαθηματικών μοντέλων.

- Εκτός από το χαρακτηρισμό της δομής και των θερμομηχανικών ιδιοτήτων νανοσυνθέτων πολυσιλοξανών με μοντοριλλονίτη, εξετάστηκαν κρίσιμες ιδιότητες για τις βιοϊατρικές τους εφαρμογές, ιδίως ως εμφυτεύματα μαλακών ιστών, όπως η *in-vitro* μελέτη ανάπτυξης υδροξυαπατίτη μετά από εμφύτευση σε διάλυμα προσωμοίωσης σωματικών υγρών καθώς και ο έλεγχος της βιωσιμότητας ινοβλαστών και οστεοβλαστών. Οι τελευταίες ιδιότητες εξετάζονται για πρώτη φορά σε υβριδικά συστήματα πολυσιλοξανών με μοντοριλλονίτη και βιοδραστικό γυαλί.



---

## ABSTRACT

---

Silicones are a class of polymer with many biomedical applications, such as maxillofacial prostheses, implants in plastic surgery, carriers in drug delivery systems and components in medical equipment. This type of elastomer exhibits high thermal and oxidative stability at high temperatures and maintain its elasticity and flexibility at very low temperatures. However, silicone polymers are characterized by poor mechanical properties and, therefore, reinforcing fillers must be added to overcome this drawback. The incorporation of fillers with particle size in the nano-scale has an influence on the properties of the deriving composites, even at very low concentrations, which ensures the retention of the other intrinsic properties.

In the present study, hybrid polysiloxane systems containing inorganic nanoparticles were prepared, in an attempt to upgrade thermo mechanical properties and biocompatibility and to optimize their behavior in biomedical applications. Hydroxyl and vinyl terminated poly(dimethylsiloxane) (PDMS), following condensation and addition reaction respectively, were the silicone base elastomers used in this work. The molecular weight of the silicones matrices was another parameter studied in this work. Various types of fillers were used, i.e. an organically modified montmorillonite, under the trade names Cloisite 20A and Cloisite 30B, unmodified montmorillonite, treated silica, hydroxyapatite and bioactive glass. In order to identify the appropriate system for each biomedical application and, furthermore, to determine the design parameters that may affect the overall performance of the material, some critical properties of the hybrid silicone systems were studied.

The effect of the filler on the vulcanization process is a key parameter for designing nanocomposites, as it affects the manner and time of molding and, furthermore, the structure and properties of final products. There are a limited number of reports in the literature, on the effect of filler on the vulcanization process of elastomers and more specifically of polysiloxanes. In our work, the effect of various inorganic reinforcing fillers on the curing reaction of condensation type PDMS was studied by Brookfield viscometer, differential scanning calorimetry (DSC) and infrared spectroscopy (FTIR-ATR).

From the results of the above study, it was found that the introduction of all types of fillers, leads to faster reaction rate and completion, compared to that corresponding to pure polysiloxane, whereas this effect becomes stronger as the molecular weight of the matrix increases. The vulcanization reaction of medium molecular weight polysiloxane, as well as of its nanocomposites, was recorded through DSC experiments with sinusoidal heating rate, by varying the enthalpy of "cold" crystallization transition. It was observed that a decrease of the enthalpy of crystallization takes place, due to the increase of cross-linking sites, which restricts the mobility of free chain ends. A reduction of the reaction rate for pure PDMS was observed for the first 200min, followed by an acceleration of the reaction, whereas the hybrid systems showed a rather linear progress of the cross-linking reaction. The comparative study of the effect of various fillers showed that modified silica greatly accelerates the reaction, as compared with the system of pure polysiloxane, followed by the modified montmorillonite Cloisite 20A and modified montmorillonite Cloisite 30B. The curing reaction was further

studied by ATR-infrared spectroscopy, as well as by FTIR, focusing on the change of the peak area  $1200\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ , which corresponds to vibration of new cross-linking sites (Si-O-Si).

The effect of various inorganic fillers on the vulcanization of vinyl terminated polysiloxane was studied via the reaction exotherm recorded by DSC, as well as from the changes of absorption peaks obtained by infrared spectroscopy. From the results of DSC under isothermal and non-isothermal conditions, it was found that the introduction of unmodified montmorillonite into the silicone base elastomer accelerates the vulcanization reaction, as compared with pure PDMS. The same effect takes places with hydroxyapatite, silica and Cloisite 20A hybrids in descending order. There is a retardation in the curing rate and the completion of reaction by Cloisite 30B nanocomposites, which is associated to the increased of elastomer polarity caused by the organic modification. For the calculation of kinetic parameters, such as activation energy, an autocatalytic model, the Kissinger and Ozawa equations were adjusted to isothermal and non-isothermal data, respectively.

An extensive study of the thermomechanical properties was also made, in order to correlate the structure and properties of these nanocomposites. The resulting structure of montmorillonite nanocomposites was studied by X-ray diffraction (XRD) and it is confirmed that polymer chains penetrate between flake platelets and, as the content of organic modification increases, it is easier to disperse the filler into the polymer matrix.

From thermogravimetric analysis (TGA) it was found that the introduction of the two organically modified clays (Cloisite 20A and Cloisite 30B) in condensation polysiloxanes, independently of their molecular weight, led to significantly enhanced thermal stability of the obtained nanocomposites, as suggested by the increase of the onset and maximum degradation rate temperature in all examined concentrations from  $10\text{-}30^\circ\text{C}$ . A similar behavior was determined with the incorporation of nano hydroxyapatite, whereas the incorporation of silica and bioactive glass reduced the thermal stability of the material. The incorporation of the two types of organically modified montmorillonite (Cloisite 20A and Cloisite 30B) to addition polysiloxane matrix, led to a reduction of thermal stability compared to pure polysiloxane.

As observed by DSC, the introduction of all types of fillers used in this work, decreases the temperature of «cold» crystallization in condensation and addition polysiloxanes of all molecular weights, whereas the glass transition and melting temperatures remain intact. In addition, there is a small tendency of decrease in the crystallization and melting enthalpies of the nanocomposites as compared with pure silicone.

In order to study the mechanical properties of the polysiloxane nanocomposites, tensile stress tests were conducted. The addition of Cloisite 20A to the low molecular weight condensation polysiloxane nanocomposites leads to higher increase of tensile stress as compared with that of composites with bioactive glass, silica and Cloisite 30B, while hydroxyapatite does not present a reinforcing effect. The modulus of elasticity greatly increases by the incorporation of the two types of organically modified montmorillonites as well as with silica, but remains almost stable by the addition of hydroxyapatite and bioactive glass. The reinforcing action of the studied commercial montmorillonites is also confirmed in the higher molecular weights of condensation polysiloxane, with Cloisite 20A showing the maximum reinforcing effect. In the addition type polysiloxane nanocomposites a small increase of mechanical properties was observed, with Cloisite 20A being again the best reinforcement. On the other hand, the modulus did not show any significant change within the

range of the studied systems. The surface hardness and resistance to tearing of the nanocomposites are increased, in all the studied samples. The incorporation of Cloisite 20A led to higher values in all the range of molecular weights of both types of polysiloxane, as compared to the other types of fillers studied in this work. A small decrease in the tear resistance was determined in the composites of silica and hydroxyapatite.

In order to explore the effect of the polysiloxane network density on the properties of the reinforced hybrid systems, swelling experiments in toluene at room temperature were run. From the above experiment, it is observed, a decrease in the percentage of swelling, in all types of polysiloxane as well as with the introduction of all types of fillers, while this decrease is enhanced as the concentration of nanofiller increases. A significant decrease of the swelling ratio in composites of condensation polysiloxanes reinforced with Cloisite 20A was observed, in comparison to the nanocomposites with Cloisite 30B. Moreover, the incorporation of silica and hydroxyapatite leads to a significant decrease of swelling ratio, in comparison to the pure polysiloxane.

All the examined polysiloxane nanocomposites were tested for their behavior in selected biomedical applications, considering biocompatibility and other critical design parameters. Regarding the clinical problems encountered in the use of silicones in maxillofacial prosthetics applications, accelerated aging experiments were conducted in condensation polysiloxanes and their nanocomposites reinforced with organically modified montmorillonite (Cloisite 30B) and in reference specimens of pure silicone. The results of this study, suggest that reinforcing of pure silicone with organically modified montmorillonite Cloisite 30B leads to more stable structures with a smaller decrease of mechanical properties. Furthermore, the density of polymer network is diminished after the exposure of pure silicone to accelerated aging, while this parameter seems to remain unaffected in the case of the respective nanocomposites. It can be concluded by the study of the total color change, that the introduction of Cloisite 30B highly improves the color stability of the yellow and green pigmented polysiloxane.

Furthermore, the release of hydrophilic metronidazole from polysiloxane systems and the corresponding nanocomposites with Cloisite 30B was investigated. The incorporation of the organically modified montmorillonite reduces the release rate and limits the “burst” effect. The increase of molecular weight of polysiloxanes, which is associated with a decrease of the network density, decreases the rate and the of release rate, which shows that the diffusion is not the main transport mechanism of metronidazole, for this specific matrix system.

This behavior can be due to the formation of propanol, a by-product of the vulcanization reaction, whose concentration increases with the increase of hydroxyl end groups in the low molecular systems, as well as with the mechanism of solvation of the drug and the creation of channels that contribute to the process of diffusion. Comparing the two different types of polysiloxane, it is found that low molecular weight addition polysiloxane leads to lower levels of drug release as compared with the corresponding molecular weight of condensation polysiloxane.

Immersion in simulated body fluid experiments was performed, in order to identify the creation of hydroxyapatite on the surface of the material, for the in-vitro investigation of biocompatibility of the hybrid polysiloxane systems. The presence of calcium phosphate after 40 days of immersion in the fluid is ascertained by the results obtained by scanning electron microscopy. This behavior is also confirmed by FTIR. Scanning electron microscopy coupled with elemental analysis EDAX, showed hydroxyapatite surface cores, in all the examined

systems, particularly after 40 days of immersion in the solution. This observation is important because the formation of hydroxyapatite layer favors the interfacial bonding of polysiloxane prostheses and implants with the surrounding bone and soft tissues.

Finally, the cell viability (fibroblasts 3T3 and osteoblasts MG 63) was performed by the quantification of active mitochondrions in the studied cells (MTT assay) and by the study of cells morphology with an optical microscope. From the obtained results, it is indicated that the presence of all examined fillers leads to an increase of cell viability as compared with the environment of pure polysiloxane, leading at the same time to strong cell attachment, especially after the first 24 hours. In addition, biocompatibility was correlated with the type of filler and the type of the examined cell cultures.

In this work, it was studied the vulcanization reaction for various condensation and addition type polysiloxane nanocomposites with different techniques and useful data for the design and control of reaction were obtained. In addition to the characterization of the structure and thermomechanical properties of silicone nanocomposites containing montmorillonite, critical properties for their biomedical applications were investigated. Moreover, a comparative study was made with composites reinforced with other bioactive ceramics, such as bioactive glass, a filler recently referred to as a mean of modification of biodegradable biomedical polymers. Various design parameters were examined, regarding the type of silicone and filler, which will provide the tools for optimal design of final products based on biomaterials. Consequently, the use of the appropriate type of montmorillonite as biomedical silicone filler might ensure highly upgraded thermal stability, high mechanical strength as well as biocompatibility similar to that provided by other bioactive fillers (hydroxyapatite and bioactive glass). Bioactive glass is a new alternative for the modification of biomedical polysiloxanes, despite the fact that it does not significantly improve the mechanical behavior but enhances biocompatibility of polysiloxane matrix.

---

---

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

---

---

Πρόλογος.....	i
Περίληψη.....	iii
Abstract.....	viii
Περιεχόμενα.....	xiii

## ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Βουλκανισμός Σιλικονών

1.1 Εισαγωγή.....	1
1.2 Σύνθεση σιλικονών.....	2
1.3 Βουλκανισμός πολυσιλοξάνης.....	4
1.3.1 Σιλικόνες βουλκανισμού σε θερμοκρασία δωματίου.....	10
1.3.1.1 Πολυσιλοξάνη βουλκανισμού με μηχανισμό συμπίκνωσης.....	10
1.3.1.2 Πολυσιλοξάνη βουλκανισμού με μηχανισμό προσθήκης.....	10
1.3.2 Επίδραση της πυκνότητας του πλέγματος στις ιδιότητες του ελαστομερούς.....	11
1.3.3 Επίδραση του μέσου διασταύρωσης και του μέσου ενίσχυσης στο βουλκανισμό...	13
1.4 Βιβλιογραφικές αναφορές.....	16

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης

2.1 Εισαγωγή.....	19
2.2 Μέσα ενίσχυσης.....	21
2.2.1 Δομή και ιδιότητες της ορυκτής αργίλου.....	22
2.2.1.1 Οργανικά τροποποιημένα άργιλος.....	23
2.2.2 Δομή και ιδιότητες διοξειδίου του πυριτίου.....	23
2.2.3 Δομή και ιδιότητες του υδροξυαπατίτη.....	24
2.2.4 Δομή και ιδιότητες των βιοενεργών γυαλιών.....	26
2.3 Μέθοδοι παρασκευής νανοσυνθέτων.....	27
2.3.1 Εμφωλιασμός πολυμερούς από διάλυμα.....	27
2.3.2 Εμφωλιασμός με επί τόπου πολυμερισμό.....	27
2.3.3 Εμφωλιασμός με τήξη.....	28
2.3.4 Πρότυπη σύνθεση.....	28
2.4 Δομές νανοσυνθέτων μοντμοριλλονίτη.....	28
2.5 Χαρακτηρισμός νανοσυνθέτων.....	29
2.6 Μικρομηχανική μοντελοποίηση νανοσυνθέτων.....	32
2.7 Βιβλιογραφικές αναφορές.....	36

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Βιοϊατρικές εφαρμογές σιλικονών**

<b>3.1 Εισαγωγή</b> .....	39
<b>3.2 Βιοϊατρικές εφαρμογές σιλικονών</b> .....	39
<b>3.3 Μελέτη της γήρανσης νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης</b> .....	42
<b>3.4 Συστήματα ελεγχόμενης αποδέσμευσης φαρμάκου</b> .....	44
3.4.1 Ταξινόμηση των πολυμερικών συστημάτων ελεγχόμενης αποδέσμευσης.....	46
3.4.2 Συστήματα αποδέσμευσης φαρμάκου βασισμένα στη σιλικόνη .....	49
3.4.3 Τροποποίηση των ελαστομερών σιλικόνης στα συστήματα αποδέσμευσης φαρμάκου.....	52
3.4.4 Εμπορικά διαθέσιμες συσκευές αποδέσμευσης φαρμάκου με βάση σιλικόνη.....	53
3.4.4.1 Ενδοκοιλιακές συσκευές αποδέσμευσης φαρμάκου.....	54
3.4.4.2 Υποδερμικές συσκευές αποδέσμευσης φαρμάκου.....	56
3.4.4.3 Επιδερμικές συσκευές αποδέσμευσης φαρμάκου.....	57
<b>3.5 Ενίσχυση της βιοδραστικότητας ελαστομερών πολυσιλοξάνης</b> .....	58
3.5.1 Υδροξυαπατίτης.....	58
3.5.2 Βιοενεργό γυαλί.....	60
<b>3.6 Βιβλιογραφικές αναφορές</b> .....	63

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Πειραματική διαδικασία**

<b>4.1 Εισαγωγή</b> .....	69
<b>4.2 Πρώτες ύλες</b> .....	70
4.2.1 Πολυδιμεθυλσιλοξάνη συμπύκνωσης.....	70
4.2.1.1 Μέσο διασταύρωσης.....	70
4.2.1.2 Καταλύτης.....	71
4.2.2 Πολυδιμεθυλσιλοξάνη προσθήκης.....	71
4.2.2.1 Μέσο διασταύρωσης.....	72
4.2.2.2 Καταλύτης.....	72
4.2.3 Μέσα ενίσχυσης.....	73
4.2.3.1 Cloisite 20A.....	73
4.2.3.2 Cloisite 30B.....	74
4.2.3.3 Nanofil 116.....	74
4.2.3.4 Υδροξυαπατίτης.....	75
4.2.3.5 Διοξειδίο του πυριτίου.....	75
4.2.3.6 Βιοενεργό γυαλί .....	75
4.2.4 Μετρονιδαζόλη (MET) .....	76
<b>4.3 Παρασκευή δοκιμίων</b> .....	77
<b>4.4 Εξοπλισμός και μέθοδοι</b> .....	78
4.4.1 Ιξωδομετρία Brookfield.....	78
4.4.1.1 Αρχή της μεθόδου.....	78
4.4.1.2 Πειραματική διαδικασία.....	78
4.4.2 Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier.....	79
4.4.2.1 Αρχή της μεθόδου.....	79
4.4.2.2 Λήψη φάσματος ATR-FTIR.....	79
4.4.2.3 Πειραματική διαδικασία.....	80
4.4.3 Περίθλαση ακτίνων X.....	81

4.4.3.1 Αρχή της μεθόδου.....	81
4.4.3.2 Πειραματική διαδικασία.....	82
4.4.4 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).....	83
4.4.4.1 Αρχή της μεθόδου.....	83
4.4.4.2 Πειραματική διαδικασία.....	84
4.4.5. Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (TGA).....	84
4.4.5.1 Αρχή της μεθόδου.....	84
4.4.5.2 Πειραματική διαδικασία.....	85
4.4.6 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC).....	85
4.4.6.1 Αρχή της μεθόδου.....	85
4.4.6.2 Πειραματική διαδικασία.....	86
4.4.7 Δοκιμή σε εφελκυσμό.....	87
4.4.7.1 Γενικές αρχές.....	87
4.4.7.2 Πειραματική διαδικασία.....	87
4.4.8 Αντοχή στο σχισμό.....	89
4.4.8.1 Γενικές αρχές.....	89
4.4.8.2 Πειραματική διαδικασία.....	89
4.4.9 Σκληρότητα.....	89
4.4.9.1 Γενικές αρχές.....	89
4.4.9.2 Πειραματική διαδικασία.....	90
4.4.10 Διόγκωση σε τολουένιο.....	90
4.4.10.1 Αρχή της μεθόδου.....	90
4.4.10.2 Πειραματική διαδικασία.....	91
4.4.11 Έκθεση σε θάλαμο επιταχυνόμενης γήρανσης.....	91
4.4.11.1 Αρχή της μεθόδου.....	91
4.4.11.2 Πειραματική διαδικασία.....	92
4.4.12 Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού φωτός (UV-VIS).....	93
4.4.12.1 Αρχή της μεθόδου.....	93
4.4.12.2 Πειραματική διαδικασία.....	94
4.4.13 Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (HPLC).....	94
4.4.13.1 Αρχή της μεθόδου.....	94
4.4.13.2 Πειραματική διαδικασία.....	95
4.4.14 Μελέτη της βιοσυμβατότητας νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης.....	96
4.4.14.1 Μελέτη ανάπτυξης υδροξυαπατίτη στην επιφάνεια δοκιμίων μετά από εμφύσηση σε διάλυμα που προσομοιώνει τα υγρά του ανθρώπινου σώματος.....	96
4.4.14.2 Πειραματική διαδικασία.....	96
4.4.15 Μελέτη της βιοσυμβατότητας μέσω κυτταροκαλλιιεργειών σε υποστρώματα νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης.....	97
4.4.15.1 Πειραματική διαδικασία.....	98
<b>4.5 Βιβλιογραφικές αναφορές.....</b>	<b>99</b>

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Μελέτη βουλκανισμού νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης**

<b>5.1 Εισαγωγή</b> .....	101
<b>5.2 Μελέτη του βουλκανισμού νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης μέσω ιξωδομετρίας BROOKFIELD</b> .....	102
5.2.1 Νανοςύνθετα πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης χαμηλού μοριακού βάρους.....	102
5.2.2 Νανοςύνθετα πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης μεσαίου μοριακού βάρους.....	103
5.2.3 Νανοςύνθετα πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης υψηλού μοριακού βάρους.....	105
5.2.4 Μαθηματική προσέγγιση της μεταβολής του ιξώδους νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης.....	105
5.2.5 Η επίδραση του τύπου του μέσου ενίσχυσης.....	107
5.2.6 Η επίδραση του μοριακού βάρους της πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης.....	110
<b>5.3 Μη-Ισοθερμοκρασιακή Διαφορική Θερμιδομετρία σάρωσης με ημιτονοειδή ρυθμό θέρμανσης (ADSC)</b> .....	112
5.3.1 Η επίδραση της αναλογίας του μέσου ενίσχυσης.....	112
5.3.2 Η επίδραση του τύπου του μέσου ενίσχυσης.....	116
<b>5.4 Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier</b> .....	117
5.4.1 Η επίδραση του μέσου ενίσχυσης στην αντίδραση βουλκανισμού.....	117
<b>5.5 Συμπεράσματα</b> .....	123
<b>5.6 Βιβλιογραφικές αναφορές</b> .....	125

### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: Μελέτη βουλκανισμού νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης προσθήκης**

<b>6.1 Εισαγωγή</b> .....	127
<b>6.2 Μελέτη του βουλκανισμού νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης προσθήκης με ισοθερμοκρασιακά πειράματα DSC</b> .....	128
6.2.1 Επίδραση της θερμοκρασίας στην αντίδραση βουλκανισμού.....	128
6.2.2 Επίδραση της περιεκτικότητας του μέσου ενίσχυσης στην αντίδραση βουλκανισμού.....	129
6.2.3 Επίδραση του τύπου του μέσου ενίσχυσης στην αντίδραση βουλκανισμού.....	139
6.2.4 Κινητική μελέτη αντίδρασης βουλκανισμού νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης προσθήκης μέσω ισοθερμοκρασιακών μετρήσεων.....	141
<b>6.3 Μελέτη του βουλκανισμού νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης προσθήκης με μη ισοθερμοκρασιακά πειράματα DSC</b> .....	144
6.3.1 Επίδραση του ρυθμού θέρμανσης στην αντίδραση βουλκανισμού.....	144
6.3.2 Επίδραση του τύπου του μέσου ενίσχυσης στην αντίδραση βουλκανισμού.....	148
6.3.3 Κινητική μελέτη αντίδρασης βουλκανισμού νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης προσθήκης μέσω μη ισοθερμοκρασιακών μετρήσεων.....	149
<b>6.4 Μελέτη της αντίδρασης βουλκανισμού με την μέθοδο ATR-FTIR</b> .....	152
6.4.1 Επίδραση του τύπου του μέσου ενίσχυσης στην αντίδραση βουλκανισμού.....	152
<b>6.5 Συμπεράσματα</b> .....	157
<b>6.6 Βιβλιογραφικές αναφορές</b> .....	159

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: Δομή και θερμικές ιδιότητες νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης συμπίκνωσης και προσθήκης**

<b>7.1 Εισαγωγή</b> .....	161
<b>7.2 Ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X</b> .....	162
7.2.1 Νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης συμπίκνωσης χαμηλού μοριακού βάρους.....	162
7.2.2 Νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης συμπίκνωσης μεσαίου μοριακού βάρους.....	165
7.2.3 Νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης συμπίκνωσης υψηλού μοριακού βάρους.....	166
7.2.4 Νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης προσθήκης χαμηλού μοριακού βάρους.....	167
7.2.5 Νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης προσθήκης υψηλού μοριακού βάρους.....	168
7.2.6 Σχολιασμός αποτελεσμάτων περίθλασης ακτίνων X (XRD).....	169
<b>7.3 Θερμοβαρυσμετρική ανάλυση (TGA)</b> .....	171
7.3.1 Νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης συμπίκνωσης χαμηλού μοριακού βάρους.....	172
7.3.2 Νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης συμπίκνωσης μεσαίου μοριακού βάρους.....	177
7.3.3 Νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης συμπίκνωσης υψηλού μοριακού βάρους.....	180
7.3.4 Νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης προσθήκης χαμηλού μοριακού βάρους.....	182
7.3.5 Νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης προσθήκης υψηλού μοριακού βάρους.....	185
7.3.6 Κινητική ανάλυση της καύσης μέσω της θερμοβαρυσμετρικής ανάλυσης.....	186
7.3.7 Σχολιασμός αποτελεσμάτων θερμοβαρυσμετρικής ανάλυσης (TGA).....	189
<b>7.4 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)</b> .....	194
7.4.1 Νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης συμπίκνωσης χαμηλού μοριακού βάρους.....	195
7.4.2 Νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης συμπίκνωσης μεσαίου μοριακού βάρους.....	201
7.4.3 Νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης συμπίκνωσης υψηλού μοριακού βάρους.....	205
7.4.4 Νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης προσθήκης χαμηλού μοριακού βάρους.....	208
7.4.5 Νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης προσθήκης υψηλού μοριακού βάρους.....	212
7.4.6 Σχολιασμός αποτελεσμάτων διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC).....	213
<b>7.5 Συμπεράσματα</b> .....	216
<b>7.6 Βιβλιογραφικές αναφορές</b> .....	219

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: Μηχανικές ιδιότητες νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης συμπίκνωσης και προσθήκης**

<b>8.1 Εισαγωγή</b> .....	223
<b>8.2 Δοκιμή εφελκυσμού</b> .....	224
8.2.1 Νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης συμπίκνωσης χαμηλού μοριακού βάρους.....	224
8.2.2 Νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης συμπίκνωσης μεσαίου μοριακού βάρους.....	226
8.2.3 Νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης συμπίκνωσης υψηλού μοριακού βάρους.....	227
8.2.4 Νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης προσθήκης χαμηλού μοριακού βάρους.....	228
8.2.5 Νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης προσθήκης υψηλού μοριακού βάρους.....	229
8.2.6 Εφαρμογή του μικρομηχανικού μοντέλου <i>HALPIN – TSAI</i> .....	229
<b>8.3 Μέτρηση επιφανειακής σκληρότητας</b> .....	234
<b>8.4 Αντοχή σε σχισμό</b> .....	236
<b>8.5 Διόγκωση σε τολουένιο</b> .....	237
8.5.1 Νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης συμπίκνωσης χαμηλού μοριακού βάρους.....	239
8.5.2 Νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης συμπίκνωσης μεσαίου μοριακού βάρους.....	240
8.5.3 Νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης συμπίκνωσης υψηλού μοριακού βάρους.....	242
8.5.4 Νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης προσθήκης.....	243

<b>8.6 Σχολιασμός μηχανικών ιδιοτήτων νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης – συσχέτιση με δομή πλέγματος</b> .....	245
<b>8.7 Συμπεράσματα</b> .....	257
<b>8.8 Βιβλιογραφικές αναφορές</b> .....	260

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: Βιοϊατρικές εφαρμογές νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης**

<b>9.1 Εισαγωγή</b> .....	263
<b>9.2 Μελέτη της επιταχυνόμενης γήρανσης νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης</b> .....	264
9.2.1 Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier.....	264
9.2.2 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC).....	265
9.2.3 Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA).....	266
9.2.4 Χρωματομετρία.....	268
9.2.5 Διόγκωση σε τουλουένιο.....	273
9.2.6 Αντοχή σε εφελκυσμό.....	274
<b>9.3 Μελέτη αποδέσμευσης μετρονιδαζόλης από νανοςύνθετα πολυσιλοξάνης</b> .....	275
9.3.1 Μελέτη αποδέσμευσης με παράμετρο το περιβάλλον μέσο.....	276
9.3.2 Μελέτη αποδέσμευσης με παράμετρο την αναλογία του μέσου ενίσχυσης.....	276
9.3.2.1 Νανοςύνθετα πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης χαμηλού μοριακού βάρους.....	277
9.3.2.2 Νανοςύνθετα πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης μεσαίου μοριακού βάρους.....	279
9.3.2.3 Νανοςύνθετα πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης υψηλού μοριακού βάρους.....	280
9.3.3 Μελέτη αποδέσμευσης με παράμετρο το μοριακό βάρος της πολυσιλοξάνης.....	282
9.3.4 Μελέτη αποδέσμευσης με παράμετρο τον τρόπο βουλκανισμού της πολυσιλοξάνης.....	284
9.3.5 Υπολογισμός του συντελεστή διάχυσης και εφαρμογή μοντέλων διάχυσης.....	285
9.3.6 Μικροσκοπικός έλεγχος δοκιμίων αποδέσμευσης.....	290
<b>9.4 Μελέτη ανάπτυξης υδροξυαπατίτη μετά από εμβάπτιση σε διάλυμα προσομοίωσης σωματικών υγρών (Simulated Body Fluid)</b> .....	293
<b>9.5 Μελέτη της βιοσυμβατότητας μέσω κυτταροκαλλιιεργειών</b> .....	306
<b>9.6 Συμπεράσματα</b> .....	311
<b>9.7 Βιβλιογραφικές αναφορές</b> .....	315
<b>Γενικά συμπεράσματα</b> .....	319
<b>Μελλοντική έρευνα</b> .....	329
<b>Δημοσιεύματα που προήλθαν από την παρούσα διατριβή</b> .....	331

---

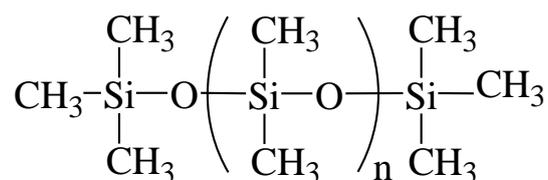
# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup>

## ΕΛΑΣΤΟΜΕΡΗ ΠΟΛΥΣΙΛΟΞΑΝΗΣ

---

### 1.1 Εισαγωγή

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



Σχήμα 1.1: Πολυδιμεθυλοσιλοξάνη.

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

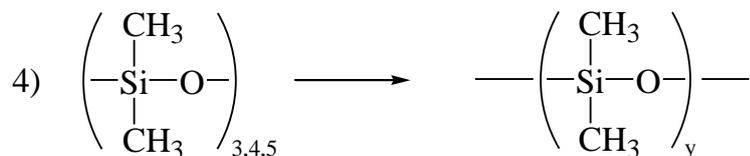
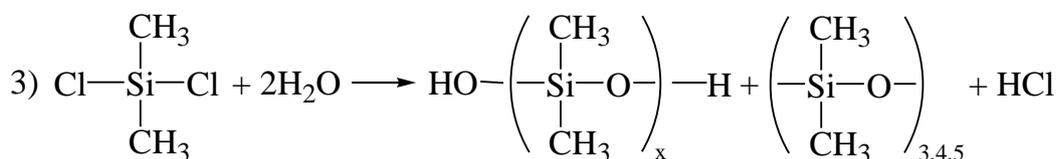
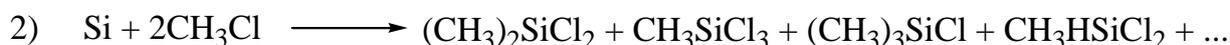
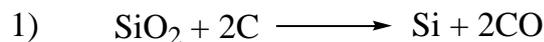
Οι σιλικόνες άρχισαν να αποκτούν εμπορικό ενδιαφέρον τη δεκαετία του '40, συγκεκριμένα πρωτοεμφανίστηκαν το 1946 αλλά αρκετά χρόνια αργότερα άρχισαν να χρησιμοποιούνται στην προσθετική <sup>[2, 4, 5]</sup>. Η χημεία τους και η δομή τους μελετήθηκαν για χρόνια. Πριν το 1930, ο J.F Hyde άρχισε να ερευνά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

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

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

## 1.2 Σύνθεση σιλικονών

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



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

Στις κυκλοσιλοξάνες  $(\text{R}_2\text{SiO})_m$  ανοίγει ο δακτύλιος και πολυμερίζεται, προκειμένου να σχηματιστούν μακριές, γραμμικές αλυσίδες. Το μήκος της πολυμερικής αλυσίδας εξαρτάται

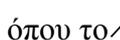
από την παρουσία και τη συγκέντρωση των ουσιών εκείνων οι οποίες είναι ικανές να δώσουν τελικά άκρα. Για παράδειγμα, στον πολυμερισμό του κυκλικού τετραμερούς οκταμεθυλοκυκλοτετρασιλοξάνης  $(\text{Me}_2\text{SiO})_4$  που καταλύεται από  $\text{KOH}$ , το μέσο μήκος των πολυμερικών αλυσίδων εξαρτάται από τη συγκέντρωση του  $\text{KOH}$  [3]:



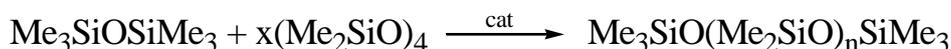
Το τελικό προϊόν που απομονώνεται μετά την εξουδετέρωση και την απομάκρυνση των παραμενόντων κυκλικών ολιγομερών είναι ένα σταθερό πολυμερές με υδροξύλια για τελικά άκρα,  $\text{HO}(\text{Me}_2\text{SiO})_4\text{H}$ . Η απομάκρυνση των καταλυτών (εξουδετέρωση) είναι απαραίτητη, καθώς οι περισσότεροι καταλύτες οι οποίοι χρησιμοποιούνται στην προετοιμασία των σιλικονών καταλύουν, επίσης, τον αποπολυμερισμό, παρουσία ιχνών υγρασίας. Υπάρχουν, όμως, καταλύτες οι οποίοι αποσυντίθενται ή εξατμίζονται με υπερθέρμανση πάνω από τη βέλτιστη θερμοκρασία πολυμερισμού.

Η αντίδραση μπορεί, ακόμα, να πραγματοποιηθεί παρουσία του  $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$  [3].



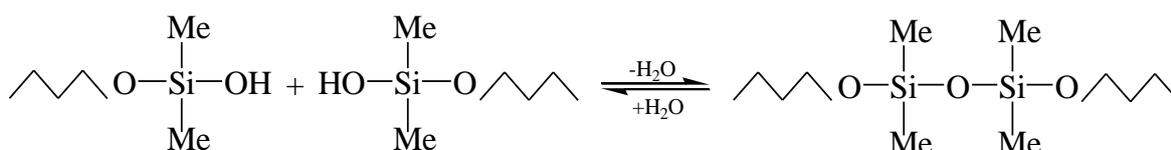
όπου το  αναπαριστά την κύρια αλυσίδα.

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

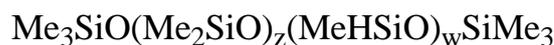


Το μέσο μοριακό βάρος του πολυμερούς το οποίο συντίθεται καθορίζεται από την αναλογία του  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_2$  και του  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$ .

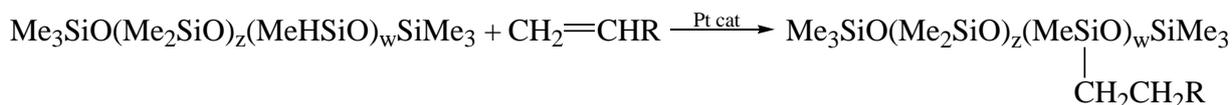
Τα γραμμικά ολιγομερή μπορούν να συνδυαστούν, όταν καταλύονται από οξέα ή βάσεις, για να σχηματίσουν μακριές αλυσίδες με συμπίκνωση των άκρων σιλανόλης [9, 10].



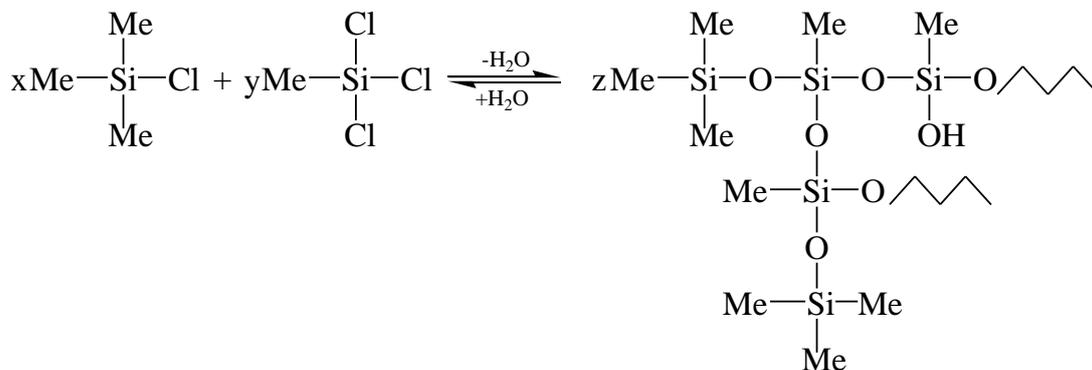
Τα γραμμικά ολιγομερή ή τα υπάρχοντα πολυμερή μπορούν, επίσης, να επαναϊσορροπήσουν για να επιτύχουν τη δημιουργία πολυδιμεθυλ-μεθυλοδρογονοσιλοξάνης [3].



Επιπλέον λειτουργικές ομάδες μπορούν να προσαρτηθούν σε αυτό το πολυμερές χρησιμοποιώντας μια αντίδραση προσθήκης [3].



Διακλαδωμένα πολυμερή μπορούν να προετοιμαστούν εάν κατά την υδρόλυση προστεθεί μία σεβαστή ποσότητα μονάδων CH<sub>3</sub>SiO<sub>3</sub> ή SiO<sub>4</sub>. Για παράδειγμα, η υδρόλυση της μεθυλτριχλωροσιλάνης παρουσία της τριμεθυλχλωροσιλάνης οδηγεί σε ένα διακλαδωμένο πολυμερές όπως φαίνεται παρακάτω <sup>[31]</sup>:

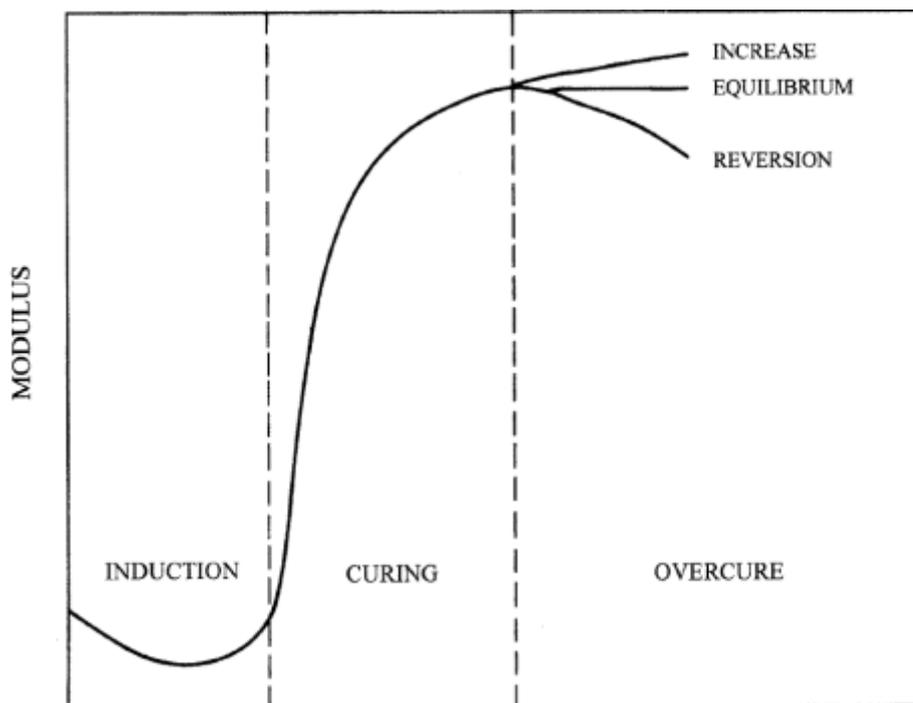


Το μέσο μοριακό βάρος εξαρτάται από το πλήθος των μονάδων Me<sub>3</sub>SiO, οι οποίες προέρχονται από τη τριμεθυλχλωροσιλάνη.

### 1.3 Βουλκανισμός πολυσιλοξάνης

Βουλκανισμός καλείται η αντίδραση κατά την οποία τα μακρομόρια του πολυμερούς συνδέονται μεταξύ τους με σταυροδεσμούς, οι οποίοι οδηγούν στην ανάπτυξη τρισδιάστατου δικτύου. Πραγματοποιείται με θείο, με ενώσεις του θείου, όπως σουλφίδια αλκυλοφαινολών, ή μέσω ελευθέρων ριζών με χρήση υπεροξειδίων <sup>[11, 12]</sup>.

Ο βουλκανισμός είναι μια πολύπλοκη διαδικασία, η οποία είναι κρίσιμη για τις τελικές ιδιότητες ενός υλικού <sup>[13]</sup>. Πρόκειται για μια εξώθερμη, αναντίστρεπτη, χημική αντίδραση, η οποία οδηγεί σε τελικό προϊόν, αποτελούμενο από τρισδιάστατο πλέγμα με βελτιωμένες ιδιότητες <sup>[14]</sup>. Η τυπική καμπύλη του βουλκανισμού ενός ελαστομερούς φαίνεται στο Σχήμα 1.2, όπου παρατηρούνται τρεις περιοχές. Η πρώτη περιοχή είναι η περίοδος της ομογενοποίησης <sup>[15]</sup>. Η δεύτερη περίοδος οφείλεται στην αντίδραση βουλκανισμού, κατά την οποία δημιουργούνται σταυροδεσμοί μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων, που οδηγούν στο σχηματισμό πλέγματος <sup>[15,16]</sup>. Στην τελευταία περίοδο, το πλέγμα ισορροπεί. Στην περίοδο αυτή, ενδέχεται να παρατηρηθεί, ανάλογα με τη φύση της ένωσης, ελάττωση του μέτρου ελαστικότητας ή αύξηση <sup>[15]</sup>. Η μείωση αποδίδεται στην αποδόμηση των σχηματισμένων σταυροδεσμών, ενώ η αύξηση στον περαιτέρω σχηματισμό σταυροδεσμών, η οποία όμως πραγματοποιείται, με μικρότερο ρυθμό <sup>[3, 13]</sup>.



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

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

Πρακτικά μόνο δύο είδη συνδέσεων παρουσιάζουν ενδιαφέρον:

- Οι τριπλές συνδέσεις, όπου σε κάθε σύνδεση μετέχουν τρία τμήματα αλυσίδας και
- Οι τετραπλές συνδέσεις, όπου σε κάθε σύνδεση μετέχουν τέσσερα τμήματα αλυσίδας (εδώ η αλυσίδα ορίζεται σαν το τμήμα του μορίου που βρίσκεται ανάμεσα σε δύο συνδέσεις διασταύρωσης) <sup>[16]</sup>. Ο πρώτος τύπος πλεγμάτων ονομάζεται μερικές φορές πλέγμα με ακραίες συνδέσεις και ο δεύτερος πλέγμα με σταυροδεσμούς. Οι cross-linked δομές μπορούν να παραχθούν με δύο τρόπους :

1. Με την ένωση μεγάλων γραμμικών μορίων πολυμερούς, δημιουργώντας δομή πλέγματος.

2. Με τη δημιουργία πολυδραστικών μορίων μικρού μοριακού βάρους που έχουν τη δυνατότητα να δώσουν διακλαδωμένες δομές υψηλότερου μοριακού βάρους και ακολούθως, διασταυρούμενες δομές <sup>[20]</sup>.

Όλα τα πλέγματα παρουσιάζουν ελεύθερα άκρα, ο αριθμός και η σημασία τους εξαρτάται από το είδος του μηχανισμού από όπου δημιουργήθηκε το πλέγμα. Γενικά ένα end-linked πλέγμα έχει ένα ελεύθερο άκρο ανά κύρια αλυσίδα και το διασταυρωμένο πλέγμα δύο.

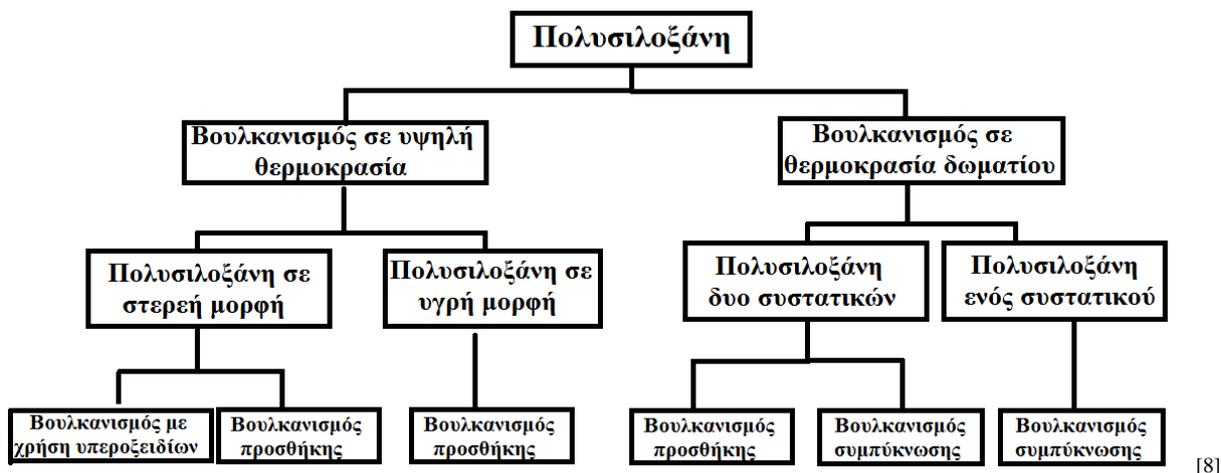
Για την παρασκευή των πλεγμάτων χρησιμοποιούνται δύο μέθοδοι. Η πρώτη περιλαμβάνει πολυμερισμό του μονομερούς και η δεύτερη το σχηματισμό συνδέσεων διασταύρωσης με ομοιοπολικό δεσμό μεταξύ των γραμμικών μορίων <sup>[21]</sup>. Η πρώτη μέθοδος απαιτεί τη χρησιμοποίηση ειδικών μονομερών, με δραστηριότητα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

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

Οι συνηθέστερες μέθοδοι δημιουργίας ενεργών κέντρων είναι:

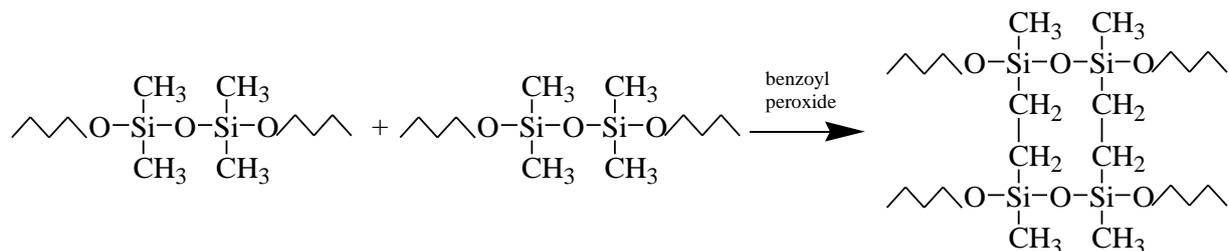
1. Η οξείδωση και
2. Η προσβολή από ιονίζουσα ακτινοβολία.

Στην οξείδωση ακολουθείται μηχανισμός ελεύθερων ριζών και στην προσβολή από ιονίζουσα ακτινοβολία χρησιμοποιούνται ακτινοβολίες α, γ και X. Με την επίδραση της ιονίζουσας ακτινοβολίας δημιουργούνται στις αλυσίδες ενεργά κέντρα, τα οποία οδηγούν στο σχηματισμό συνδέσεων διασταύρωσης. Όπως και στην περίπτωση της οξείδωσης, η πορεία εξηγείται με μηχανισμό ελεύθερων ριζών [16, 21].

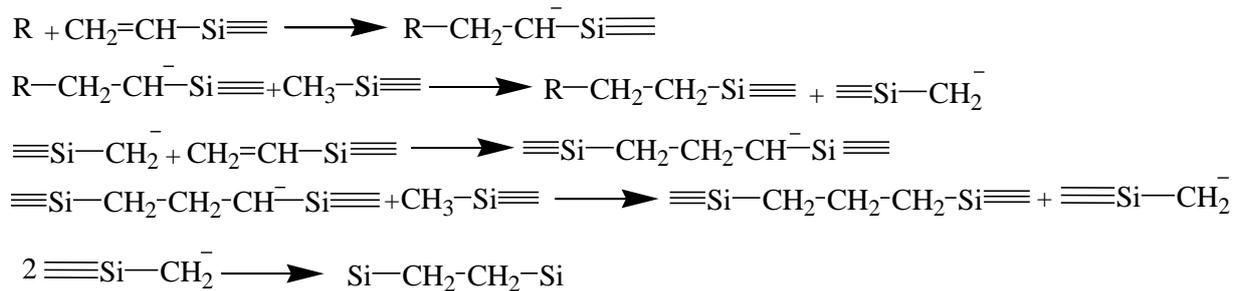


Ο βουλκανισμός των σιλικονών λαμβάνει χώρα με τους κάτωθι μηχανισμούς [3, 21].

1. Μηχανισμός διασταύρωσης μέσω ελευθέρων ριζών με χρήση υπεροξειδίων σε γραμμικές πολυμερικές αλυσίδες με μη δραστικά τελικά άκρα, σε υψηλές θερμοκρασίες. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία αιθυλενικών γεφυρών μεταξύ των αλυσίδων λόγω της ένωσης των ριζών SiCH<sub>2</sub>. Εάν υπάρχουν βινυλικές ομάδες, ο σχηματισμός σταυροδεσμών μπορεί να επιτευχθεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ή με λιγότερο δραστικά υπεροξειδία [3, 21].

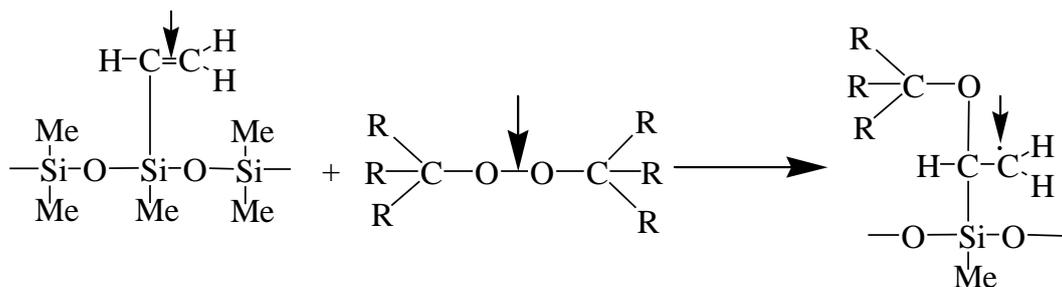


Η πορεία του μηχανισμού διασταύρωσης μέσω ελευθέρων ριζών σε πολυμερικές αλυσίδες με δραστικά άκρα παρουσιάζεται αναλυτικά στο παρακάτω σχήμα:



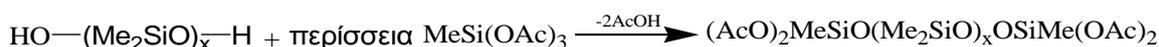
όπου το  $\equiv$  αναπαριστά δύο μεθυλικές ομάδες και την υπόλοιπη πολυμερική αλυσίδα <sup>[3]</sup>.

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



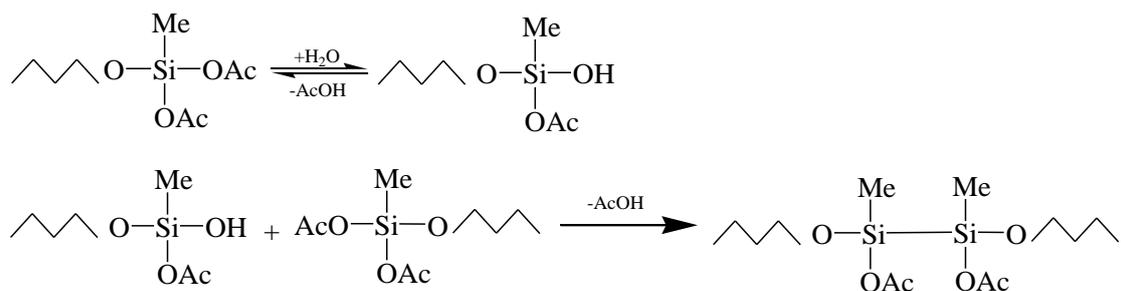
Ο μηχανισμός αυτός εφαρμόζεται για υψηλής συνοχής ελαστομερή σιλκόνης, όπως αυτά που χρησιμοποιούνται σε εκβολή ή έγχυση. Το υπεροξειδίο προστίθεται πριν την κατεργασία. Κατά τη διάρκεια του βουλκανισμού, απαιτούνται κάποιες προφυλάξεις προκειμένου να αποφευχθεί ο σχηματισμός κενού από τα πτητικά κατάλοιπα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

2. Μηχανισμός διασταύρωσης με συμπύκνωση σε γραμμικές ή ελαφρά διακλαδωμένες πολυμερικές αλυσίδες με δραστικές ακραίες ομάδες, όπως οι σιλανόλες <sup>[3]</sup>. Μία πολυδιμεθυλοσιλοξάνη με ακραίες ομάδες υδροξυλίων αντιδρά με μεγάλη περίσσεια μεθυλτριακετοξυσιλάνης:



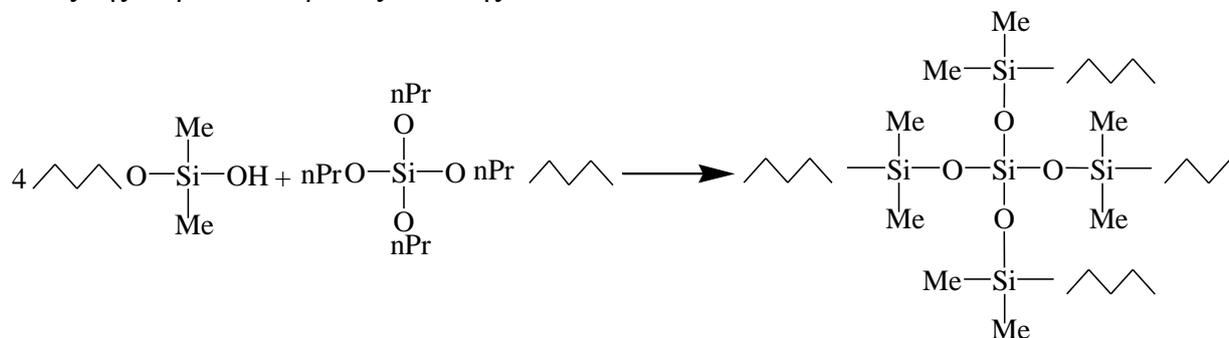
Όπου Ac: -C=O.

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



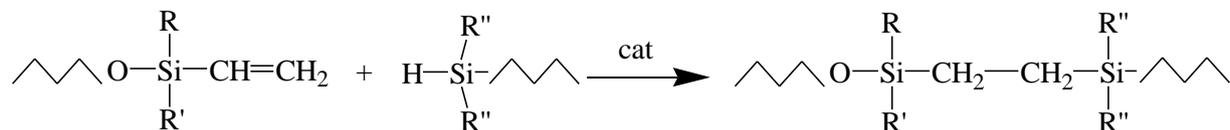
Με αυτόν τον τρόπο, δύο αλυσίδες έχουν συνδεθεί και η αντίδραση θα εξελιχθεί περαιτέρω από τις παραμένουσες ακετοξυομάδες. Συνήθως, χρησιμοποιείται οργανομεταλλικός κασσίτερος ως καταλύτης. Ο μηχανισμός αυτός απαιτεί υγρασία, η οποία διαχέεται εντός του υλικού. Ο βουλκανισμός πραγματοποιείται από την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

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

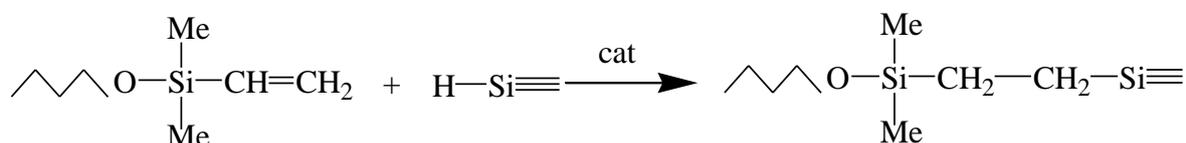


Στην περίπτωση αυτή, δεν απαιτείται ατμοσφαιρική υγρασία. Συνήθως, ένα οργανικό άλας κασσιτέρου χρησιμοποιείται ως καταλύτης. Αλκοόλη απελευθερώνεται ως παραπροϊόν της αντίδρασης, οδηγώντας σε μια ελαφριά συρρίκνωση κατά το βουλκανισμό. Ο μηχανισμός αυτός εφαρμόζεται σε μήτρες σιλικόνης με βιοϊατρικές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

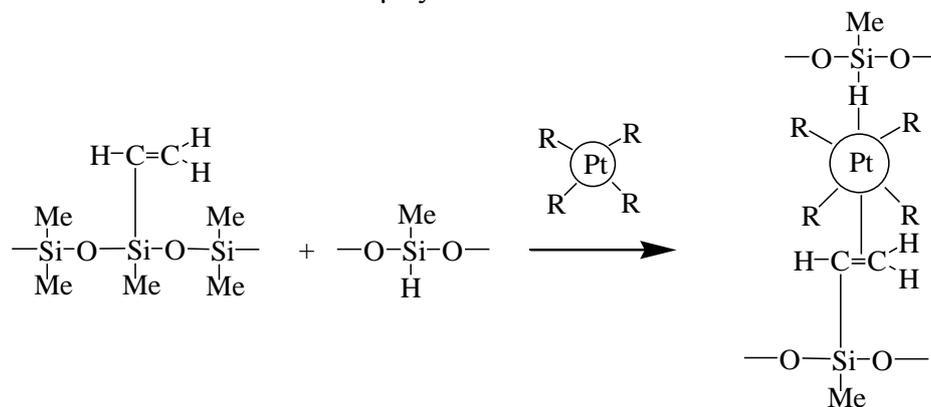
3. Μηχανισμός διασταύρωσης πολυμερών τα οποία έχουν διαφορετικές δραστικές ομάδες, οι οποίες αντιδρούν η μία με την άλλη με ελεγχόμενο ρυθμό. Ο ρυθμός του μηχανισμού αυτού είναι ιδιαίτερα ευαίσθητος με τη θερμοκρασία. Ο βουλκανισμός στην περίπτωση αυτή πραγματοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου, αλλά μπορεί να επιταχυνθεί με θέρμανση στους 100 °C ή υψηλότερα και να ολοκληρωθεί σε μερικά λεπτά. Συνήθως, προτιμάται λευκόχρυσος ως καταλύτης [3, 7, 8].



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



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



**Σχήμα 1.3:** Αντιδράσεις βουλκανισμού υγρού ελαστομερούς σιλίκωνης με καταλύτη λευκόχρυσο [14].

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

### 1.3.1 Σιλικόνες βουλκανισμού σε θερμοκρασία δωματίου (Room Temperature Vulcanized, RTV)

#### 1.3.1.1 Σιλικόνες βουλκανισμού με μηχανισμό συμπύκνωσης

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

Ο βουλκανισμός των RTV σιλικονών επιτυγχάνεται είτε με γρήγορη υδρόλυση ομάδων όπως οι ακετοξύ-ομάδες, ή με την προσθήκη καταλύτη. Στην πρώτη περίπτωση, ένα πολυδραστικό μέσο διασταύρωσης ακετοξύ-σιλανίου, όπως το μεθυλτριακετοξυσιλάνιο αντιδρά με μια πολυδιμεθυλοσιλοξάνη με ακραίες ομάδες σιλανόλης. Από την αντίδραση αυτή παράγεται οξικό οξύ και σχηματίζεται ένα πολυμερές που περιέχει υδρολυτικά ασταθείς, ακραίες ομάδες ακετοξυσιλανίου. Όταν εκτίθεται στον ατμοσφαιρικό αέρα, λόγω της υγρασίας το πολυμερές υδρολύεται περαιτέρω παράγοντας περισσότερο οξικό οξύ και σχηματίζοντας πολυμερές με ακραίες ομάδες υδροξυλίου. Κατόπιν, το ενδιάμεσο αυτό υφίσταται αντιδράσεις αυτοσυμπύκνωσης, οδηγώντας στη δημιουργία ελαστομερούς σιλικόνης. Οι αντιδράσεις βουλκανισμού των RTV σιλικονών με βάση μεθοξυ-ομάδες είναι όμοιες με αυτές με βάση ακετοξύ-ομάδες. Οι βασικές διαφορές είναι ότι τα μέσα διασταύρωσης των μεθοξυ-ομάδων, όπως το μεθυλτριμεθοξυσιλάνιο, δεν αντιδρούν αυθόρμητα με τις ακραίες ομάδες σιλανόλης της PDMS και οι σιλικόνες με ακραίες ομάδες μεθοξυσιλανίου δεν αντιδρούν με την υγρασία της ατμόσφαιρας κάτω από συνθήκες ουδέτερου pH. Συνεπώς, είναι απαραίτητη η παρουσία καταλύτη <sup>[21]</sup>.

Τα χαρακτηριστικά ενός συστήματος βουλκανισμού συμπύκνωσης είναι:

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

#### 1.3.1.2 Σιλικόνες βουλκανισμού με μηχανισμό προσθήκης

Τα συστήματα αυτά αποτελούνται συνήθως από δύο συστατικά, τα οποία αντιδρούν μεταξύ τους σε θερμοκρασία δωματίου χωρίς το σχηματισμό παραπροϊόντων και χωρίς την ανάγκη εξωτερικών παραγόντων (όπως π.χ. υγρασία που αναφέρθηκε στο μηχανισμό συμπύκνωσης), και για το λόγω αυτό πρέπει να διατηρούνται χωριστά. Τα περισσότερα συστήματα πολυσιλοξάνης προσθήκης βρίσκονται συνήθως σε αναλογίες ανάμιξης 1:1, 9:1 ή 100:1, ανάλογα με τον εμπορικό τύπο του προϊόντος. Συνήθως, η αντίδραση λαμβάνει χώρα

άμεσα μετά την ανάμιξη των 2 συστατικών και ο βουλκανισμός εξελίσσεται ταχύτατα. Κατά το βουλκανισμό προσθήκης, δεν παράγονται παραπροϊόντα της αντίδρασης, συνεπώς δεν παρουσιάζεται το φαινόμενο της συρρίκνωσης κατά την εξάτμιση του παραπροϊόντος, όπως διαπιστώνεται στα αντίστοιχα ελαστομερή βουλκανισμού συμπύκνωσης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ευκολία στο χειρισμό και στον ακριβή έλεγχο των διαστάσεων του προκύπτοντος βουλκανισμένου ελαστομερούς. Τα υλικά αυτά χρησιμοποιούνται σε ευρεία βιομηχανική παραγωγή όπου απαιτείται ακρίβεια στις διαστάσεις του υλικού. Βασικό μειονέκτημα των συστημάτων αυτών είναι η αναστολή του βουλκανισμού λόγω της απενεργοποίησης του καταλύτη <sup>[8]</sup>, μέσω δέσμευσης από ομάδες αμίνης, θειούχες ενώσεις κ.α.

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

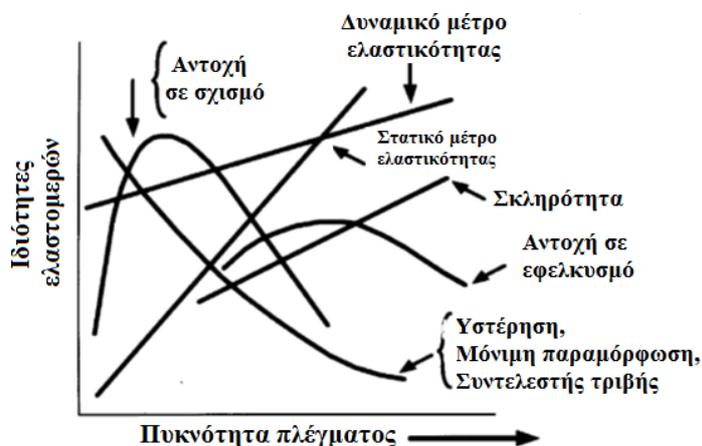
Η πυκνότητα των συνδέσεων διασταύρωσης επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τις μηχανικές και φυσικές ιδιότητες των ελαστομερών. Σε ένα γραμμικό πολυμερές με εύκαμπτες αλυσίδες που μετατρέπεται σε πλέγμα με μια πορεία συνεχούς ανάπτυξης διασταυρούμενων συνδέσεων παρατηρείται ότι οι μηχανικές ιδιότητες μεταβάλλονται και το υλικό υπακούει σε διαφορετικούς νόμους μηχανικής συμπεριφοράς <sup>[16]</sup>. Οι φυσικές ιδιότητες του πολυμερούς εξαρτώνται από το βαθμό της διασταύρωσης, από το μοριακό βάρος και από την κανονικότητα του πλέγματος. Όσο αυξάνεται η πυκνότητα των συνδέσεων διασταύρωσης, μειώνεται η ελαστικότητα και η διόγκωση του υλικού, ενώ αντίστοιχα αυξάνεται η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και το πολυμερές γίνεται αρκετά δύσκαμπτο. Το γραμμικό πολυμερές μέχρι την ανάπτυξη διασταυρούμενων συνδέσεων που αντιστοιχούν στην εμφάνιση πήγματος, υπακούει στους νόμους της ιξωδοελαστικότητας. Η συνεχιζόμενη ανάπτυξη της πυκνότητας των συνδέσεων διασταύρωσης μέχρι μετρίως πυκνά πλέγματα, αλλάζει τη μηχανική συμπεριφορά του υλικού, που υπακούει στους νόμους της ελαστικότητας ελαστομερούς. Η επιπλέον ανάπτυξη της πυκνότητας των συνδέσεων οδηγεί σε πολύ πυκνά πλέγματα. Οι ιδιότητες του ελαστομερούς καταστρέφονται και το προϊόν υπακούει στο νόμο της ελαστικής συμπεριφοράς, κατά Hooke <sup>[16]</sup>. Από τη διασταύρωση επηρεάζεται ο ειδικός όγκος των πολυμερών καθώς και ο συντελεστής θερμικής διαστολής τους <sup>[23]</sup>.

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

γραμμικής διαστολής στη διεύθυνση της αλυσίδας είναι μηδέν ή αρνητικός (συστολή). Οι κρύσταλλοι, όμως, διαστέλλονται στις δύο κάθετες διευθύνσεις προς τον άξονα της αλυσίδας των μακρομορίων και ο συνολικός συντελεστής κυβικής διαστολής είναι θετικός (διαστολή). Αντίθετα τα ισοτροπικά σώματα διαστέλλονται εξίσου και στις τρεις διευθύνσεις του χώρου λόγω της αυξανόμενης θερμικής κίνησης των ατόμων, ομάδων και μορίων <sup>[20, 24]</sup>.

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

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



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

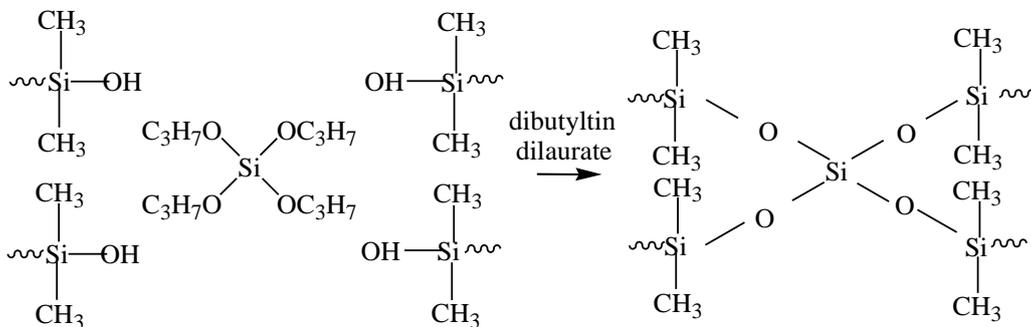
Σύμφωνα με τον Hertz <sup>[27]</sup>, οι ιδιότητες των ελαστομερών εξαρτώνται άμεσα από την πυκνότητα του πλέγματος. Με την αύξηση της πυκνότητας του πλέγματος, το στατικό μέτρο (static modulus) αυξάνεται ταχύτερα συγκριτικά με το δυναμικό μέτρο ελαστικότητας. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στο ότι το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

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

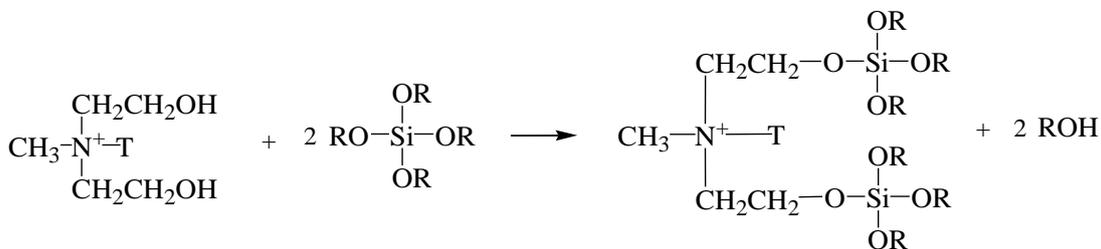
Η προσθήκη μεγαλύτερων αναλογιών μέσου διασταύρωσης επιφέρει μεγαλύτερη μείωση του χρόνου ομογενοποίησης και του βέλτιστου χρόνου βουλκανισμού και αύξηση του ρυθμού βουλκανισμού, διότι αυξάνονται οι μονάδες διασταύρωσης –OR, οι οποίες διευκολύνουν την αντίδραση σχηματισμού σταυροδεσμών <sup>[28, 29]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

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

(α)



(β)



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

Ο κύριος σκοπός της προσθήκης μέσων ενίσχυσης είναι η βελτίωση συγκεκριμένων ιδιοτήτων του πολυμερούς ή η μείωση του κόστους του. Τα νανοσωματίδια του μέσου ενίσχυσης επηρεάζουν έντονα τις ιδιότητες των συνθέτων. Αυτό οφείλεται κυρίως στο ότι

μικρό κλάσμα της πολυμερικής μήτρας βρίσκεται κοντά στην επιφάνειά τους, με αποτέλεσμα να παρατηρείται αλληλεπίδραση διαφορετικών ιδιοτήτων και αλλαγή στη μορφολογία. Η κλίμακα νάνο των σωματιδίων του μέσου ενίσχυσης επιτρέπει τη διατήρηση της μακροσκοπικής ομοιογένειας και της χαμηλής πυκνότητας του πολυμερούς<sup>[29]</sup>.

Στην περίπτωση της ενσωμάτωσης 10phr μη τροποποιημένου και οργανικά τροποποιημένου με οκταδεκυλαμίνη μπετονίτη στην αντίδραση βουλκανισμού φυσικού ελαστικού διαπιστώθηκε ότι, σε δεδομένη θερμοκρασία, η μη τροποποιημένη άργιλος μειώνει ελαφρά το χρόνο βουλκανισμού του ελαστομερούς, ενώ η οργανικά τροποποιημένη προκαλεί ισχυρή ελάττωσή του. Συμπεραίνεται, λοιπόν, ότι η οργανικά τροποποιημένη άργιλος συμπεριφέρεται σαν μέσο βουλκανισμού, επιφέροντας αξιοσημείωτη αύξηση στο ρυθμό βουλκανισμού. Η αύξηση αυτή αποδίδεται στις αμινοομάδες, οι οποίες καθιστούν την άργιλο οργανόφιλη. Συγκεκριμένα, η παρεμβολή της οκταδεκυλαμίνης μεταξύ των στρωμάτων της αργίλου αυξάνει το διάκενο και διευκολύνει την ενσωμάτωση των πολυμερικών αλυσίδων σε αυτά. Με τον τρόπο αυτό, βελτιώνεται η αλληλεπίδραση μεταξύ του μέσου ενίσχυσης και του ελαστομερούς. Η προσθήκη της αργίλου και ιδιαίτερα της οργανικά τροποποιημένης αυξάνει την κινητική σταθερά,  $K$  και την τάξη αντίδρασης του βουλκανισμού και μειώνει το χρόνο ομογενοποίησης, το βέλτιστο χρόνο βουλκανισμού και την ενέργεια ενεργοποίησης,  $E_a$  [15]. Επιπρόσθετα, προκαλεί αξιοσημείωτη αύξηση της εκλυόμενης θερμότητας κατά την αντίδραση βουλκανισμού λόγω του μεγαλύτερου αριθμού σταυροδεσμών, της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης,  $T_g$ , λόγω του εγκλεισμού τμήματος του ελαστομερούς στα νανοστρώματα της οργανικά τροποποιημένης αργίλου που περιορίζει την κινητικότητα των αλυσίδων και της θερμοκρασίας αποδόμησης<sup>[30]</sup>.

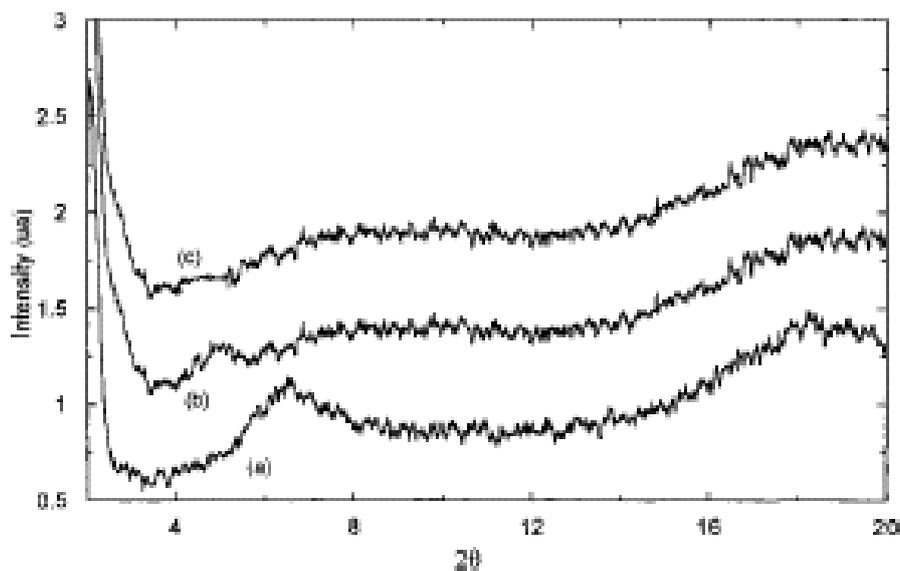
Οι Kader και Nah<sup>[28]</sup> μελέτησαν τις επιπτώσεις της προσθήκης ίδιας ποσότητας μοντμοριλλονίτη (Na-MMT) και οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη (Cloisite 15A) στην αντίδραση βουλκανισμού του FKM. Ο μοντμοριλλονίτης (Na-MMT) παρουσιάζει μία χαρακτηριστική κορυφή σε διάγραμμα XRD, ενώ ο οργανικά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

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

μέγιστος ρυθμός βουλκανισμού καταγράφεται αργότερα, όταν το FKM ενισχύεται με μη τροποποιημένη άργιλο <sup>[28]</sup>.

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

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



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

## 1.4 Βιβλιογραφικές αναφορές

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

- [18] Kennedy J., Tornqvist E., Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers Part I. Interscience Publishers. A division of John Wiley & Sons. I New York- London- Sydney-Toronto, 1968.
- [19] Munk P., Introduction to Macromolecular Science. Wiley -Interscience Publication. John Wiley & Sons, 1989.
- [20] Nielsen L., Cross-Linking - Effect On Physical Properties of Polymers, Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews. 1969;3(1), 69-103.
- [21] Mark H. F., Gaygord N. G., Bikales N. M., Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons. Inc., New York – London - Sydney – Toronto, Silicones. 1970;12, 532-533.
- [22] Tang Y., Tsiang R., Rheological, extractive and thermal studies of the room temperature vulcanized polydimethylsiloxane. Polymer, 1999;40(22), 6135-6146.
- [23] Shibayama K., Suzuki Y., Effect Of Crosslinking Density On The Viscoelastic Properties Of Unsaturated Polyesters. J. Polymer Sci.:Part A, 1965;3(7), 2637-2651.
- [24] Σιμιτζής Ι., Επιστήμη Πολυμερών, Αθήνα, 1994.
- [25] Shen M., Tobolsky A., Rubber Elasticity Of Preswollen Polymer Networks: Highly Crosslinked Vinyl-Divinyl Systems, J. Polymer Science: Part A, 1965;3(2), 629-640.
- [26] Bueche F., Halpin C., Molecular Theory For The Tensile Strength Of Gum Elastomers, J. Appl. Phys., 1964;35(1), 36-42.
- [27] Hertz D., Theory and practice of vulcanization, SEALS EASTERN INC., 1984.
- [28] Kader M., Nah C., Influence of clay on the vulcanization kinetics of fluoroelastomer nanocomposites. Polymer, 2004;45(7), 2237-2247.
- [29] Wang J., Chen Y., Jin Q., Preparation and Characteristics of a Novel Silicone Rubber Nanocomposite Based on Organophilic Montmorillonite. High Performance Polymers, 2006;18(3), 325-340.
- [30] Lopez-Manchado M. A., Herrero B., Arroyo M., Preparation and characterization of organoclay nanocomposites based on natural rubber. Polymer International, 2003;52(7), 1070-1077.



---

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup>

### ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΠΟΛΥΣΙΛΟΞΑΝΗΣ

---

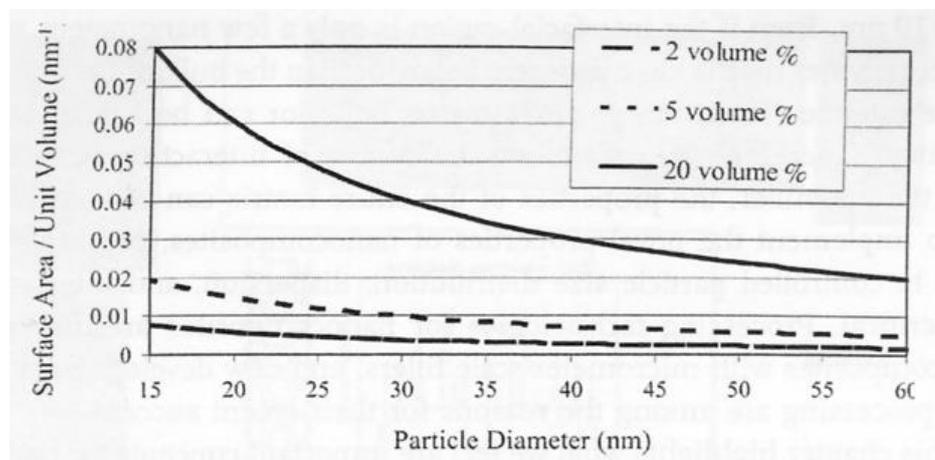
#### 2.1 Εισαγωγή

Τα σύνθετα πολυμερών βρίσκουν εφαρμογή ως ηλεκτρικοί μονωτές, θερμικοί αγωγοί και σύνθετα υλικά υψηλής αντοχής για χρήση σε αεροδιαστημικές εφαρμογές <sup>[1]</sup>. Τα υλικά που επιλέγονται για την παρασκευή συνθέτων φέρουν ιδιότητες, τέτοιες ώστε η συνεργιστική δράση τους να προσδίδει σε αυτά τα επιθυμητά, ανάλογα με την εφαρμογή, χαρακτηριστικά. Για παράδειγμα, οι υψηλού μέτρου ελαστικότητας, αλλά ψαθυρές ίνες άνθρακα συνδυάζονται με χαμηλού μέτρου ελαστικότητας πολυμερή, προκειμένου να δημιουργηθεί ένα δύσκαμπτο και αυξημένης αντοχής σύνθετο. Με ενισχύσεις μικρο-κλίμακας είναι δύσκολο να επιτευχθεί περαιτέρω βελτίωση των ιδιοτήτων των συνθέτων. Έτσι, άρχισε να αναπτύσσεται η δημιουργία συνθέτων με μέσο ενίσχυσης σε επίπεδο νανοκλίμακας. Τα σύνθετα αυτά είναι πολυφασικά υλικά όπου τουλάχιστον μία από τις συστατικές φάσεις έχει μια διάσταση μικρότερη από 100 nm. Τα υλικά αυτά χαρακτηρίζονται από πολυ-λειτουργικότητα και από μοναδικό συνδυασμό ιδιοτήτων, απρόσιτων με παραδοσιακά υλικά. Για παράδειγμα, η ενσωμάτωση των ισότροπων νανοσωματιδίων στα θερμοπλαστικά και ειδικά σε ημικρυσταλλικά θερμοπλαστικά αυξάνει την τάση διαρροής, την αντοχή σε εφελκυσμό, και το μέτρο ελαστικότητας <sup>[2]</sup>, συγκριτικά με τις αντίστοιχες τιμές του αμιγούς πολυμερούς.

Ένας ακόμη λόγος που συνετέλεσε στην ανάπτυξη των νανοσυνθέτων ήταν η ανακάλυψη των νανοσωλήνων άνθρακα στις αρχές της δεκαετίας του 1990 <sup>[3]</sup>. Οι ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα, ειδικά οι μηχανικές και ηλεκτρικές, διαφέρουν σημαντικά από εκείνες του γραφίτη και προσφέρουν ασυνήθιστα χαρακτηριστικά στα νέα νανοσύνθετα υλικά. Στην ανάπτυξη των νανοσυνθέτων συνέβαλε, επίσης, η σημαντική βελτίωση στις τεχνολογίες χημικής επεξεργασίας των νανοσωματιδίων και η δυνατότητα επεξεργασίας τους *in situ*. Με τον τρόπο αυτόν, μπορούμε σήμερα να ελέγξουμε σε μεγαλύτερο βαθμό τη διεπιφάνεια μεταξύ της μήτρας και του μέσου ενίσχυσης. Αυτό επιτυγχάνεται με μεταβολή του μεγέθους, του σχήματος, του κλάσματος όγκου, της διεπιφάνειας και του βαθμού διασποράς ή συσσωμάτωσης.

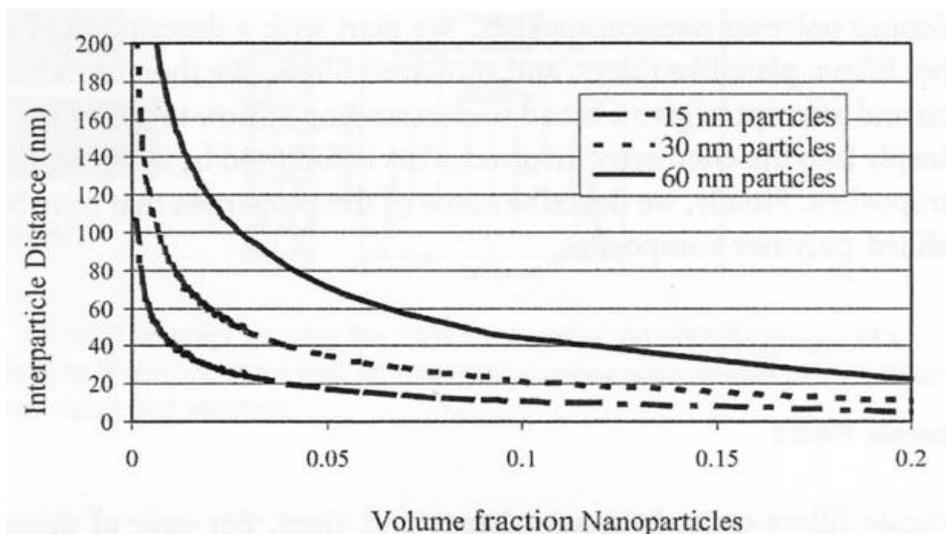
Οι μοναδικές ιδιότητες που προσφέρει η νανο-ενίσχυση, σε σχέση με τις παραδοσιακές ενισχύσεις μικρο-κλίμακας, οφείλονται στο μικρό μέγεθος του μέσου ενίσχυσης. Τα μικρών διαστάσεων νανοσωματίδια δε σκεδάζουν σημαντικά το φως και έτσι είναι εφικτή η παρασκευή συνθέτων με ενισχυμένες ηλεκτρικές ή μηχανικές ιδιότητες που διατηρούν όμως την οπτική τους διαύγεια. Επιπρόσθετα, το μικρό μέγεθος συνεπάγεται ότι τα σωματίδια δε δημιουργούν μεγάλες συγκεντρώσεις τάσεων και έτσι δε μειώνουν την ολκιμότητα του πολυμερούς. Το μικρό μέγεθος των νανοενισχύσεων μπορεί επίσης να οδηγήσει σε μοναδικές ιδιότητες των ίδιων των σωματιδίων.

Το μικρό μέγεθος του μέσου ενίσχυσης, εκτός από τη βελτίωση των ιδιοτήτων του συνθέτου, επιφέρει αύξηση της διεπιφάνειάς τους. Το Σχήμα 2.1 δείχνει την επιφάνεια ανά μονάδα όγκου ως συνάρτηση του μεγέθους του σωματιδίου για σφαιρικά σωματίδια που είναι ιδανικά διεσπαρμένα. Η αύξηση της επιφάνειας κάτω από 100 nm είναι ιδιαίτερα αυξημένη.



**Σχήμα 2.1:** Επιφάνεια ανά μονάδα όγκου συναρτήσει του μεγέθους σωματιδίων για σφαιρικά σωματίδια που είναι ιδανικά διεσπαρμένα <sup>[4]</sup>.

Η διεπιφάνεια καθορίζει το βαθμό αλληλεπίδρασης μεταξύ του μέσου ενίσχυσης και του πολυμερούς και κατ' επέκταση καθορίζει τις ιδιότητες, μηχανικές και ηλεκτρικές. Όπως έχει οριστεί στα παραδοσιακά σύνθετα, η διεπιφανειακή περιοχή είναι η περιοχή που αρχίζει στο σημείο μέσα στην ίνα στο οποίο οι ιδιότητες διαφέρουν από εκείνες του κυρίου σώματος της ενίσχυσης και τελειώνει στο σημείο μέσα στην μήτρα στο οποίο οι ιδιότητες είναι ίδιες με εκείνες του κυρίου σώματος της μήτρας <sup>[5]</sup>. Η περιοχή αυτή ενδέχεται να χαρακτηρίζεται από διαφορετική χημεία, διαφορετική κινητικότητα της πολυμερικής αλυσίδας, διαφορετικό βαθμό βουλκανισμού, και διαφορετική κρυσταλλικότητα. Το πάχος της διεπιφάνειας είναι της τάξεως 2 – 50nm. Το Σχήμα 2.2 δείχνει τη διασωματιδική απόσταση (interparticle spacing) ως συνάρτηση του μεγέθους των σωματιδίων για ένα σύνθετο με ιδανικά διεσπαρμένα σωματίδια: σε μικρά κλάσματα όγκου ολόκληρη η μήτρα είναι ουσιαστικά τμήμα της διεπιφανειακής περιοχής. Για παράδειγμα, για σωματίδια των 15nm με κλάσμα όγκου 10% κ.ο. η διασωματιδική απόσταση είναι μόνο 10 nm. Ακόμα και αν η διεπιφανειακή περιοχή είναι μόνο μερικά νανόμετρα, πολύ γρήγορα ολόκληρο το πολυμερές έχει διαφορετική συμπεριφορά από αυτή του κυρίου σώματος. Εάν η διεπιφανειακή περιοχή είναι πιο εκτεταμένη, τότε η συμπεριφορά της πολυμερικής μήτρας μπορεί να διαφοροποιηθεί για μικρότερα ποσοστά πλήρωσης (ενίσχυσης). Ωστόσο, ελέγχοντας το βαθμό αλληλεπίδρασης μεταξύ πολυμερούς και της νανοενίσχυσης, μπορούν να ελεγχθούν οι ιδιότητες ολόκληρης της μήτρας.



**Σχήμα 2.2:** Διασωματιδιακή απόσταση για σφαιρικά σωματίδια που είναι ιδανικά διεσπαρμένα <sup>[4]</sup>.

Είναι κρίσιμες οι μέθοδοι επεξεργασίας που οδηγούν σε ελεγχόμενη κατανομή μεγέθους σωματιδίων και των διεπιφανειακών αλληλεπιδράσεων για να επιτευχθούν οι ενισχυμένες ιδιότητες των νανοσύνθετων. Οι τεχνολογίες παραγωγής για νανοσύνθετα είναι διαφορετικές από εκείνες των σύνθετων με ενίσχυση μικρομέτρων, όπου και οφείλεται η επιτυχία των ιδιοτήτων τους.

## 2.2 Μέσα Ενίσχυσης

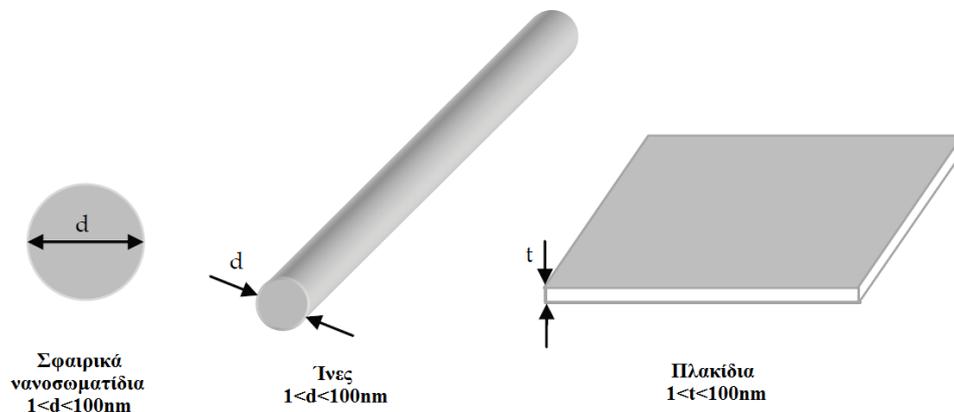
Τα πληρωτικά υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται στην παρασκευή συνθέτων πολυμερών διακρίνονται σε αδρανή, δηλαδή σε αυτά που δεν αλληλεπιδρούν με το πολυμερές και προστίθενται σε αυτό για να αυξήσουν τον όγκο ή να μειώσουν το κόστος, και σε αυτά που ενισχύουν το πολυμερές ως προς τις μηχανικές του ιδιότητες, τις ιδιότητες φραγμού, την ηλεκτρική αγωγιμότητα και την αντοχή στην πυρά και την ανάφλεξη. Η ελάχιστη ποσότητα πληρωτικού υλικού που πρέπει να προστεθεί για να σημειωθούν αξιοσημείωτες μεταβολές προσεγγίζει το 20% του περιεχομένου. Η ποσότητα αυτή είναι πιθανό να δυσχεραίνει την επεξεργασία του ελαστομερούς, να αυξάνει κατά πολύ το βάρος του και να περιορίζει τις εφαρμογές του. Αντίθετα, τα πολυμερικά νανοσύνθετα παρέχουν βελτιωμένες ιδιότητες με χαμηλό κόστος λόγω του μειωμένου περιεχομένου τους σε σωματίδια <sup>[6]</sup>.

Διακρίνονται τρεις τύποι μέσων ενίσχυσης, ανάλογα με το πόσες εκ των τριών διαστάσεων τους είναι στην κλίμακα των νανομέτρων<sup>[7-10]</sup>:

1. νανοσωματίδια
2. νανοσωλήνες και
3. πολυστρωματικά νανοσύνθετα.

Στην πρώτη περίπτωση, περιλαμβάνονται τα σφαιρικά πυριτικά νανοσωματίδια, στα οποία και οι τρεις διαστάσεις είναι στην κλίμακα των νανομέτρων. Ακολούθως, στη δεύτερη περίπτωση, στην κλίμακα των νανομέτρων βρίσκονται οι δύο διαστάσεις, σχηματίζοντας επιμήκεις δομές, όπως οι νανοαγωγοί άνθρακα ή κυτταρίνης. Όσον αφορά στην τρίτη κατηγορία μέσων ενίσχυσης, τα νανοσύνθετα εδώ έχουν μία μόνο διάσταση σε κλίμακα

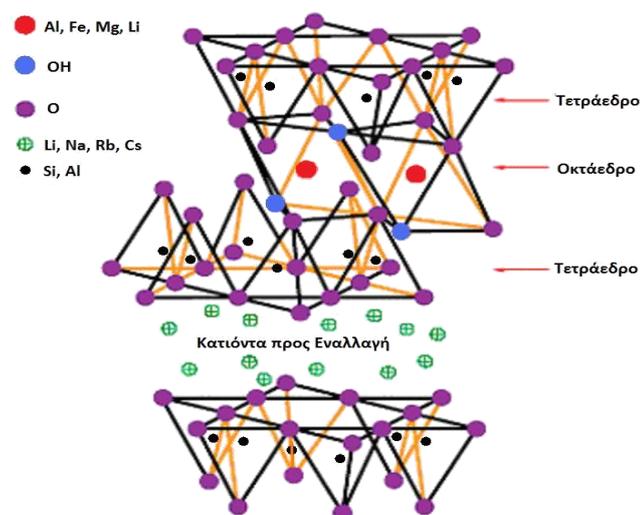
νανομέτρων και έχουν τη μορφή φύλλων με πάχος ενός έως μερικών νανομέτρων και μήκος της τάξης των εκατοντάδων έως και μερικών χιλιάδων νανομέτρων. Τα συγκεκριμένα υλικά παρασκευάζονται με τη διασπορά του πολυμερούς ή αντίστοιχα ενός μονομερούς, το οποίο πολυμερίζεται μετέπειτα, μέσα στα στρώματα των κρυστάλλων <sup>[9, 11, 12]</sup>.



Σχήμα 2.3: Σχηματική αναπαράσταση πληρωτικών υλικών νανοκλίμακας.

### 2.2.1 Δομή και ιδιότητες της ορυκτής αργίλου

Οι συνήθεις ορυκτές άργιλοι που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή νανοσυνθέτων πολυμερούς – ορυκτής αργίλου παρουσιάζουν τη 2:1 στρωματική δομή φυλλοπυριτικών. Η κρυσταλλική δομή τους συνίσταται από δισδιάστατα στρώματα, στα οποία άτομα οξυγόνου του κεντρικού οκταεδρικού φύλλου αλουμινίου ή μαγνησίου ανήκουν ταυτόχρονα στο άνω και κάτω τετραεδρικό φύλλο πυριτίας με άμεση συνέπεια τα τρία φύλλα να αποτελούν μαζί ένα λεπτό στρώμα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.4. Το πάχος του κάθε στρώματος είναι περίπου 1nm και οι πλευρικές διαστάσεις κυμαίνονται από 30nm μέχρι και μερικά μm ή και περισσότερο, ανάλογα με το είδος της αργίλου.



Σχήμα 2.4: Κρυσταλλική δομή 2:1 φυλλοπυριτικών <sup>[13]</sup>.

Η στοιβαξη των στρωμάτων δημιουργεί κενό van der Waals μεταξύ των αυτών, το οποίο ονομάζεται ενδιάμεσο διάκενο. Η ισόμορφη υποκατάσταση μεταξύ των στρωμάτων

(π.χ. υποκατάσταση του  $Al^{+3}$  από  $Mg^{+2}$  ή  $Fe^{+2}$ , ή υποκατάσταση του  $Mg^{+2}$  από  $Li^{+2}$ ) προκαλεί αρνητική φόρτιση, η οποία αντισταθμίζεται από κατιόντα αλκαλίων ή αλκαλικών γαιών, που βρίσκονται στο εσωτερικό των διακένων [8, 10, 14]. Αυτό το είδος των ορυκτών αργίλων χαρακτηρίζεται από μια μέτρια επιφανειακή φόρτιση, γνωστή ως ικανότητα κατιοντικής εναλλαγής (CEC, Cation Exchange Capacity), και εκφράζεται σε meq/100gm. Η φόρτιση αυτή δεν είναι τοπικά σταθερή, αλλά διαφοροποιείται από στρώμα σε στρώμα και πρέπει να λαμβάνεται μια μέση τιμή σε ολόκληρο τον κρύσταλλο [14].

Τα χαρακτηριστικά εκείνα των ορυκτών αργίλων που λαμβάνονται υπόψη για την παρασκευή των νανοσυνθέτων είναι η ικανότητα των αργιλικών πλακιδίων να διασπείρονται σε πολυμερή και η δυνατότητα τροποποίησης της επιφανειακής χημείας μέσω αντιδράσεων ανταλλαγής ιόντων. Τα χαρακτηριστικά αυτά είναι αλληλένδετα, καθώς ο βαθμός διασποράς στη δεδομένη πολυμερική μήτρα εξαρτάται άμεσα από το είδος των κατιόντων, που υπάρχουν στα ενδιάμεσα στρώματα του κρυστάλλου [15,16].

### 2.2.1.1 Οργανικά τροποποιημένη ορυκτή αργίλος

Η ανάμειξη ενός πολυμερούς με την πολυστρωματική άργιλο δεν οδηγεί απαραίτητα στο σχηματισμό νανοσυνθέτων. Στα μη αναμίξιμα αυτά συστήματα που αντιστοιχούν στα συμβατικά πληρωμένα πολυμερή, η ασθενής αλληλεπίδραση μεταξύ οργανικών και ανόργανων συστατικών έχει ως αποτέλεσμα υποβαθμισμένες μηχανικές και θερμικές ιδιότητες [8, 10, 17]. Αντίθετα, οι ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του πολυμερούς και της πολυστρωματικής αργίλου στα πολυμερικά νανοσύνθετα οδηγούν στη διασπορά της οργανικής και της ανόργανης φάσης σε νανομετρική κλίμακα και προσδίδουν στο υλικό μοναδικές ιδιότητες συγκριτικά με τα μικροσύνθετα ή τα συμβατικά πληρωμένα πολυμερή. Επομένως, η συμβατότητα μεταξύ των δύο συστατικών αποτελεί κρίσιμη παράμετρο για την παρασκευή νανοσυνθέτων [8, 10, 18].

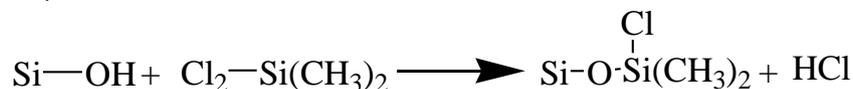
Στην αρχική τους κατάσταση, οι ορυκτές άργιλοι περιέχουν ενυδατωμένα ιόντα  $K^+$  και  $Na^+$ , με αποτέλεσμα να είναι εφικτή η ανάμειξή τους μόνο με υδρόφιλα πολυμερή. Προκειμένου να είναι δυνατή η ανάμειξη και με άλλα πολυμερή, είναι απαραίτητη η επιφανειακή τροποποίηση τους, ώστε η αρχικά υδρόφιλη επιφάνειά τους να μετατραπεί σε οργανόφιλη [18]. Αυτό επιτυγχάνεται με αντιδράσεις ιοντοεναλλαγής. Ειδικότερα, τα ενυδατωμένα ιόντα  $K^+$  και  $Na^+$ , που βρίσκονται στα διάκενα των στρωμάτων των αργιλικών ορυκτών εναλλάσσονται με κατιοντικά τασιενεργά, όπως κατιόντα αλκυλαμμωνίου [8, 10,18]. Με τον τρόπο αυτόν, επιτυγχάνεται μείωση της επιφάνειας του ανόργανου συστατικού καθώς και η διόγκωση του ενδιάμεσου στρώματος, που διευκολύνει τη διείδυση του πολυμερούς. Επίσης, τα κατιόντα αλκυλαμμωνίου μπορεί να παρέχουν λειτουργικές ομάδες, οι οποίες αντιδρούν με το πολυμερές ή προκαλούν τον πολυμερισμό των μονομερών, αυξάνοντας έτσι τις διεπιφανειακές δυνάμεις μεταξύ του ανόργανου συστατικού και του πολυμερούς [20].

### 2.2.2 Δομή και ιδιότητες διοξειδίου του πυριτίου

Για την ενίσχυση των ελαστομερών πολυσιλοξάνης με νανοσωματίδια διοξειδίου του πυριτίου, συνήθως προτιμώνται διάφοροι τύποι, όπως αυτοί που προέρχονται από υδρόλυση ή οξειδωση χλωροσιλανίων ή από καύση τετραχλωριδίου του πυριτίου, διατομική πυριτιά ή

πυριτία εκ καταβυθίσεως. Σε εφαρμογές όπου η αντοχή είναι σημαντική παράμετρος, η διάμετρος των κόκκων το μέσου ενίσχυσης παίζει σημαντικό ρόλο και πρέπει να κυμαίνεται από 10 έως 200nm<sup>[21]</sup>.

Για την εξασφάλιση πλήρους συνεργασίας αλλά και ανάπτυξης συγκολλητικού δεσμού μεταξύ του ελαστομερούς και του μέσου ενίσχυσης, γίνεται τροποποίηση της επιφάνεια του διοξειδίου του πυριτίου με χλωροσιλάνια. Η αντίδραση των υδροξυλίων με τα χλωροσιλάνια οδεύει σύμφωνα με:



Ένα χαρακτηριστικό που παρατηρείται και σχετίζεται με την αλληλεπίδραση των μέσων ενίσχυσης και των ελαστομερών της σιλικόνης, είναι η τάση μερικών τύπων διοξειδίου του πυριτίου, να προκαλούν αύξηση του ιξώδους του ελαστομερούς, γεγονός που δυσχεραίνει την επεξεργασία του και μερικές φορές είναι απαραίτητη η χρήση πλαστικοποιητών για να επανέλθει η πλαστικότητα τους. Συνήθως ως πλαστικοποιητές, χρησιμοποιούνται οργανοσιλικονούχες ενώσεις, π.χ. διφαινυλσιλανοδιόλες.

Η τάση αυτή σχετίζεται με την παρουσία ορισμένων υδροξυλικών ομάδων στην επιφάνεια του διοξειδίου του πυριτίου, οι οποίες απέμειναν μετά την καύση, με αποτέλεσμα την δημιουργία δεσμών υδρογόνου μεταξύ αυτών των ομάδων και του οξυγόνου το οποίο περιέχεται στην αλυσίδα του ελαστομερούς. Ο βαθμός των δεσμών υδρογόνου είναι συνάρτηση της συγκέντρωσης σιλανόλης στην επιφάνεια και ποικίλει ανάλογα με το τύπο και τη μέθοδο παρασκευής των μέσων ενίσχυσης. Επιπροσθέτως, μπορεί να συμβαίνει και προσρόφηση του ελαστομερούς στην επιφάνεια του μέσου ενίσχυσης. Στην περίπτωση αυτή η αλληλεπίδραση ελαστομερούς-μέσου ενίσχυσης είναι αρκετά ισχυρή<sup>[21, 22, 23, 24]</sup>.

### 2.2.3 Δομή και ιδιότητες υδροξυαπατίτη

Ο υδροξυαπατίτης, (HAP,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) είναι το βασικό δομικό ανόργανο συστατικό των οστών και των δοντιών. Ο στοιχειομετρικός απατίτης αποτελείται από 39.68% wt% Ca; 18.45% P; Ca/P wt 2.151; Ca/P μοριακής αναλογίας 1.667<sup>[25]</sup>. Οι απατίτες που σχηματίζονται στα βιολογικά συστήματα (οστά, δόντια κλπ.) είναι κατά κανόνα μη στοιχειομετρικοί και παρουσιάζουν είτε δομικές ατέλειες (π.χ. κρυσταλλικά κενά) είτε σε αντικαταστάσεις των ιόντων  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  και  $\text{OH}^-$  από ξένα ιόντα όπως για παράδειγμα αντικατάσταση των φωσφορικών ή των υδροξυλίωντων από ανθρακικά ιόντα. Ο συνθετικός υδροξυαπατίτης έχει άριστη βιοσυμβατότητα με τον ανθρώπινο οργανισμό και κατά συνέπεια είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί σε οστικά εμφυτεύματα. Οι κρυσταλλίτες του υδροξυαπατίτη έχουν την μορφή λεπτών πλακών ή βελόνων με διαστάσεις μερικών δεκάδων nm<sup>[26]</sup>. Επιπλέον ο υδροξυαπατίτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί με τη μορφή ενός προσχηματισμένου στερεού το οποίο έχει επεξεργασθεί σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες διαδικασία που ονομάζεται πύρωση ή πυροσυσσωμάτωση (sintering). Παρακάτω φαίνεται φωτογραφία από SEM δείγματος υδροξυαπατίτη όπου διακρίνονται καθαρά οι βελόνες που σχηματίζουν οι κρυσταλλίτες του απατίτη.

Οι κρύσταλλοι του υδροξυαπατίτη έχουν σχήμα σχεδόν παραλληλόγραμμο και ανήκουν, κυρίως, στο εξαγωνικό σύστημα, ενώ σπανιότερα απαντώνται στο μονοκλινές. Οι δύο δομές είναι παρόμοιες, με κυριότερη διαφορά τη διευθέτηση των ιόντων  $\text{OH}^-$  πάνω και

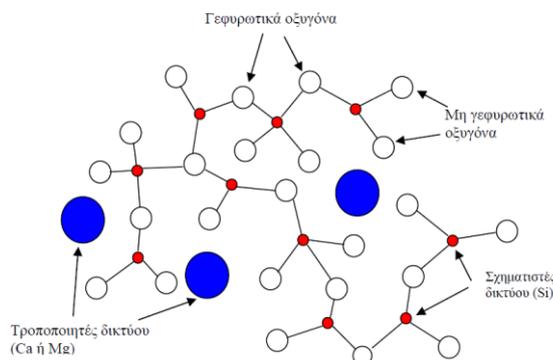


Συνάγεται, επομένως, το συμπέρασμα ότι ο ΗΑ προσροφά καλύτερα αλβουμίνη, δεξτράνη και λιπίδια σε σχέση με τις συγκρινόμενες ουσίες, την αλουμίνα και λευκή λεπτόκοκκη μίκα. Χάρη σε αυτή την ιδιότητα, ο ΗΑ μπορεί να αξιοποιηθεί και ως συστατικό σε μέσα οδοντικής υγιεινής, αφού τα μόρια είναι ικανά να προσροφούν και να μετακινούν την οδοντική πλάκα προσκολλώμενα στις επιφάνειες των δοντιών <sup>[28]</sup>.

#### 2.2.4 Δομή και ιδιότητες βιοενεργών γυαλιών

Ο όρος γυαλί χαρακτηρίζει ένα στερεό σώμα το οποίο έχει τυχαία δομή και υψηλό σημείο τήξης. Η διαμόρφωση της δομής του εξαρτάται από τη χημική του σύσταση και επιτυγχάνεται μέσω ιοντικών και ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των στοιχείων που συνθέτουν το σύστημα. Τα βιοενεργά γυαλιά είναι υλικά που πρωτοεμφανίστηκαν στις αρχές του 1970 από τον L. Hench (University of London). Αποτελούνται κυρίως από οξείδιο του νατρίου ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), οξείδιο του ασβεστίου ( $\text{CaO}$ ), πεντοξείδιο του φωσφόρου ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) και τέλος από διοξείδιο του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ) που είναι το κύριο συστατικό. Γενικά είναι συστήματα  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ , καθώς και  $\text{K}_2\text{O-SiO}_2\text{-TiO}_2$ .

Για την τελική μορφή της δομής του γυαλιού, παίζουν σημαντικό ρόλο οι σχηματιστές πλέγματος και οι μορφοποιητές πλέγματος. Οι σχηματιστές πλέγματος ή δικτύου είναι κυρίως οξείδια όπως  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_5$  και  $\text{SiO}_2$ . Το  $\text{SiO}_2$  έχει την παρακάτω δομή: Το Si σχηματίζει τετράεδρα με το οξυγόνο, ενώ ανά δύο τα πυρίτια μοιράζονται ένα κοινό οξυγόνο που ονομάζεται γεφυρωτικό. Αν σε άμορφο  $\text{SiO}_2$  προστεθεί κάποιο άλλο οξείδιο τότε λαμβάνει χώρα αντικατάσταση του Si σε κάποια σημεία του πλέγματος. Για παράδειγμα με προσθήκη  $\text{P}_2\text{O}_5$  στη σίλικα, προκύπτει φωσφοπυριτικό γυαλί το οποίο αποτελείται από τετράεδρα πυριτίου – οξυγόνου και φωσφόρου – οξυγόνου άτακτα συνδεδεμένα με ένα τρισδιάστατο δίκτυο. Οι μορφοποιητές πλέγματος ή μορφοποιητές δικτύου είναι κυρίως στοιχεία από τα αλκάλια ή τις αλκαλικές γαίες. Συνήθως χρησιμοποιούνται τα στοιχεία K, Na, Li, Ca και Mg. Ο ρόλος τους είναι να σπάνε τους δεσμούς του οξυγόνου που ενώνουν τα τετράεδρα μεταξύ τους (δηλαδή τα γεφυρωτικά) (Σχήμα 2.6). Με τον τρόπο αυτό τα γεφυρωτικά οξυγόνα γίνονται τερματικά αυξάνοντας την αταξία στην δομή του γυαλιού. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μειώνεται η θερμοκρασία τήξης του γυαλιού καθώς και το ιξώδες του.



**Σχήμα 2.6:** Δομή βιοδραστικού γυαλιού στην οποία φαίνονται οι τροποποιητές δικτύου, οι σχηματιστές δικτύου και τα είδη των ατόμων οξυγόνου που περιέχονται.

Τα βιοενεργά γυαλιά παρουσιάζουν τόσο την ικανότητα της οστεοενσωμάτωσης όσο και αυτή της οστεοαγωγιμότητας. <sup>[29]</sup>

## 2.3 Μέθοδοι Παρασκευής Νανοσυνθέτων

### 2.3.1 Εμφωλιασμός πολυμερούς από διάλυμα

Τα πολυστρωματικά πυριτικά υλικά αποφολιδώνονται σε χωριστά στρώματα με χρήση διαλύτη στον οποίο το πολυμερές (ή το προπολυμερές στην περίπτωση των αδιάλυτων πολυμερών) είναι διαλυτό. Είναι γνωστό ότι στα συγκεκριμένα υλικά, λόγω των ασθενών δυνάμεων που συγκρατούν τα στρώματα ενωμένα, είναι δυνατό σε κατάλληλο διαλύτη να πραγματοποιηθεί διασπορά με ευκολία. Έπειτα, το πολυμερές προσροφάται ανάμεσα στα διαχωρισμένα στρώματα και όταν ο διαλύτης εξατμιστεί, τα πλακίδια επαναδιατάσσονται εγκλωβίζοντας το πολυμερές ώστε να σχηματιστεί, στην καλύτερη περίπτωση, μια τακτική πολυστρωματική δομή.

Πάντως, πρέπει να επισημανθεί πως μέσω αυτής της μεθόδου ο εμφωλιασμός επιτυγχάνεται μόνο για συγκεκριμένα συστήματα πολυμερούς-αργίλου-διαλύτη, κάτι που σημαίνει ότι για δεδομένο πολυμερές, πρέπει να αναζητηθεί κατάλληλη άργιλος, κατάλληλη οργανική τροποποίηση και κατάλληλος διαλύτης<sup>[13, 30, 31]</sup>. Επιπλέον, η μέθοδος εμπλέκει τη χρήση σημαντικής ποσότητας διαλυτών (ενίοτε οργανικών), γεγονός που την καθιστά μη φιλική προς το περιβάλλον, και πιθανώς μη συμφέρουσα οικονομικά<sup>[31]</sup>. Για όλους τους αναχαιτιστικούς παράγοντες που αναφέρθηκαν, η βιομηχανική εφαρμογή της τεχνικής εμφωλιασμού από διάλυμα δεν προωθείται.

### 2.3.2 Εμφωλιασμός με επί τόπου πολυμερισμό

Στην τεχνική αυτή, το πολυστρωματικό μέσο ενίσχυσης διογκώνεται μέσα στο υγρό μονομερές (ή σε διάλυμα μονομερούς). Έτσι, κατά το σχηματισμό του πολυμερούς οι αλυσίδες είναι δυνατό να παρεμβάλλονται ανάμεσα στα στρώματα. Ο πολυμερισμός μπορεί να ξεκινήσει είτε με θέρμανση, είτε με ακτινοβολία με τη διάδοση κατάλληλου διεγέρτη ή καταλύτη που τοποθετείται μέσω της ανταλλαγής κατιόντων στο διάκενο πριν τη διόγκωση από το μονομερές.

Αναφορικά με τα πλεονεκτήματα της εν λόγω μεθόδου, εξ' ορισμού της χαρακτηρίζεται από εν δυνάμει βελτιωμένη διασπορά της αργίλου, που οφείλεται στο γεγονός ότι η διόγκωση από τα μόρια του μονομερούς και εν συνεχεία η ανάπτυξη των μακροαλυσίδων μέσα στο ενδιάμεσο στρώμα είναι ευχερέστερη σε σχέση με τη διόγκωσή της από αυτά του πολυμερούς<sup>[10, 13, 30, 32]</sup>. Επίσης, η ενσωμάτωση του νανοενισχυτικού από το στάδιο του πολυμερισμού φαίνεται ελκυστική, καθώς αποφεύγεται η ανάγκη για περαιτέρω επεξεργασία του πολυμερούς προς σχηματισμό νανοσυνθέτου, όντας ταυτόχρονα συμβατή με τις συνθετικές πορείες που ακολουθούν οι παραγωγοί και προσφέροντας έτσι τη δυνατότητα για επέκταση των παραγωγικών διαδικασιών σε νέα προϊόντα, χωρίς την ανάγκη τροποποίησης της γραμμής παραγωγής. Επιπλέον, η αποφυγή της χρήσης διαλυτών από την μία πλευρά, και επεξεργασίας του πολυμερούς σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και διατμητικού πεδίου από την άλλη, αποτελούν πλεονεκτήματα της εν λόγω μεθόδου σε σχέση με την μέθοδο εμφωλιασμού διαλύματος και τήγματος, αντίστοιχα

### 2.3.3 Εμφωλιασμός με τήξη

Το πολυστρωματικό μέσο ενίσχυσης αναμιγνύεται με το πολυμερές σε κατάσταση τήξης. Κάτω από αυτές τις συνθήκες και εφόσον η επιφάνεια των πλακιδίων είναι επαρκώς συμβατή με το επιλεγμένο πολυμερές, οι πολυμερικές αλυσίδες εισχωρούν στο διάκενο μεταξύ των πλακιδίων και σχηματίζουν είτε εμφωλιασμένα, είτε αποφολιδωμένα νανοσύνθετα. Τα πλεονεκτήματα του σχηματισμού νανοσυνθέτων με διεργασία τήγματος είναι σημαντικά, και καθιστούν αυτή την τεχνική την πιο πολλά υποσχόμενη προσέγγιση με σκοπό την επέκταση της τεχνολογίας των νανοσυνθέτων σε βιομηχανική εφαρμογή<sup>[10, 13, 30, 32]</sup>. Εφόσον είναι τεχνολογικά εφικτή, η ανάμιξη τήγματος αποτελεί μακράν την πιο οικονομική και απλή εναλλακτική προς παραγωγή νανοσυνθέτου. Η συγκεκριμένη τεχνική ελαχιστοποιεί το κόστος κεφαλαίου χάρη στην συμβατότητά της με τυπικό εξοπλισμό μορφοποίησης πολυμερών, όπως είναι οι εκβολείς (extruders), οι μηχανές έγχυσης (injection molders) ή άλλοι αναμικτήρες, χωρίς την ανάγκη εμπλοκής των παραγωγών ρητινών. Επομένως, μετατοπίζει την παραγωγή νανοσυνθέτων προς τα τελικά παραγωγικά στάδια και παρέχει στους παραγωγούς πολλούς βαθμούς ελευθερίας σε σχέση με τις προδιαγραφές του τελικού προϊόντος (π.χ. επιλογή του τύπου πολυμερούς, επιλογή της οργανικά τροποποιημένης αργίλου, επίπεδο ενίσχυσης κλπ). Επιπροσθέτως, η διεργασία εμφωλιασμού τήγματος είναι φιλική προς το περιβάλλον, καθώς δεν απαιτεί την χρήση διαλυτών.

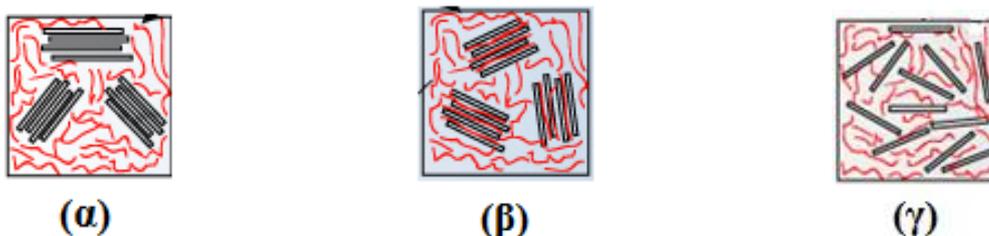
### 2.3.4 Πρότυπη σύνθεση

Η τεχνική αυτή, όπου τα πυριτικά υλικά σχηματίζονται επί τόπου σε υδατικό διάλυμα που περιέχει το πολυμερές και δομικά συστατικά του πυριτίου, χρησιμοποιείται ευρέως για τη σύνθεση διστρωματικών νανοσυνθέτων, με βάση το υδροξείδιο, αλλά έχει αναπτυχθεί πολύ λιγότερο για τα πολυστρωματικά πυριτικά υλικά. Στην τεχνική αυτή που βασίζεται σε αυτό-συγκροτούμενες δυνάμεις, το πολυμερές βοηθάει στην πυρίνωση και στην ανάπτυξη ανόργανων κρυστάλλων και εγκλωβίζονται ανάμεσα στα στρώματα, καθώς εκείνοι αναπτύσσονται<sup>[20]</sup>.

## 2.4 Δομές Νανοσυνθέτων Μοντοριλλόνιτη

Ανάλογα με τη φύση των συστατικών που χρησιμοποιούνται και τις συνθήκες της μεθόδου παρασκευής των νανοσυνθέτων, συναντώνται τρεις κυρίως δομές. Αυτές είναι:

- i) τα μικροσύνθετα: όταν το πολυμερές δυσκολεύεται να διεισδύσει στα αργιλικά πλακίδια. Οι ιδιότητές τους είναι παρόμοιες με εκείνες των συμβατικά πληρωμένων πολυμερών<sup>[8]</sup>,
- ii) τα εμφωλιασμένα νανοσύνθετα: όταν μερικές από τις πολυμερικές αλυσίδες διεισδύουν ανάμεσα στα πλακίδια. Αυτά χαρακτηρίζονται από τακτική, πολυστρωματική δομή αποτελούμενη από εναλλασσόμενα πολυμερικά και ανόργανα στρώματα<sup>[7, 11]</sup>,
- iii) αποφολιδωμένα νανοσύνθετα: όπου επιτυγχάνεται πλήρης και ομοιογενής διασπορά των αργιλικών πλακιδίων στη συνεχή πολυμερική μήτρα. Τα υλικά αυτά εμφανίζουν βελτιωμένες μηχανικές και φυσικές ιδιότητες, σε σύγκριση με τα συμβατικά σύνθετα υλικά, που συναντώνται<sup>[7, 11]</sup>.



**Σχήμα 2.7:** Δομή νανοσυνθέτων α) δομή μικροσυνθέτου, β) δομή εμφωλιασμένου νανοσυνθέτου και γ) δομή πλήρως διεσπαρμένου νανοσυνθέτου.

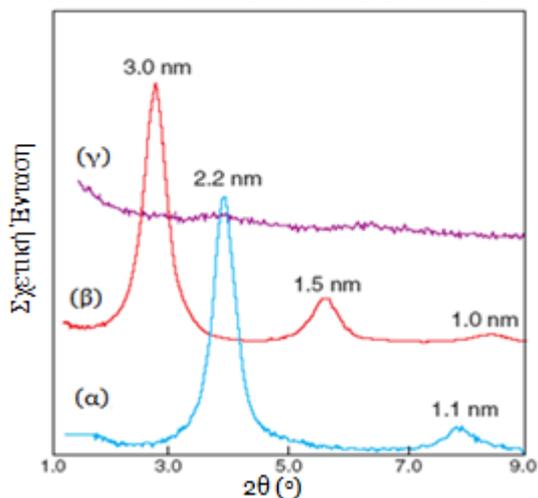
## 2.5 Χαρακτηρισμός Νανοσυνθέτων

Για το χαρακτηρισμό των ιδιοτήτων των πολυμερικών νανοσυνθέτων χρειάζεται αρχικά η μελέτη της δομής και της μορφολογίας τους. Όπως έχει αναφερθεί και προηγουμένως δύο είναι οι παράγοντες που καθορίζουν τις ιδιότητες των νανοσυνθέτων. Ο πρώτος είναι η διασπορά και η κατανομή του μέσου ενίσχυσης μέσα στο πολυμερές και ο δεύτερος είναι οι αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στις πολυμερικές αλυσίδες και στο μέσο ενίσχυσης. Η γνώση της δομής βοηθά στην κατανόηση και την πρόβλεψη των αλλαγών που επιφέρει η εισαγωγή του πληρωτικού υλικού στις υπόλοιπες ιδιότητες του συνθέτου.

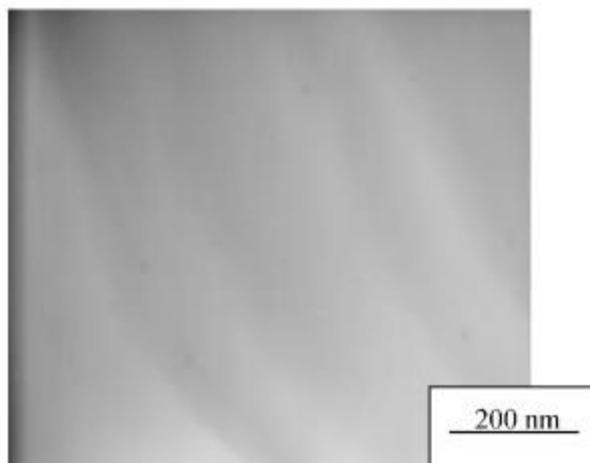
Στη συνέχεια παρατίθενται μερικά βασικά χαρακτηριστικά των νανοσυνθέτων που μελετώνται συνήθως, με αντίστοιχες ενδεικτικές μεθόδους μέσω των οποίων διεξάγεται η μελέτη τους.

Χαρακτηρισμός δομής: Σε ένα αποφολιδωμένο νανοσύνθετο, ο εκτεταμένος διαχωρισμός των στρωμάτων και η διασπορά τους στην πολυμερική μήτρα έχει ως αποτέλεσμα να μην εμφανιστεί κορυφή κατά την περίθλαση των ακτίνων X (από τα διεσπαρμένα/αποφολιδωμένα) πλακίδια της ορυκτής αργίλου. Από την άλλη πλευρά, για τα εμφωλιασμένα νανοσύνθετα, η πεπερασμένη διόγκωση των στρωμάτων σε συνδυασμό με την παρεμβολή του πολυμερούς οδηγεί στην εμφάνιση κορυφής (από την αντανάκλαση) που αντιστοιχεί στην αύξηση του διακένου ανάμεσα στα στρώματα. Η μέθοδος της περίθλασης ακτίνων X (XRD) και της ευρυγώνιας σκέδασης ακτίνων X (WAXD) επιτρέπει τον υπολογισμό του διακένου, αλλά δεν προσφέρει πληροφορίες για την κατανομή των πλακιδίων στο χώρο και για τη δομή των μη-ομοιογενών νανοσυνθέτων. Επιπλέον, κάποιες άργιλοι δεν εμφανίζουν εξ αρχής σαφώς καθορισμένες κορυφές. Σε αυτές τις περιπτώσεις είναι, προφανώς, δύσκολο να μελετηθούν συστηματικά οι μεταβολές στο πλάτος ή την ένταση των κορυφών. Επομένως, είναι σκόπιμο να συνεκτιμάται η δομή των νανοσυνθέτων με μία δεύτερη μέθοδο χαρακτηρισμού. Η μικροσκοπία TEM επιτρέπει την ποιοτική μελέτη της εσωτερικής δομής και παρέχει άμεσα πληροφορίες σχετικά με την μορφολογία και τα ελαττώματα της δομής των νανοσυνθέτων [10, 13, 30, 32]. Τα αργιλικά στρώματα αποτελούνται από στοιχεία (Al, Si, O) βαρύτερα από εκείνα που συνιστούν την πολυμερική μήτρα ή το ενδιάμεσο στρώμα (C, H, N), με αποτέλεσμα να εμφανίζονται πιο σκούρα στις εικόνες φωτεινού πεδίου. Έτσι, όταν σχηματίζονται νανοσύνθετα, οι εγκάρσιες τομές των αργιλικών στρωμάτων, πάχους περίπου 1 nm, απεικονίζονται ως σκούρες γραμμές (Σχήμα 2.9). Ωστόσο,

ένα μειονέκτημα της μεθόδου έγκειται στην ανάγκη για λήψη αντιπροσωπευτικής έγκαρσιας τομής του δείγματος, εγγενές χαρακτηριστικό των μικροσκοπικών μεθόδων χαρακτηρισμού.



**Σχήμα 2.8:** Τυπικά φάσματα XRD πολυμερούς-αργίλου: (α) PE + οργανικά τροποποιημένη άργιλος → μη αναμιξιμο σύστημα, (β) PS + οργανικά τροποποιημένη άργιλος → εμφωλιασμένο νανοσύνθετο, (γ) σιλοξάνη + οργανικά τροποποιημένη άργιλος → αποφολιωμένο νανοσύνθετο <sup>[33]</sup>.



**Σχήμα 2.9:** Μικροφωτογραφίες TEM νανοσυνθέτων OMMT/PDMS <sup>[34]</sup>.

Χαρακτηρισμός ρεολογικών ιδιοτήτων: Η ρεολογία των νανοσυνθέτων ορυκτής αργίλου επηρεάζεται από την δομή που σχηματίζεται. Η αλληλεπίδραση των μακρομορίων με τα πυριτικά πλακίδια έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία δεσμών και την παραγωγή ενός διακλαδωμένου πλέγματος. Η χαμηλή κινητικότητα του πλέγματος αυτού έχει ως συνέπεια την αύξηση ιξώδους. Η ρεολογική μελέτη των πολυμερικών νανοσυνθέτων μπορεί να χωριστεί σε τρεις κατηγορίες: την δυναμική, την στατική και την εκτατική ανάλυση. Η διαφορά ανάμεσα στις τρεις αυτές μεθόδους είναι ο τρόπος που το δείγμα παραμορφώνεται. Τα ρεολογικά χαρακτηριστικά ενός τήγματος υπαγορεύονται από τον συνδυασμό της μεσοσκοπικής δομής και από το μέτρο των αλληλεπιδράσεων μεταξύ πολυμερούς και μέσου ενίσχυσης. Επιπλέον, η μεσοσκοπική δομή εξαρτάται ισχυρά όχι μόνο από τις αλληλεπιδράσεις, αλλά επίσης από τις εγγενής ιξωδοελαστικές ιδιότητες του υλικού μέσα στο οποίο τα πλακίδια διασπείρονται <sup>[35]</sup>.

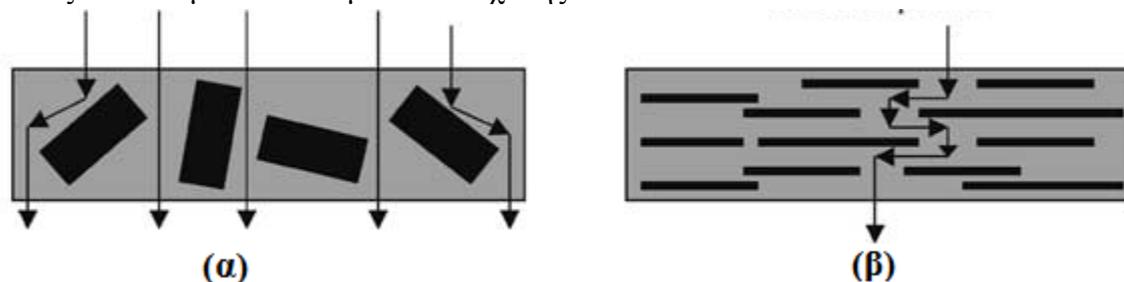
Τα νανοσύνθετα γενικά εμφανίζουν αυξημένο ιξώδες τήγματος σε χαμηλές ταχύτητες διάτμησης, το οποίο μάλιστα αυξάνεται ανάλογα με το περιεχόμενο της ορυκτής αργίλου. Σε υψηλές ταχύτητες διάτμησης, επιδεικνύουν συμπεριφορά ψευδοπλαστικού ρευστού, που οφείλεται στην ευθυγράμμιση των στρωμάτων, της ορυκτής αργίλου προς την κατεύθυνση ροής <sup>[35]</sup>.

Χαρακτηρισμός θερμικών ιδιοτήτων: Πολλές έρευνες καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι η παρουσία των νανοσωματιδίων δεν επηρεάζει σημαντικά την κρυσταλλικότητα του συνθέτου <sup>[35]</sup>. Τα αργιλικά στρώματα αποτελούν αφενός αποτελεσματικά μέσα ετερογενούς πυρήνωσης, αφετέρου περιστελλουν την κινητικότητα των αλυσίδων μειώνοντας το ρυθμό κρυστάλλωσης <sup>[36]</sup>. Επομένως, η επίδραση του μέσου ενίσχυσης στα νανοσύνθετα είναι αποτέλεσμα της συνδυασμένης δράσης των παραπάνω αντικρουόμενων παραγόντων. Όσον

αφορά τη θερμική σταθερότητα των νανοσυνθέτων, έχει αποδειχτεί ότι ο πραγματικός ρυθμός αποδόμησης ενός πολυμερικού συνθέτου εξαρτάται από την μορφολογία του δείγματος <sup>[35]</sup>. Ο σχηματισμός νανοδομής ενισχύει την θερμική σταθερότητα του δείγματος, καθώς τα διεσπαρμένα σωματίδια της ορυκτής αργίλου που δημιουργούν δαιδαλώδες μονοπάτι δυσχεραίνουν την διάχυση, φράσσουν την μεταφορά των πτητικών προϊόντων αποδόμησης, επιβραδύνοντας παράλληλα τη ροή του οξυγόνου και την θερμότητας προς το εσωτερικό του υλικού. Ωστόσο, ανάλογα με την ποσότητά της, η άργιλος είναι δυνατό να προξενήσει πρόωρα εκτεταμένη σχάση των πολυμερικών αλυσίδων, μετατοπίζοντας τη θερμοκρασία αποδόμησης της μήτρας σε χαμηλότερες θερμοκρασίες <sup>[37]</sup>.

Χαρακτηρισμός μηχανικών ιδιοτήτων: Έχει διαπιστωθεί ότι αύξηση της συγκέντρωσης του μέσου ενίσχυσης, ανεξάρτητα από την φύση του (μίκρο- ή νάνο- κλίμακας) επιφέρει αύξηση του μέτρου ελαστικότητας. Το εντυπωσιακό όμως στην περίπτωση της ενίσχυσης με σωματίδια νάνο διαστάσεων είναι ότι σημαντική βελτίωση παρατηρείται σε χαμηλές συγκεντρώσεις του προσθέτου (<5 % κ.β), και επομένως δεν συνοδεύεται από επιδείνωση της οπτικής ομοιογένειας του υλικού ούτε από αξιοσημείωτη αύξηση του βάρους. Η βελτίωση στην εφελκυστική αντοχή που επιφέρει η εισαγωγή σωματιδίων για τη δημιουργία νανοσυνθέτου ποικίλει, καθώς εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις αλληλεπιδράσεις της πολυμερικής μήτρας με το μέσο ενίσχυσης. Συνήθως η αντοχή του υλικού στον εφελκυσμό παρουσιάζει μεγάλη εξάρτηση ως προς (α) τη διεπιφανειακή προσρόφηση του πολυμερούς στα πλακίδια και (β) την ικανότητα των πολυμερικών αλυσίδων να ευθυγραμμίζονται κατά την εφαρμογή τάσης. Ως εκ τούτου η μέτρηση της δύναμης του εφελκυσμού παρέχει σημαντικές ποιοτικές πληροφορίες για την μορφολογία του δοκιμίου <sup>[35]</sup>.

Χαρακτηρισμός ιδιοτήτων φραγμού: Η παρουσία των νανοσωματιδίων της ορυκτής αργίλου μέσα στο πολυμερές θεωρείται ότι αυξάνει τις ιδιότητες φραγμού, δημιουργώντας δαιδαλώδες μονοπάτι (tortuous path) για την διάχυση των μορίων μέσα στην μήτρα. Ο συντελεστής μέτρησης του δαιδαλώδους της διαδρομής ορίζεται ως ο λόγος της πραγματικής απόστασης που διανύει το διεισδυτικό μόριο, προς την μικρότερη απόσταση που θα διένυε αν απουσίαζαν τα σωματίδια του μέσου ενίσχυσης.



**Σχήμα 2.10:** Πορεία διάχυσης α) σε συμβατικό σύνθετο και β) σε νανοσύνθετο <sup>[20]</sup>.

Όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα του μέσου ενίσχυσης διαπιστώνεται περαιτέρω μείωση της διαπερατότητας του υλικού.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη που έχει η εξάρτηση παραγόντων όπως ο σχετικός προσανατολισμός, ο βαθμός διασποράς, η συγκέντρωση και η γεωμετρία των σωματιδίων, στη διαπερατότητα του νανοσυνθέτου. Για παράδειγμα, έχει βρεθεί ότι λόγω του αυξημένου λόγου διαστάσεων, τα νανοσωματίδια σε σχήμα δισκίου είναι περισσότερο αποτελεσματικά

στη δημιουργία μονοπατιού διάχυσης συγκριτικά με τα σφαιρικά ή κυλινδρικά νανοσωματίδια <sup>[20]</sup>.

Χαρακτηρισμός οπτικών ιδιοτήτων: Παρόλο που οι πλευρές των πυριτικών πλακιδίων έχουν μέγεθος σε κλίμακα μικρομέτρων, το πάχος τους είναι μόλις 1 nm. Έτσι, με την προϋπόθεση πλήρους διασποράς των πλακιδίων, η παρουσία τους δεν επηρεάζει την οπτική διαύγεια των συνθέτων. Μέσω φασματοσκοπικών μεθόδων έχει παρατηρηθεί ότι στην ορατή περιοχή η παρουσία των νανοπλακιδίων του μέσου ενίσχυσης δεν επηρεάζει τα οπτικά χαρακτηριστικά του συνθέτου και το πολυμερές διατηρεί την διαφάνειά του. Όμως στα υπεριώδη μήκη κύματος παρατηρείται έντονη σκέδαση ή/και απορρόφηση με αποτέλεσμα την ασθενή μετάδοση του υπεριώδους φωτός. Η συμπεριφορά αυτή δεν αποτελεί έκπληξη, καθώς το σύνηθες μέγεθος των πλευρών των στρωμάτων της ορυκτής αργίλου είναι 50-1000 nm <sup>[20]</sup>.

## 2.6 Μικρομηχανική Μοντελοποίηση Νανοσυνθέτων

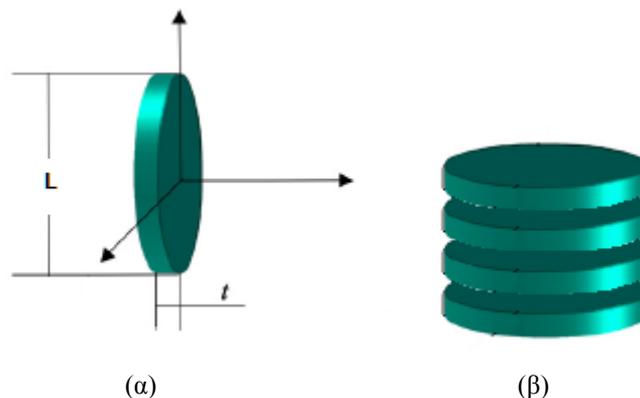
Η ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων που παρατηρείται στα νανοσύνθετα έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη αρκετών μοντέλων, τα οποία προσπαθούν να προβλέψουν τη συμπεριφορά αυτών των υλικών από μηχανικής ή φυσικής απόψεως. Στα συμβατικά σύνθετα πολυμερών με ίνες ή νιφάδες, όπου οι διαστάσεις του μέσου ενίσχυσης είναι της τάξης των δεκάδων μικρών ή μεγαλύτερες, τα μηχανικά μοντέλα εφαρμόζονται με αξιοσημείωτη επιτυχία <sup>[38]</sup>. Τα μοντέλα των συνθέτων που στηρίζονται σε μηχανική συνεχούς μέσου περιλαμβάνουν παραμέτρους, όπως το κλάσμα όγκου, το λόγο διαστάσεων και τον προσανατολισμό των σωματιδίων, καθώς επίσης και τη σχέση των ιδιοτήτων των σωματιδίων και της μήτρας. Έννοιες όπως η «μήτρα» και το «σωματίδιο» που είναι σαφώς καθορισμένες στα συμβατικά σύνθετα δύο φάσεων, δε μπορούν να εφαρμοστούν απευθείας σε νανοσύνθετα πολυμερούς/ορυκτής αργίλου, εξαιτίας της μορφολογίας που περιλαμβάνει σωματίδια σε μέγεθος νανομέτρων καθώς και της μήτρας που τα περιβάλλει. Πολυάριθμα μοντέλα μικρομηχανικής έχουν, επίσης, προταθεί για την πρόβλεψη της ελαστικότητας των ασυνεχών συνθέτων που περιέχουν μέσο ενίσχυσης σε ίνες ή σε νιφάδες. Τα μοντέλα αυτά εξαρτώνται από παραμέτρους όπως ο λόγος του μέτρου ελαστικότητας του εξεταζόμενου στοιχείου προς αυτό του πολυμερούς  $E_p/E_m$ , το κλάσμα όγκου  $f_p$  και ο λόγος των διαστάσεων  $L/t$  του στοιχείου και τον προσανατολισμό του <sup>[39]</sup>.

Για την περιγραφή της συμπεριφοράς των μηχανικών ιδιοτήτων του νανοσυνθέτου σε μικροσκοπική κλίμακα, δε γίνεται προσομοίωση σε όλο τον όγκο του υλικού, αλλά επιλέγεται μια περιοχή του υλικού η οποία θα πρέπει να έχει συγκεκριμένες ιδιότητες <sup>[40]</sup>. Η περιοχή αυτή ονομάζεται αντιπροσωπευτικό στοιχείο του υλικού και μπορεί να είναι δύο ή τριών διαστάσεων, ανάλογα με τις παραδοχές της κάθε μοντελοποίησης. Εάν η μοντελοποίηση εκτελείται σε τρεις διαστάσεις, τότε έχουμε αντιπροσωπευτικό στοιχείο όγκου του υλικού (representative volume element- RVE). Αντίθετα, εάν η προσομοίωση εκτελείται σε δύο διαστάσεις, για ευκολία επίλυσης, τότε έχουμε αντιπροσωπευτικό στοιχείο επιφάνειας του υλικού <sup>[40]</sup>.

Σε κάθε περίπτωση, η επιλογή αυτού του στοιχείου δεν είναι τυχαία, αλλά θα πρέπει να ικανοποιεί συγκεκριμένες προδιαγραφές. Αναλυτικότερα για την μοντελοποίηση σε τρεις διαστάσεις, η οποία είναι και πιο κοντά στην πραγματικότητα, θα πρέπει:

- 1) ο όγκος του στοιχείου να επαναλαμβάνεται στον συνολικό όγκο του νανοσυνθέτου περιοδικά,
- 2) μεταξύ των στοιχείων να μην υπάρχουν κενά ή ασυνέχειες,
- 3) μεταξύ των στοιχείων να ισχύουν συναρτήσεις συνέχειας για τις ιδιότητες τους,
- 4) η δομή και οι ιδιότητες του στοιχείου να είναι αντιπροσωπευτικές και όμοιες με κάθε στοιχείο του υλικού.

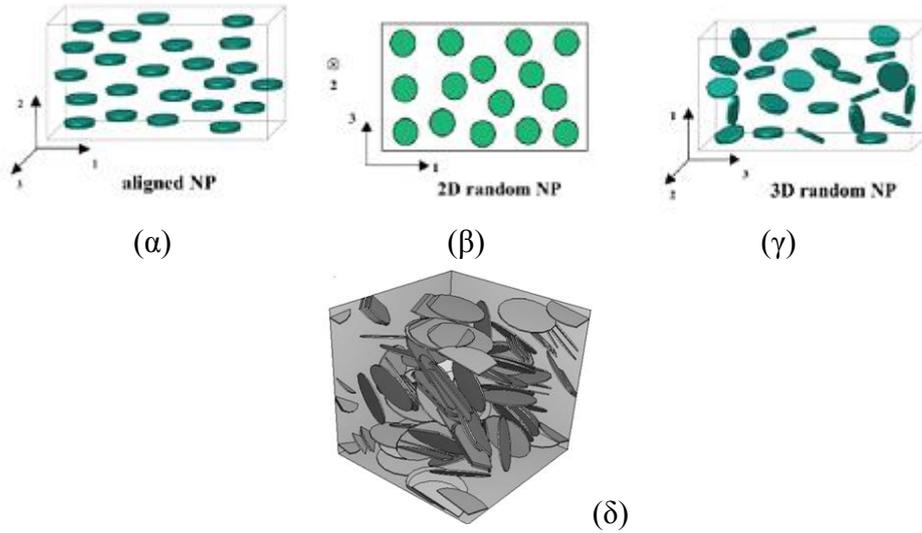
Εφόσον έχει γίνει ορθή επιλογή του αντιπροσωπευτικού στοιχείου, το επόμενο βήμα είναι η επιλογή της αντιπροσωπευτικής γεωμετρίας της ενισχυτικής φάσης. Στο μοντέλο Halpin– Tsai <sup>[41]</sup>, που θα ακολουθήσει, χρησιμοποιήθηκε σαν ενισχυτικό μέσο η νανοδομημένη πυριτική άργιλος, για την οποία μέσω φωτογραφιών SEM, είναι γνωστή η γεωμετρία της, η οποία πλησιάζει αυτήν, όπου πολλοί δίσκοι είναι στοιβαγμένοι ο ένας επάνω στον άλλον με ενδιάμεσο κενό. Κάθε δίσκος ορίζει ένα επίπεδο ενίσχυσης. Για την ευκολότερη εφαρμογή των μοντέλων γίνεται η παραδοχή ότι τα επίπεδα της ενίσχυσης έχουν μορφή δίσκου με πάχος  $t$  και διάμετρο  $L$ . Σε άλλες περιπτώσεις προσομοίωσης, είναι δυνατό η γεωμετρία των επιπέδων της ενίσχυσης να πλησιάζει αυτή του ορθογωνίου, προσδίδοντας περεταίρω παραμέτρους και πολυπλοκότητα στο μοντέλο.



**Σχήμα 2.11:** Σχηματική απεικόνιση: α) της γεωμετρίας του επιπέδου της ενίσχυσης και β) της στοιβαγμένης δομής της πυριτικής άργιλου <sup>[40, 42]</sup>.

Στα νανοσύνθετα, η νανοδομημένη ενίσχυση επιφέρει εμπλουτισμό της μήτρας. Στην περίπτωση όπου η μήτρα είναι πολυμερές και το μέσο ενίσχυσης πυριτική άργιλος, παρατηρείται εισχώρηση των πολυμερικών αλυσίδων ανάμεσα στα επίπεδα της πυριτικής άργιλου, αυξάνοντας έτσι την απόσταση μεταξύ των επιπέδων. Ο βαθμός διάνοιξης των επιπέδων εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως: η χημική συγγένεια μήτρας- ενίσχυσης, οι συνθήκες παραγωγής των νανοσυνθέτων κ.ά.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί σε προηγούμενη παράγραφο, οι δομές που επιτυγχάνονται κατά την παραγωγή των νανοσυνθέτων είναι η εμφωλιασμένη, η αποφωλιδομένη και ο συνδυασμός αυτών. Σε ένα αποφωλιδομένο νανοσύνθετο δεν υπάρχει σαφώς καθορισμένη περιοχή σωματιδίων. Όσον αφορά στον προσανατολισμό στο χώρο των επιπέδων του μέσου ενίσχυσης, θεωρώντας ότι επικρατεί η αποφωλιδομένη δομή της άργιλου, δύο είναι οι πιθανές δομές που μπορούν να παρουσιαστούν στα νανοσύνθετα: η ευθυγραμμισμένη δομή (aligned) και η τυχαία δομή (random).



**Σχήμα 2.12:** Σχηματική απεικόνιση της δομής των νανοσυνθέτων συναρτήσεως του προσανατολισμού των επιπέδων της ενίσχυσης για το αντιπροσωπευτικό στοιχείο του υλικού <sup>[40, 42]</sup>.

Μετά την περιγραφή της δομής στο εσωτερικό του κάθε αντιπροσωπευτικού στοιχείου όγκου του υλικού, ακολουθεί η διατύπωση των αναγκαίων παραδοχών που πρέπει να γίνουν για την εφαρμογή των μοντέλων προσομοίωσης στα νανοσύνθετα υλικά <sup>[40]</sup>. Αυτές είναι:

1. Γραμμική ελαστικότητα της ενίσχυσης και της μήτρας
2. Η ενίσχυση είναι αξονο-συμμετρική, αμετάβλητη σε σχήμα και διαστάσεις και χαρακτηρίζεται από παραμέτρους όπως ο λόγος των διαστάσεων (aspect ratio)
3. Η καλή σύνδεση της διεπιφάνειας μήτρας-ενίσχυσης και η άγνοια των πιθανών ολισθήσεων μεταξύ τους ή των πιθανών ρωγμών της μήτρας.

Η πρώτη παραδοχή είναι αυτή της γραμμικότητας της ελαστικότητας, η οποία μπορεί να αποτυπωθεί με εξισώσεις:

$$\text{Για την ενίσχυση: } \sigma_f = C_f \varepsilon_f \quad \text{εξ. (2.1)}$$

$$\text{Για την μήτρα: } \sigma_m = C_m \varepsilon_m \quad \text{εξ. (2.2)}$$

όπου C είναι ο τανιστής της ακαμψίας του κάθε υλικού.

Η δεύτερη παραδοχή αναφέρεται στη μέση τάση και στη μέση παραμόρφωση. Η σημειακή επιφανειακή τάση  $\sigma(x)$  και η αντίστοιχη παραμόρφωση  $\varepsilon(x)$  είναι μη ομοιόμορφη μέσα στο νανοσύνθετο. Ο μέσος όρος αυτών δίνεται από τις σχέσεις:

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{V} \int_V \sigma(x) dV \quad \text{εξ. (2.3)}$$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{V} \int_V \varepsilon(x) dV \quad \text{εξ. (2.4)}$$

Όμως η μέση τιμή της τάσης και της παραμόρφωσης σε μήτρα και ενίσχυση εξαρτάται από το ποσοστό της μήτρας και της ενίσχυσης, αντίστοιχα. Συνεπώς οι παραπάνω σχέσεις γίνονται:

$$\bar{\sigma}_f = \frac{1}{V_f} \int_{V_f} \sigma(x) dV \quad \text{εξ. (2.5)}$$

$$\bar{\varepsilon}_f = \frac{1}{V_f} \int_{V_f} \varepsilon(x) dV \quad \text{εξ. (2.6)}$$

$$\bar{\sigma}_m = \frac{1}{V_m} \int_{V_m} \sigma(x) dV \quad \text{εξ. (2.7)}$$

$$\bar{\varepsilon}_m = \frac{1}{V_m} \int_{V_m} \varepsilon(x) dV \quad \text{εξ. (2.8)}$$

Σύμφωνα με τις παραπάνω παραδοχές και σχέσεις, η μέση τάση και παραμόρφωση του νανοσυνθέτου θα δίνεται από τις εξισώσεις:

$$\bar{\sigma} = u_f \bar{\sigma}_f + u_m \bar{\sigma}_m \quad \text{εξ. (2.9)}$$

$$\bar{\varepsilon} = u_f \bar{\varepsilon}_f + u_m \bar{\varepsilon}_m \quad \text{εξ. (2.10)}$$

όπου  $u_f$  και  $u_m$  είναι το ογκομετρικό κλάσμα της ενίσχυσης και της μήτρας, αντίστοιχα.

Η τρίτη παραδοχή αναφέρεται στη μέση τιμή των ιδιοτήτων στον όγκο του συνθέτου. Η μέση ακαμψία του συνθέτου παρουσιάζεται στον τανιστή ακαμψίας  $C$ , ο οποίος δείχνει την ομοιόμορφη παραμόρφωση συναρτήσει της μέσης τάσης και ορίζεται από:

$$\bar{\sigma} = C \bar{\varepsilon} \quad \text{εξ. (2.11)}$$

Η μέση ελαστικότητα  $S$  ορίζεται με παρόμοιο τρόπο:

$$\bar{\varepsilon} = S \bar{\sigma} \quad \text{εξ. (2.12)}$$

Δύο ακόμη σημαντικοί παράγοντες είναι ο τανιστής συγκέντρωσης παραμόρφωσης και συγκέντρωσης τάσης,  $A$  και  $B$  αντίστοιχα. Όπου βασικά αντιπροσωπεύουν το λόγο μεταξύ της μέσης τάσης (ή παραμόρφωσης) της ενίσχυσης και της αντίστοιχης μέσης τιμής για το σύνθετο.

$$\bar{\varepsilon}_f = A \bar{\varepsilon} \quad \text{εξ. (2.13)}$$

$$\bar{\sigma}_f = B \bar{\sigma} \quad \text{εξ. (2.14)}$$

Συμπερασματικά, χρησιμοποιώντας τις παραπάνω παραδοχές και εξισώσεις βλέπουμε πως η μέση ακαμψία του συνθέτου εξαρτάται από τον τανιστή  $A$  και τις ιδιότητες της μήτρας του συνθέτου, βάση της ακόλουθης σχέσης:

$$C = C_m + u_f (C_f - C_m) A \quad \text{εξ. (2.15)}$$

## 2.7 Βιβλιογραφικές αναφορές

- [1] Jerschow P., Silicone elastomers. *Rapra review reports*, 2001;12(5), 1-164.
- [2] Sumita M., Tsukumo Y., Miyasaka K., Ishikawa K., Tensile yield stress of polypropylene composites filled with ultrafine particles. *J. Mater. Sci.*, 1983;18(6), 1758-1764.
- [3] Iijima S., Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991;354(6348), 56-58.
- [4] Ajayan P., Schadler L., Braun P., *Nanocomposites Science and Technology*. Wiley 2004.
- [5] Drzal L., Rich M., Koenig M., Adhesion of Graphite Fibers to Epoxy Matrices: II. The Effect of Fiber Finish. *J. Adhesion.*, 1983;16(2), 133-152.
- [6] Mai Y., Yu Z., *Polymer Nanocomposites*. Woodhead Publishing Limited and Maney Publishing Limited on behalf of the Institute of Materials & Mining, 2006.
- [7] Lagaly G., Introduction: from clay mineral-polymer interactions to clay mineral polymer nanocomposites. *Applied Clay Science*, 1999;15(1-2), 1-9.
- [8] Zanetti M., Lomakin S., Camino G., Polymer layered silicate nanocomposites. *Macromolecular materials and engineering*, 2000;279(1), 1-9.
- [9] Yu Z., Yang M., Zhang Q., Zhao C., Mai Y., Dispersion and distribution of organoclay modified montmorillonite in Nylon 6/6 matrix. *Journal of Polymer Science*, 2003;41(11), 1234-1243.
- [10] Giannelis E., Polymer layered silicate nanocomposites. *Advanced Materials*, 1996;8(1), 29-35.
- [11] LeBaron P., Wang Z., Pinnavaia T., Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. *Applied Clay Science*, 1999;15(1-2), 11-29.
- [12] Varlot K., Reynaud E., Klofer M., Vigier G., Varlet J., Clay-reinforced polyamide: preferential orientation of the montmorillonite sheets and the polyamide crystalline lamellae. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2001;39(12), 1360-1370.
- [13] Pavlidou S., Papaspyrides C., A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 2008;33(12), 1119-1198.
- [14] Alexander M., Dubois P., Polymer – layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials science and engineering*, 2000;28(1-2), 1-63.
- [15] Cho J., Paul D., Nylon 6 nanocomposites by melt compounding. *Polymer*, 2001;42(3), 1083-1094.
- [16] Liu X., Wu Q., Polyamide 66/Clay nanocomposites via melt intercalation. *Macromolecular materials and engineering*, 2002;287(3), 180-186.

- [17] Davis R., Gilman J., Vanderhart D., Processing degradation of polyamide 6/montmorillonite clay nanocomposites and clay organic modifier. *Polymer degradation and Stability*, 2003;79(1), 111-121.
- [18] Clarson S., Semlyen J., *Siloxane Polymers*, Prentice – Hall: Englewo Cliffs, N. J., 1993.
- [19] Noll W., *Chemistry and Technology of Silicones*, Academic Press, New York, 1968.
- [20] Sinha Ray S., Okamoto M., Polymer layered silicate nanocomposites:a review from preparation to processing. *Progress in polymer science*, 2003;28(11), 1539-1641.
- [21] Mark H., Gaylord N., Bikales N., *Encyclopedia of polymer science and technology*. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons. Inc., N. York-London-Sydney-Toronto, 1970.
- [22] Boonstra B., Role of particulate fillers in elastomer reinforcement a review. *Polymer*, 1979;20(6), 691-704.
- [23] Andreopoulos A., Evangelatou M., Evaluation of various reinforcements for maxillofacial silicone elastomers. *Journal of Biomaterials Applications*, 1994;8(4), 344-360.
- [24] Boonstra B, Cochrane H., Dannenberg E., Reinforcement of silicone rubber by particulate silica. *Rubber Chemistry and Technology*, 1975;48(4), 558-576.
- [25] Tung M., Calcium phosphates: Structure: composition, solubility and stability, in *Calcium Phosphates in Biological and Industrial Systems*, edited by Zahid Amjad. Kluwer Academics Press, Boston, Dordecht, London, 1998, pp. 1-20.
- [26] Wen J., Li Y., Zuo Y., Zhou G., Li J., Jiang L., Xub W., Preparation and characterization of nano-hydroxyapatite/silicone rubber composite. *Materials Letters* 2008;62(19), 3307-3309.
- [27] Chow L., Constantino P., *Hydroxyapatite Cement: Basic Chemistry and Histologic Properties*, *Archives of Otolaryngology- Head & Neck Surgery*, 1991;117(4), 379-384.
- [28] Niwa M., Wei L., Sato T., Daisaku T., Aoki H., The adsorptive properties of hydroxyapatite to albumin, dextran and lipids, *Bio-medical Materials and Engineering*, 1999;9(3), 163-169.
- [29] Μπουρόπουλος Ν., Σημειώσεις μαθήματος: Βιοϋλικά. Πάτρα 2008.
- [30] Alexandre M., Dubois P., Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Mater. Sci. Eng.* 2000;28(1-2), 1-63.
- [31] Ray S., Bousmina M., Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21<sup>st</sup> century materials world, *Prog. Mater. Sci.* 2005;50(8), 962-1079.
- [32] Paul D., Robeson L., *Polymer nanotechnology: Nanocomposites*. *Polymer* 2008;49 (15), 3187-3204.

- [33] Beyer G., Nanocomposites: a new class of flame retardants for polymers. *Plastics Additives & Compounding* 2002;4(10), 22-28.
- [34] Wang J., Chen Y., Jin Q., Organic Montmorillonite as a Substitute for Aerosilica in Addition-Type Liquid Silicone Rubber Systems. *Macromolecular Chemistry and Physics* 2005;206(24), 2512-2520.
- [35] Bhattacharya S., Gupta R., Kamal M., *Polymer Nanocomposites, Theory and Practice*. Carl Hanser Verlag, 2008
- [36] Wang J., Chen Y., Jin Q., Preparation and Characteristics of a Novel Silicone Rubber Nanocomposite Based on Organophilic Montmorillonite. *High Performance Polymers*, 2006;18(3), 325-340.
- [37] Carretero-Gonzalez J., Retsos H., Verdejo R., Toki S., Hsiao B., Giannelis E., Lopez-Manchado M., Effect of nanoclay on natural rubber microstructure. *Macromolecules* 2008;41(18):6763-6772.
- [38] Anthoulis G., Kontou E., Micromechanical behaviour of particulate polymer nanocomposites. *Polymer*, 2008;49(1), 1934-1942.
- [39] Sheng N., Boyce M., Parks D., Rutledge G., Abes J., Cohen R., Multiscale micromechanical modeling of polymer/clay nanocomposites and the effective clay particle. *Polymer*, 2004;45(2), 487–506.
- [40] Liu H., Brinson C., Reinforcing efficiency of nanoparticles: A simple comparison for polymer nanocomposites. *Composites Science and Technology* 2008;68(6), 1502–1512.
- [41] Halpin C., Kardos L. The Halpin-Tsai Equations: A Review, *Polymer Engineering and Science*, 1976;16(5), 344-352.
- [42] Hbaieb K., Wang Q., Chia Y., Cotterell B., Modelling stiffness of polymer/clay nanocomposites. *Polymer*, 2007;48(3), 901-909.

---

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup>

### ΒΙΟΙΑΤΡΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΙΛΙΚΟΝΩΝ

---

#### 3.1 Εισαγωγή

Τα ελαστομερή σιλικόνης χρησιμοποιούνται ευρέως για πολλές βιοϊατρικές εφαρμογές, όπως στη κατασκευή τεχνητών μελών, οδοντιατρικών υλικών, καθετήρων, αναπνευστικών βοηθημάτων κ.α., καθώς επιδεικνύουν μοναδικά χαρακτηριστικά. Συγκεκριμένα, οι σιλικόνες συνδυάζουν προσαρμοστικότητα, εμπορική διαθεσιμότητα, εξαιρετικές ιδιότητες, ευκολία χειρισμού και βιοσυμβατότητα. Επίσης, χαρακτηρίζονται από χημική αδράνεια, υψηλή συμβατότητα με το αίμα, χαμηλή τοξικότητα, καλή θερμική και οξειδωτική σταθερότητα, χαμηλό μέτρο ελαστικότητας, εύκολη μορφοποίηση και χαμηλό κόστος παραγωγής <sup>[1]</sup>.

#### 3.2 Βιοϊατρικές εφαρμογές σιλικονών <sup>[2]</sup>

- **Ορθοπεδικές εφαρμογές σιλικόνης**

Οι πιο αξιοσημείωτες ορθοπεδικές εφαρμογές της σιλικόνης είναι τα εμφυτεύματα που χρησιμοποιούνται στις αρθρώσεις των άκρων σε ασθενείς που πάσχουν από αρθρίτιδα. Η τεχνική αυτή ανακοινώθηκε για πρώτη φορά από τον Alfred Swanson, το 1968.

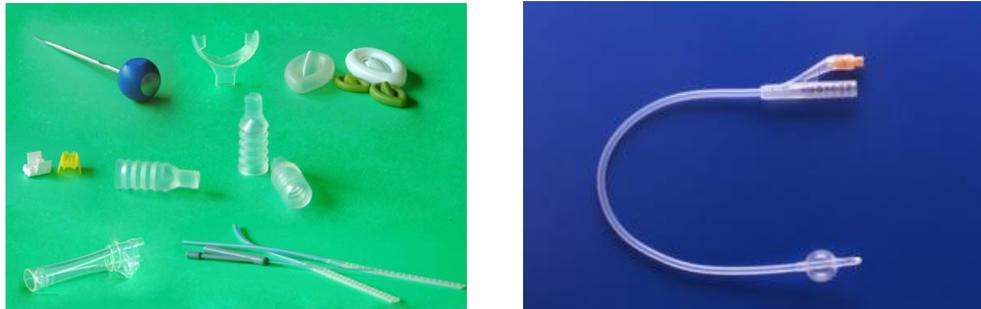


Σχήμα 3.1: Χρήσεις της σιλικόνης στην αρthroπλαστική, για θεραπεία της αρθρίτιδας.

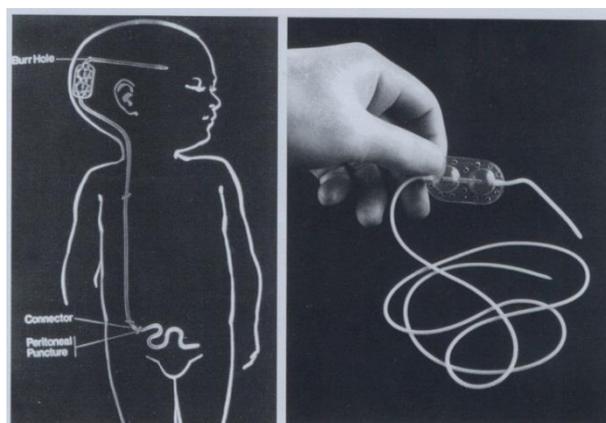
- **Καθετήρες, αντλίες**

Οι ιδιότητες της σιλικόνης την καθιστούν ικανή να εφαρμοστεί ως δομικό υλικό σε καθετήρες, αντλίες και σωληνάρια. Αυτά κατασκευάζονται με εκβολή της σιλικόνης ή από μη

σιλικονούχα υποστρώματα τα οποία επικαλύπτονται από σιλικόνη. Για παράδειγμα, υπάρχουν καθετήρες που αποτελούνται μόνο από σιλικόνη και καθετήρες από λάτεξ που επικαλύπτονται εξωτερικά και εσωτερικά από σιλικόνη.



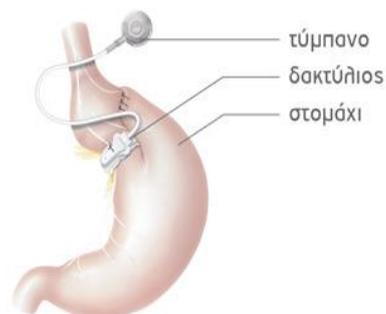
Σχήμα 3.2: Φωτογραφίες σωληναρίων και καθετήρων σιλικόνης.



Σχήμα 3.3: (α) Σχηματική απεικόνιση και (β) φωτογραφία σωληναρίου σιλικόνης για την ίαση υδροκέφαλων <sup>[2]</sup>.

- **Εξωσωματικές συσκευές**

Σωληνάκια και μεμβράνες από σιλικόνη έχουν βρει εφαρμογή σε πολυάριθμες εξωσωματικές συσκευές λόγω της συμβατότητας της με το αίμα και της διαπερατότητάς της. Σιλικόνη έχει χρησιμοποιηθεί σε συσκευές αιμοκάθαρσης, οξυγόνωσης του αίματος, μπαϊπάς και γαστρικών δακτυλίων για την αντιμετώπιση της παχυσαρκίας. Η συμβατότητα της σιλικόνης με το αίμα είναι και ο λόγος που εφαρμόζεται σε αρκετές μηχανικές βαλβίδες της καρδιάς. Επιπρόσθετα, σιλικόνη χρησιμοποιείται για τη μαλακή ένδυση των φακών επαφής.

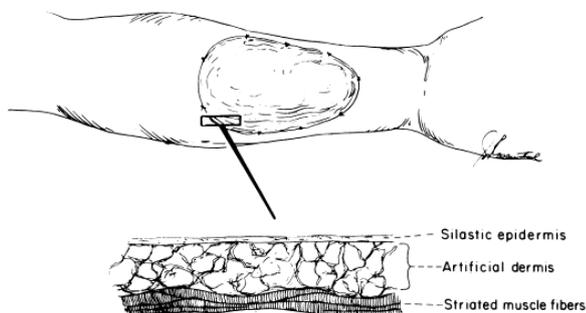


Σχήμα 3.4: Σωληνάκια σιλικόνης σε συσκευή αιμοκάθαρσης (αριστερά) και γαστρικός δακτύλιος για την αντιμετώπιση της παχυσαρκίας (δεξιά).

- **Εμφυτεύματα στην πλαστική χειρουργική**

Η σιλικόνη χρησιμοποιείται ευρέως στην πλαστική χειρουργική για αισθητικούς λόγους, αλλά και λόγους αποκατάστασης, εδώ και 40 έτη. Τα εμφυτεύματα σιλικόνης χρησιμοποιούνται σε πλαστικές επεμβάσεις στο στήθος, στο πηγούνι, στη μύτη, στα ζυγωματικά, στο δέρμα και στους γλουτούς. Κάποια από αυτά χρησιμοποιούν gel σιλικόνης, προκειμένου να προσφέρουν μια πιο μαλακή αίσθηση. Το gel αυτό είναι ένα ελαφρώς βουλκανισμένο ελαστομερές σιλικόνης, χωρίς μέσο ενίσχυσης, το οποίο διογκώνεται σε υγρή πολυδιμεθυλοσιλοξάνη. Τα πιο διαδεδομένα εμφυτεύματα σιλικόνης είναι αυτά που εφαρμόζονται στο στήθος.

Ένα άλλο παράδειγμα είναι τα ενθέματα δέρματος από σιλικόνη. Η θερμική καταστροφή του δέρματος από έγκαυμα, χημικούς παράγοντες, υπερβολικό ψύχος, ηλεκτρικό ρεύμα μπορεί να προκαλέσει σημαντικές αλλοιώσεις και να καταστήσει ευαίσθητο σε λοιμώξεις τον τραυματία. Σε τέτοιες περιπτώσεις γίνεται χρήση ειδικών επιθεμάτων σιλικόνης. Το συνθετικό δέρμα αναπτύχθηκε από τον J. Burke (Trauma Services at Massachusetts General Hospital) και τον I. Yannas, (Chemistry Department, MIT, Massachusetts <sup>[3]</sup>). Το συνθετικό δέρμα αποτελείται από δύο στιβάδες: μία εξωτερική από σιλικόνη και μία εσωτερική από κολλαγόνο. Μετά την τοποθέτησή του το κολλαγόνο ενσωματώνεται με το υπόστρωμα και διηθείται από ινοβλάστες και αιμοφόρα αγγεία. Η στιβάδα της σιλικόνης μπορεί να παραμείνει έως 6 εβδομάδες, μετά αφαιρείται και το δημιουργούμενο έλλειμμα καλύπτεται με πολύ λεπτό δερματικό αυτομόσχευμα μερικού πάχους (0,1 mm). Το βασικό του πλεονέκτημα είναι ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί για κάλυψη απεριόριστης έκτασης εγκαυματικής επιφάνειας.



**Σχήμα 3.5:** Επιθέματα σιλικόνης που χρησιμοποιούνται για αποκατάσταση βλάβης του στήθους (αριστερά) και συνθετικό δέρμα (δεξιά).

- **Εμφυτεύματα στην γναθοπροσωπική προσθετική**

Παρά την εξέλιξη που υπάρχει στην πλαστική χειρουργική υπάρχουν περιπτώσεις στις οποίες αυτή δεν μπορεί να επέμβει αποτελεσματικά. Τη λύση στις περιπτώσεις αυτές έρχεται να δώσει η γναθοπροσωπική προσθετική. Η γναθοπροσωπική προσθετική είναι ένα είδος θεραπείας για ασθενείς με ελαττώματα στο πρόσωπο και στο λαιμό. Τα ελαττώματα αυτά είτε υπάρχουν εκ γενετής στον ασθενή είτε έχουν δημιουργηθεί εκ των υστέρων από κάποια ασθένεια (π.χ. καρκίνο) ή από κάποιο ατύχημα. Σε αυτές λοιπόν τις περιπτώσεις χρησιμοποιούμε την γναθοπροσωπική προσθετική ώστε οι ατέλειες αυτές να καλυφθούν με ένα είδος πρόσθεσης, δίνοντας στα σημεία εκείνα μία φυσική όψη. Έτσι λοιπόν ο ασθενής

μπορεί να βελτιώσει την εμφάνιση του και να ανακτήσει την αυτοπεποίθηση του, πράγματα που τον οδηγούν σε μία υγιή και φυσιολογική ζωή.

Η απόχρωση της πρόσθεσης, που πρέπει σε κάθε περίπτωση να ταιριάζει με αυτή του δέρματος του ασθενούς, καθώς και η σταθερότητα του χρώματος είναι πολύ σημαντικά για την αισθητική του ασθενούς. Δυστυχώς όμως οι προσθέσεις αυτές δεν έχουν μακροζωία και χρειάζονται συχνά αντικατάσταση (συνήθως μετά τα 3 πρώτα χρόνια), διότι το ελαστομερές από το οποίο αποτελούνται, καθώς και το χρώμα του μπορεί να υποστούν αλλαγές. Αυτές οι αλλαγές οφείλονται σε ένα ευρύ φάσμα από περιβαλλοντικούς παράγοντες όπως είναι η υπεριώδη ακτινοβολία, η μόλυνση του αέρα, η θερμοκρασία, η υγρασία. Πέρα όμως από αυτούς τους παράγοντες η υποβάθμιση του υλικού μπορεί να οφείλεται σε συνήθειες του ασθενούς. Για παράδειγμα η χρήση του καπνού όταν οι ασθενείς καπνίζουν μπορεί να αφήσει λεκέδες στο υλικό. Αντίστοιχα το μύσημα μπορεί να δημιουργήσει κάποιους πόρους. Επιπλέον κατά το καθάρισμα της πρόσθεσης ο ασθενής θα πρέπει να προσέχει ώστε να αποφύγει την χρήση οργανικών διαλυτών, λευκαντικών ή καθαριστικών τα οποία μπορεί να προκαλέσουν αποχρωματισμό του υλικού. Τέλος τα καλλυντικά και οι κρέμες προσώπου είναι και αυτά από τους παράγοντες που μπορεί να προκαλέσουν υποβάθμιση του υλικού. Σε πειράματα που έχουν γίνει σε ασθενείς, οι περισσότεροι από αυτούς παραπονέθηκαν για απώλεια χρώματος κυρίως μετά την έκθεση τους στον ήλιο και στο θαλασσινό νερό.



Σχήμα 3.6: Προσθετικά μέλη σιλικόνης που χρησιμοποιούνται στην γναθοπροσωπική προσθετική.



Σχήμα 3.7: Προσθετικό αυτί σιλικόνης που παραμένει σταθερό από εμφυτεύματα στο κρανίο.

### 3.3 Μελέτη της γήρανσης νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης

Τα ελαστομερή σιλικόνης επιδεικνύουν αρκετά καλή σταθερότητα των ιδιοτήτων τους σε μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος και χρησιμοποιούνται ευρύτατα στη γναθοπροσωπική

προσθετική. Η κλινική εμπειρία έχει αναδείξει την ανάγκη για συχνή αντικατάσταση των υλικών αυτών, λόγω χρωματικών μεταβολών και της υποβάθμισης λειτουργικών ιδιοτήτων τους. Οι αλλοιώσεις αυτές αποδίδονται σε περιβαλλοντικούς παράγοντες όπως η έκθεση στην υπεριώδη ακτινοβολία, η εναλλαγή υγρού και ξηρού περιβάλλοντος, οι υψηλές θερμοκρασίες κ.α.. Πολλές μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί ώστε να εξακριβωθεί εάν οι ιδιότητες των σιλικονών μεταβάλλονται με την πάροδο του χρόνου σαν αποτέλεσμα της γήρανσης που υπόκεινται. Για την επιλογή του κατάλληλου συστήματος, της εκάστοτε εφαρμογής, είναι πολύ σημαντικό να μελετηθούν οι κυρίαρχοι μηχανισμοί που πραγματοποιούνται κατά τη διάρκεια της γήρανσης, έτσι ώστε να προληφθεί και να σταθεροποιηθεί η συμπεριφορά του υλικού. Η θερμοκρασία είναι μια σημαντική παράμετρος γήρανσης, με τη διαδικασία αποδόμησης να επιταχύνεται όσο η θερμοκρασία αυξάνεται. Επίσης, η υποβάθμιση των ιδιοτήτων του υλικού μέσω της γήρανσης, μπορεί να προέλθει και μέσω συνεργιστικών φαινομένων. Υλικά τα οποία είναι ανθεκτικά είτε στην UV ακτινοβολία είτε στην υγρασία, μπορούν να υποστούν σημαντική υποβάθμιση όταν βρεθούν σε συνδυασμό των δύο αυτών παραμέτρων <sup>[4]</sup>. Τα ελαστομερή σιλικόνης που χρησιμοποιούνται σε βιοϊατρικές εφαρμογές, πολλές φορές λειτουργούν υπό συνθήκες όπου παράγοντες όπως, καταπόνηση, ερπυσμός, χαλάρωση τάσης κ.α., είναι συνήθειες και μπορούν να παρέμβουν ενισχυτικά στις παραμέτρους γήρανσης. Τα ελαστομερή πολυσιλοξάνης έχουν την ιδιότητα να είναι ανθεκτικά σε ακτινοβολίες, λόγω του ισχυρού δεσμού Si-O, ο οποίος απαιτεί μεγάλη ενέργεια για να διασπαστεί. Ωστόσο, έχει διαπιστωθεί η περαιτέρω δημιουργία σταυροδεσμών, υπό την επίδραση της ακτινοβολίας <sup>[5]</sup>. Στην πολυσιλοξάνη, η έκθεση σε υψηλής ενέργειας ακτινοβολία οδηγεί σε παραγωγή αερίων (υδρογόνο, μεθάνιο) ως αποτέλεσμα της βλάβης στη δομή που προκαλείται από αυτή <sup>[6]</sup>.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, λόγω των μικρής μηχανικής αντοχής που επιδεικνύουν τα μη ενισχυμένα ελαστομερή πολυσιλοξάνης, είναι αναγκαία η ενσωμάτωση μέσω ενίσχυσης (π.χ. σωματίδια διοξειδίου του πυριτίου) για τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων. Η εισαγωγή των σωματιδίων οδηγεί σε δημιουργία δεσμών μεταξύ της αλυσίδας του πολυμερούς και των υδροξυλικών ομάδων που βρίσκονται στην επιφάνεια του ενισχυτικού, με αποτέλεσμα να ενισχύεται η μηχανική αντοχή <sup>[7]</sup>. Ωστόσο, η παρουσία του μέσου ενίσχυσης κατά τη γήρανση του υλικού, οδηγεί σε ασαφή συμπεράσματα. Υπάρχουν περιπτώσεις όπου η χρήση του ενισχυτικού λειτουργεί ως σταθεροποιητής ενάντια στην οξείδωση που προκαλείται, υπάρχουν όμως και περιπτώσεις όπου η παρουσία του μέσου ενίσχυσης δρα καταλυτικά στην αποδόμηση του υλικού <sup>[8]</sup>. Στα συμβατικά σύνθετα πολυσιλοξάνης, οι αλλαγές που παρατηρούνται μετά την έκθεση σε γήρανση, οφείλονται κυρίως στην μη αναντίστροφη χημική μεταβολή που λαμβάνει χώρα στην μάζα του ελαστομερούς <sup>[9]</sup>, αλλά και στην μεταβολή της δομής της διεπιφάνειας μεταξύ του μέσου ενίσχυσης και του ελαστομερούς, με αποτέλεσμα να επηρεάζονται οι δεσμοί που δημιουργήθηκαν κατά το βουλκανισμό.

Οι Delor-Jestin et al. <sup>[10]</sup>, μελέτησαν την επίδραση της γήρανσης σε μη ενισχυμένα ελαστομερή πολυσιλοξάνης. Από τα αποτελέσματα της μελέτης διαπιστώθηκε χαμηλή σταθερότητα έναντι της ακτινοβολίας, της θερμοκρασίας και του νιτρικού οξέος. Η ακτινοβολία και η θερμοκρασία, οδηγούν σε απομάκρυνση του υδρογόνου που βρίσκεται στην ομάδα του μεθυλίου, με αποτέλεσμα να ευνοείται και να πραγματοποιείται περαιτέρω βουλκανισμός. Η επίδραση στο δεσμό Si-O από την παρουσία του νιτρικού οξέος, οδηγεί και σε αυτή την περίπτωση σε περαιτέρω βουλκανισμό, αλλά και σε σχισμό των αλυσίδων του ελαστομερούς. Επιφανειακά τροποποιημένα σωματίδια αλλά και η ενσωμάτωση

σταθεροποιητών φαίνεται να αποτελούν καθοριστικά μέσα για την ενίσχυση της αντοχής σε γήρανση.

Οι Oldfield και Symes <sup>[11]</sup>, μελέτησαν, την επίδραση της φυσικής γήρανσης (20 έτη) με παράμετρο τον τύπο της πολυσιλοξάνης. Από τα αποτελέσματα της μελέτης τους, διαπιστώθηκε ότι η πολυσιλοξάνη με ενσωματωμένα σωματίδια οξειδίου του σιδήρου (χρωστική), παρουσίασε την μικρότερη υποβάθμιση στην αντοχή σε εφελκυσμό και στην παραμόρφωση έναντι των υπολοίπων, ωστόσο παρουσίασε σημαντική αύξηση στην σκληρότητα.

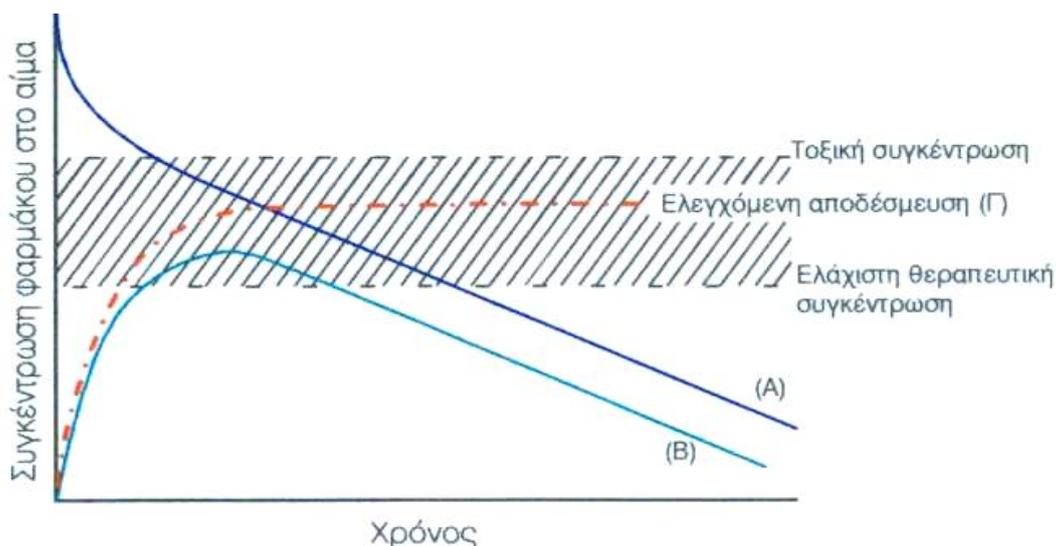
Οι Lewicki et al. <sup>[12]</sup>, μελέτησαν την επίδραση της γήρανσης σε νανοσύνθετα μοντμοριλλονίτη/πολυσιλοξάνης χρησιμοποιώντας την θερμοβαρυσμετρική ανάλυση. Από τα αποτελέσματα της μελέτης διαπιστώθηκαν σημαντικές χημικές μεταβολές οι οποίες λαμβάνουν χώρα κατά τη γήρανση, όπως, σχισμός των αλυσίδων και περαιτέρω βουλκανισμός, αλληλεπιδράσεις οι οποίες μεταβάλλουν την δομή του νανοσυνθέτου. Η συμπεριφορά αυτή οδηγεί στην δημιουργία ενός πυκνότερου πλέγματος, με την παρουσία λιγότερων ελευθέρων άκρων και ισχυρότερων αλληλεπιδράσεων μεταξύ των αλυσίδων και του ενισχυτικού.

### 3.4 Συστήματα ελεγχόμενης αποδέσμευσης φάρμακου

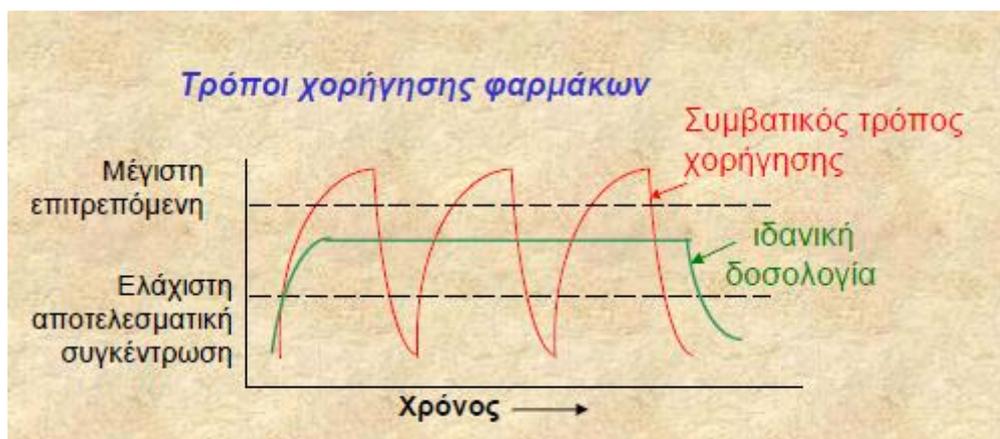
Το πεδίο της ελεγχόμενης αποδέσμευσης φαρμάκων αποτελεί μία από τις πιο ελκυστικές και ενδιαφέρουσες περιοχές της ιατρικής, της χημείας, της επιστήμης των υλικών, της μηχανικής, της φαρμακευτικής και εκείνων των επιστημών που σχετίζονται με τη βιολογία. Οι εφαρμογές του καλύπτουν διαφορετικούς τομείς, συμπεριλαμβανομένων της ιατρικής, της γεωργίας και της βιοτεχνολογίας. Το ενδιαφέρον του πεδίου αυτού έγκειται στη συνεισφορά των συστημάτων ελεγχόμενης αποδέσμευσης για ποιοτικότερη ζωή και καλύτερη ιατρική περίθαλψη του ανθρώπου. Για το λόγο αυτό, πλήθος ερευνητικών εργασιών εστιάζει στο σχεδιασμό καινοτόμων μεθόδων οι οποίες θα καταστήσουν τις δόσεις των φαρμάκων πιο αποτελεσματικές <sup>[1]</sup>.

Με τη χορήγηση μορφών ελεγχόμενης αποδέσμευσης δεν επιδιώκεται μόνο παράταση του χρόνου αποδέσμευσης του φαρμάκου, αλλά ταυτόχρονα και σταθερή αποδέσμευσή του σε συγκεκριμένη χρονική περίοδο. Ως γνωστόν η φαρμακολογική δράση και η θεραπευτική ικανότητα εξαρτώνται από τη συγκέντρωση του φαρμάκου στα σημεία όπου θα πρέπει να δράσει, κατά συνέπεια η συγκέντρωση θα πρέπει να διατηρείται σταθερή και μέσα στα θεραπευτικά όρια όσο διαρκεί η χορήγηση του φαρμάκου.

Με την χορήγηση των συνήθων φαρμακοτεχνικών μορφών συχνά χορηγούνται δόσεις υψηλότερες των απαιτούμενων, ώστε να επιτευχθεί και να διατηρηθεί για μακρό χρονικό διάστημα η απαιτούμενη θεραπευτική συγκέντρωση στα σημεία δράσεως, όμως οι υψηλές χορηγούμενες δόσεις είναι δυνατόν να προκαλέσουν ανεπιθύμητες ενέργειες ή τοξικά φαινόμενα. Αντίθετα, με την χορήγηση μορφών ελεγχόμενης αποδέσμευσης αποφεύγεται το παραπάνω φαινόμενο συνεπώς ελαχιστοποιούνται οι παρενέργειες ενώ αυξάνεται η βιοδιαθεσιμότητα δεδομένου ότι οι συγκεντρώσεις του φαρμάκου διατηρούνται σταθερές στο αίμα και μέσα στα θεραπευτικά όρια (Σχήμα 3.8) σε αντίθεση με τις συνήθεις μορφές που εμφανίζουν συχνά μέγιστες και ελάχιστες συγκεντρώσεις (Σχήμα 3.9).



**Σχήμα 3.8:** Καμπύλες συγκεντρώσεως φαρμάκου μετά από ενδοφλέβια χορήγηση (Α), χορήγηση από το στόμα (Β) και του προϊόντος ελεγχόμενης αποδέσμευσης (Γ) <sup>[13]</sup>.



**Σχήμα 3.9:** Συγκέντρωση φαρμάκου στο αίμα μετά από πολλαπλή χορήγηση δόσεων συνήθων φαρμακευτικών μορφών και ενός προϊόντος ελεγχόμενης αποδέσμευσης <sup>[14]</sup>.

Ένα άλλο πρόβλημα που δύναται να υπερπηδηθεί με τη χορήγηση μορφών ελεγχόμενης αποδέσμευσης είναι η αποφυγή χορήγησης αλληπάλληλων δόσεων σε σύντομα χρονικά διαστήματα, φαινόμενο που εμφανίζεται σε φάρμακα με μικρό χρόνο ημιζωής <3-4 h και δημιουργεί προβλήματα στα ασθενή και ηλικιωμένα άτομα. Κατά συνέπεια ένα καλά σχεδιασμένο σύστημα ελεγχόμενης αποδέσμευσης είναι δυνατόν να μειώσει τη συχνότητα λήψης, να μειώσει τους ερεθισμούς του γαστρεντερικού συστήματος <sup>[13]</sup>, να αυξήσει την ανεκτικότητα του ασθενούς και να μειώσει το κόστος θεραπείας. Ένα άλλο πλεονέκτημα ενός τέτοιου συστήματος είναι η αποδέσμευση του φαρμάκου τοπικά, σε συγκεκριμένα σημεία του ανθρώπινου σώματος <sup>[13]</sup>.

Η επιτυχής χρήση ενός φαρμάκου σε ένα σύστημα ελεγχόμενης αποδέσμευσης εξαρτάται κατά κύριο λόγο από τον τρόπο χορήγησής του. Αυτός με τη σειρά του καθορίζεται από κάποιους παράγοντες στους οποίους συμπεριλαμβάνονται:

- ✓ Ο βαθμός αποδοχής από τον ασθενή,
- ✓ Οι ιδιότητες του φαρμάκου (όπως η διαλυτότητα),
- ✓ Η προσβασιμότητα του σημείου ίασης και

✓ Η αποτελεσματικότητα στην αντιμετώπιση συγκεκριμένων ασθενειών.  
Ποικιλία βιοϋλικών, μεταξύ αυτών και τα πολυμερικά υλικά, έχουν σχεδιασθεί και αναπτυχθεί, προκειμένου να χρησιμοποιηθούν ως φορείς φαρμάκων. Η χρήση των υλικών αυτών στα συστήματα ελεγχόμενης αποδέσμευσης φαρμάκων πρέπει να πληρεί τις ακόλουθες προϋποθέσεις:

- ✓ Χημική αδράνεια,
- ✓ Βιοσυμβατότητα και ελαχιστοποίηση των ανεπιθύμητων παραπροϊόντων υποβάθμισης,
- ✓ Μη τοξικότητα,
- ✓ Ευκολία στην παρασκευή και στην αποστείρωση και
- ✓ Κατάλληλες μηχανικές ιδιότητες.

Κάποια από τα πιο σημαντικά πολυμερή τα οποία έχουν πρόσφατα αναπτυχθεί και χρησιμοποιηθεί στα συστήματα ελεγχόμενης αποδέσμευσης φαρμάκων είναι οι πολυουρεθάνες, η πολυβινυλική αλκοόλη, η πολυαιθυλενική αλκοόλη, το πολυακρυλικό οξύ, το πολυαμίδιο, το πολυμεθακρυλικό οξύ, η πολυβινυλοπυρρολιδόνη, τα πολυγαλακτικά, τα συμπολυμερή γαλακτικού και γλυκολικού οξέος, οι πολυανιδρύτες, οι πολυορθοεστέρες, οι πολυσακχαρίτες, τα παράγωγα κυτταρίνης, τα πολυαμίδια και οι πολυσιλοξάνες <sup>[1]</sup>.

### 3.4.1 Ταξινόμηση των πολυμερικών συστημάτων ελεγχόμενης αποδέσμευσης

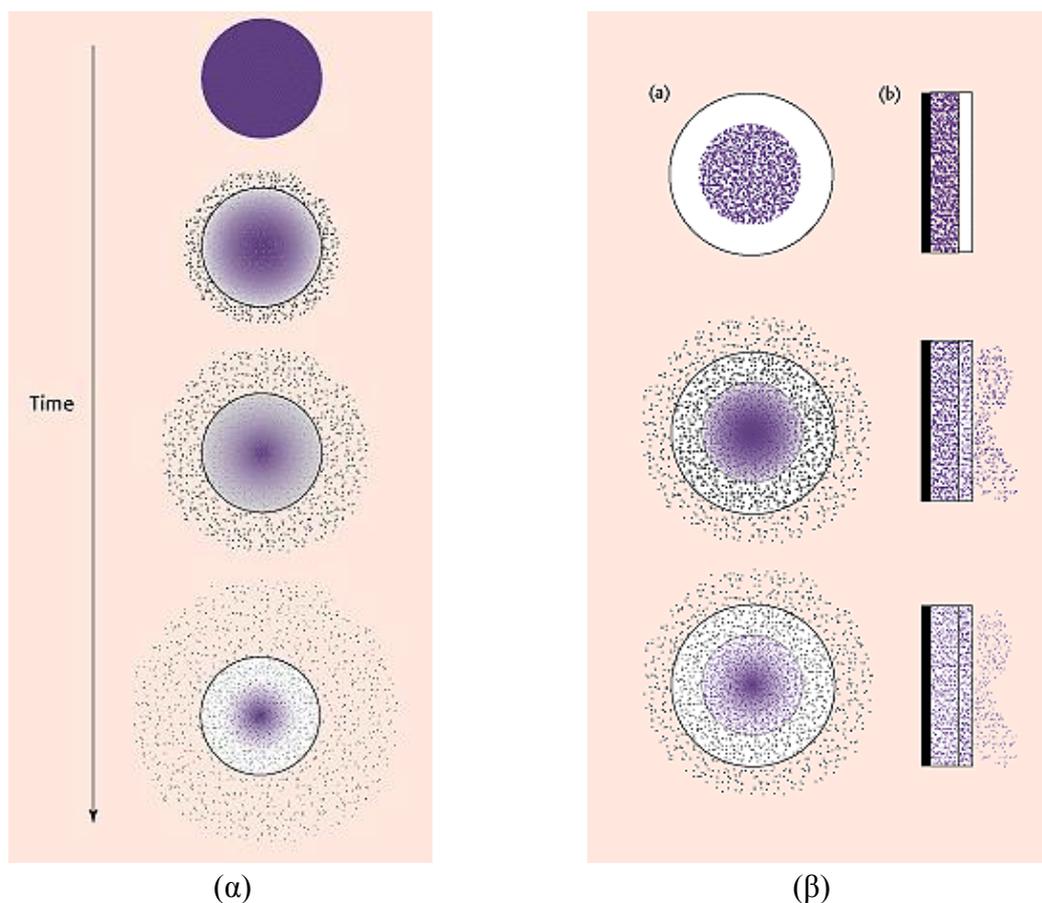
Η απελευθέρωση του φαρμάκου από ένα σύστημα αποδέσμευσης λαμβάνει χώρα με διάχυση, με αποδόμηση ή με διόγκωση ακολουθούμενη από διάχυση. Στο μηχανισμό αποδέσμευσης με αποδόμηση, η απελευθέρωση του φαρμάκου στο ανθρώπινο σώμα πραγματοποιείται μέσα από βιολογικές διαδικασίες οι οποίες απομακρύνουν το σύστημα μεταφοράς του. Στο μηχανισμό αποδέσμευσης με διόγκωση, η εισχώρηση του νερού στο πολυμερές προκαλεί διόγκωση, η οποία ελέγχει την απελευθέρωση του φαρμάκου. Συνήθως η αποδέσμευση ενός φαρμάκου από ένα ελαστομερές σιλικόνης βασίζεται στο μηχανισμό διάχυσης <sup>[1]</sup>.

#### • **Συστήματα ελεγχόμενα από διάχυση**

α) Συστήματα Μήτρας (Matrix Systems): Στα συστήματα αυτά το φάρμακο αναμειγνύεται ομοιογενώς με το πολυμερές και η αποδέσμευση επιτυγχάνεται με διάχυση του φαρμάκου. Το φάρμακο είτε διαλύεται εντός του πολυμερούς, είτε κατανέμεται εντός αυτού. Ο ρυθμός αποδέσμευσης εξαρτάται από τη διάχυση του φαρμάκου διαμέσου της μήτρας <sup>[13]</sup>. Τα συστήματα αυτά δεν επηρεάζονται από ατέλειες της μήτρας και ο ρυθμός αποδέσμευσης είναι μειούμενος <sup>[14]</sup>. Αν και η αποδέσμευση του φαρμάκου δεν ακολουθεί συνήθως κινητική μηδενικής τάξεως, τα συστήματα αυτά είναι πολύ δημοφιλή διότι παρασκευάζονται εύκολα και επιτυγχάνεται χωρίς ιδιαίτερα προβλήματα παρατεταμένη αποδέσμευση.

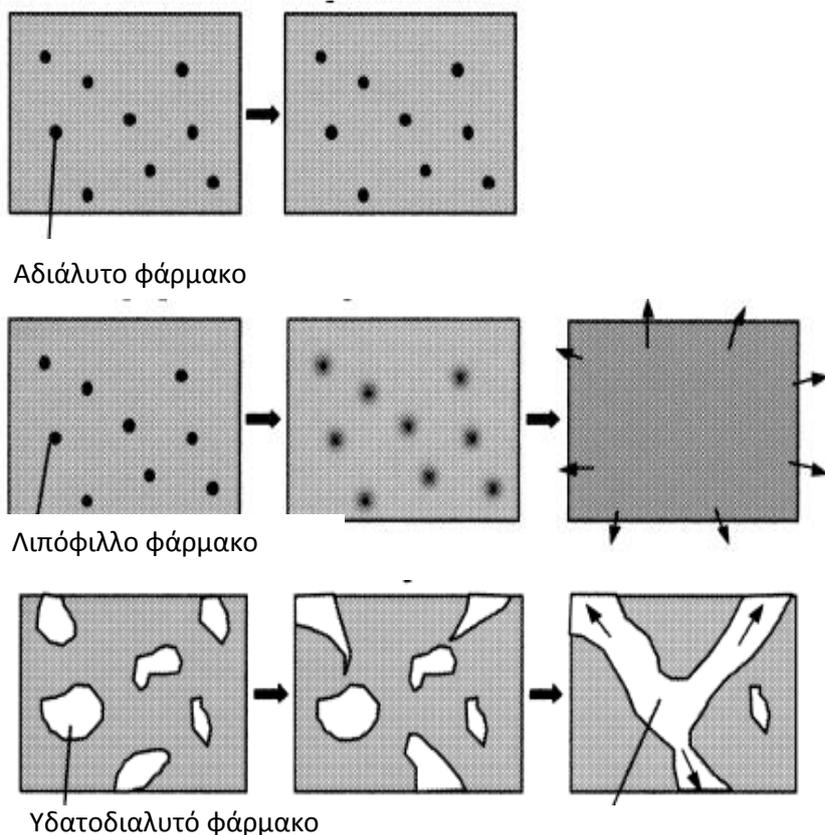
β) Συστήματα διαπερατής μεμβράνης ή δεξαμενής (Reservoir Systems): Στα συστήματα δεξαμενής το φάρμακο περιέχεται εντός του πυρήνα ο οποίος περιβάλλεται από μια μεμβράνη η οποία καθορίζει το ρυθμό αποδέσμευσης. Το φάρμακο από τη δεξαμενή μεταφέρεται και διαλύεται εντός της μεμβράνης, ακολούθως διαχέεται εντός αυτής και τέλος μεταφέρεται στο περιβάλλον. Ο ρυθμός αποδέσμευσης εξαρτάται από τη διαπερατότητα του φαρμάκου διαμέσου των τοιχωμάτων της μεμβράνης <sup>[13]</sup>. Τα συστήματα αυτά επηρεάζονται από ατέλειες της μήτρας και χαρακτηρίζονται από σταθερό ρυθμό αποδέσμευσης <sup>[14]</sup>. Η αποδέσμευση του φαρμάκου ακολουθεί κινητική μηδενικής τάξεως, όμως συχνά για διάφορους λόγους εμφανίζονται παρεκλίσεις. Γενικά τα συστήματα αυτά απαιτούν

πολύπλοκη παρασκευή σε σύγκριση με τα προηγούμενα, όμως έχουν το πλεονέκτημα ότι εμφανίζουν για μεγάλο χρονικό διάστημα αποδέσμευση μηδενικής τάξης <sup>[13]</sup>.



**Σχήμα 3.10:** Σχηματική απεικόνιση της ελεγχόμενης αποδέσμευσης από ένα σύστημα τύπου (α) μήτρας και (β) δεξαμενής <sup>[14]</sup>.

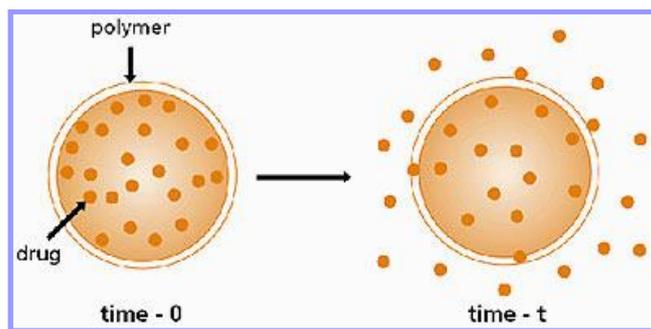
Ο μηχανισμός απελευθέρωσης ενός φαρμάκου εξαρτάται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του φαρμάκου. Ειδικότερα, τα μη διαλυτά φάρμακα δε διαλύονται και κατά συνέπεια δε διαχέονται στη σιλικόνη, ενώ τα λιπόφιλα φάρμακα διαλύονται στη σιλικόνη και στη συνέχεια διαχέονται και απελευθερώνονται. Τα υδατοδιαλυτά φάρμακα δε διαλύονται και δε διαχέονται στη σιλικόνη. Αυτά που βρίσκονται στην εξωτερική επιφάνεια της σιλικόνης, και στη συνέχεια αυτά κοντά σε αυτήν, διαλύονται στο νερό. Η επανάληψη αυτής της διαδικασίας οδηγεί στη δημιουργία μονοπατιών μεταφοράς (κανάλια), που επιτρέπουν τη μεταφορά των υδατοδιαλυτών φαρμάκων από την κύρια μάζα και την απελευθέρωσή τους <sup>[15]</sup>. Ειδικότερα, η διαδικασία της διάχυσης μπορεί να θεωρηθεί σαν ένας μηχανισμός «άλματος», όπου το διαλυτοποιημένο, διεισδυτικό μόριο παραμένει για μεγάλα χρονικά διαστήματα ( $>1$  ns) σε ένα θυλάκιο κενού όγκου μέσα στο πολυμερές., έως ότου να ανοίξει προσωρινά ένα κανάλι, δημιουργώντας γειτονικό θυλάκιο. Εάν η διεισδυση πραγματοποιείται με κατάλληλη ταχύτητα, το μόριο πιθανόν να περάσει ανάμεσα από δύο θυλάκια ελεύθερου όγκου μέσω ενός καναλιού. Το κανάλι στη συνέχεια κλείνει εγκλωβίζοντας το μόριο σε κάποιο άλλο σημείο. Ο ρυθμός και η απόσταση της κίνησης αυτής είναι εκείνη που καθορίζει το ρυθμό διάχυσης και κατ' επέκταση το ρυθμό αποδέσμευσης <sup>[16]</sup>.

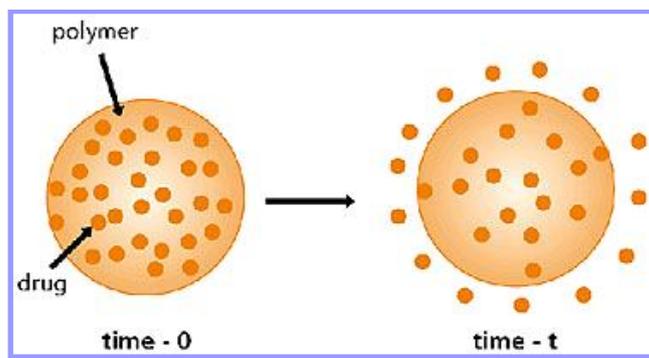


**Σχήμα 3.11:** Μηχανισμός απελευθέρωσης φαρμάκων με διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες από ελαστομερές σιλικόνης <sup>[15]</sup>.

• **Συστήματα ελεγχόμενα από χημική αντίδραση**

Στα συστήματα αυτά ο ρυθμός αποδέσμευσης του φαρμάκου το οποίο είναι συνδεδεμένο με το πολυμερές εξαρτάται από μια χημική αντίδραση, η οποία μπορεί να είναι υδρόλυση, ενζυματική αντίδραση κ.ά. Η αποδέσμευση του φαρμάκου από το σύστημα λαμβάνει χώρα με έναν από τους παρακάτω μηχανισμούς. Στην περίπτωση που το φάρμακο είναι συνδεδεμένο με το πολυμερές, η αποδέσμευση γίνεται βαθμιαία και επηρεάζεται από το pH και τα ένζυμα του γαστρεντερικού σωλήνα, τα οποία προκαλούν υδρόλυση και αποδέσμευση του φαρμάκου. Η αποδέσμευση αυτή βαίνει ταυτόχρονα με την υδρόλυση. Στην περίπτωση που η δραστική ουσία περιέχεται στον πυρήνα, ο οποίος περιβάλλεται από μία βιοδιαβιβρωσκόμηνη μεμβράνη, αυτή ρυθμίζει την αποδέσμευση του φαρμάκου από τη δεξαμενή. Στην τρίτη περίπτωση το δραστικό συστατικό κατανέμεται ομοιόμορφα εντός του πολυμερούς και η αποδέσμευση του φαρμάκου από τη δημιουργούμενη υδροφιλική ή υδροφοβική μήτρα επιτυγχάνεται είτε με διάχυση, είτε με διάβρωση, ή με συνδυασμό αυτών <sup>[13]</sup>.





Σχήμα 3.12: Απελευθέρωση δραστικών συστατικών με (α) διάχυση και (β) διάβρωση <sup>[13]</sup>.

- **Συστήματα ελεγχόμενα από διόγκωση**

Στα συστήματα αυτά η αποδέσμευση του φαρμάκου εξαρτάται από τη διείσδυση του διαλύτη εντός του συστήματος. Η διείσδυση επιτυγχάνεται με δύο μηχανισμούς, είτε με ώσμωση ή με διόγκωση και περαιτέρω «χαλάρωση» του συστήματος.

(α) Ωσμωτικό σύστημα: Το φάρμακο περιέχεται εντός δεξαμενής η οποία περιβάλλεται από ημιπερατή μεμβράνη. Η μεμβράνη διαθέτει οπή από την οποία εξέρχεται το φάρμακο. Τα συστήματα αυτά χρησιμοποιούνται για την αποδέσμευση φαρμάκων στο γαστρεντερικό σύστημα, διότι ο ρυθμός αποδέσμευσης από τα συστήματα αυτά είναι ανεξάρτητος του pH. Η αποδέσμευση εξαρτάται από τον όγκο του υγρού που εισέρχεται στο σύστημα και συνήθως ακολουθεί κινητική μηδενικής τάξης. Είναι δυνατόν να επιτευχθούν μεγαλύτεροι ρυθμοί αποδέσμευσης σε σχέση με τα άλλα συστήματα.

(β) Διογκούμενα Συστήματα: Σε αυτά το φάρμακο κατανέμεται ομοιογενώς εντός «υαλώδους» πολυμερικού υλικού με αποτέλεσμα τη δημιουργία μήτρας. Επειδή τα πολυμερή αυτά δεν είναι διαπερατά, το φάρμακο είναι πλήρως αποκλεισμένο εντός της μήτρας. Όταν το σύστημα βρεθεί εντός υδατικού διαλύματος το νερό αρχίζει να διεισδύει εντός της μήτρας με αποτέλεσμα να αρχίσει η διόγκωσή της και περαιτέρω η «χαλάρωση» του συστήματος, γεγονός που έχει σαν αποτέλεσμα τη διάχυση του ενσωματωμένου φαρμάκου από το σύστημα προς το περιβάλλον.

### 3.4.2 Συστήματα αποδέσμευσης φαρμάκου βασισμένα στη σιλικόνη

Λόγω των δομικών τους χαρακτηριστικών, οι σιλικόνες διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο ως μήτρες, μεμβράνες ή επικαλύψεις στα συστήματα αποδέσμευσης φαρμάκων. Οι επικαλύψεις πολυδιμεθυλοσιλοξάνης αποτελούν εναλλακτικές εφαρμογές των πολυμερών σιλικόνης στην ελεγχόμενη αποδέσμευση φαρμάκων. Ο ρυθμός αποδέσμευσης ενός φαρμάκου το οποίο περιέχεται σε ένα δισκίο, επικαλυμμένο με φιλμ ελέγχεται από τη διάχυσή του μέσω του φιλμ.

Το κύριο δομικό χαρακτηριστικό της σιλικόνης είναι ο μεγάλος ατομικός όγκος του ατόμου πυριτίου, καθώς επίσης και το μέγεθος και η θέση των πλευρικών ομάδων, τα οποία παρέχουν πλήρη ελευθερία στην περιστροφή γύρω από τους δεσμούς Si – O – Si. Τα πολυμερή σιλικονών σχηματίζουν ελικοειδείς δομές, με αποτέλεσμα οι γωνίες των δεσμών πυριτίου – οξυγόνου να δημιουργούν μεγάλο ελεύθερο όγκο. Αυτός ο ελεύθερος όγκος και η υψηλή συμπίεστικότητα των ενώσεων σιλικόνης ευθύνονται για τη διαπερατότητά της σε

ορισμένα αέρια και υγρά. Η διαπερατότητα της σιλικόνης σε αέρια είναι περίπου εκατό φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του φυσικού ελαστικού και των βουτυλικών ελαστομερών <sup>[1]</sup>.

Ο μηχανισμός αποδέσμευσης φαρμάκου από φορέα σιλικόνης διαφέρει, εξαρτώμενος από τις φυσικοχημικές ιδιότητες των φαρμάκων. Η υδρόφοβη φύση της σιλικόνης εξηγεί γιατί είναι κατάλληλη στην ελεγχόμενη αποδέσμευση λιπόφιλων φαρμάκων, όπως τα στεροειδή. Τα στεροειδή παρουσιάζουν σχετικά υψηλή διαλυτότητα στην υδρόφοβη σιλικόνη και μικρό λόγο μοριακού βάρους προς το μέγεθος, ο οποίος επιτρέπει μια σχετικά γρήγορη μοριακή διάχυση. Ο σχετικά μικρός λόγος μοριακού βάρους προς το μέγεθος για την υδρόφιλη μετρονιδαζόλη δε συνεπάγεται και γρήγορο ρυθμό διάχυσης από τη σιλικόνη. Ο τελευταίος πιθανόν να καθορίζεται κυρίως από την περιορισμένη διαλυτότητα αυτού του σχετικά πολικού μορίου στο υδρόφοβο ελαστομερές σιλικόνης <sup>[16]</sup>. Ειδικότερα, έχει βρεθεί ότι η αποδέσμευση του φαρμάκου εξαρτάται πρωταρχικά από την ευκολία διάχυσης στο ελαστομερές σιλικόνης και τη διαλυτότητα των μορίων του φαρμάκου, όπως φαίνεται από τη μέτρηση της αποδέσμευσης αθροιστικά για συσκευές τύπου μήτρας και δεξαμενής:

$$Q = \sqrt{(D_p C_p (2A - C_p) t)} \quad \text{εξ. (3.1)}$$

$$Q = \frac{D_p C_p t}{h} \quad \text{εξ. (3.2)}$$

όπου

Q: το αθροιστικό ποσό του φαρμάκου το οποίο αποδεσμεύεται ανά μονάδα επιφάνειας ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ),

t: ο χρόνος (days)

A: το αρχικό ποσό του φαρμάκου ανά μονάδα όγκου μέσα στην πολυμερική μήτρα ( $\text{mg}/\text{cm}^3$ ),

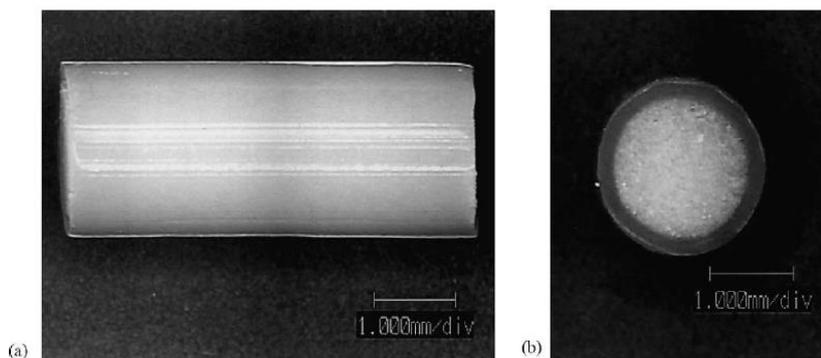
$D_p$ : ο συντελεστής διάχυσης του φαρμάκου μέσα στην πολυμερική μήτρα ( $\text{cm}^2/\text{day}$ ),

$C_p$ : η διαλυτότητα του φαρμάκου μέσα στο πολυμερές ( $\text{mg}/\text{cm}^3$ ) και

h: το πάχος του στρώματος στο σύστημα τύπου δεξαμενής (cm) <sup>[1]</sup>.

Οι Mashak και Taghizadeh <sup>[17]</sup> χρησιμοποίησαν ακτινοβολία  $\gamma$  για το βουλκανισμό PDMS που περιείχε προγεστερόνη. Ο ρυθμός απελευθέρωσης της προγεστερόνης επηρεάζεται από την κατεργασία ακτινοβολήσης και δεν υπάρχει αξιοσημείωτη διαφορά αυξάνοντας τη δόση από 50 σε 100 kGy.

Οι Maeda et al. <sup>[18]</sup> μελέτησαν την απελευθέρωση ιβερμεκτίνης (IVM) από μήτρα σιλικόνης που περιείχε το φάρμακο και καλυπτόταν από ένα εξωτερικό στρώμα σιλικόνης (covered-rod formulation). Κατέγραψαν γραμμική απελευθέρωση με το χρόνο. Μεταβάλλοντας τη διαλυτότητα της IVM με κατάλληλα πρόσθετα, επηρεάζεται το προφίλ αποδέσμευσης.



**Σχήμα 3.13:** Μήτρα σιλικόνης που περιέχει το φάρμακο και καλύπτεται από ένα εξωτερικό στρώμα σιλικόνης (covered-rod formulation) <sup>[17]</sup>.

Οι Kajihara et al. <sup>[15]</sup> ερεύνησαν την ταυτόχρονη, ελεγχόμενη απελευθέρωση δύο διαλυτών στο νερό φαρμάκων, της ιντερφερόνης και της αλβουμίνης του ανθρώπινου ορού, χρησιμοποιώντας σιλικόνη. Αυτή είναι εφικτή χρησιμοποιώντας ένα σύστημα το οποίο αποτελείται από δύο στρώματα, το εξωτερικό που δομείται από σιλικόνη και το φάρμακο που επιδιώκεται η γρήγορη αποδέσμευσή του και το εσωτερικό που αποτελείται από σιλικόνη και το φάρμακο που επιδιώκεται αργή αποδέσμευσή του (double-layered formulation). Επίσης, μελέτησαν την απελευθέρωση μη διαλυτών φαρμάκων και διαπίστωσαν ότι η εισαγωγή πρόσθετων στο φορέα σιλικόνης οδηγεί σε δημιουργία καναλιών και παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα εντός αυτών, το οποίο αποτελεί την κινητήρια δύναμη για παρατεταμένη αποδέσμευση. Ο ρυθμός απελευθέρωσης φαρμάκου εξαρτάται από την ποσότητα των πρόσθετων. Σε άλλη εργασία τους <sup>[19]</sup>, μελέτησαν την απελευθέρωση της βιταμίνης D<sub>3</sub>, ενός λιπόφιλου φαρμάκου με μεγάλη δραστικότητα σε χαμηλές συγκεντρώσεις, από μήτρα σιλικόνης. Διαπίστωσαν ότι η προσθήκη της αλβουμίνης του ανθρώπινου ορού καταστέλλει το φαινόμενο της εκτίναξης στην έναρξη της αποδέσμευσης και ενισχύει την απελευθέρωση σε επόμενα στάδια. Καλύπτοντας τη μήτρα με μια μεμβράνη χαμηλής διαχυτότητας (covered-rod formulation), περιορίζεται η εκτίναξη στο αρχικό στάδιο αποδέσμευσης και εξασφαλίζεται σταθερός ρυθμός. Επιπρόσθετα, χρησιμοποιώντας υλικά με τα οποία το φάρμακο έχει υψηλή συγγένεια, ο ρυθμός απελευθέρωσης μπορεί να μειωθεί.

Οι Andreopoulos και Plytaria <sup>[20]</sup> μελέτησαν τη συμπεριφορά απελευθέρωσης σαλικυλικού οξέος και υδροχλωριδίου προπανόλολης χρησιμοποιώντας μήτρες από ελαστομερή σιλικόνης προσθήκης. Τα αποτελέσματά τους έδειξαν ότι η αποδέσμευση είναι σχεδόν μηδενικής τάξης για υψηλά φορτία σαλικυλικού οξέος και ότι η απελευθέρωση ελέγχεται από τη διάχυση πάνω από κάποια καθορισμένη τιμή. Οι συγκεντρώσεις του χορηγούμενου φαρμάκου είναι σχετικά μικρές όταν χρησιμοποιούνται δισκία σιλικόνης, εξαιτίας της υδρόφοβης φύσης του υλικού. Από την άλλη πλευρά, όταν χρησιμοποιούνται μεμβράνες πάχους 0.1-0.2b mm, τότε ο ρυθμός αποδέσμευσης είναι αρκετά υψηλότερος, εξαρτώμενος από τον υδρόφοβο χαρακτήρα του φαρμάκου.

Οι Malcolm et al. <sup>[16]</sup> πραγματοποίησαν μελέτες in-vitro για την απελευθέρωση οχτώ χαμηλού μοριακού βάρους φαρμάκων από μήτρα σιλικόνης σε συστήματα ενδοκολπικών δακτυλίων και πρότειναν ένα μοντέλο το οποίο επιτρέπει την πρόβλεψη του ρυθμού αποδέσμευσης νέων ουσιών, βασισμένο στη γνώση του μοριακού βάρους και του σημείου τήξης του φαρμάκου. Από τη μοντελοποίηση των αποτελεσμάτων αποδέσμευσης με τη εξίσωση Higuchi και από τον υπολογισμό της διαλυτότητας του φαρμάκου στο ελαστομερές υπολογίσθηκε ο φαινομενικός συντελεστής διάχυσης των φαρμάκων στη σιλικόνη. Ειδικότερα, παρατήρησαν γραμμική σχέση ανάμεσα στο συντελεστή διάχυσης και στο μοριακό βάρος του φαρμάκου, καθώς και μεταξύ του λογαρίθμου της διαλυτότητας του φαρμάκου στη σιλικόνη και της θερμοκρασίας τήξης του. Η ίδια ομάδα μελέτησε <sup>[21]</sup>, επίσης, το σχεδιασμό ενός ενδοκολπικού δακτυλίου οξυβουτυνίνης, ο οποίος αποτελείται από ελαστομερές σιλικόνης που στον πυρήνα του φέρει το φάρμακο και περιβάλλεται από ένα περίβλημα μη ιατρικής σιλικόνης. Όταν το φάρμακο περιορίζεται σε μια μικρή περιοχή του δακτυλίου μειώνεται το φαινόμενο της εκτίναξης και ακολουθείται κινητική μηδενικής τάξης. Μεταβάλλοντας το μήκος του πυρήνα στους δακτυλίους επιτυγχάνεται ο επιδιωκόμενος ρυθμός αποδέσμευσης.

Οι Nash et al. <sup>[22]</sup> μελέτησαν τις παραμέτρους που επηρεάζουν το ρυθμό απελευθέρωσης της λεβονοργεστερόλης (LNG) από εμφυτεύματα αποτελούμενα από ελαστομερή σιλικόνης σε σχήμα σωλήνα τα οποία πληρούνται με κρυσταλλικά στεροειδή.

Αυτά τα εμφυτεύματα τοποθετούνται υποδερμικά και η διάχυση της LNG διαμέσου του σωλήνα παρέχει μια αποτελεσματική δόση αντισύλληψης.

Οι Cypres et al. <sup>[23]</sup> ερεύνησαν την απελευθέρωση δεξαμεθαζόνης από νανოსύνθετα συμπολυμερούς πολυαιθυλενίου – οξικού βινυλεστέρα (EVAc). Η μελέτη αποδέσμευσης της δεξαμεθαζόνης αποκάλυψε ότι η παρουσία της αργίλου προκαλεί μείωση στο ρυθμό απελευθέρωσης του φαρμάκου. Η μείωση αυτή είναι συνάρτηση του κλάσματος όγκου του μέσου ενίσχυσης στο σύνθετο και του λόγου της επιφάνειας προς τον όγκο των πυριτικών πλακιδίων.

Οι Shaikh et al. <sup>[24]</sup> μελέτησαν επιδερμικά αυτοκόλλητα συστήματα βασισμένα σε PDMS και ευαίσθητα στις αλλαγές της πίεσης (PSA, Pressure Sensitive Adhesives), τα οποία έφεραν διαφορετικά φορτία μέσου ενίσχυσης. Διαπιστώθηκε ότι βελτιστοποιώντας το επίπεδο της οργανικά τροποποιημένης αργίλου που χρησιμοποιείται ως πρόσθετο στην πολυμερική μήτρα, επιτυγχάνεται καλύτερος έλεγχος των κινητικών απελευθέρωσης φαρμάκου και ταυτόχρονα βελτιώνονται οι ιδιότητες των συστημάτων αυτών. Η διασπορά του μέσου ενίσχυσης στη PDMS μήτρα οδηγεί σε έναν πιο σταθερό ρυθμό αποδέσμευσης και μειώνει ουσιαστικά το «φαινόμενο της εκτίναξης». Συνεπώς, ο ρυθμός απελευθέρωσης ενός φαρμάκου από ένα νανοςύνθετο πολυμερούς βασίζεται σε αρκετούς παράγοντες, όπως η ποσότητα της οργανικά τροποποιημένης αργίλου στο πολυμερές, το είδος της τροποποίησης, ο βαθμός διασποράς του μέσου ενίσχυσης και το φορτίο του φαρμάκου. Ακόμα, βελτιώνεται σημαντικά και η αντοχή σε σχισμό των ταινιών.

Οι Sutinen et al. <sup>[25]</sup> ερεύνησαν επιδερμικά συστήματα τύπου δεξαμενής βασισμένα σε σιλικόνη, τα οποία ενεργοποιούνται παρουσία νερού και ελέγχονται από το pH, για τη χορήγηση τιμολόλης.

Οι Wang et al. <sup>[26]</sup> μελέτησαν την αποδέσμευση κιτοσάνης από νανοςύνθετα με μοντμοριλλονίτη και συμπέραναν ότι τα νανοσωματίδια του συνθέτου παρουσιάζουν μεγαλύτερη χωρητικότητα σε φάρμακο και καλύτερες ιδιότητες ελεγχόμενης απελευθέρωσης φαρμάκου σε σχέση με του καθαρού μοντμοριλλονίτη.

### 3.4.3 Τροποποίηση των ελαστομερών σιλικόνης στα συστήματα αποδέσμευσης φαρμάκου

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των ελαστομερών σιλικόνης την καθιστούν κατάλληλη για ιατρικές εφαρμογές. Αντίθετα ο υδρόφοβος χαρακτήρας της δεν ευνοεί τέτοιου είδους εφαρμογές. Για το λόγο αυτό, η τροποποίησή της κρίνεται απαραίτητη, ώστε να αποκτήσει κάποια υδρόφιλα χαρακτηριστικά. Η πολυδιμεθυλοσιλοξάνη χρησιμοποιείται ως υποκατάστατο μαλακών ιστών. Η παραμονή εμφυτευμάτων σιλικόνης για μεγάλο χρονικό διάστημα προκαλεί ορισμένα προβλήματα. Για παράδειγμα, οι διαδερμικές συσκευές είναι ευπρόσβλητες σε μόλυνση λόγω του ελεύθερου χώρου ανάμεσα στον ιστό και στο εμφύτευμα. Ο ελεύθερος αυτός χώρος δε θα υπήρχε, αν η επιφάνεια του υλικού μπορούσε να συνδεθεί με τον ιστό.

Για ορισμένες βιοϊατρικές εφαρμογές απαιτούνται τροποποιήσεις στην επιφάνεια και στην κύρια μάζα του πολυμερούς, μέσω κατάλληλης μεθόδου, προκειμένου η σιλικόνη να αποκτήσει υδρόφιλο χαρακτήρα <sup>[1]</sup>. Οι Moreu et al. <sup>[27]</sup> μελέτησαν την επίδραση του εμβολιασμού ενός οργανικού, τμήματος κατά μήκος της αλυσίδας πολυδιμεθυλοσιλοξάνης και διαπίστωσαν ότι αυτή η τροποποίηση οδηγεί σε υψηλή αύξηση της διαλυτότητας ενός λιπόφιλου στεροειδούς (προγεστερόνη), αλλά και ενός πιο υδρόφιλου φαρμάκου

(μετρονιδαζόλη), χωρίς να καταγράφεται σημαντική μείωση της διαχυτότητας. Οι Soulas et al. <sup>[28]</sup> μελέτησαν την επίδραση της ενσωμάτωσης ανόργανων αλάτων, με διάφορες διαλυτότητες στο νερό, στην κινητική απελευθέρωσης από μήτρα ελαστομερών σιλικόνης. Ακόμα, έχει βρεθεί ότι η τροποποίηση πολυμερικής μήτρας με ορυκτή άργιλο αυξάνει τη μηχανική αντοχή και τη θιξοτροπία, μειώνει τη διαπερατότητα σε αέρια και καθιστά εφικτή την εφαρμογή σε συστήματα ελεγχόμενης απελευθέρωσης. Συχνά, η συμβατότητα της άργιλου και του πολυμερούς πρέπει να βελτιωθεί. Για το λόγο αυτό, τα ενυδατωμένα κατιόντα που βρίσκονται στα διάκενα των στρωμάτων των αργλικών ορυκτών εναλλάσσονται με κατιοντικά τασιενεργά, όπως κατιόντα αλκυλαμμωνίου, καθιστώντας τα υλικά πιο οργανόφιλα <sup>[29]</sup>. Στα συστήματα ελεγχόμενης αποδέσμευσης φαρμάκου, η τροποποίηση της κύριας μάζας προτιμάται για τη μεταφορά του φαρμάκου μέσα στο πολυμερές. Οι μέθοδοι τροποποίησης της κύριας μάζας περιλαμβάνουν ανάμειξη, συμπολυμερισμό και σχηματισμό πολυμερικού πλέγματος μέσω αλληλοδιείσδυσης (IPN).

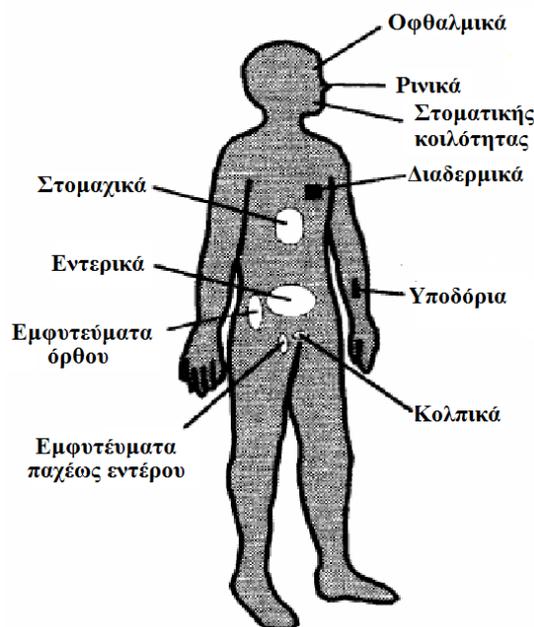
Στην τεχνική σχηματισμού πολυμερικού πλέγματος μέσω αλληλοδιείσδυσης (IPN), δύο αλληλοδυσεισδύοντα, τρισδιάστατα δίκτυα σχηματίζονται, χωρίς να συνδέονται με ομοιοπολικούς δεσμούς. Ένα πολυμερικό πλέγμα αλληλοδιείσδυσης ορίζεται ως ο συνδυασμός δύο ή περισσότερων πολυμερών, τα οποία συνδέονται στενά και σχηματίζουν πλέγμα, όπου τουλάχιστον ένα εξ' αυτών συντίθεται και/ή βουλκανίζεται παρουσία του άλλου. Υπάρχει μία πολλά υποσχόμενη τεχνολογία βασισμένη σε υδρογέλη/PDMS IPN, η οποία αφορά τις διαδερμικές συσκευές αποδέσμευσης φαρμάκου.

Μία ακόμη τεχνική η οποία μετατρέπει σε υδρόφιλη τη σιλικόνη είναι η διασπορά σκόνης υδρόφιλου πολυμερούς/υδρογέλης σε μήτρα σιλικόνης. Τα σύνθετα σιλικόνης/hydrogel είναι διφασικά συστήματα. Τα σύνθετα αυτά παρουσιάζουν καλές μηχανικές ιδιότητες, εύκολη παρασκευή της σιλικόνης, υδροφιλικότητα και διαπερατότητα <sup>[1]</sup>.

Μια αξιοσημείωτη αναφορά για τις δυνατότητες τροποποίησης της ελαστομερούς μήτρας γίνεται από τους Malcolm et al. <sup>[30]</sup>, που μελέτησαν την αποδέσμευση μετρονιδαζόλης (MET) από ελαστομερές σιλικόνης συμπύκνωσης, όπου ο βουλκανισμός είχε πραγματοποιηθεί με μέσο διασταύρωσης το τετραολεϊλοξυσιλάνιο, το οποίο προσδίδει χαρακτηριστικά αυτολίπανσης στο βουλκανισμένο ελαστομερές. Διαπιστώθηκε ότι με τα συστήματα αυτά αυξάνεται σημαντικά ο ρυθμός αποδέσμευσης της MET (65%), σε σύγκριση με τα συστήματα σιλικόνης όπου ο βουλκανισμός είχε πραγματοποιηθεί με τετραπροποξυσιλάνιο, ενώ η αποδέσμευση σε όλες τις εξεταζόμενες περιπτώσεις ακολουθεί τη ρίζα του χρόνου.

#### 3.4.4 Εμπορικά διαθέσιμες συσκευές αποδέσμευσης φαρμάκου με βάση σιλικόνη

Ένας μεγάλος αριθμός συσκευών αποδέσμευσης έχει αναπτυχθεί για τη χορήγηση των φαρμάκων σε ανθρώπους και ζώα. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα περισσότερα θεραπευτικά συστήματα έχουν προέλθει από εργαστηριακές μελέτες. Κάποιοι από τους τρόπους χορήγησης των φαρμάκων παρουσιάζονται παρακάτω <sup>[1]</sup>.

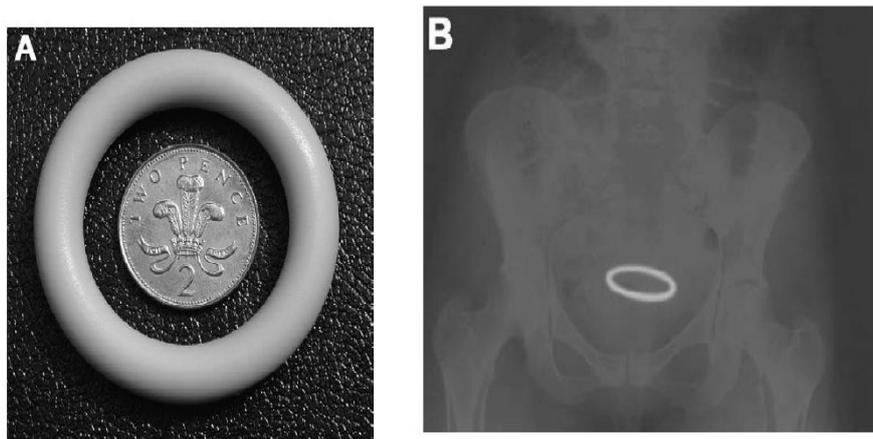


**Σχήμα 3.14:** Μέρη του σώματος στα οποία μπορεί να εφαρμοστεί η ελεγχόμενη αποδέσμευση <sup>[14]</sup>.

#### 3.4.4.1 Ενδοκολπικές συσκευές αποδέσμευσης φαρμάκου

Στο σχεδιασμό ενδοκολπικών συστημάτων αποδέσμευσης φαρμάκων θα πρέπει να ληφθούν υπόψη οι ανατομικοί και φυσιολογικοί παράγοντες. Οι δοκιμές σε ανθρώπους εστιάζονται πρωταρχικά στη συστηματική αποδέσμευση αντισυλληπτικών. Επί του παρόντος, η αποδέσμευση θεραπευτικών πεπτιδίων και πρωτεϊνών ενδοκολπικά έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον. Το κύριο πλεονέκτημα της απελευθέρωσης του φαρμάκου ενδοκολπικά είναι ότι αποφεύγεται, μέσω αυτού του τρόπου χορήγησης, η ηπατική, πρώτη μεταβολική οδός. Στις γενικές τεχνικές ενδοκολπικής χρήσης περιλαμβάνονται κρέμες, σαπούνια, ζελέ, δισκία και εξειδικευμένα συστήματα. Τυπικά παραδείγματα ειδικά σχεδιασμένων, ενδοκολπικών συσκευών αποδέσμευσης είναι εκείνα τα οποία χρησιμοποιούν στερεά πολυμερή, όπως ελαστομερή και υδρογέλες.

Οι κολπικοί δακτύλιοι, γνωστοί επίσης και ως ενδοκολπικοί δακτύλιοι ή V – δακτύλιοι, είναι πολυμερικές συσκευές αποδέσμευσης φαρμάκου, σχεδιασμένες σε σχήμα δαχτυλιδιού, ώστε να παρέχουν ελεγχόμενη απελευθέρωση του φαρμάκου στον κόλπο σε μεγάλα χρονικά διαστήματα. Τα κύρια πλεονεκτήματα των κολπικών δακτυλίων είναι η σχέση κόστους – αποτελεσματικότητας, η άνεση του ασθενούς και η θεραπευτική δραστηριότητα λόγω της ικανότητας και της προσαρμοστικότητας αυτών των συστημάτων να παρέχουν μακράς διάρκειας και συνεχή αποδέσμευση του φαρμάκου, με σταθερούς, προκαθορισμένους ρυθμούς. Αντίθετα με τα υποδερμικά, εμφυτεύσιμα συστήματα τα οποία απαιτούν χειρουργική επέμβαση για την τοποθέτησή τους, οι δακτύλιοι αυτοί μπορούν να τοποθετηθούν από την ίδια τη γυναίκα.



**Σχήμα 3.15:** Κολπικός δακτύλιος <sup>[16]</sup>.

Οι κολπικοί δακτύλιοι οιστραδιόλης, όπως αυτοί του Estring και του Ferming, είναι ελαφρώς αδιαφανή δαχτυλίδια με έναν υπόλευκο πυρήνα, ο οποίος περιέχει τη δεξαμενή του φαρμάκου. Αυτή συνίσταται από 2 mg οιστραδιόλης. Ο συνδυασμός της οιστραδιόλης, της σιλκόνης και του θειικού βαρίου σχηματίζει το δακτύλιο. Όταν ο δακτύλιος Estring τοποθετείται στον κόλπο, απελευθερώνει περίπου 7.5 mcg οιστραδιόλης ανά 24 ώρες με σταθερό τρόπο δράσης για διάστημα μεγαλύτερο των 90 ημερών. Οι διαστάσεις του δακτυλίου Estring είναι: εξωτερική διάμετρος 55 mm, εγκάρσιας διατομής 9 mm και διάμετρος πυρήνα 2 mm. Οι διαστάσεις του δακτυλίου Ferming είναι: εξωτερική διάμετρος 56 mm, εγκάρσιας διατομής 7.6 mm και διάμετρος πυρήνα 2 mm <sup>[1]</sup>.

Στον τομέα της κτηνιατρικής, η πλειοψηφία της αγοράς χρησιμοποιεί συσκευές αποδέσμευσης φαρμάκου για τον έλεγχο της γονιμότητας μέσω της απελευθέρωσης ορμονών. Κάποιες από τις πρώτες συσκευές αποδέσμευσης φαρμάκου οι οποίες εφαρμόζονταν στην κτηνιατρική βασίζονταν στη σιλκόνη. Η ενδοκολπική συσκευή απελευθέρωσης προγεστερόνης (Progesterone Releasing Intravaginal Device, PRID) είναι η πρώτη συσκευή αποδέσμευσης της ορμόνης αυτής, η οποία χρησιμοποιήθηκε σε αγελάδες γαλακτοπαραγωγής. Η συσκευή PRID αποτελείται από μία ανοξείδωτη, χαλύβδινη ταινία η οποία καλύπτεται και στις δύο πλευρές της από μία ελικοειδή μήτρα σιλκόνης και προγεστερόνης (1.55 g), διαμέτρου 4 cm και μήκους 12 cm <sup>[1]</sup>.

Μία ακόμη συσκευή για την αποδέσμευση της προγεστερόνης από μήτρα σιλκόνης είναι συσκευή CIDR (Controlled Internal Drug Release). Αναπτύχθηκαν δύο τύποι· η CIDR - B και - G, για βοοειδή και αίγες αντίστοιχα. Η CIDR - B έχει σχήμα T με μήκος πτερυγίου 15 cm και μήκος κυρίου σώματος 13cm. Στο κύριο σώμα εμπεριέχεται η μήτρα σιλκόνης με την προγεστερόνη (1.9 g). Η CIDR - G έχει παρόμοιο σχήμα με την - B αλλά το μήκος του πτερυγίου της είναι 5.7 cm. Επιπλέον, στη CIDR - G περιλαμβάνονται 0.33 g προγεστερόνης στη μήτρα σιλκόνης <sup>[1]</sup>.

Ένα ενδοκολπικό σύστημα αποδέσμευσης προγεστερόνης είναι και η συσκευή CueMate, όπου 1.56 g φαρμάκου επιμερίζονται ομοιογενώς σε κάθε σημείο της σιλκόνης. Το σχήμα της συσκευής αυτής διευκολύνει τη χορήγηση, την παραμονή στον κόλπο και την απομάκρυνσή της από αυτόν μετά την εμφύτευση <sup>[1]</sup>.

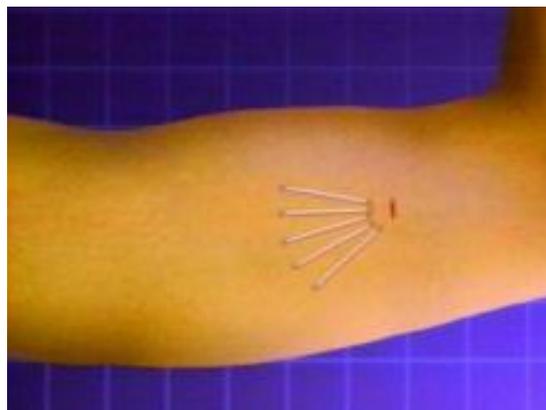
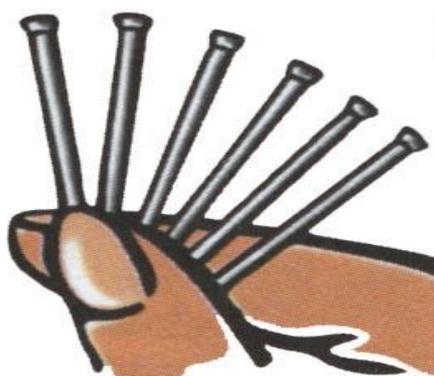


**Σχήμα 3.16:** Εμπορικά διαθέσιμα ενδοκολπικά συστήματα αποδέσμευσης φαρμάκου που χρησιμοποιούνται στον τομέα της κτηνιατρικής: (α) συσκευή PRID, (β) CIDR – B, (γ) CIDR – G και (δ) συσκευή CueMate <sup>[1]</sup>.

#### 3.4.4.2 Υποδερμικές συσκευές αποδέσμευσης φαρμάκου <sup>[1]</sup>

Στην περίπτωση των υποδερμικών εμφυτευμάτων, τα οποία στοχεύουν σε συγκεκριμένους ιστούς, εύκαμπτες κάψουλες τοποθετούνται κάτω από το δέρμα. Με τον τρόπο αυτό αποδεσμεύονται πολλές ορμόνες.

Η Norplant είναι μία συσκευή η οποία χρησιμοποιείται για αντισυλληπτικούς σκοπούς, σε ανθρώπινους οργανισμούς. Αποτελείται από έξι κάψουλες οι οποίες περιέχουν κρυσταλλική λεβονοργεστερόλη, περιβάλλονται από ελαστομερές σιλικόνης και έχουν σχήμα ράβδου. Η συστοιχία των καψουλών εμφυτεύεται σε σχήμα βεντάλιας κάτω από το δέρμα, συνήθως στο άνω μέρος του βραχίονα, κάτω από τον τρικέφαλο ή το δικέφαλο. Η συσκευή Norplant μπορεί να χρησιμοποιηθεί έως πέντε έτη. Η λεβονοργεστερόλη, σε 24 ώρες από την εισαγωγή της, παρέχει αντισυλληπτική προστασία. Αυτή μειώνεται στη συνέχεια με αργό ρυθμό.



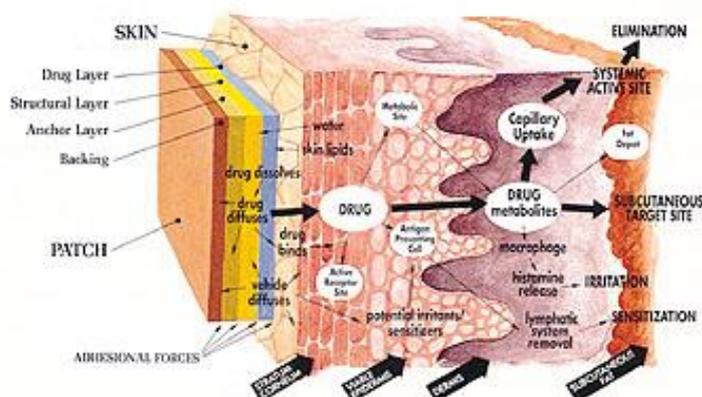
**Σχήμα 3.17:** Συσκευή Norplant.

Οι συσκευές Compudose και Crestar είναι δύο εμπορικά διαθέσιμα εμφυτεύματα, τα οποία χρησιμοποιούνται στα αυτιά των ζώων. Η πρώτη εμφυτεύεται εντός του αυτιού, χρησιμοποιώντας κατάλληλη διάταξη εφαρμογής. Αποτελείται από ένα λεπτό στρώμα ελαστομερούς σιλικόνης το οποίο περιέχει 17β-οιστραδιόλη και επικαλύπτεται από ελαστομερές σιλικόνης. Η αποδέσμευση του φαρμάκου στη συσκευή αυτή εξαρτάται από τη τετραγωνική ρίζα του χρόνου και μπορεί να διαρκέσει 400, 200, 100 και 90-100 ημέρες,

ανάλογα με τον τύπο της συσκευής που επιλέγεται. Η συσκευή Crestar έχει σχήμα ράβδου και περιέχει 3 mg νοργεστομέτη διασπαρμένη σε μήτρα σιλικόνης.

### 3.4.4.3 Επιδερμικές συσκευές αποδέσμευσης φαρμάκου <sup>[1]</sup>

Τα επιδερμικά συστήματα αποδέσμευσης φαρμάκου χρησιμοποιούνται για τη συστηματική χορήγηση φαρμάκου διαμέσου του δέρματος. Το δέρμα αποτελεί προστατευτική μεμβράνη για το σώμα, διότι δομείται από αρκετά, πολύπλοκα στρώματα, εκ των οποίων το stratum corneum είναι το πιο αδιαπέραστο. Η διείσδυση ενός φαρμάκου μέσω του δέρματος είναι δύσκολη και εξαρτάται από την ιδιομορφία του φαρμάκου. Επομένως, ένας μικρός αριθμός φαρμάκων μπορεί να αποδεσμευθεί επιδερμικά. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται μέσα ενίσχυσης, όπως το ελαϊκό οξύ και οι εστέρες του και η πολυαιθυλενογλυκόλη.



Σχήμα 3.18: Εφαρμογή επιδερμικής συσκευής.

Μία επιδερμική συσκευή αποτελείται από τέσσερα μέρη: το στρώμα υποστήριξης, τη μεμβράνη, το κολλώδες στρώμα και την επένδυση. Διακρίνονται δύο κυρίως τύποι:

- η δεξαμενή, όπου η δραστική ουσία βρίσκεται σε διάλυση ή αιώρηση και συγκρατείται ανάμεσα στο στρώμα υποστήριξης και στη μεμβράνη. Η μεμβράνη ελέγχει το ρυθμό αποδέσμευσης,
- η μήτρα, όπου η ουσία είναι διασπαρμένη εντός της πολυμερικής μήτρας, σε επαφή με το δέρμα, με τη βοήθεια μια κολλώδους ταινίας. Διαφορετικά, το φάρμακο είναι διασπαρμένο σε πολυμερές, το οποίο αποτελεί το κολλώδες μέσο.



Σχήμα 3.19: Σχηματική αναπαράσταση επιδερμικών συστημάτων αποδέσμευσης φαρμάκου:(α) τύπου δεξαμενής και (β) τύπου μήτρας.

Οι συσκευές αυτές χρησιμοποιούνται για φάρμακα που χορηγούνται σε μικρές δόσεις, όπως αυτά που περιέχουν νιτρογλυκερίνη (για πόνους στο στήθος), σκοπολαμίνη (για κινητικά προβλήματα), νικοτίνη (για απεξάρτηση από το κάπνισμα), κλονιδίνη (για υψηλή αρτηριακή πίεση), φεντανύλη (για ανακούφιση από τον πόνο) και οιστραδιόλη.

### 3.5 Ενίσχυση της βιοδραστικότητας ελαστομερών πολυσιλοξάνης

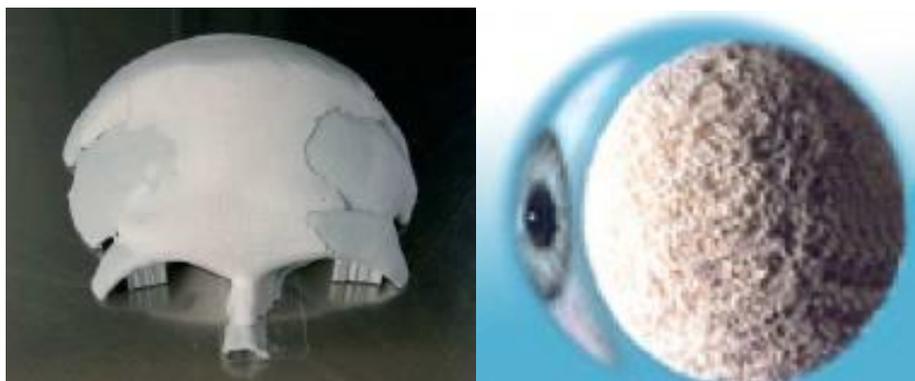
Στην προσπάθεια να αντιμετωπισθούν οι μειωμένες αντοχές που παρουσιάζουν τα ελαστομερή σιλικόνης στις διάφορες χρήσεις τους, εφαρμόζονται συστήματα ενισχυμένα με νανοσωματίδια. Συνήθως, χρησιμοποιούνται επιφανειακά τροποποιημένα νανοσωματίδια διοξειδίου του πυριτίου, τα οποία αλληλεπιδρούν με τις αλυσίδες του ελαστομερούς είτε φυσικά είτε χημικά.

Η χρήση των μέσων ενίσχυσης στην κλίμακα των νανομέτρων, μελετάται ολοένα και περισσότερο λόγω της ιδιότητας των νανοσωματιδίων να βελτιώνουν την βιολογική απόκριση του υλικού, με ταυτόχρονη ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων <sup>[31]</sup>. Το κίνητρο για την μελέτη τέτοιων υλικών προήλθε από το γεγονός ότι τα έμβια συστήματα διέπονται από μόρια τα οποία βρίσκονται στην κλίμακα των νανομέτρων.

#### 3.5.1 Υδροξυαπατίτης

Τα βιοκεραμικά, χρησιμοποιούνται ως υλικά αποκατάστασης οστών, και μπορούν μέσω της αποδόμησής τους, κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες στον ανθρώπινο οργανισμό, να παράγουν μία πορώδη δομή, διευκολύνοντας την προσκόλληση ιστών και τη δημιουργία παράπλευρων ιστών <sup>[32]</sup>. Ο υδροξυαπατίτης χρησιμοποιείται ευρέως σε χρήσεις ως βιοκεραμικό, λόγω της παρόμοιας δομής του με τους ανόργανους κρυσταλλίτες των οστών. Ο υδροξυαπατίτης είναι βιοσυμβατός και προσδίδει υψηλό μέτρο ελαστικότητας, κάνοντάς τον ιδανικό υλικό στην αποκατάσταση των οστών.





**Σχήμα 3.20:** Χρήσεις του υδροξυαπατίτη σε βιοϊατρικές εφαρμογές.

Μια μέθοδος που χρησιμοποιείται για την βελτίωση της βιοσυμβατότητας της σιλικόνης είναι η ενσωμάτωση νανοσωματιδίων υδροξυαπατίτη, ως ενισχυτικού, βελτιώνοντας ταυτόχρονα και τις μηχανικές ιδιότητες της πολυσιλοξάνης. Η εισαγωγή των νανοσωματιδίων υδροξυαπατίτη, προσδίδει επίσης ενεργά κέντρα στην επιφάνεια του υλικού με αποτέλεσμα να ευνοείται η ανάπτυξη ιστών περιμετρικά του εμφυτεύματος. Παράλληλα, η ενσωμάτωση του υδροξυαπατίτη, μειώνει τη ζημιά που προκαλείται στα ερυθροκύτταρα από την χαμηλή πολικότητα της πολυσιλοξάνης<sup>[33]</sup>. Σύμφωνα με το παραπάνω, η παρουσία του υδροξυαπατίτη, μεταβάλλει την δομή της επιφάνειας της πολυσιλοξάνης, μέσω της ανάπτυξης ενός διαφορετικού βαθμού ηλεκτροϊονισμού σε ένα ένυδρο περιβάλλον. Το νανოსύνθετο που δημιουργείται έχει αυξημένη υδροφιλικότητα, με επακόλουθη την μείωση της καταστροφής των ερυθροκυττάρων.

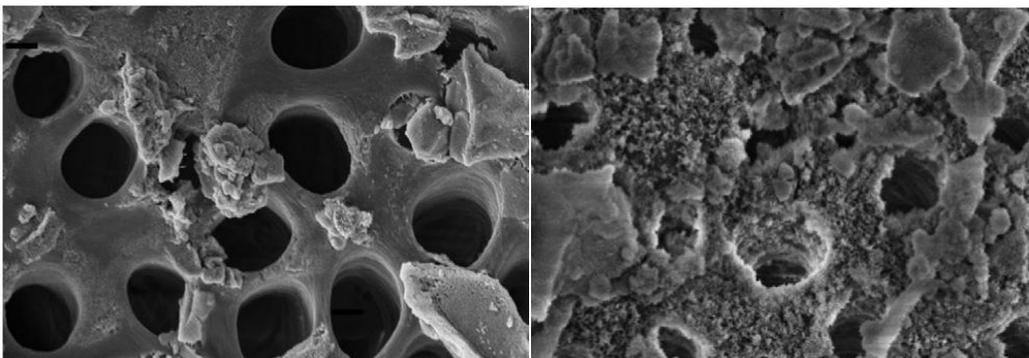
Οι Thein-Han et al.<sup>[34]</sup>, χρησιμοποίησαν νανοσωματίδια υδροξυαπατίτη σε ελαστομερές πολυσιλοξάνης, για τη δημιουργία ενός συνθέτου με υψηλή μηχανική αντοχή καθώς και με υψηλή παραμόρφωση, για χρήση ως μόσχευμα σε βιοϊατρικές εφαρμογές. Η παρουσία του βιοδραστικού υδροξυαπατίτη, μπορεί να ρυθμίσει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των κυττάρων και του υποστρώματος με αποτέλεσμα να εξασφαλίζεται η μακροπρόθεσμη σταθερότητα του υλικού. Από τα αποτελέσματα της μελέτης, διαπιστώθηκε ευνοϊκή και σημαντικά βελτιωμένη βιολογική απόκριση των οστεοβλαστών στα σύνθετα πολυσιλοξάνης/νανοϋδροξυαπατίτη. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε καλύτερη προσκόλληση των κυττάρων στην επιφάνεια του υλικού και υψηλότερη βιωσιμότητα/πολλαπλασιασμός συγκριτικά με την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη, γεγονός που επιβεβαιώνει το ρόλο των νανοσωματιδίων του υδροξυαπατίτη στην κυτταρική απόκριση. Διαπιστώθηκαν επίσης υψηλότερα ποσοστά πρωτεϊνών (fibronectin, vinculin και andactin), συμπεριφορά που αποδίδεται στην εξαιρετική βιωσιμότητα των κυττάρων στην επιφάνεια του βιοϋλικού.

Το  $\beta$ -Tricalcium phosphate ( $\beta$ -TCP), είναι ένα μια κρυσταλλική δομή του φωσφορικού ασβεστίου με εξαιρετικές ιδιότητες αποδόμησης<sup>[35]</sup>. Η εισαγωγή του  $\beta$ -TCP σε ελαστομερές πολυσιλοξάνης, οδηγεί στην δημιουργία ενός συνθέτου με βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες και την απαιτούμενη βιοσυμβατότητα για χρήσεις ως μόσχευμα μαλακών ιστών. Η παρουσία του βιοκεραμικού δημιουργεί βιοενεργά κέντρα στην επιφάνεια του συνθέτου όπου ευνοείται η προσκόλληση και η ανάπτυξη των κυττάρων. Η συμπεριφορά αυτή συνδέεται με το γεγονός ότι το  $\beta$ -TCP μπορεί να απορροφηθεί, αφού έχει δημιουργηθεί ινώδης ιστός<sup>[36]</sup>. Ο μηχανισμός αυτός ευνοεί τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ του βιοϋλικού με τους γειτονικούς ιστούς και μειώνει την ανάπτυξη δευτερογενών επιπλοκών, συμπεριλαμβανομένης και της αποβολής του υλικού.

Οι Zhang et al. <sup>[37]</sup>, μελέτησαν την επίδραση του β-TCP σε ελαστομερές πολυσιλοξάνης για χρήση ως εμφύτευμα μαλακού ιστού, και διαπίστωσαν μεταβολή των μηχανικών ιδιοτήτων του συνθέτου συγκριτικά με την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνης, εκτός της αντοχής σε σχισμό που παραμένει ίδια. Από την μελέτη κυτταροκαλλιιεργιών ινοβλαστών, διαπιστώθηκε βελτίωση στην προσκόλληση και αύξηση του αριθμού των κύτταρων. Επίσης, μετά από in vivo πειράματα και μέσω ιστολογικής ανάλυσης, διαπιστώθηκε η παρουσία ινώδους ιστού γύρω από το βιοϋλικό.

### 3.5.2 Βιοενεργές ύαλοι ή γυαλί

Μια συγκεκριμένη ομάδα βιοενεργών υάλων που έχει ιδιαίτερα μελετηθεί, δημιουργήθηκε από τις ερευνητικές ομάδες του L. Hench και των συνεργατών του, ανήκει στο σύστημα  $\text{NaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO}$  και αναφέρεται ως βιοενεργή ύαλος (bioglass) <sup>[38, 39]</sup>. Η εμφύτευση δειγμάτων βιοενεργούς υάλου σε μηριαία οστά πειραματόζωων αναδεικνύουν τη δημιουργία νέου οστού σε κατά τόπους περιοχές της διεπιφάνειας επαφής έπειτα από 4 εβδομάδες, ενώ το εμφύτευμα είναι σταθερά συνδεδεμένο με το οστό μετά από 6 εβδομάδες <sup>[38, 39]</sup>.



**Σχήμα 3.21:** Χρήσεις του βιοενεργού ύαλου στην αποκατάσταση κενών της οδοντίνης <sup>[40]</sup>.

Οι Hench και Paschal <sup>[38]</sup> μελετώντας τη βιολογική συμπεριφορά τριών διαφορετικών συνθέσεων βιοϋάλων μετά από εμφύτευση σε μύες ποντικών, διαπίστωσαν ότι μετά από 6 εβδομάδες στις περισσότερες περιοχές της διεπιφάνειας μεταξύ υάλων και κυττάρων η σύνδεση ήταν ισχυρή, με παρουσία ώριμων ινοβλαστών και ώριμες μεσοκυττάριας ίνες κολλαγόνου. Η δημιουργία σύνδεσης των βιοενεργών υάλων με τους ιστούς είναι αποτέλεσμα μιας σειράς αντιδράσεων που συμβαίνουν στην επιφάνεια επαφής με τους ιστούς και που έχουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία αρχικώς ενός στρώματος πλούσιου σε Si, το οποίο στη συνέχεια καλύπτεται από ένα στρώμα πλούσιο σε Ca-P, ενώ το τελικό αποτέλεσμα είναι η κρυσταλλοποίηση του στρώματος Ca-P σε υδροξυκαρβονικό απατίτη (HCAp) <sup>[41]</sup>. Το αναπτυσσόμενο αυτό στρώμα παρουσιάζει μοριακή αναλογία Ca/P συνήθως < 1,67 (σπανιότερα και >1,67) που είναι η αναφερόμενη αναλογία του στοιχειομετρικού απατίτη, ο οποίος και δεν ανευρίσκεται στα βιολογικά συστήματα. Για το λόγο αυτό το στρώμα αυτό του υδροξυκαρβονικού απατίτη συγκαταλέγεται στους βιολογικούς απατίτες, οι οποίοι αναφέρονται διεθνώς και ως «μη στοιχειομετρικοί (nonstoichiometric)», «ελλειπείς σε Ca (calcium-deficient)» ή και «καρβονικοί (carbonate-containing)» απατίτες <sup>[42, 43, 44, 45]</sup>. Τα κυριότερα χαρακτηριστικά των βιολογικών απατιτών είναι τα εξής: α) παρουσιάζουν μικρούς

κρυστάλλους με μικρή ομοιογένεια, β) είναι μη στοιχειομετρικοί, γ) προέρχονται από πρόδρομες μορφές ενώσεων Ca-P όπως άμορφες ενώσεις Ca-P, ACP<sup>[45,46]</sup> ή φωσφορικό οκτασβέστιο, OCP<sup>[47]</sup>, και δ) είναι δυνατόν να περιέχουν στοιχεία και ιχνοστοιχεία τα οποία μπορεί να είναι ενσωματωμένα στην κρυσταλλική δομή ή/δεδεμένα στην επιφάνεια των μικροκρυστάλλων τους<sup>[44, 48]</sup>.

Αναλυτικά οι διεργασίες που συμβαίνουν περιλαμβάνουν την ανταλλαγή αλκαλικών ιόντων Na<sup>+</sup> από τις βιοενεργές υάλους, με H<sup>+</sup> και H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> από το διάλυμα, που είναι το πρώτο στάδιο της αντίδρασης<sup>[41]</sup>. Στη συνέχεια παρατηρείται μετακίνηση Si στη μορφή Si(OH)<sub>4</sub> στο διάλυμα από τη ρήξη των δεσμών Si-O-Si, και σχηματισμός δεσμών Si-OH στη διεπιφάνεια υάλου-διαλύματος. Στο επόμενο στάδιο γίνεται συμπύκνωση και αναπολυμερισμός ενός στρώματος SiO<sub>2</sub> επιφανειακά και μετακίνηση μέσω του στρώματος αυτού ιόντων Ca<sup>+2</sup> και PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>, τα οποία σχηματίζουν ένα στρώμα ασβεστίου-φωσφόρου (CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) επάνω από το στρώμα του οξειδίου του πυριτίου. Το πλούσιο σε Ca και P στρώμα αυτό είναι απαραίτητο για τη σύνδεση των ενεργών υάλων με τους ιστούς, γεγονός που επιτυγχάνεται με την κρυσταλλοποίησή του από την επίδραση OH<sup>-</sup> και CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> από το διάλυμα, με τελικό αποτέλεσμα το σχηματισμό κρυσταλλικού απατίτη, φυσικό δομικό συστατικό των οστών. Παράλληλα, ινίδια κολλαγόνου προσκολλώνται στην επιφάνεια των βιοενεργών υάλων, οπότε η ανάπτυξη των κρυστάλλων του υδροξυαπατίτη ταυτόχρονα στην βιοενεργή ύαλο, προσφέρει μια σταθερή διεπιφάνεια σύνδεσης με τους ζωντανούς ιστούς.

Για την ανάπτυξη των στρωμάτων Si και Ca-P στην επιφάνεια των βιοενεργών υάλων, ιδιαίτερη σημασία έχει η σύνθεση της υάλου και ειδικότερα η περιεκτικότητά της σε συγκεκριμένες αναλογίες SiO<sub>2</sub> και P<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>[49,50]</sup>. Για το λόγο αυτό έχουν πειραματικά μελετηθεί διάφορες συνθέσεις βιοενεργών υάλων με τροποποιημένες περιεκτικότητες στα συστατικά αυτά<sup>[41, 49, 50]</sup>. Έχει βρεθεί ότι όσο λιγότερη η περιεκτικότητα του SiO<sub>2</sub> στη σύνθεση της υάλου, τόσο αυξάνεται ο ρυθμός ανάπτυξης υδροξυαπατίτη στην επιφάνειά της<sup>[50]</sup>. Ταυτόχρονα όμως, αυξημένος ρυθμός σύνδεσης σημαίνει αυξανόμενη διαλυτότητα. Η διαλυτότητα ενός βιοϋλικού είναι επιθυμητή όταν αυτή περιορίζεται στην επιφάνεια και δεν εισέρχεται στην κυρίως μάζα του υλικού, γεγονός που συμβαίνει σε συνθέσεις βιοενεργών υάλων με αυξημένη περιεκτικότητα σε Na<sub>2</sub>O<sup>[51]</sup>. Τα αποτελέσματα των προαναφερθέντων μελετών, έχουν καταδείξει ότι τα στρώματα Ca-P και SiO<sub>2</sub> σχηματίζονται με μεγαλύτερη ταχύτητα σε υάλους με τη λιγότερη περιεκτικότητα σε SiO<sub>2</sub> (~ 46mol % SiO<sub>2</sub>) και ότι το στρώμα Ca-P δε σχηματίζεται και δε δημιουργείται δεσμός ούτε με το οστό ούτε και με τους μαλακούς ιστούς σε υάλους με περιεκτικότητα σε SiO<sub>2</sub> > 60 mol %. Συνοψίζοντας, τα τρία βασικά χαρακτηριστικά που διαθέτουν τα βιοενεργά κεραμικά που έχουν τη δυνατότητα δημιουργίας σύνδεσης με τους ιστούς, είναι: α) περιεκτικότητα λιγότερο από 60% κ.β. SiO<sub>2</sub> β) υψηλή περιεκτικότητα σε Na<sub>2</sub>O και CaO και γ) υψηλή μοριακή αναλογία Ca/P.

Η ίδια αλληλουχία αντιδράσεων έως την ανάπτυξη του κρυσταλλικού απατίτη, εμφανίζεται και *in vitro*, κατά την επαφή των βιοενεργών υάλων με πειραματικά διαλύματα, τα οποία περιέχουν ιόντα σε συστάσεις όμοιες με εκείνες των φυσιολογικών υγρών του σώματος<sup>[52]</sup>. Σύμφωνα με τους Kim et al.<sup>[52]</sup> 2h μετά την επίδραση Tris Buffer Solution (TBS) σε δίσκους βιοενεργών υάλων εμφανίζεται το άμορφο στρώμα Ca-P, το οποίο κρυσταλλοποιείται μετά από 20h, ενώ κατά τους Ohtsuki<sup>[53]</sup> το στρώμα αυτό εμφανίζεται μετά από 1h και μετατρέπεται σε κρυσταλλικό απατίτη μετά από 6-48 ώρες σε Simulated Body Fluid (SBF), για διάφορες συνθέσεις βιοενεργών υάλων.

Το SBF είναι ένα υγρό που προσομοιάζει με τα υγρά του σώματος, έχει σύνθεση όμοια με τη σύσταση του ανθρώπινου πλάσματος και έχει χρησιμοποιηθεί ιδιαίτερα στις *in vitro*

μελέτες.<sup>[53, 54]</sup> Έχει βρεθεί ότι μετά την εμφύθιση δοκιμίων βιοϋάλων σε SBF, ο σχηματισμός του άμορφου στρώματος Ca-P αρχίζει μεταξύ 10-60min, ενώ ο κρυσταλλικός απατίτης γίνεται εμφανής μετά από 3h<sup>[55, 56]</sup>.

Έχουν μελετηθεί διάφορες παραλλαγές στη σύνθεση του SBF, οι οποίες προκύπτουν από την προσθήκη ή την αφαίρεση ορισμένων ιόντων στο διάλυμα, με στόχο την ταχύτερη ανάπτυξη στρώματος HCAp στην επιφάνεια των βιοϋάλων<sup>[54, 55]</sup>. Ειδικότερα, έχει αναφερθεί ότι το ασβέστιο και τα φωσφορικά ιόντα του διαλύματος επιταχύνουν ως ένα σημείο τον αναπολυμερισμό του πυριτίου και το σχηματισμό του άμορφου στρώματος ασβεστίου-φωσφόρου στην επιφάνεια του γυαλιού, ενώ αντίθετα τα ιόντα μαγνησίου καθυστερούν την ανάπτυξη και την κρυσταλλοποίηση του στρώματος Ca-P<sup>[55]</sup>. Στο ίδιο αποτέλεσμα κατέληξαν και οι Helebrant et al.<sup>[57]</sup> μελετώντας διάφορες συνθέσεις SBF, όσον αφορά στα ανθρακικά ιόντα, τα οποία καθυστερούν το ρυθμό ανάπτυξης και την κρυσταλλοποίηση του στρώματος απατίτη. Μια άλλη παράμετρος που επηρεάζει την κινητική των αντιδράσεων των βιοενεργών υάλων τόσο *in vitro* όσο και *in vivo*, είναι η αναλογία επιφάνειας αντίδρασης της υάλου προς τον όγκο του διαλύματος<sup>[55]</sup>. Έχει βρεθεί ότι όσο μικρότερη είναι αυτή η αναλογία τόσο πιο παχύ είναι το στρώμα του υδροξυαπατίτη που σχηματίζεται στην διεπιφάνεια επαφής, προϋπόθεση απαραίτητη για την επίτευξη πρόσφυσης κυττάρων και ιστών στα υλικά αυτά.<sup>[60]</sup>

Οι Tsuru et al.<sup>[58]</sup>, μελέτησαν την βιοδραστικότητα των συνθέτων PDMS-CaO-SiO<sub>2</sub>, μέσω της εμφύθισης δοκιμίων σε διάλυμα SBF, και διαπίστωσαν την δημιουργία στρώματος υδροξυαπατίτη στην επιφάνεια του υλικού. Επίσης, εκτός της βιοδραστικότητας που επέδειξαν τα σύνθετα αυτά, διαπιστώθηκαν εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες, ανάλογες των ανθρωπίνων οστών. Σε ανάλογη εργασία των Salinas et al.<sup>[59]</sup>, μελετήθηκε η “*in vitro*” βιοδραστικότητα των συνθέτων CaO-SiO<sub>2</sub>-PDMS, μετά την εμφύθιση σε διάλυμα SBF. Από τα αποτελέσματα της μελέτης τους, διαπιστώθηκε ότι τα σύνθετα αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υλικά αποκατάστασης μαλακών ιστών ή ως επικαλύψεις σε μεταλλικά εμφυτεύματα, λόγω των εξαιρετικών μηχανικών ιδιοτήτων και της βιοδραστικότητας που επέδειξαν.

### 3.6 Βιβλιογραφικές αναφορές

- [1] Mashak A., Rahimi A., Silicone Polymers in Controlled Drug Delivery Systems: A Review. *Iranian Polymer Journal*, 2009;18(4), 275-295.
- [2] Colas A., Curtis J., Silicone Biomaterials: History and Chemistry & Medical Applications of Silicones. *Biomaterial Science*, 2<sup>nd</sup> Edition, pp 80-84.
- [3] Burke J., Yannas I., Quinby W., A Bondoc C., Jung W., Successful use of a physiologically acceptable artificial skin in the treatment of extensive burn injury. *Ann. Surg.* 1981;194(4), 413–428.
- [4] Brown R., *Rapra Rev Rep* 2000, 10, 2.
- [5] Stevenson I., David L., Gauthier C., Arambourg L., Davenas J., Vigier G., Influence of SiO<sub>2</sub> fillers on the irradiation ageing of silicone rubbers. *Polymer* 2001;42(22), 9287-9292.
- [6] Folland, R., Charlesby A., Pulsed NMR studies of crosslinking and entanglements in high molecular weight linear polydimethylsiloxanes. *Int J Radiat Phys Chem*, 1977;10(1), 61-68.
- [7] Chien A, Maxwell R, Chambers D, Balazs B, LeMay J. Characterization of radiation-induced aging in silica-reinforced polysiloxane composites. *Radiat. Phys. Chem.* 2000;59(5-6), 493–500. [8] Yang, A. C.-M. *Polymer* 1994, 35, 3206.
- [9] 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;21(5), 1403-1411.
- [10] Delor-Jestin F., Tomer N., Singh R., Lacoste J., Durability of crosslinked polydimethylsiloxanes: the case of composite insulators. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2008;9(2), 1-6.
- [11] Oldfield D., Symes T., Long term natural ageing of silicone elastomers. *Polym Test* 1996;15(2), 115-128.
- [12] Lewicki J., Liggat J., Pethrick R., Patel M., Rhoney, I., Investigating the ageing behavior of polysiloxane nanocomposites by degradative thermal analysis. *Polymer Degradation and Stability* 2008;93(1), 158-168.
- [13] Εφεντάκη Μ., Νεώτερα Φαρμακευτικά Συστήματα. Αθήνα, 1989.
- [14] Παπαδοκωστάκη Κ., Πολυμερικά Συστήματα Ελεγχόμενης Αποδέσμευσης Βιοδραστικών Ουσιών. ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος», 2005.
- [15] Kajihara M., Sugie T., Maeda H., Sano A., Fujioka K., Urabe Y., Tanihara M., Imanishi Y., Novel Drug Delivery Device Using Silicone: Controlled Release of Insoluble Drugs or Two Kinds of Water-Soluble Drugs. *Chem. Pharm. Bull.* 2003;51(1), 15-19.

- [16] Malcolm R., Woolfson A., Russell J., Tallon P., McAuley L., Craig D., Influence of silicone elastomer solubility and diffusivity on the in vitro release of drugs from intravaginal rings. *Journal of Controlled Release*, 2003;90(2), 217-225.
- [17] Mashak A., Taghizadeh S., In vitro progesterone release from  $\gamma$ -irradiated cross-linked polydimethylsiloxane. *Radiat. Phys. Chem*, 2006;75(2), 229-235.
- [18] Maeda H., Brandon M., Sano A., Design of Controlled-release formulation for ivermectin using silicone. *Internat. J. Pharmac.*, 2003;261(1-2), 9-19.
- [19] Kajihara M., Sugie T., Sano A., Fujioka K., Urabe Y., Tanihara M., Imanishi Y., Novel Method to Control Release of Lipophilic Drugs with High Potency from Silicone. *Chem. Pharm. Bull.*, 2003;51(1), 11-14.
- [20] Andreopoulos A., Plytaria M., Biomedical silicone elastomers as carriers for controlled release. *J. Biomat. Applic.*, 1998;12(3), 258-271.
- [21] Woolfson A., Malcolm A., Gorman S., Jones D., Brown A., McCullagh S., Self-lubricating silicone elastomer biomaterials. *J. Mater, Chem.*, 2003;13(10), 2465-2470.
- [22] Nash H., Robertson D., Evans S., Release-Modulating Factors Strongly Affecting Steroid Diffusion from Silicone Elastomer. *J. Pharmac. Sci.*, 2004;93(10), 2420-2430.
- [23] Cypes S., Saltzman W., Giannelis E., Organosilicate-polymer drug delivery systems: controlled release and enhanced mechanical properties. *J. Control Rel.*, 2003;90(2), 163-169.
- [24] Shaikh S., Birdi A., Qutubuddin S., Lakatos E., Baskaran H., Controlled Release in Transdermal Pressure Sensitive Adhesive using Organosilicate Nanocomposites. *Annals Biomed. Eng.*, 2007;35(12), 2130-2137.
- [25] Sutinen R., Paronen P., Urtti A., Water –activated, pH controlled patch in transdermal administration of timolol I. Preclinical tests. *Europ. J. Pharmac. Sci*, 2000;11(1), 19-24.
- [26] Wang X., Du Y., Luo J., Biopolymer/montmorillonite nanocomposite: preparation, drug-controlled release property and cytotoxicity. *Nanotechnology*, 2008;19(6), 665-707.
- [27] Moreau J., Leclerc B., Mazan J., Couarraze G., Torres G., Porte H., Study of diffusional properties of silicone matrices for drug bioavailability modulation. *Journal of Mater. Sci.: Mater. Med.*, 1991;2(4), 243-247.
- [28] Soulas D., Sanopoulou M., Papadokostaki K., Comparative study of the release kinetics of osmotically active solutes from hydrophobic elastomeric matrices combined with the characterization of the depleted matrices. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009;113(2), 936-949.
- [29] Viseras C., Aguzzi C., Cerezo P., Bedmar M., Biopolymer-clay nanocomposites for controlled drug delivery. *Mater Sci. Technol.*, 2008;24(9), 1020-1026.

- [30] Malcolm K., McCullagh D., Woolfson D., Gorman P., Jones S., Cuddy J., Controlled release of a model antibacterial drug from a novel self-lubricating silicone biomaterial. *J. Control Rel.*, 2004;97(2), 313-320.
- [31] Catledge S., Fries M., Vohra Y., Nanostructured surface modifications for biomedical implants, in H.S. Nalwa editor, *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*, vol. X, p. 1-22, 2004.
- [32] Suzuki T., Hukkanen M., Ohashi R., Yokogawa Y., Nishizawa K., Negata F., Growth and Adhesion of Osteoblast-Like Cells Derived from Neonatal Rat Calvaria on Calcium Phosphate Ceramics. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2000;89(1), 18-26.
- [33] Zhou C., Yi Z., Blood-compatibility of polyurethane/liquid crystal composite membranes. *Biomaterials*, 1999;20(22), 2093-2099.
- [34] Thein-Han W., Shah J., Misra R., Superior in vitro biological response and mechanical properties of an implantable nanostructured biomaterial: Nanohydroxyapatite–silicone rubber composite. *Acta Biomaterialia*, 2009;5(7), 2668-2679.
- [35] Rangavittal N., Landa-Canovas A., Gonzalez J., Vallet-Regi M., Structural study and stability of hydroxyapatite and beta-tricalcium phosphate: two important bioceramics. *Journal of Biomedical Research*, 2000;51(4), 660-668.
- [36] Soballe K., Hansen E., Rasmussen H., Jorgensen P., Bunger C., Tissue ingrowth into titanium and hydroxyapatite-coated implants during stable and unstable mechanical conditions. *Journal of Orthopaedic Research*, 1992;10(2), 285-289.
- [37] Zhang Y., Wang S., Lei Z., Fan D., Mechanical and Biological Evaluations of  $\beta$ -Tricalcium Phosphate/Silicone Rubber Composite as a Novel Soft-Tissue Implant. *Aesthetic Plastic Surgery*, 2009;33(5), 760-769.
- [38] Hench L., Paschall H., Direct chemical bond of bioactive glass-ceramic materials to bone and muscle. *Journal of Biomedical Materials Research*, 1973;7(3), 25-42.
- [39] Hench L., Paschall H., Histo-chemical responses at biomaterials interface. *J. Biomed Mater Res*, 1974;8(3), 49-64.
- [40] Jones J., Review of bioactive glass: From Hench to hybrids. *Acta Biomaterialia*, 2013;9(1), 4457-4486.
- [41] Hench L., Wilson J., Bioceramics. *MRS Bulletin* 1991; 62-74.
- [42] Young R. Biological apatites vs. Hydroxyapatite at the atomic level. *Clin. Orthop.* 1975;113, 249-262.
- [43] Brown W., Chow L., Chemical properties of bone mineral. *Annual Review of Materials Science*, 1976;6, 213-236.

- [44] LeGeros R., Apatites in biological systems. *Prog. Crystal Growth Charact. Mat.*, 1981;4, 1-45.
- [45] Posner A., The mineral of bone. *Clin. Orthop. Relat. Res.* 1985;200, 87-99.
- [46] Termine J., Miyamoto M., Kuettner K., Lysozyme, protease, and protease inhibitor proteins in fetal bovine enamel matrix extracts. *J Dent Res.* 1980;59(9), 1523-1524.
- [47] Brown W., Chow L., Thermodynamics of apatite crystal growth and dissolution. *J Crystal Growth* 1981;53(1), 31-41.
- [48] Driessens F., Verbeeck R., Dolomite as a possible magnesiumcontaining phase in human tooth enamel. *Calc Tiss Int* 1985; 37(4), 376-380.
- [49] Dycheyne P. Bioglass coatings and bioglass composites as implant materials. *J Biomed Mater Res.*, 1985;19(3), 273-291.
- [50] Ogino M., Ohuchi F., Hench L., Compositional dependence of the formation of calcium phosphate films on bioglass. *J Biomed Mater Res* 1980;14(1), 55-64.
- [51] Walker M., Hench L., Compositional dependence of the bone-bioglass bond In: An investigation on bonding mechanisms of the interface of a prosthetic material U.S. Army Medical Research and Development Command, Contract #DAMD 17-76-C-6033, Report #8,1977; pp. 29-39.
- [52] Kim C., Clark A., Hench L., Early stages of calcium-phosphate layer formation in bioglasses. *J Non-Crystal Sol* 1989;113(2-3), 195-202.
- [53] Li P., Ohtsuki C., Kokubo T., Nakanishi K., Soga N., Apatite formation induced by silica gel in a simulated body fluid. *J Am Ceram Soc* 1992; 75: 2094-7.
- [54] Kokubo T., Kushitani H., Sakka S., Kitsugi T., Yamamuro T., Solutions able to reproduce in vivo-surface structure changes in bioactive glass-ceramic A-W. *J. Biomed. Mater. Res.*, 1990; 24(6), 721-734.
- [55] Filgueiras M., La Torre G., Hench L., ( $\alpha$ ). Solutions effects on the surface reactions of a bioactive glass. *J. Biomed. Mater. Res.*, 1993; 27(4), 445-453.
- [56] Filgueiras M., La Torre G., Hench L., ( $\beta$ ). Solution effects on the surface reactions of three bioactive glass compositions. *J. Biomed. Mater. Res.* 1993;27(12), 1485-1493.
- [57] Helebrant A., Jonasova L., Sanda L., The influence of simulated body fluid composition on carbonated hydroxyapatite formation. *Ceramics-Silikaty* 2002;46(1), 9-14.
- [58] Tsuru K., Ohtsuki C., Osaka A., Iwamoto T., Mackenzie J., Bioactivity of sol-gel derived organically modified silicates: Part I: In vitro examination. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 1997;8(3), 157-161.

[59] Salinas A., Merino J., Babonneau F., Gil F., Vallet-Regí M., Microstructure and macroscopic properties of bioactive CaO-SiO<sub>2</sub>-PDMS hybrids. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 2006;81(1), 274-282.

[60] Θεοχαρίδου Ά., Μελέτη κυτταρικής αντίδρασης στην τροποποιούμενη –με βιοπολυμερή ικρίώματα- επιφάνεια οδοντιατρικών κεραμικών υλικών, Διδακτορική Διατριβή, Θεσσαλονίκη 2009.



---

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4<sup>ο</sup>

### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

---

#### 4.1 Εισαγωγή

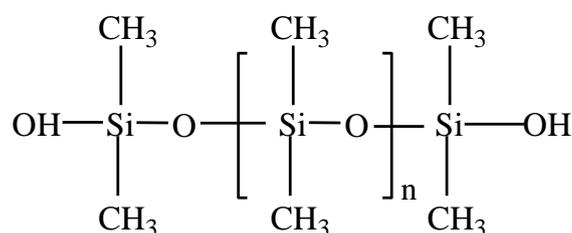
Στα πλαίσια του κεφαλαίου αυτού, γίνεται αναφορά στις πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και στην πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε, έτσι ώστε να γίνει πλήρης χαρακτηρισμός των ιδιοτήτων των νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικές μήτρες πολυσιλοξάνης με ακραίες υδροξυλικές ομάδες (πολυσιλοξάνη συμπύκνωσης), χαμηλού, μεσαίου και υψηλότερου μοριακού βάρους αντίστοιχα (LMW, MMW, HMW). Επίσης, χρησιμοποιήθηκε μία μήτρα πολυσιλοξάνης προσθήκης χαμηλού και μια υψηλότερου μοριακού βάρους, για την συγκριτική μελέτη της επίδρασης του τύπου με βάση την αντίδραση βουλκανισμού της πολυσιλοξάνης στις ιδιότητες του υλικού. Τα νανοσωματίδια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν δύο τύποι οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη με οργανική τροποποίηση του διαιθυλ-τεταρτοταγούς αμμωνίου με υδρογονωμένη αλειφατική αλυσίδα (Cloisite 20A) και μεθυλ, διαιθυλολ-τεταρτοταγούς αμμωνίου με αλειφατική αλυσίδα (Cloisite 30B), ένας μη τροποποιημένος (Nanofil 116), νανοσωματίδια υδροξυαπατίτη (HA), τροποποιημένα νανοσωματίδια διοξειδίου του πυριτίου με διμεθυλ-διγλωροσιλάνιο (Aerosil R972) και τέλος νανοσωματίδια βιοδραστικού ύαλου.

Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η αντίδραση βουλκανισμού συμπύκνωσης και προσθήκης καθώς και η επίδραση των μέσων ενίσχυσης στο βουλκανισμό. Στην συνέχεια μελετήθηκαν οι μηχανικές και οι θερμικές ιδιότητες των συνθέτων, με έμφαση στην επίδραση του εκάστοτε μέσου ενίσχυσης. Επίσης, μελετήθηκε η συμπεριφορά της σιλκόνης συμπύκνωσης χαμηλού μοριακού βάρους σε περιβάλλον επιταχυνόμενης γήρανσης με παραμέτρους τη θερμοκρασία και την υγρασία. Στη συνέχεια μελετήθηκε η αποδέσμευση της μετρονιδαζόλης από συστήματα μήτρας πολυσιλοξάνης και νανοσυνθέτων αυτής σε τρία περιβάλλοντα μέσα: α) απιονισμένο νερό και β) σε δύο ρυθμιστικά διαλύματα με pH 5.4 και 7.4 σε θερμοκρασία 37°C, προκειμένου να προσομοιωθούν οι συνθήκες που επικρατούν μέσα στον ανθρώπινο οργανισμό. Τέλος έγινε έλεγχος της βιοσυμβατότητας των υλικών, μέσω της μελέτης εναπόθεσης υδροξυαπατίτη στην επιφάνεια των νανοσυνθέτων μετά την εμβάπτιση σε διάλυμα υγρού που προσομοιώνει τα υγρά του ανθρώπινου σώματος και μέσω του ελέγχου της βιωσιμότητας δύο κυτταρικών σειρών (ινοβλάστες, οστεοβλάστες) σε υποστρώματα νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης, μετά από 24, 48, 72h καλλιέργειας.

## 4.2 Πρώτες ύλες

### 4.2.1 Πολυδιμεθυλοσιλοξάνη συμπύκνωσης

Οι τρεις τύποι πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης που χρησιμοποιήθηκαν φέρουν ομάδες –OH στο άκρο κάθε αλυσίδας και ο βουλκανισμός της λαμβάνει χώρα με το μηχανισμό συμπύκνωσης. Ειδικότερα, χρησιμοποιήθηκαν, πολυσιλοξάνη χαμηλού μεσαίου και υψηλού μοριακού βάρους αντίστοιχα, για την μελέτη της επίδρασης του μοριακού βάρους στις τελικές ιδιότητες του υλικού.



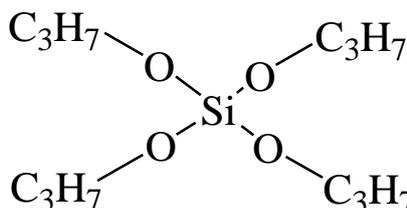
Σχήμα 4.1: Πολυδιμεθυλοσιλοξάνη συμπύκνωσης.

Πίνακας 4.1: Φυσικές ιδιότητες της πολυδιμεθυλοσιλοξάνης συμπύκνωσης.

Πολυδιμεθυλοσιλοξάνη συμπύκνωσης			
Σημείο Βρασμού	>205°C		
Ειδικό βάρος	0.97		
Μοριακό Βάρος	<b>LMW</b>	<b>MMW</b>	<b>HMW</b>
	26000 g/mol	49000 g/mol	77000 g/mol
Σημείο Τήξης	<-60°C		
Ιξώδες	<b>LMW</b>	<b>MMW</b>	<b>HMW</b>
	1000 cSt	5000 cSt	18000 cSt
Όψη/Χρώμα	Υγρό/Διάφανο		

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

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



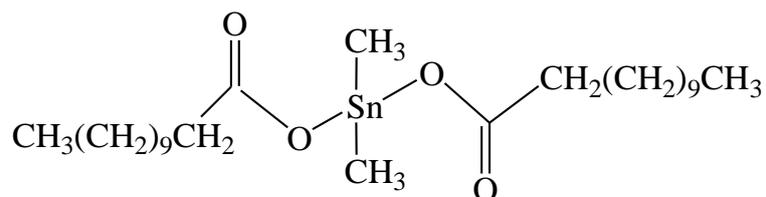
Σχήμα 4.2: Μοριακή δομή του TPOS.

**Πίνακας 4.2:** Ιδιότητες του μέσου διασταύρωσης, TPOS.

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

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

Προκειμένου να επιταχυνθεί ο βουλκανισμός στα ελαστομερή σιλικόνης, εκτός από το μέσο διασταύρωσης TPOS, προστέθηκε διβουτυλικό-διλαυρικό άλας κασσιτέρου ως καταλύτης, για τον οποίο παρέχονται επιπρόσθετες πληροφορίες παρακάτω:

**Σχήμα 4.3:** Μοριακή δομή του διβουτυλικού διλαυρικού άλατος κασσιτέρου.**Πίνακας 4.3:** Ιδιότητες του διβουτυλικού διλαυρικού άλατος κασσιτέρου.

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

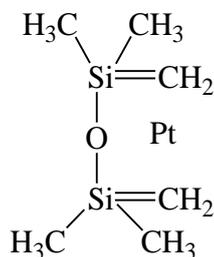
#### 4.2.2 Πολυδιμεθυλσιλοξάνη προσθήκης

Χρησιμοποιήθηκαν δύο τύποι πολυσιλοξάνης προσθήκης, χαμηλού και υψηλού μοριακού βάρους, οι οποίες φέρουν στα άκρα βινυλομάδες, πραγματοποιώντας βουλκανισμό με μηχανισμό προσθήκης. Η δομή και οι ιδιότητες συνοψίζονται στον παρακάτω Πίνακα.



#### 4.2.2.2 Καταλύτης

Ως καταλύτης χρησιμοποιήθηκε το πλατιν-διβυνιλ-τετραμεθυλδισιλοξάνιο, του οποίου η δομή εμπεριέχει πλατίνα μιας και όπως έχει ήδη αναφερθεί η διαδικασία του βουλκανισμού γίνεται με την μέθοδο της προσθήκης.



Σχήμα 4.6: Μοριακή δομή του καταλύτη.

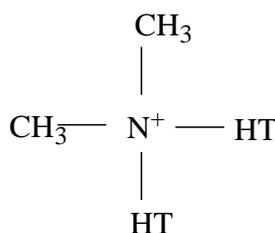
Πίνακας 4.6: Ιδιότητες του καταλύτη.

Καταλύτης	
Μοριακός τύπος	$\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}_2]_2\text{Pt}$
Μοριακό βάρος	381,48
Πίεση ατμού	0,2 mmHg ( 160 °C)
Πυκνότητα	0,98 g/mL at 25 °C(lit.)
Περιεκτικότητα σε Pt	3-3,5%

#### 4.2.3 Μέσα ενίσχυσης

##### 4.2.3.1 Cloisite 20A

Το Cloisite 20A είναι ένας φυσικός μοντμοριλλονίτης, τροποποιημένος με ένα τετραδραστικό άλας αμμωνίου. Ο χημικός τύπος της οργανικής τροποποίησης και οι ιδιότητές του παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.7 και στον Πίνακα 4.7 αντίστοιχα.



Σχήμα 4.7: Οργανική τροποποίηση του Cloisite 20A.

όπου HT: η υδρογονωμένη αλυσίδα (~65% C18, ~30% C16, ~5% C14)

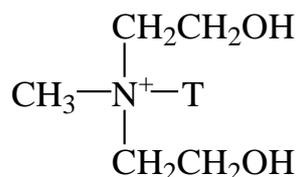
Πίνακας 4.7: Ιδιότητες Cloisite 20A.

Cloisite 20A	
Χρήση/Ιδιότητες	Cloisite® 20A
Οργανικός Τροποποιητής	2M2HT
Συγκέντρωση Οργανικού Τροποποιητή	95 meq/100 g clay
Υγρασία	<2%
% Απώλεια Βάρους στην Ανάφλεξη	38%
Μέγεθος Μορίων	10% μικρότερο από 2μm
	50% μικρότερο από 6 μm

		90% μικρότερο από 13μm
Πυκνότητα	Ακατέργαστο σώμα	7.35 lbs/ft <sup>3</sup>
	Συμπιεσμένο σώμα	13.55 lbs/ft <sup>3</sup>
	Πυκνότητα	1.77 g/cc

#### 4.2.3.2 Cloisite 30B

Το Cloisite 30B είναι ένας φυσικός μοντμοριλλονίτης, τροποποιημένος με ένα τετραδραστικό άλας αμμωνίου. Ο χημικός τύπος της οργανικής τροποποίησης και οι ιδιότητές του παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.8 και στον Πίνακα 4.8 αντίστοιχα.



**Σχήμα 4.8:** Οργανική τροποποίηση του Cloisite 30B.

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

**Πίνακας 4.8:** Ιδιότητες Cloisite 30B.

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

#### 4.2.3.3 Nanofil 116

Το Nanofil 116 είναι ένας φυσικός μοντμοριλλονίτης, του οποίου οι ιδιότητες εμφανίζονται στον Πίνακα 4.9.

**Πίνακας 4.9:** Ιδιότητες Nanofil 116.

<b>Nanofil 116</b>	
Τροποποιητής	-
Υγρασία	11%
% Απώλεια Βάρους στην Ανάφλεξη	8%
Μέσο Μέγεθος Μορίων	12 μm
Πυκνότητα	340 g/l

#### 4.2.3.4 Υδροξυαπατίτης

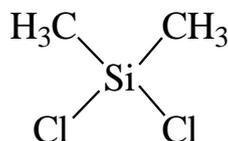
Ο υδροξυαπατίτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρείας Sigma Aldrich, του οποίου οι ιδιότητες εμφανίζονται στον Πίνακα 4.10.

**Πίνακας 4.10:** Ιδιότητες Υδροξυαπατίτη.

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

#### 4.2.3.5 Διοξείδιο του πυριτίου

Τα τροποποιημένα σωματίδια διοξειδίου του πυριτίου που χρησιμοποιήθηκαν, με την εμπορική ονομασία Aerosil R972 της εταιρείας Degusa, είναι υδρόφοβα σωματίδια τροποποιημένα με διμεθυλδιχλωροσιλάνιο και παρουσιάζουν τις ακόλουθες φυσικές και χημικές ιδιότητες:



**Σχήμα 4.9:** Τροποποίηση των σωματιδίων του διοξειδίου του πυριτίου με διμεθυλδιχλωροσιλάνιο.

**Πίνακας 4.11:** Ιδιότητες των τροποποιημένων σωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου.

Aerosil R972	
Ειδική επιφάνεια (BET)	110±20 m <sup>2</sup> /g
Οργανικό μέρος	0.6-1.2 wt. %
Μέσο μέγεθος μορίου	16 nm
Πυκνότητα	~50 g/l
Υγρασία	<0.5 wt. %
Απώλεια Βάρους στην Ανάφλεξη	<2.0 wt. %
pH	3.6-5.5
Περιεκτικότητα σε SiO <sub>2</sub>	>99.8 wt. %

#### 4.2.3.6 Βιοδραστική ύαλος

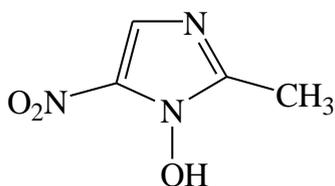
Η βιοδραστική ύαλος που χρησιμοποιήθηκε της εταιρείας Bonalive, είναι 100% συνθετική, και βασίζεται κυρίως στο διοξείδιο του πυριτίου. Το μέγεθος των σωματιδίων είναι μικρότερο των 45µm.

**Πίνακας 4.12:** Σύσταση της βιοδραστικής ύαλου.

Βιοδραστική ύαλος (Bonalive)	
SiO <sub>2</sub>	53 wt. %
Na <sub>2</sub> O	23 wt. %
CaO	20 wt. %
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4 wt. %

#### 4.2.4 Μετρονιδαζόλη (MET)

Το αντιβακτηριακό φάρμακο που χρησιμοποιήθηκε κατά τη μελέτη αποδέσμευσης από δοκίμια μη ενισχυμένης σιλικόνης και ενισχυμένης με Cloisite 30B, ήταν η μετρονιδαζόλη (MET) της εταιρίας Sigma – Aldrich. Ο χημικός τύπος της και οι ιδιότητές της απεικονίζονται στο Σχήμα 4.10 και Πίνακα 4.13 αντίστοιχα.



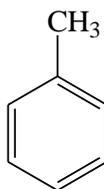
**Σχήμα 4.10:** Μοριακή δομή της μετρονιδαζόλης (MET).

**Πίνακας 4.13:** Ιδιότητες της μετρονιδαζόλης (MET).

<b>Metronidazole, MET</b>	
Συνώνυμο	2-Methyl-5-nitroimidazole-1-ethanol
Μοριακός τύπος	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>
Μοριακό βάρος	171.15
Θερμοκρασία αποθήκευσης	2-8°C
Μορφή	κρυσταλλική

#### 4.2.5 Διαλύτης Τολουένιο

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



**Σχήμα 4.11:** Χημική δομή του τολουενίου.

**Πίνακας 4.14:** Ιδιότητες του τολουενίου.

<b>Τολουένιο</b>	
Μοριακός τύπος	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> )
Μοριακό βάρος	92.14 g/mol
Πυκνότητα	0.8669 g/mL, liquid
Σημείο τήξης	-93 °C
Σημείο βρασμού	110.6 °C
Διαλυτότητα στο H <sub>2</sub> O	0.47 g/l (20-25°C)
Ιξώδες	0.590 cP at 20°C

### 4.3 Παρασκευή δοκιμίων

Για την παρασκευή των δοκιμίων όλων των τύπων πολυσιλοξάνης που μελετήθηκαν, ζυγίστηκαν 60 g σιλικόνης σε ποτήρι ζέσεως με τη βοήθεια ζυγού ακριβείας. Κατόπιν, προστέθηκε κατάλληλη ποσότητα μέσου ενίσχυσης και ακολούθησε ανάδευση με υάλινο ράβδο μέχρι να ομογενοποιηθεί το μίγμα. Η ποσότητα που εισήχθη για κάθε τύπο μέσου ενίσχυσης, προκειμένου να παρασκευαστούν νανοςύνθετα περιεκτικότητας 1, 2, 3.5, 5, 8 και 10, 12 και 20phr παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.15. Για τον υπολογισμό της ποσότητας του OMMT (Cloisite 30B, Cloisite 20A) που πρέπει να προστεθεί, λήφθηκε υπόψη το ποσοστό της οργανικής τροποποίησής του. Το ανόργανο μέρος του Cloisite 30B αντιστοιχεί στο 76.5% και του Cloisite 20A στο 68.5%. Συνεπώς, για τη δημιουργία των νανοσυνθέτων 1 phr Cloisite 30B/PDMS και 1 phr Cloisite 20A/PDMS, προστέθηκαν στα 60 g σιλικόνης  $((60*1)/100)/(76.5\%) = 0.7843$  g Cloisite 30B και  $((60*1)/100)/(68.5\%) = 0.8759$  g Cloisite 20A. Με τον ίδιο τρόπο υπολογίζονται οι ποσότητες και για τις υπόλοιπες περιεκτικότητες.

**Πίνακας 4.15:** Παρουσίαση της προστιθέμενης ποσότητας μέσου ενίσχυσης στη σιλικόνη για όλες τις εξεταζόμενες αναλογίες.

Μέσο ενίσχυσης/PDMS (phr)	Προστιθέμενη ποσότητα μέσου σε 60 g PDMS (g)					
	Nanofil 116	Cloisite 30B	Cloisite 20A	Υδροξυ- απατίτης	Aerosil R972	Bioactive glass
1	0.6	0.784	0.876	-	-	-
2	1.2	1.569	1.752	-	1.2	1.2
3.5	2.1	2.745	3.066	-	-	-
5	3.0	3.922	4.380	3.0	3.0	3.0
8	4.8	6.275	7.007	4.8	4.8	4.8
10	6.0	7.843	8.759	6.0	-	-
12	-	-	-	7.2	-	-
20	-	-	-	12.0	-	-

Στη συνέχεια, εφαρμόστηκαν υπέρηχοι για 6 min, ώστε να επιτευχθεί η διασπορά του μέσου ενίσχυσης στην μάζα του ελαστομερούς. Ο χρόνος εφαρμογής των υπερήχων επιλέχθηκε μετά από διεξοδική μελέτη της διασποράς των νανοσωματιδίων στο ελαστομερές. Για χρόνους μικρότερους των 6min, διαπιστώθηκαν συσσωματώματα στην μάζα της πολυσιλοξάνης, με εμφανής κορυφές κατά την περίθλαση ακτίνων X. Αντίθετα, για μεγαλύτερους χρόνους, η κορυφή περίθλασης ακτίνων X, δεν παρουσίαζε σημαντική μεταβολή, με αποτέλεσμα η διασπορά των νανοσωματιδίων να μην επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τα 6min και πάνω. Ανά λεπτό, γινόταν εξαγωγή του δοκιμίου και τοποθέτησή του σε παγόλουτρο, προκειμένου να ψυχθεί και να αποφευχθεί η αποδόμησή του. Μετά το πέρας των υπερήχων, στα συστήματα συμπύκνωσης προστέθηκαν 0.4g καταλύτη και 9g μέσο βουλκανισμού, ενώ στα συστήματα προσθήκης προστέθηκε 0.02g καταλύτη και 0.8g μέσο διασταύρωσης. Στην συνέχεια, ακολούθησε ανάδευση για την ομογενοποίηση του καταλύτη και του μέσου διασταύρωσης σε όλη την μάζα της πολυσιλοξάνης και τέλος έγινε χύτευση του δείγματος σε ειδικά καλούπια αλουμινίου για την μορφοποίηση και την επίτευξη του επιθυμητού σχήματος.

## 4.4 Εξοπλισμός και μέθοδοι

### 4.4.1 Ιξωδομετρία Brookfield

#### 4.4.1.1 Αρχή της μεθόδου

Το ιξωδόμετρο Brookfield είναι ένα όργανο που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση του ιξώδους στα ρευστά.

Το όργανο μετρά τη διατμητική τάση, μέσω ενός άξονα που περιστρέφεται με καθορισμένη, σταθερή ταχύτητα, ενώ είναι βυθισμένος στο δείγμα. Μέσω της καθυστέρησης της περιστροφής του στελέχους προσδιορίζεται, με τη βοήθεια υπολογιστή, η τιμή του ιξώδους. Ο συσχετισμός αυτός οφείλεται στο γεγονός ότι η ροπή στρέψης είναι ανάλογη με την ιξώδη έλξη και κατά συνέπεια με το ιξώδες <sup>[1]</sup>.

Τα ιξωδόμετρα Brookfield παρέχουν πολλά πλεονεκτήματα. Αυτά είναι:

- η συνεχής περιστροφή του στελέχους επιτρέπει να γίνονται μετρήσεις συναρτήσεως του χρόνου, ούτως ώστε να αναλύονται ρευστά που το ιξώδες τους μεταβάλλεται συναρτήσεως του χρόνου καταπόνησης,
- ο ρυθμός διάτμησης είναι σταθερός, οπότε μπορούν να χρησιμοποιηθούν τόσο νευτωνικά, όσο και μη νευτωνικά ρευστά,
- με την περιστροφή του άξονα σε διαφορετικές ταχύτητες μπορούν να αναλυθούν ρευστά των οποίων η τιμή του ιξώδους εξαρτάται από το ρυθμό διάτμησης.

Τα ιξωδόμετρα Brookfield εφαρμόζονται ευρέως στη βιομηχανία για τον καθορισμό του απόλυτου ιξώδους όλων των τύπων υγρών, καθώς μπορεί να δώσει αποτελέσματα σε πολύ υψηλές τιμές ιξώδους.

Υπάρχουν διάφορα μοντέλα ιξωδομέτρων Brookfield, αναλόγως την εφαρμογή:

- Χαμηλού ιξώδους – LV: χρησιμοποιούνται για διαλύτες, χημικές ουσίες, καλλυντικά, μελάνια, πολυμερή διαλύματα, συστήματα επιστρώσεων,
- Μέσου ιξώδους – RV: χρησιμοποιούνται για κεραμικούς πηλούς, χρώματα επίστρωσης, επιστρώματα επιφάνειας, βερνίκια,
- Υψηλού ιξώδους – HA/HB: χρησιμοποιούνται για άσφαλτο, πηκτώματα, κόλλες, στεγανωτικές ουσίες.

#### 4.4.1.2 Πειραματική διαδικασία

Στα πλαίσια της εργασίας αυτής, το ιξωδόμετρο Brookfield DV-II+ Pro της εταιρείας Brookfield (Σχήμα 4.12) χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της εξέλιξης του ιξώδους κατά την πορεία του βουλκανισμού. Σε ποτήρι ζέσεως υψηλού τύπου ζυγίστηκαν 40 g σιλικόνης συμπύκνωσης, χαμηλού μεσαίου και υψηλού μοριακού βάρους. Σε ζυγό ακριβείας προστέθηκε κατάλληλη ποσότητα του εκάστοτε μέσου ενίσχυσης, προκειμένου να παρασκευαστούν νανοσύνθετα περιεκτικότητας 0, 1, 2, 3.5, 5, 8 και 10phr. Ακολούθησε ανάδευση για την αποφυγή συσσωματωμάτων και εφαρμογή υπερήχων για 6 min για τη διασπορά του μέσου ενίσχυσης στη σιλικόνη. Κατόπιν και αφού δοκίμιο βρισκόταν σε θερμοκρασία δωματίου, προστέθηκαν 0.267 g καταλύτη και 6g μέσου διασταύρωσης. Μετά από σύντομη ανάμειξη το στέλεχος του ιξωδομέτρου εμβαπίστηκε στο δείγμα και άρχισε η καταγραφή.



Σχήμα 4.12: Ιξωδόμετρο Brookfield.

#### 4.4.2 Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier

##### 4.4.2.1 Αρχή της μεθόδου

Η φασματοφωτομετρία υπερύθρου βασίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα μόρια μιας ένωσης, τα οποία διεγείρονται σε υψηλότερες στάθμες δόνησης ή περιστροφής. Ενεργά υπέρυθρες ενώσεις είναι αυτές στις οποίες οι δονήσεις και οι περιστροφές των ατόμων τους έχουν μια διαρκή διπολική ροπή, όπως για παράδειγμα στα μόρια που αποτελούνται από ετεροάτομα ή στα μόρια που αλλάζει η διπολική ροπή κατά τη διάρκεια της περιστροφικής και δονητικής διαδικασίας. Η περιοδική αλλαγή της διπολικής ροπής λόγω περιστροφής ή δόνησης επιτυγχάνεται μόνο με ορισμένες συχνότητες. Απορρόφηση συμβαίνει όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία έχει την ίδια συχνότητα με τη συχνότητα του διπόλου.

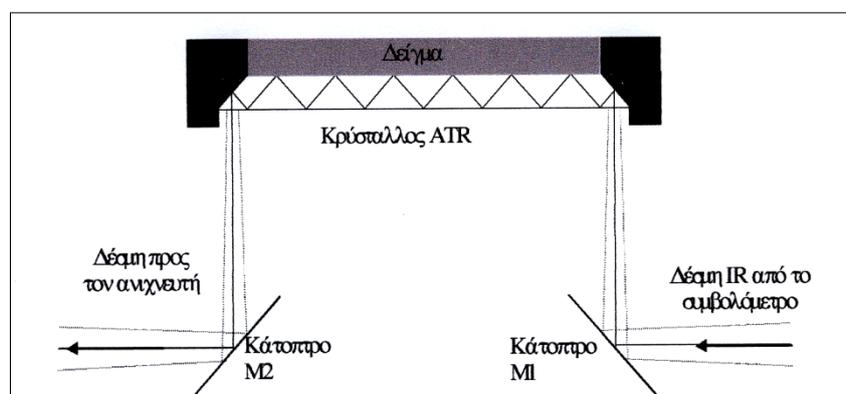
Γενικά το φάσμα απορρόφησης υπερύθρου αποτελεί μια θεμελιώδη ιδιότητα κάθε μορίου και χρησιμεύει στην ποιοτική ανάλυση για τη διαλεύκανση της δομής μιας ένωσης, δηλαδή τη φύση των ατόμων που βρίσκονται στο μόριο και τη διάταξή τους στο χώρο. Επειδή το ποσό της απορροφούμενης ενέργειας είναι συνάρτηση του αριθμού των υπαρχόντων μορίων, το IR φάσμα μας δίνει πληροφορίες και ως προς τη συγκέντρωση ενός συστατικού σε ένα δείγμα, συγκρίνοντας το βάθος μιας χαρακτηριστικής ταινίας απορρόφησης προς το βάθος της ίδιας ταινίας ενός φάσματος που περιέχει γνωστή συγκέντρωση του εν λόγω συστατικού <sup>[2]</sup>.

##### 4.4.2.2 Λήψη φάσματος FT-IR με την τεχνική της εξασθενημένης ολικής ανάκλασης, ATR

Η φασματοσκοπία εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (ATR) χρησιμοποιείται για συλλογή φασμάτων από ρευστά υλικά και δειγμάτων σε μορφή φιλμ, όπως πολυμερή, ελαστικά, υφάσματα κτλ. Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει τη χρήση ενός εξαρτήματος που ονομάζεται ATR. Η υπέρυθρη ακτινοβολία μέσω του κατόπτρου  $M_1$  ανακλάται εσωτερικά στον κρύσταλλο από ZnSe με μια γωνία  $45^\circ$ . Η ακτινοβολία στον κρύσταλλο παράγει

πρόσκαιρο κύμα και από τις δύο πλευρές του κρυστάλλου. Έτσι, είναι δυνατή η λήψη φασμάτων ουσιών σε υδατικά μειώνοντας έντονα την απορρόφηση του διαλύτη. Όταν το δείγμα τοποθετείται στην επιφάνεια του κρυστάλλου απορροφά ακτινοβολία. Η εναπομένουσα ακτινοβολία ανιχνεύεται απευθείας από τον ανιχνευτή μέσω του κατόπτρου  $M_2$ .

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



Σχήμα 4.13: Εξάρτημα ATR.

#### 4.4.2.3 Πειραματική διαδικασία

Στην εργασία αυτή, χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Nicolet 6700 FTIR (Σχήμα 4.14) για τη μελέτη του βουλκανισμού συμπύκνωσης και προσθήκης. Σε ποτήρι ζέσεως ζυγίστηκαν 10g σιλικόνης συμπύκνωσης σε ζυγό ακριβείας και προστέθηκε κατάλληλη ποσότητα μέσου ενίσχυσης, προκειμένου να παρασκευαστούν νανοσύνθετα περιεκτικότητας 0, 2, 5 και 8phr Nanofil 116, Cloisite 30B και Cloisite 20A. Ακολούθησε ανάδευση για την ομογενοποίηση του μίγματος και εφαρμογή υπερήχων για 6 min για τη διασπορά του μέσου ενίσχυσης στη σιλικόνη. Έπειτα, προστέθηκαν 0.067 g καταλύτη και 1.5 g μέσου διασταύρωσης. Μετά από σύντομη ανάμειξη το δείγμα απλώνεται επιμελώς στον υποδοχέα. Η ταχύτητα σάρωσης καθορίστηκε στα 1.26. Πειράματα διεξήχθησαν σε κάποιες από τις παραπάνω περιεκτικότητες νανοσυνθέτων με ταχύτητα σάρωσης 0.6329. Ομοίως, στην πολυσιλοξάνη προσθήκης μελετήθηκε ο βουλκανισμός των νανοσυνθέτων Nanofil 116, Cloisite 30B και Cloisite 20A, για αναλογίες 0, 2, και 5phr αντίστοιχα. Σε όλα τα φάσματα εφαρμόστηκε αυτόματη εξομάλυνση (automatic smooth) τρεις φορές.



**Σχήμα 4.14:** Nicolet 6700 FTIR.

#### 4.4.3 Περίθλαση ακτίνων X

##### 4.4.3.1 Αρχή της μεθόδου

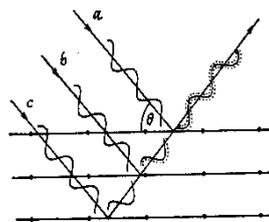
Στην οπτική περιοχή, η μελέτη του φάσματος και της κατανομής της ενέργειας στα διάφορα μήκη κύματος επιτυγχάνεται κυρίως με δύο μεθόδους:

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

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

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

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



**Σχήμα 4.15:** Ανάκλαση ακτίνων X από παράλληλα επίπεδα.

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

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

όπου:

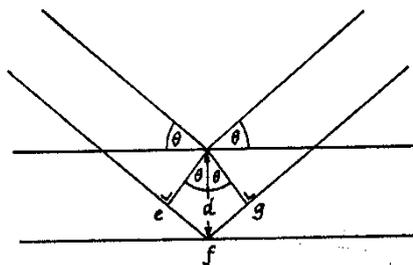
n ακέραιος αριθμός,

λ το μήκος κύματος των ακτίνων X,

d η απόσταση μεταξύ των επιπέδων των ατόμων και

θ η συμπληρωματική της γωνίας πρόσπτωσης.

Αυτό μπορούμε να το δούμε και στο παρακάτω σχήμα



**Σχήμα 4.16:** Ανάκλαση ακτίνων X.

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

- κρατούμε σταθερό το θ και μεταβάλλουμε το λ (Μέθοδος Laue)
- κρατούμε σταθερό το λ και μεταβάλλουμε τη γωνία θ (Μέθοδοι κόνεως και περιστροφής).

Από τα σημαντικότερα προβλήματα, τα οποία εμφανίζονται κατά την εξέταση των υλικών με ακτίνες-X είναι η απορρόφηση των ακτίνων – X από τα υλικά, η οποία έχει σαν αποτέλεσμα τον περιορισμό της διεισδυτικότητας των ακτίνων –X σε ικανό βάθος και κατά συνέπεια η μη άντληση ικανών στοιχείων, τα οποία είναι χρήσιμα για την ποιοτική και κυρίως την ποσοτική ανάλυση του εξεταζόμενου υλικού <sup>[4]</sup>.

#### 4.4.3.2 Πειραματική διαδικασία

Μετά την προσθήκη του συστήματος βουλκανισμού στο νανοςύνθετο σιλικόνης - μέσου ενίσχυσης, μέρος του ρευστού αποχύθηκε σε καλούπια έτσι ώστε να παρασκευαστούν

δοκίμια διαστάσεων 4x4 cm και πάχους περίπου 1mm. Αφού ολοκληρώθηκε ο βουλκανισμός των δοκιμίων, αυτά τεμαχίστηκαν ώστε να έχουν διαστάσεις 3x3 cm. Έπειτα, τα δοκίμια τοποθετήθηκαν στη διάταξη XRD του Σχήματος 4.17, σε θερμοκρασία δωματίου. Τα πειράματα διεξήχθησαν με περιθλασίμετρο (40 kV, 30 mA), με ακτινοβολία Cu (μήκους κύματος  $\lambda=0.154$  nm), ρυθμού  $2^\circ/\text{min}$  σε εύρος  $2-10^\circ$ . Η περιθλαση ακτίνων X εφαρμόστηκε σε όλα τα συστήματα πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης και προσθήκης.



Σχήμα 4.17: 5000 Diffractometer Siemens.

#### 4.4.4 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

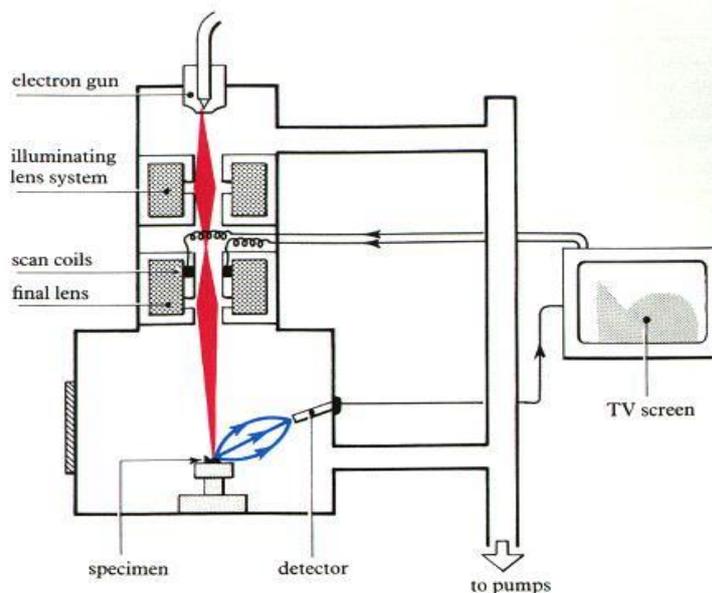
##### 4.4.4.1 Αρχή της μεθόδου

Για να έχουμε μια σαφή εικόνα της μορφολογίας του ελαστομερούς, η πιο κατάλληλη μέθοδος είναι αυτή της ηλεκτρονικής μικροσκοπικής ανάλυσης, (SEM). Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM: Scanning Electron Microscopy) είναι ένας τύπος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου ικανού να παράγει εικόνες υψηλής ευκρίνειας της επιφάνειας ενός δείγματος. Η ευκρίνεια της εικόνας μπορεί να φτάσει μέχρι και τα 0.5 nm.

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

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

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



Σχήμα 4.18: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

Η παρατήρηση της μορφολογίας των δοκιμίων, στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, έγινε σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM) 515 της εταιρίας Philips, σε τάση 25-30 kV, υπό γωνία προσπτώσεως της ακτινοβολίας 20°.

#### 4.4.4.2 Πειραματική διαδικασία

Για τη μελέτη της δομής των υλικών και ειδικότερα της διασποράς του μέσου ενίσχυσης στην μάζα του ελαστομερούς, λήφθηκαν τομές των δοκιμίων μετά από κρυογενή θραύση σε υγρό άζωτο.

Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη της βιοσυμβατότητας, και ειδικότερα για την μελέτη της κυτταρικής ανάπτυξης στην επιφάνεια των νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης. Προκειμένου να ληφθεί εικόνα, απαιτείται επικάλυψη με χρυσό λόγω της μονωτικής ιδιότητας των σιλικονών. Η επικάλυψη των δοκιμίων έγινε με ιοντοβολή σε μηχάνημα Polaron 5100. Για να γίνει επαρκής επικάλυψη με χρυσό, 5 έως 10 nm, χρειάζεται η παραμονή τους στο θάλαμο από 90 έως 150 sec. Όταν το κενό στο θάλαμο φτάσει στα 0.08 torr, αυξάνεται η τάση στα 2.5 kV. Τότε αρχίζει η επικάλυψη των δοκιμίων με χρυσό, που πρέπει να γίνεται με ρεύμα 20 έως 25 mA.

### 4.4.5 Θερμοβαρυσμετρική Ανάλυση (TGA)

#### 4.4.5.1 Αρχή της μεθόδου

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

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

Στη θερμοβαρυσμετρική ανάλυση, η μάζα ενός δείγματος καταγράφεται συνεχώς σε σχέση με τη θερμοκρασιακή μεταβολή της. Το δείγμα βρίσκεται σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα (οξειδωτική, αναγωγική ή αδρανή) με τη βοήθεια φέροντος αερίου, το οποίο μπορεί να απομακρύνει τα παραγόμενα προϊόντα. Το γράφημα βάρους – θερμοκρασίας που είναι το αποτέλεσμα μιας ανάλυσης TGA παρουσιάζει τη μάζα του δείγματος ή την επί τοις % απώλεια της μάζας του δείγματος σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Η καμπύλη αυτή ονομάζεται TGA – θερμογράφημα ή καμπύλη θερμικής διάσπασης <sup>[5]</sup>.

#### 4.4.5.2 Πειραματική διαδικασία

Από τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν (με 60 g σιλικόνης) ζυγίστηκαν 8–10mg του εκάστοτε νανοσυνθέτου και τοποθετήθηκαν σε ειδικά κεραμικά καψίδια. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία 25–700 °C, με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 10 °C/min με διαβίβαση αζώτου, σε όργανο της εταιρείας Mettler – Toledo (μοντέλο TGA – DTA). Επίσης, σε κάθε νανοσύνθετο πραγματοποιήθηκαν τρία δείγματα, έτσι ώστε να διαπιστωθεί η επαναληψιμότητα της μέτρησης.



**Σχήμα 4.19:** Όργανο TGA.

#### 4.4.6 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

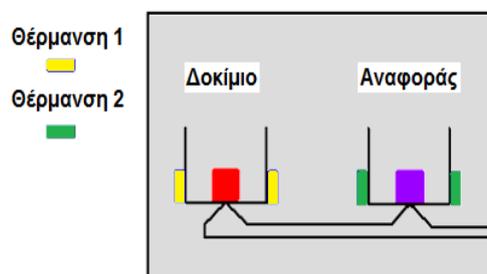
##### 4.4.6.1 Αρχή λειτουργίας

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

Κατά την ανάλυση με DSC, το υπό εξέταση δείγμα και το δείγμα αναφοράς θερμαίνονται σε ελεγχόμενες συνθήκες και καταγράφεται συνεχώς η θερμοκρασία, ο χρόνος της ανάλυσης και η θερμότητα που εκλύεται ή απορροφάται από το δοκίμιο. Μείωση ή αύξηση της ενέργειας που δίνεται για αυτό το σκοπό στο δείγμα αντιστοιχεί στην εμφάνιση φυσικών ή χημικών φαινομένων.

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

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



**Σχήμα 4.20:** Το δείγμα αναφοράς και το υπό εξέταση δοκίμιο θερμαίνονται σε δύο διαφορετικά θερμαντικά στοιχεία.

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

#### 4.4.6.2 Πειραματική διαδικασία

Από τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν ζυγίστηκαν 8–10mg και τοποθετήθηκαν σε ειδικά καψίδια αλουμινίου. Τα δοκίμια τοποθετήθηκαν στο φούρνο του οργάνου, τοποθετώντας και ένα κενό καψίδιο στην θέση αναφοράς. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που ακολουθήθηκε περιελάμβανε ψύξη από τους 30 °C στους -140 °C με ρυθμό 10 °C/min, διατήρηση στους -140 °C για 10 min και θέρμανση από τους -140 °C στους 30 °C με ρυθμό 10 °C/min με ταυτόχρονη διαβίβαση αζώτου.



**Σχήμα 4.21:** Όργανο DSC.

#### 4.4.7 Δοκιμή σε εφελκυσμό

##### 4.4.7.1 Γενικές αρχές

Μια από τις πιο συνηθισμένες μηχανικές δοκιμές για το χαρακτηρισμό των υλικών είναι ο εφελκυσμός. Από τη δοκιμή αυτή λαμβάνονται κρίσιμες πληροφορίες για τη μηχανική συμπεριφορά των υλικών, κατά τη διαδικασία σχεδιασμού νέων προϊόντων. Συνήθως, ένα δοκίμιο παραμορφώνεται μέχρι την θραύση του, αυξάνοντας σταδιακά το εφελκυστικό φορτίο που εφαρμόζεται μονοαξονικά κατά μήκος του μεγάλου άξονα του δοκιμίου. Οι μηχανές δοκιμής εφελκυσμού σχεδιάζονται, έτσι ώστε να επιμηκύνουν τα δοκίμια με σταθερό ρυθμό, και να μετρούν συνεχώς και ταυτόχρονα το ακαριαία εφαρμοζόμενο φορτίο, αλλά και την προκύπτουσα επιμήκυνση. Μια τυπική δοκιμή τάσης-παραμόρφωσης καλύπτει αρκετά λεπτά της ώρας και είναι καταστρεπτική, καθώς το δοκίμιο υπόκειται σε μόνιμη παραμόρφωση ή επέρχεται θραύση του.

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

Όλα τα διαγράμματα τάσης – παραμόρφωσης έχουν το κοινό γνώρισμα, πως στην περιοχή των μικρών παραμορφώσεων, οι τάσεις είναι ανάλογες των παραμορφώσεων. Η περιοχή στην οποία συμβαίνει αυτό ονομάζεται ελαστική περιοχή και σε αυτή η σχέση μεταξύ τάσης και παραμόρφωσης, αποδίδεται από το νομό του Hooke, και είναι γραμμική και ανεξάρτητη από το χρόνο. Η σταθερά αναλογίας ονομάζεται μέτρο ελαστικότητας ή μέτρο του Young. Στην περίπτωση μονοαξονικής φόρτισης, δηλαδή στην περίπτωση του εφελκυσμού ή θλίψης, ισχύει:  $\sigma = E\epsilon$ , όπου  $E$  το μέτρο ελαστικότητας.

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

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

##### 4.4.7.2 Πειραματική διαδικασία

Από τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν κόπηκαν με ειδικό κοπτικό μηχάνημα της εταιρίας Zwick (τύπος 7103) (Σχήμα 4.22), το οποίο φέρει κοπτική κεφαλή, τέτοια ώστε οι διαστάσεις των δοκιμίων εφελκυσμού να είναι σύμφωνες με το ASTM D638, δοκίμια τετραγωνικής διατομής. Κάθε πλακίδιο μορφοποιημένου υλικού δίνει τελικά 4 δοκίμια εφελκυσμού.



Σχήμα 4.22: Μηχάνημα κοπής δοκιμίων (αριστερά), διάταξη δοκιμής σε εφελκυσμό (δεξιά).

Πίνακας 4.16: Διαστάσεις δοκιμίου τύπου IV (ASTM D638), Πηγή: Πρότυπο ASTM D638.

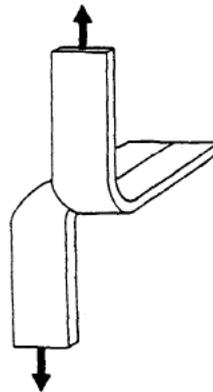
Διάσταση	Σύμβολο	Τιμή (mm)
Πάχος δοκιμίου	T	2.2±0.1
Πλάτος δοκιμίου	W	6.0±0.5
Μήκος περιοχής λαιμού	L	33.0±0.5
Συνολικό πλάτος δοκιμίου	W <sub>0</sub>	19.6±6.0
Συνολικό μήκος δοκιμίου	L <sub>0</sub>	115
Απόσταση μεταξύ των σημείων μέτρησης της επιμήκυνσης	G	25.0±0.13
Αρχική απόσταση αρπάγων	D	64±5
Ακτίνα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

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

#### 4.4.8 Αντοχή στο σχισμό

##### 4.4.8.1 Γενικές αρχές

Για τη μέτρηση της αντοχής στο σχισμό, προβλέπεται η δημιουργία σχισμής ορισμένου μήκους σε ειδικά δοκίμια και καταγράφεται η δύναμη που απαιτείται για τη διάδοση της σχισμής κατά μήκος του δοκιμίου. Στο Σχήμα 4.23 που ακολουθεί παρουσιάζεται το είδος του δοκιμίου που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις, οι διαστάσεις του είναι : 75 x 25 x 0,5 mm, και με σχισμή μήκους 25 mm.



**Σχήμα 4.23:** Δοκίμιο για μέτρηση της αντοχής σε σχισμό.

##### 4.4.8.2 Πειραματική διαδικασία

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

#### 4.4.9 Σκληρότητα

##### 4.4.9.1 Γενικές αρχές

Σκληρότητα είναι η ιδιότητα ενός υλικού που προσδιορίζεται από την αντίσταση που παρουσιάζει στην επιφανειακή διείσδυση άλλου υλικού υπό την επίδραση δύναμης. Ως σκληρότητα επίσης μπορεί να χαρακτηριστεί και η αντίσταση του υλικού στη διείσδυση κάποιας αιχμηρής ή σφαιρικής ακίδας καθώς και η αντίσταση του στη χαραγή από κάποιο αιχμηρό αντικείμενο. Η σκληρότητα των υλικών μετράται από τους μετρητές επιφανειακής σκληρότητας (Durometers). Η βασική λειτουργία αυτών των μετρητών συνίσταται στη διείσδυση αιχμηρής ακίδας στην επιφάνεια του δείγματος. Για τη μέτρηση της σκληρότητας ελαστικών, ελαστομερών και σχετικά μαλακών πλαστικών χρησιμοποιούνται σκληρόμετρα τύπου Shore A, ενώ ο τύπος D χρησιμοποιείται για σκληρά πλαστικά. Η σκληρότητα σκληρών πλαστικών μπορεί να χαρακτηριστεί και με διάφορους τύπους Rockwell ή μεθόδους με χάραξη από σφαίρα. Όλες οι μέθοδοι μετρούν τη σκληρότητα επιφάνειας και όχι τη σκληρότητα του εσωτερικού του δοκιμίου. Σε όλους τους τύπους Shore η κλίμακα είναι από

0 έως 100. Οι τύποι μετρητών διαφέρουν μεταξύ τους σε δύο σημεία, στη γεωμετρία της ακίδας τους και στο μέγιστο φορτίο τους. Ο τύπος A έχει αμβλεία ακίδα διαμέτρου 0,031 in., ενώ ο τύπος D έχει σφαιρική ακίδα διαμέτρου 0,004 in. σε ακτίνα. Το μέγιστο φορτίο για τον τύπο A είναι 882 g ενώ για τον τύπο D είναι 4,54 kg.

#### 4.4.9.2 Πειραματική διαδικασία

Για τον προσδιορισμό της σκληρότητας, χρησιμοποιήθηκαν νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης πάχους 3cm. Για καλύτερα αποτελέσματα η επιφάνεια των δοκιμίων πρέπει να είναι απολύτως επίπεδη. Η μέτρηση γίνεται σε θερμοκρασία δωματίου και η τιμή λαμβάνεται 5 δευτερόλεπτα μετά τη διείσδυση της ακίδας στην επιφάνεια του υλικού. Σε κάθε περίπτωση έγιναν δέκα μετρήσεις και υπολογίσθηκαν οι μέσοι όροι. Η μέτρηση της σκληρότητας έγινε στην κλίμακα Shore A .

#### 4.4.10 Διόγκωση σε τολουένιο

##### 4.4.10.1 Αρχή της μεθόδου

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

Τα πλέγματα είναι αδιάλυτα σε όλους τους διαλύτες που δεν τα διασπούν. Η επίδραση ενός διαλύτη σε δεδομένο πολυμερές πλέγματος μπορεί να είναι αμελητέα ή οδηγεί στη διόγκωσή του. Κατά την πορεία της διόγκωσης παρατηρείται αύξηση του όγκου του πλέγματος, εξαιτίας της διείσδυσης των μορίων του διαλύτη στη μάζα του. Η αύξηση του όγκου, αναγκάζει τα τμήματα της αλυσίδας μεταξύ των συνδέσεων να παραμορφωθούν και να λάβουν σχηματισμούς με μεγαλύτερο μήκος. Όσο προχωρεί η διείσδυση του διαλύτη τόσο αυξάνει η παραμόρφωση των τμημάτων της αλυσίδας, και επομένως η τάση για επαναφορά στον αρχικό σχηματισμό. Η πρόοδος της πορείας οδηγεί σε μια κατάσταση ισορροπίας ανάμεσα στην τάση για διείσδυση του διαλύτη και την τάση για επαναφορά. Η ισορροπία επιτυγχάνεται και η διόγκωση σταθεροποιείται σε δεδομένο μέγιστο μέγεθος, όταν οι οσμωτικές δυνάμεις που ωθούν τη διόγκωση εξισορροπηθούν από τις ελαστικές δυνάμεις επαναφοράς, που αναπτύσσονται στα παραμορφωμένα τμήματα της αλυσίδας.

Ο μηχανισμός της διόγκωσης εξηγείται με τον εξής τρόπο: Στην αρχή παρατηρείται μετατόπιση ενός τμήματος του μορίου του πολυμερούς η οποία δημιουργεί ένα «κενό» χώρο που καταλαμβάνεται αμέσως από ένα ευκίνητο μόριο διαλύτη. Η συνέχιση αυτής της πορείας οδηγεί στη διόγκωση του πολυμερούς που λαμβάνει τη μορφή ογκώδους πηγματος. Σε πολλές περιπτώσεις ο όγκος του διογκωμένου πλέγματος είναι κατά πολλές φορές μεγαλύτερος του αρχικού. Η έκταση της διόγκωσης είναι συνάρτηση της πυκνότητας του πλέγματος για δεδομένο πάντα διαλύτη και δεδομένες συνθήκες διόγκωσης. Όσο μεγαλύτερη είναι η διόγκωση, τόσο μικρότερη είναι η πυκνότητα του πλέγματος.

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

Μέσω της διόγκωσης αποκτώνται δύο σημαντικές πληροφορίες:

α) η αντίσταση του πλέγματος στο διαλύτη

**β)** η πυκνότητα του πλέγματος, η οποία έχει άμεση επίδραση και στις μηχανικές ιδιότητές του.

Το μέσου αριθμού μοριακό βάρος των τμημάτων της αλυσίδας μεταξύ των συνδέσεων διασταύρωσης,  $M_c$ , αποτελεί μια από τις πιο βασικές παραμέτρους χαρακτηρισμού των πλεγμάτων και μια βασική μέθοδος προσδιορισμού του είναι και η διόγκωση<sup>[3]</sup>.

#### 4.4.10.2 Πειραματική διαδικασία

Από τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν παραλήφθηκαν με τεμαχισμό τέσσερα, μικρά δισκία από τα νανοσύνθετα 0, 2 και 5phr των εκάστοτε μέσων ενίσχυσης. Τα δισκία παχυμετρήθηκαν και ζυγίστηκαν σε αναλυτικό ζυγό τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων. Το πάχος των δοκιμίων κυμαινόταν από 2 – 3 mm και το βάρος τους από 1 – 2 g. Στον πυθμένα τους είχε τοποθετηθεί μικρό κομμάτι μεταλλικού πλέγματος, ώστε να είναι δυνατή η προσρόφιση του διαλύτη και από τις δύο πλευρές του δισκίου. Στη συνέχεια, εμβαπτίστηκαν σε ποτήρια ζέσεως που και περιείχαν 200 ml τολουενίου.

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

#### 4.4.11 Έκθεση σε θάλαμο επιταχυνόμενης γήρανσης

##### 4.4.11.1 Αρχές λειτουργίας

Η ανθεκτικότητα που παρουσιάζουν τα ελαστομερή σιλικόνης, κατά την έκθεσή του στην ακτινοβολία, τη θερμότητα και την υγρασία έχει μεγάλη σημασία σε πολλές εφαρμογές. Είναι γνωστό ότι οι παράμετροι αυτοί προκαλούν μεταβολές στις φυσικές και οπτικές ιδιότητες τόσο των σιλικονών όσο και των νανοσυνθέτων αυτών. Για να παρατηρήσουμε λοιπόν τις αλλαγές των ιδιοτήτων χρησιμοποιούνται θάλαμοι επιταχυνόμενης γήρανσης, στους οποίους προσπαθούμε να προσομοιάσουμε με επιταχυνόμενους ρυθμούς τις πραγματικές περιβαλλοντικές συνθήκες. Έτσι στους θαλάμους αυτούς επικρατούν οι ακόλουθες συνθήκες:

- Υπεριώδης ακτινοβολία

Χαρακτηριστική είναι η μεταβολή που προκαλεί το φως τόσο στις οπτικές ιδιότητες όσο και στις φυσικοχημικές ιδιότητες των πολυμερών. Ως πηγή φωτός χρησιμοποιούνται λάμπες που φθορίζουν υπεριώδη ακτινοβολία. Οι λάμπες αυτές δεν έχουν κατασκευαστεί για να προσομοιώνουν ολόκληρη την περιοχή του φάσματος του φυσικού ηλιακού φωτός. Ωστόσο προσομοιώνεται μόνο η βλαβερή υπεριώδης περιοχή του ηλιακού φωτός. Παρότι μόνο το 5% της ηλιακής ακτινοβολίας που πέφτει στη γη αποτελείται από υπεριώδη ακτινοβολία, αυτή και μόνο είναι υπεύθυνη για τις αλλαγές που λαμβάνουν χώρα στα πολυμερή.

- Υγρασία

Μια άλλη σημαντική παράμετρος που είναι δυνατόν να επιδράσει δυσμενώς στις ιδιότητες των χρωμάτων είναι η υγρασία. Το νερό στην ατμόσφαιρα οφείλεται στην πάχνη, τη βροχή ή το λιώσιμο των πάγων και του χιονιού. Έτσι το νερό αυτό είναι πιθανό να

απορροφηθεί ή να διαπεράσει το στρώμα επικάλυψης. Η υγρασία μπορεί να προσομοιωθεί με ψεκάσμο νερού, συμπύκνωμα, ομίχλη ή εμβάπτιση. Ο καλύτερος τρόπος προσομοίωσης της επίδρασης της υγρασίας του περιβάλλοντος σε οργανικά υλικά είναι με συμπύκνωμα. Το νερό που βρίσκεται στον πυθμένα του θαλάμου θερμαίνεται και γεμίζει το θάλαμο με ζεστούς ατμούς δημιουργώντας υγρασία 100% σε θερμοκρασία 40°C με 50°C.

Λόγω του ότι η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει εναλλασσόμενους κύκλους υγρασίας, κατά τον ξηρό κύκλο συμβαίνει αντίστροφη διαπέραση ή εξάτμιση. Η διεργασία με την οποία λαμβάνει χώρα η υποβάθμιση και πόσο γρήγορα αυτή συμβαίνει εξαρτάται από τη διαπερατότητα του υλικού και το χρόνο επαφής που απαιτείται για να αρχίσει η διείδυση του νερού. Ανάλογα με τη συσκευή που χρησιμοποιείται μπορεί να αυξηθεί η έκθεση σε υγρασία είτε αυξάνοντας τον αριθμό των ξηρών/υγρών κύκλων είτε αυξάνοντας το χρόνο έκθεσης στην υγρασία.

- **Θερμοκρασία**

Ο τρίτος παράγοντας της επιταχυνόμενης γήρανσης είναι η θερμοκρασία. Η υποβάθμιση των υλικών συμβαίνει πολύ πιο γρήγορα σε αυξημένες θερμοκρασίες, ενώ η διακύμανση της θερμοκρασίας οδηγεί στην άσκηση δυνάμεων διαστολής και συστολής σε αυτά. Οι δυνάμεις αυτές μπορεί να αυξηθούν εξαιτίας της διαστολής και συστολής του ίδιου του υποστρώματος και μπορεί να οδηγήσει σε δημιουργία ρωγμών, ξεφλούδισμα και απώλεια πρόσφυσης. Η αυξημένη θερμοκρασία επιπλέον επιταχύνει τη δράση των υπολοίπων παραμέτρων της επιταχυνόμενης γήρανσης, δηλαδή της υγρασίας και της ακτινοβολίας. Η επιλεγόμενη θερμοκρασία για το κάθε πείραμα εξαρτάται από το αναμενόμενο εύρος τιμών θερμοκρασίας για κάθε είδος δείγματος που εξετάζεται.

#### 4.4.11.2 Πειραματική διαδικασία

Στη σειρά πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν σε σιλικόνες συμπύκνωσης και νανοσύνθετα αυτής, χρησιμοποιήθηκε θάλαμος επιταχυνόμενης γήρανσης τύπου QUV-Weathering Testers της εταιρείας Q-Panel, Lab Products (Σχήμα 4.24).



**Σχήμα 4.24:** Θάλαμος επιταχυνόμενης γήρανσης QUV.

Σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D 4329-99, τα δείγματα ήταν εκτεθειμένα σε εναλλασσόμενους κύκλους των 8h ακτινοβολίας και 4h υγρασίας σε θερμαινόμενο

περιβάλλον. Για την υπεριώδη ακτινοβολία χρησιμοποιήθηκαν λάμπες τύπου UVB-313, ενώ η υγρασία δημιουργήθηκε με θερμαινόμενο υδρόλουτρο δημιουργώντας συμπύκνωμα. Συγκεκριμένα οι συνθήκες κάθε κύκλου ήταν : (1) υπεριώδης UV – ακτινοβολία έντασης  $0,76 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{nm})$  σε θερμοκρασία  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  και (2) δημιουργία συμπυκνώματος σε θερμοκρασία  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Το χρωματόμετρο που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση των πειραματικών μετρήσεων, είναι το Micromatch plus της εταιρείας Sheen Instruments (Σχήμα 4.25) και τα αποτελέσματα εκφράστηκαν στην κλίμακα CIELAB (L, a, b).



**Σχήμα 4.25:** Χρωματόμετρο Micromatch plus.

Πρόκειται για ένα φορητό χρωματόμετρο που λειτουργεί με μπαταρία και αποτελείται από μια λαβή στο άκρο της οποίας βρίσκεται η κεφαλή μέτρησης, καθώς επίσης και από έναν επεξεργαστή δεδομένων. Έχει μνήμη αποθήκευσης των μετρήσεων αλλά και τη δυνατότητα εκτύπωσής τους. Στο σύστημα περιλαμβάνεται επιπλέον πρότυπα δείγματα χρωματικών πλακετών βαθμονόμησης (calibration).

#### 4.4.12 Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού φωτός (UV-VIS)

##### 4.4.12.1 Αρχή της μεθόδου

Απορρόφηση υπεριώδους (ultra violet 180-100 nm), ή ορατής ακτινοβολίας (visual 400-800 nm), προκαλεί μόνο ηλεκτρονικές διεγέρσεις, δηλαδή διεγέρσεις ηλεκτρονίων της στοιβάδας σθένους, που μεταβαίνουν από μια δεσμική σε μια αντιδεσμική κατάσταση, χωρίς όμως να αλλάζουν τον κύριο κβαντικό αριθμό <sup>[6]</sup>.

Γενικά, οι φασματοσκοπικές μέθοδοι χημικής ανάλυσης, όπου ανήκει και η φασματοφωτομετρία UV-Vis, χρησιμοποιούνται ευρύτατα για την επίλυση διαφόρων χημικών προβλημάτων, που σχετίζονται με τη δομή, την κινητική, την ταυτοποίηση, την ποσοτική ανάλυση διαφόρων ενώσεων, κ.α. Τα πλεονεκτήματα αυτών των μεθόδων είναι η μικρή ποσότητα δείγματος που χρησιμοποιείται, το ότι δεν αποτελεί καταστρεπτική μέθοδο, η μεγάλη ακρίβεια και ευαισθησία, ο μικρός χρόνος μέτρησης, και γενικά οι ήπιες μέθοδοι μέτρησης. Οι περισσότερες από τις φασματοφωτομετρικές μεθόδους βασίζονται στην επίδραση κατάλληλης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε μια ουσία, που δεσμεύεται από τα άτομα, ή τα μόρια της ύλης και προκαλεί ηλεκτρονικές διεγέρσεις, διεγέρσεις πυρήνων, αλλαγές στην περιστροφή και τη δόνηση των μορίων. Στη συνέχεια, τα άτομα και τα μόρια επιστρέφουν συνήθως στην αρχική τους κατάσταση, αφού αποβάλλουν το ποσό της ενέργειας που απορρόφησαν. Η καταγραφή της έντασης της απορρόφησης σε συνάρτηση με το μήκος κύματος, ή τη συχνότητα της ακτινοβολίας αποτελεί το φάσμα απορρόφησης, που είναι γραμμωτό στα άτομα και ταινίες στα μόρια.

#### 4.4.12.2 Πειραματική διαδικασία

Η φασματοσκοπία υπεριώδους–ορατού φωτός εφαρμόστηκε για τη μελέτη της αποδέσμευσης της μετρονιδαζόλης από μήτρες πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης και προσθήκης, καθώς και νανοσυνθέτων Cloisite 30B σε περιεκτικότητες 2 και 5phr. Ειδικότερα, ζυγίστηκαν 20g σιλικόνης και κατάλληλη ποσότητα μέσου ενίσχυσης και προστέθηκαν 10phr μετρονιδαζόλης. Ακολούθησε ανάδευση για την ομοιόμορφη κατανομή του φαρμάκου και εφαρμογή υπερήχων για 6 min για την αποτελεσματική διασπορά της αργίλου. Κατόπιν, προστέθηκαν κατάλληλες ποσότητες του εκάστοτε συστήματος βουλκανισμού και μορφοποιήθηκαν σε ειδικά μεταλλικά καλούπια. Όταν ολοκληρώθηκε ο βουλκανισμός τους, κόπηκαν τρία δισκία από κάθε αναλογία σε κάθε σύστημα ξεχωριστά. Αυτά, αφού παχυμετρήθηκαν και ζυγίστηκαν, εμβαπτίστηκαν σε θερμοκρασία δωματίου σε ποτήρια ζέσεως σε τρία περιβάλλοντα μέσα (απιονισμένο νερό, ρυθμιστικό διάλυμα pH=7.4 και ρυθμιστικό διάλυμα pH=5.4) που παρασκευάστηκαν. Σε τακτά χρονικά διαστήματα λαμβανόταν 1ml από το ρυθμιστικό μέσο στο οποίο βρίσκονταν τα δισκία και έχοντας ως αναφορά ρυθμιστικό διάλυμα καταγραφόταν η απορρόφηση τους στα 277nm. Το φασματοφωτόμετρο που χρησιμοποιήθηκε ήταν Hitachi U-2800A. Η πρώτη μέτρηση πραγματοποιήθηκε 15min μετά την εμβάπτιση στο ρυθμιστικό. Όταν η τιμή της απορρόφησης ήταν μεγαλύτερη από 0.4, γινόταν κατάλληλη αραιώση. Μέχρι απορρόφηση 0.4, η καμπύλη αναφοράς είναι γραμμική. Η καμπύλη αναφοράς, ή βαθμονόμησης είναι η καμπύλη που προκύπτει από τη γραφική απεικόνιση των αριθμητικών τιμών μιας φυσικοχημικής ιδιότητας του δείγματος ( A ή T% ) σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση της ουσίας σε πρότυπα διαλύματα. Από την καμπύλη αναφοράς υπολογίζουμε αμέσως τη συγκέντρωση ενός άγνωστου διαλύματος. Όταν η απορρόφηση του περιβάλλοντος υγρού των δισκίων άρχισε να σταθεροποιείται, οι μετρήσεις διεξάγονταν σε πιο αραιά διαστήματα.



**Σχήμα 4.26:** Φασματοφωτόμετρο UV-Vis.

#### 4.4.13 Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (HPLC)

##### 4.4.13.1 Αρχή της μεθόδου

Η μέθοδος της Υγρής Χρωματογραφίας αποτελεί μέθοδο ανάλυσης, αλλά και τεχνική διαχωρισμού, που βασίζεται στη διαφορετική κατανομή των συστατικών ενός μίγματος μεταξύ μιας κινητής φάσης που είναι υγρή και μιας στατικής φάσης που μπορεί να είναι στερεή ή υγρή, μηχανικά ή χημικά προσδεδεμένη σε ένα στερεό υπόστρωμα. Στην υγρή χρωματογραφία, η κινητή φάση συμμετέχει όπως και η στατική ενεργά στο διαχωρισμό. Η

ακίνητη φάση μπορεί να περιέχεται σε κυλινδρική στήλη (Χρωματογραφία στήλης) ή να έχει διαταχθεί σε επίπεδο (Χρωματογραφία χάρτου και Χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας). Οι βασικές παράμετροι της χρωματογραφίας στήλης είναι:

- το χρωματογράφημα: η συνάρτηση της απόκρισης του ανιχνευτή σε σχέση με το χρόνο,
- η καμπύλη έκλυσης: η καμπύλη συγκέντρωσης των διαχωρισθέντων συστατικών,
- ο χρόνος ανάσχεσης,  $t_R$ : ο χρόνος που διέρχεται από τη στιγμή της ένεσης του συστατικού στη στήλη, ως τη στιγμή που εμφανίζεται το μέγιστο στην καμπύλη έκλυσης του χρωματογραφήματος
- ο συντελεστής χωρητικότητας,  $k'$ : εκφράζει το μέτρο της ανάσχεσης μιας ουσίας. Χαμηλή τιμή σημαίνει ότι η ουσία σχεδόν δε συμμετέχει στη χρωματογραφική διαδικασία. Υψηλότερες τιμές οδηγούν σε καλύτερο διαχωρισμό, αλλά αυξάνουν το χρόνο ανάλυσης,
- ο συντελεστής κατανομής,  $K$  της ουσίας,
- ο συντελεστής διαχωρισμού,  $\alpha$ : εκφράζει το μέτρο της ευκολίας ή της δυσκολίας ενός διαχωρισμού κάτω από τις εξεταζόμενες χρωματογραφικές συνθήκες. Ο διαχωρισμός γίνεται ευκολότερος όταν το  $\alpha$  αποκλίνει από τη μονάδα,
- η αποτελεσματικότητα της στήλης: εκφράζεται από τον αριθμό των θεωρητικών δίσκων,  $N$  και από το θεωρητικό ύψος κάθε δίσκου,  $H$ ,
- η διαχωριστικότητα,  $R_s$ : εκφράζει ποσοτικά το μέτρο διαχωρισμού δύο συστατικών,
- ο συντελεστής ασυμμετρίας,  $A_s$ : εκφράζει το μέτρο ασυμμετρίας μιας εκλυόμενης κορυφής.

Η Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης αναφέρεται και ως υψηλής πίεσης ή υψηλής ταχύτητας. Η ποιοτική ανάλυση επιτυγχάνεται μέσω του χρόνου ανάσχεσης και η ποσοτική μέσω του ύψους ή του εμβαδού της κορυφής έκλυσης.

#### 4.4.13.2 Πειραματική διαδικασία

Η Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης εφαρμόστηκε για τη μελέτη της αποδέσμευσης της μετρονιδαζόλης από μήτρα πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης μεσαίου μοριακού βάρους, και νανοσυνθέτων της με Cloisite 30B σε συγκεντρώσεις 2 και 5 phr. Συγκεκριμένα, τα δείγματα που μελετήθηκαν με UV-Vis, συλλέγονταν σε πλαστικούς συλλέκτες (ependorf). Με τη βοήθεια ένεσης, μικρή ποσότητα διαβιβαζόταν στο σύστημα εισαγωγής του δείγματος στη στήλη. Η μετρονιδαζόλη εμφανίζει κορυφή στα 320 nm. Το εμβαδόν της κορυφής αυτής μετατρέπεται σε συγκέντρωση με χρήση καμπύλης αναφοράς. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται σε τακτά χρονικά διαστήματα. Τέλος έγινε σύγκριση των δύο μεθόδων μέτρησης της δραστικής ουσίας στο διάλυμα.



**Σχήμα 4.27:** Συσκευή υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης.

## 4.4.14 Μελέτη της βιοσυμβατότητας νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης

## 4.4.14.1 Μελέτη ανάπτυξης υδροξυαπατίτη στην επιφάνεια δοκιμίων μετά από εμβάπτιση σε διάλυμα που προσομοιώνει τα υγρά του ανθρώπινου σώματος (Simulated body fluid, SBF)

Το προσομοιωμένο διάλυμα σωματικών υγρών (Simulated Body Fluid, SBF) είναι ένα διάλυμα με συγκέντρωση ιόντων σχεδόν ίση με αυτή στο πλάσμα του ανθρώπινου αίματος (Πίνακας 4.17). Χρησιμοποιείται τόσο για την εκτίμηση της βιοενεργότητας τεχνητών βιοϋλικών όσο και τον προσδιορισμό της ποσότητας της φαρμακευτικής ουσίας που εκροφάται από κάποιο σύστημα μεταφοράς φαρμάκου με φορέα, συνήθως, κάποιο κεραμικό με *in vitro* πειράματα <sup>[7]</sup>.

**Πίνακας 4.17:** Ονομαστική τιμή της συγκέντρωσης των ιόντων του SBF σε σύγκριση με αυτή στο πλάσμα του ανθρώπινου αίματος <sup>[7]</sup>.

	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
<b>SBF</b> (mM)	142.0	5.0	1.5	2.5	147.8	4.2	1.0	0.5
<b>Πλάσμα</b> (mM)	142.0	5.0	1.5	2.5	103.0	27.0	1.0	0.5

## 4.4.14.2 Πειραματική διαδικασία

Τόσο για την παρασκευή του SBF διαλύματος όσο και για τον καθαρισμό των σκευών χρησιμοποιήθηκε υπερκάθαρο νερό, το οποίο είναι δις απεσταγμένο και αποστειρωμένο.

Η διαδικασία παρασκευής του διαλύματος SBF απαιτεί όλα τα σκεύη που θα χρησιμοποιηθούν να είναι πολύ καθαρά πριν και κατά τη διάρκεια της παρασκευής, αλλά και για όσο καιρό το διάλυμα είναι αποθηκευμένο να είναι καθαρό και διαυγές χωρίς να αιωρούνται σωματίδια που να είναι διακριτά με το μάτι. Τα σωματίδια μέσα στο διάλυμα θα λειτουργήσουν ως πυρήνες ετερογενούς κρυστάλλωσης με αποτέλεσμα να δημιουργηθούν κρύσταλλοι μέσα στο διάλυμα πριν το χρησιμοποιήσουμε και να έχει διαφορετική συγκέντρωση στα διάφορα ιόντα. Επίσης, είναι πιθανό να αναπτυχθούν μικροοργανισμοί μολύνοντας το διάλυμα.

**Πίνακας 4.18:** Απαιτούμενες ποσότητες συστατικών SBF για την παρασκευή 1000 ml SBF (Kokubo & Takadama, 2006).

Σειρά τοποθέτησης	Αντιδραστήρια/Μοριακός /Συντακτικός Τύπος	Απαιτούμενη ποσότητα
1	NaCl	7.996 g
2	NaHCO <sub>3</sub>	0.350 g
3	KCl	0.224 g
4	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> *3H <sub>2</sub> O	0.228 g
5	MgCl <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	0.305 g
6	1M-HCl	40 ml
7	CaCl <sub>2</sub>	0.278
8	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.071
9	(CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub> CNH <sub>2</sub>	6.057

Αρχικά όλα τα σκεύη που χρησιμοποιήθηκαν, ξεπλύθηκαν με διάλυμα υδροχλωρίου 1M-HCl, με απορρυπαντικό και τέλος με υπερκάθαρο νερό. Στη συνέχεια αφέθηκαν όλα τα σκεύη να στεγνώσουν πλήρως σε διηθητικό χαρτί.

Με την βοήθεια ζυγού ακριβείας, ζυγίστηκε η απαιτούμενη ποσότητα σε g του κάθε ενός συστατικού, και τοποθετήθηκε μέσα σε ποτήρι ζέσεως όπου υπήρχε 600ml ενέσιμο νερό κάτω από συνεχή μαγνητική ανάδευση. Το κάθε συστατικό προστέθηκε στο διάλυμα μετά από την πλήρη διάλυση του προηγούμενου. Στο τέλος της διαδικασίας το διάλυμα ρυθμίστηκε στους 37°C και pH 7.4. Ακολούθως το διάλυμα μεταφέρθηκε σε ογκομετρική φιάλη των 1000ml και συμπληρώθηκε με υπερκάθαρο νερό. Τέλος το διάλυμα διατηρήθηκε στο ψυγείο. Τα σύνθετα πολυσιλοξάνης τοποθετήθηκαν σε αποστειρωμένα πλαστικά δοχεία (ουροσυλλέκτες του εμπορίου) μαζί με 40ml διάλυμα SBF, για 7, 21 και 40 μέρες αντίστοιχα. Κάθε δύο ημέρες τα δοκίμια ξεπλένονταν με διάλυμα SBF, και τοποθετούνταν ξανά στο 37°C με νέο διάλυμα. Μετά το πέρας του πειράματος, τα δοκίμια πλύθηκαν με ακετόνη και απιονισμένο νερό και αφέθηκαν να στεγνώσουν πλήρως για 48 ώρες πριν ακολουθήσει ο χαρακτηρισμός τους.

#### 4.4.15 Μελέτη της βιοσυμβατότητας μέσω κυτταροκαλλιιεργειών σε υποστρώματα νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης

Η βιοσυμβατότητα των βιοϋλικών αξιολογείται γενικά με τρεις τρόπους: (i) δοκιμές *in vitro*, (ii) δοκιμές σε πειραματόζωα και (iii) δοκιμές χρήσης σε εθελοντές.

Στις *δοκιμασίες in vitro* χρησιμοποιούνται συστήματα προκαρυωτικών ή ευκαρυωτικών κυττάρων στο εργαστήριο, προκειμένου να ελεγχθούν παράμετροι, όπως ο ρυθμός ανάπτυξης, η μεταβολική δραστηριότητα, η μεταλλαξιόγonos δράση των υλικών (π.χ Ames test) και διάφορες άλλες κυτταρικές λειτουργίες. Το βασικό πλεονέκτημα αυτών των δοκιμασιών είναι ότι μπορούν να καθοριστούν με ακρίβεια οι πειραματικές συνθήκες, είναι επαναλήψιμες και σχετικά γρήγορες και οικονομικές. Το βασικό μειονέκτημα είναι δεν προσομοιάζουν με ακρίβεια την πολύπλοκη βιολογική αντίδραση του συνόλου του οργανισμού<sup>[8, 9, 10]</sup>. Στις *δοκιμασίες σε πειραματόζωα* το υπό εξέταση υλικό τοποθετείται σε επαφή με τους κατάλληλους ιστούς ή μπορεί να εμφυτεύεται στο πειραματόζωο. Με τον τρόπο αυτό προσομοιάζονται καλύτερα οι πολύπλοκες αλληλεπιδράσεις του υλικού με το ζωντανό οργανισμό. Επιπλέον, μπορούν να μελετηθούν και παράμετροι όπως η αλλεργιογόνος δράση ή η συστηματική τοξικότητα του υλικού, κάτι που δεν είναι εφικτό με τις δοκιμασίες *in vitro*. Μειονεκτούν, ωστόσο, καθώς είναι εξαιρετικά δύσκολο να ελεγχθούν οι πειραματικές συνθήκες και να προκύψουν συμπεράσματα σχετικά με τους ακριβείς μηχανισμούς βιολογικής δράσης. Επιπλέον, τίθενται και ζητήματα ηθικής και πρόνοιας σε ότι αφορά στα ζώα που χρησιμοποιούνται στις έρευνες αυτές<sup>[8, 9, 10]</sup>. Τέλος, οι *δοκιμασίες χρήσης (usage tests)* αποτελούν στη ουσία κλινικές έρευνες σε εθελοντές, όπου το υλικό τοποθετείται στους ιστούς (target tissues) για τους οποίους προορίζεται η κλινική του χρήση. Εξ' ορισμού οι δοκιμασίες αυτές είναι οι πλέον αξιόπιστες, αλλά παρουσιάζουν και πολλούς περιορισμούς. Αυτοί αφορούν στο χρόνο, το κόστος, σε ηθικά και νομικά ζητήματα, αλλά και στην εξαιρετική δυσκολία ερμηνείας των αποτελεσμάτων. Τα τελευταία χρόνια οι ερευνητές έχουν αναγνωρίσει ότι ο πιο κατάλληλος και αποτελεσματικός τρόπος αξιολόγησης των

βιοϋλικών είναι ο συνδυασμός in vitro και κλινικών δοκιμασιών σε πειραματόζωα και σε ανθρώπους.

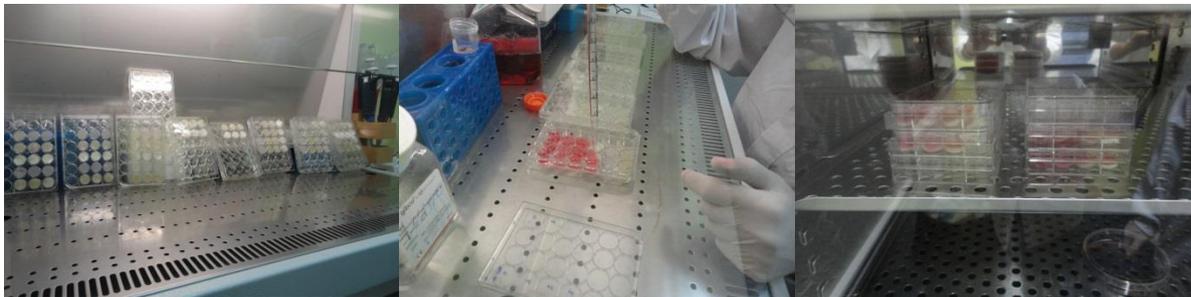
#### 4.4.15.1 Πειραματική διαδικασία

Για την μελέτη της βιοσυμβατότητας μέσω κυτταροκαλλιέργειών, χρησιμοποιήθηκαν νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης σε αναλογία 5phr. Τα μέσα ενίσχυσης που χρησιμοποιήθηκαν ήταν: (i) δύο τύποι οργανικά τροποποιημένου μονοριλλονίτη (Cloisite 30B, Cloisite 20A) (ii) ένας μη τροποποιημένος μονοριλλονίτης (Nanofil 116), (iii) υδροξυαπατίτης (HA), (iv) τροποποιημένα νανοσωματίδια διοξειδίου του πυριτίου και (v) σωματίδια βιοδραστικής υάλου.

Οι κυτταρικές σειρές που χρησιμοποιήθηκαν ήταν μια νεοπλαστική σειρά ινοβλαστών (3T3) και μια νεοπλαστική σειρά οστεοβλαστών (MG 63). Οι καλλιέργειες πραγματοποιήθηκαν σε αποστειρωμένο κλίβανο με σταθερή θερμοκρασία 37°C και σταθερή ροή 5% CO<sub>2</sub> και 95% αέρα. Χρησιμοποιήθηκε το θρεπτικό υλικό Dulbecco's Modified Eagle's Medium (DMEM), με προσθήκη 10% fetal bovine serum (FBS), 1% L-glutamine, and 1% αντιβιοτικών (penicillin-streptomycin), στο οποίο γινόταν διαχωρισμός κάθε 2-3 μέρες. Για την αποκόλληση των κυττάρων από τα τριβλία, χρησιμοποιήθηκε 0.25% trypsin.

Όλα τα νανοσύνθετα ξεπλύθηκαν με FBS και αποστειρώθηκαν σε κλίβανο στους 134°C, για 35min. Ακολούθησε 15min (για κάθε πλευρά του δοκιμίου) έκθεση σε ακτινοβολία UV.

Τα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε ειδικές πλάκες καλλιέργειας 24-θέσεων, και στην συνέχεια έγινε εναπόθεση της εκάστοτε καλλιέργειας στην επιφάνεια του νανοσυνθέτου ( $1 \times 10^4$  cells/cm<sup>2</sup>), όπου και παρέμειναν για 24, 48, 72 ώρες αντίστοιχα.



**Σχήμα 4.28:** Πειραματική διαδικασία εναπόθεσης κυττάρων στην επιφάνεια νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης.

Η μελέτη της βιωσιμότητας πραγματοποιήθηκε με την αναγωγή του MTT (3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium bromide) σε ένα μπλε προϊόν φορμαζάνης από τις μιτοχονδριακές αφυδρογονάσες των ζωντανών κυττάρων, καθώς επίσης και με την χρήση του οπτικού μικροσκοπίου. Τέλος, μελετήθηκε η κυτταρική προσκόλληση των κυττάρων στο επιφάνεια των νανοσυνθέτων, με την βοήθεια της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης.

## 4.5 Βιβλιογραφικές αναφορές

- [1] Καμπούρης Μ, Παπασπυρίδης Κ., Τεχνολογία πολυμερών, δομή και ιδιότητες. Αθήνα 1998.
- [2] Μ. Όξενκιουν – Πετροπούλου, Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης – Φασματομετρικές Μέθοδοι, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα 2006, σελ. 322-3.
- [3] Μ. Βουγιούκα, Γ. Μπούσουλας, Β. Παυλίδου, Κ. Πρωϊκάκης, Π. Ταραντίλη, Σημειώσεις του Μαθήματος: Τεχνική των Πολυμερών, Αθήνα 2005.
- [4] Γ. Στεργιούδης, Ακτίνες Χ (XRD), ΑΠΘ, 2007-2008.
- [5] Α. Παππά, Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης, Χρωματογραφικές, Θερμικές, Ηλεκτρομετρικές, Φασματομετρία Μάζας, Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα 2004, σελ. 1, 8-17, 50, 52, 55, 120-1.
- [6] Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης – Εργαστηριακές ασκήσεις, Συλλογική Έκδοση, Εκδόσεις Ε.Μ.Π., 2<sup>η</sup> Έκδοση, Αθήνα 2003, σελ. 39
- [7] Kokubo T., Takadama H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?. *Biomaterials*, 2006;27(15), 2907-2915.
- [8] Hanks C., Strawn S., Wataha J., Craig R., Cytotoxic effects of resin components on cultured mammalian fibroblasts. *J Dent Res* 1996;70(11), 1450-1455.
- [9] Wataha J., Principles of biocompatibility for dental practitioners. *J Prostht Dent* 2001;86(2), 203-209.
- [10] Geurtsen W., Leyhausen G., Chemical-Biological interactions of the resin monomer triethynglycol-dimethacrylate (TEGDMA). *J Dent Res* 2003;80(12), 2046-2050



---

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5<sup>ο</sup>

### ΜΕΛΕΤΗ ΒΟΥΛΚΑΝΙΣΜΟΥ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΠΟΛΥΣΙΛΟΞΑΝΗΣ ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗΣ

---

#### 5.1 Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο εξετάζεται η επίδραση διάφορων ανόργανων μέσων ενίσχυσης στην αντίδραση βουλκανισμού πολυσιλοξάνης (PDMS) με ακραίες υδροξυλικές ομάδες που ακολουθεί μηχανισμό συμπύκνωσης. Οι τελικές ιδιότητες των νανοσυνθέτων υλικών αυτών, εξαρτώνται μεταξύ άλλων και από την πορεία που ακολουθεί ο βουλκανισμός, για το λόγο αυτό κρίνεται σκόπιμο να μελετηθεί η αντίδραση κατά την εξέλιξή της.

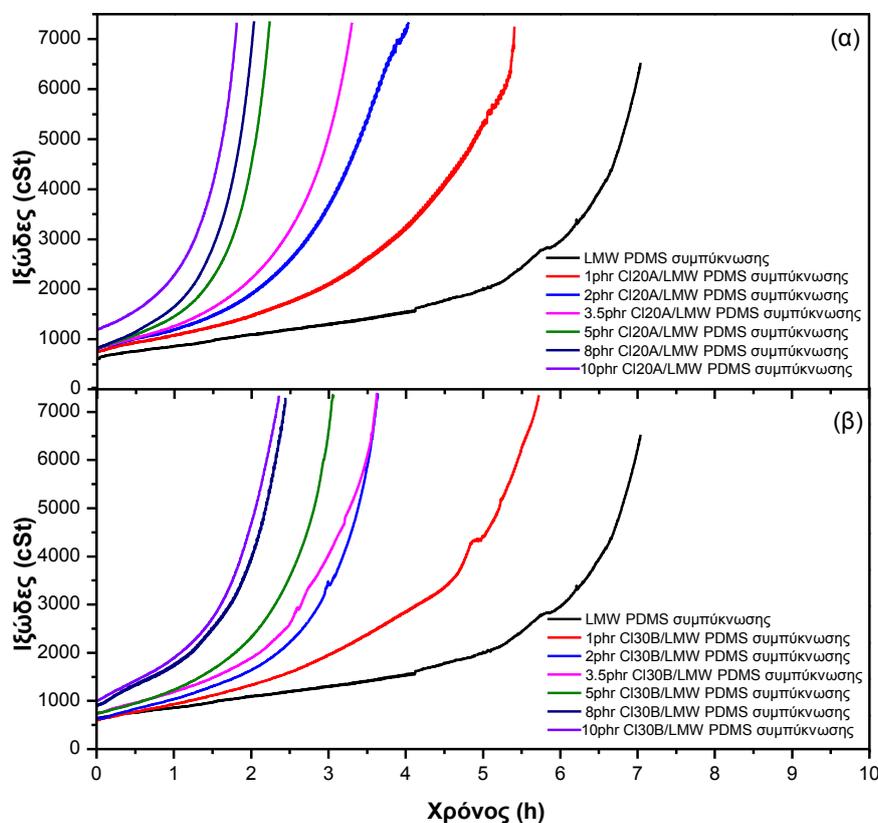
Ως μήτρες, χρησιμοποιήθηκαν τρεις τύποι πολυσιλοξάνης διαφορετικού μοριακού βάρους, χαμηλού, μεσαίου και υψηλότερου αντίστοιχα και ως μέσα ενίσχυσης εξετάστηκαν δύο τύποι οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη με οργανική τροποποίηση του διαιθυλ-τεταρτοταγούς αμμωνίου με υδρογονωμένη αλειφατική αλυσίδα (Cloisite 20A) και μεθυλ, διαιθυλολ-τεταρτοταγούς αμμωνίου με αλειφατική αλυσίδα (Cloisite 30B), ένας μη τροποποιημένος (Nanofil 116), νανοσωματίδια υδροξυαπατίτη (HA) και τέλος τροποποιημένα νανοσωματίδια διοξειδίου του πυριτίου με διμεθυλ-διγλωροσιλάνιο (Aerosil R972). Η μελέτη της εξέλιξης του ιξώδους κατά το βουλκανισμό σε όλα τα συστήματα έγινε με τη βοήθεια της ιξώδομετρίας Brookfield. Η μεταβολή του ιξώδους σε συνάρτηση με το χρόνο είναι σημαντική παράμετρος που συνδέεται με την πρόοδο της αντίδρασης.

Η πορεία του βουλκανισμού παρακολούθηθηκε επίσης μέσω της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης ημιτονοειδούς θέρμανσης (ADSC). Για την καταγραφή της προόδου του βουλκανισμού με ADSC πραγματοποιήθηκαν πειράματα μέσω μη ισοθερμοκρασιακά πειράματα με το ρυθμό θέρμανσης να ακολουθεί ημιτονοειδή εξέλιξη. Από τα αποτελέσματα της τεχνικής αυτής, έγινε συγκριτική μελέτη, έτσι ώστε να εξεταστεί η επίδραση της περιεκτικότητας αλλά και του τύπου του μέσου ενίσχυσης στην πορεία της αντίδρασης βουλκανισμού. Τέλος με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier παρακολούθηθηκε η εξέλιξη του βουλκανισμού σε θερμοκρασία δωματίου. Από τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR-ATR), μελετήθηκε σε βάθος η επίδραση των μέσων ενίσχυσης μέσω των χημικών μεταβολών που καταγράφονται με την τεχνική αυτή κατά την εξέλιξη του βουλκανισμού.

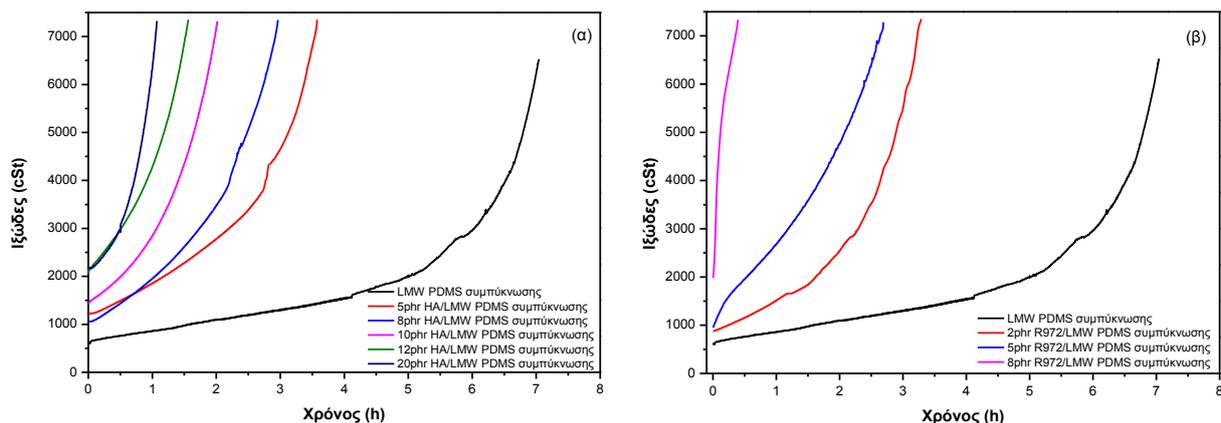
## 5.2 Μελέτη του βουλκανισμού νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης μέσω ιξωδομετρίας BROOKFIELD

### 5.2.1 Νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης χαμηλού μοριακού βάρους (LMW PDMS)

Στο Σχήμα 5.1 απεικονίζεται η μεταβολή του ιξώδους της πολυσιλοξάνης και των νανοσυνθέτων Cloisite 20A και Cloisite 30B συναρτήσει του χρόνου. Το σύστημα της μη-ενισχυμένης πολυσιλοξάνης παρουσιάζει αργό ρυθμό αύξησης του ιξώδους για τις πρώτες 5 ώρες εξέλιξης της αντίδρασης και ακολουθεί στη συνέχεια ταχύτατη αύξηση των τιμών του. Η εισαγωγή όλων των τύπων του μέσου ενίσχυσης οδηγεί σε ταχύτερη αύξηση του ιξώδους στην εξεταζόμενη χρονική περίοδο, σε σχέση με την μη ενισχυμένη PDMS. Παρατηρείται επίσης ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης, το αρχικό ιξώδες παρουσιάζει μια απότομη αυξητική τάση, γεγονός που είχε παρατηρηθεί και οπτικά κατά την παρασκευή των δειγμάτων. Όσο εξελίσσεται η αντίδραση το ιξώδες αυξάνεται με διαφορετικό ρυθμό για κάθε συγκέντρωση, αλλά και για κάθε τύπο του μέσου ενίσχυσης. Από το Σχήμα 5.1, διαπιστώνεται ταχύτερη εξέλιξη της αντίδρασης για τα νανοσύνθετα Cloisite 30B, σε σύγκριση με τα νανοσύνθετα Cloisite 20A στις χαμηλές αναλογίες (1, 2, 3.5phr) ενώ το φαινόμενο αντιστρέφεται όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα του μέσου ενίσχυσης. Στα νανοσύνθετα Cloisite 20A διαπιστώνεται ότι για περιεκτικότητες 1, 2 και 3.5phr, η επιτάχυνση στο ρυθμό αύξησης του ιξώδους είναι πιο ομαλή και εντείνεται στην περιοχή των υψηλών συγκεντρώσεων (5, 8, 10phr). Στα νανοσύνθετα Cloisite 30B για συγκέντρωση 1phr παρατηρείται ομαλή αύξηση του ιξώδους, η οποία αυξάνει σημαντικά για συγκεντρώσεις 2, 3.5 και 5phr και πιο έντονα για 8 και 10phr.



**Σχήμα 5.1:** Διάγραμμα μεταβολής του ιξώδους κατά το βουλκανισμό α) νανοσυνθέτων Cloisite 20A και β) νανοσυνθέτων Cloisite 30B/LMW PDMS συμπύκνωσης.



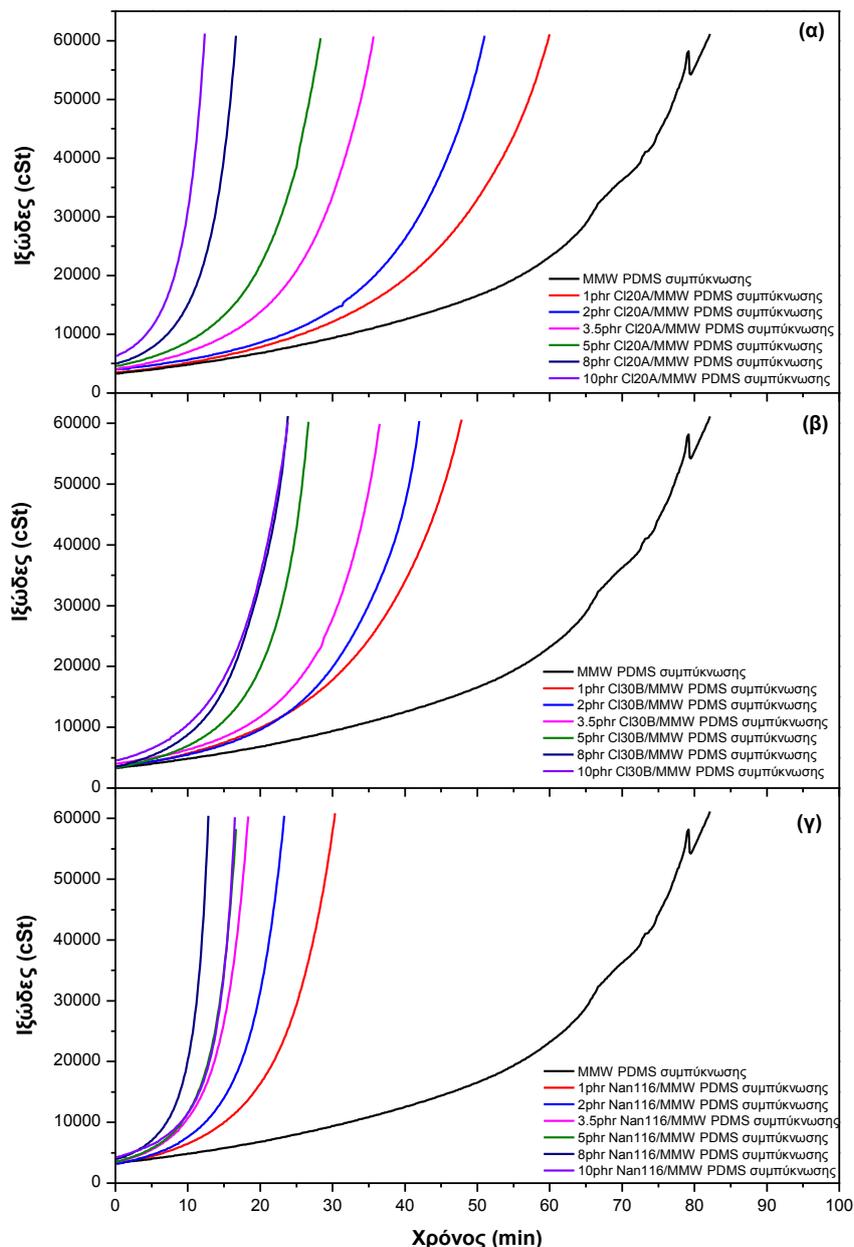
**Σχήμα 5.2:** Διάγραμμα μεταβολής του ιξώδους κατά το βουλκανισμό α) νανοσυνθέτων HA και β) νανοσυνθέτων Aerosil R972/LMW PDMS συμπύκνωσης.

Τόσο τα σωματίδια του HA όσο και σωματίδια του τροποποιημένου διοξειδίου του πυριτίου (Aerosil R972), επιφέρουν μεγαλύτερη αντίσταση στη ροή, σε σύγκριση με την μη ενισχυμένη PDMS, με αποτέλεσμα να αυξάνουν το αρχικό ιξώδες. Από το Σχήμα 5.2α και 5.2β, διαπιστώνεται πως όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα των νανοσωματιδίων τόσο αυξάνεται ο ρυθμός της αντίδρασης, με αποτέλεσμα να μειώνεται ο χρόνος ολοκλήρωσης του βουλκανισμού. Κατά την εισαγωγή του Aerosil R972 και σε αναλογίες 5 και 8phr διαπιστώνονται δύο ρυθμοί εξέλιξης του ιξώδους, φαινόμενο που δεν παρατηρήθηκε σε κανένα άλλο σύστημα. Κατά την έναρξη του βουλκανισμού παρατηρείται απότομη αύξηση στο ιξώδες του συστήματος και στη συνέχεια φαίνεται να ακολουθεί μια ομαλότερη εξέλιξη. Η απότομη αύξηση του ιξώδους στα πρώτα λεπτά του βουλκανισμού διαπιστώθηκε και οπτικά κατά την παρασκευή των δοκιμίων. Η οργανική τροποποίηση που φέρουν τα νανοσωματίδια του Aerosil R972, πιθανόν δρουν καταλυτικά στην έναρξη του βουλκανισμού συμμετέχοντας στην αντίδραση μέσω χημικών αλληλεπιδράσεων, με αποτέλεσμα να αυξάνουν τον αρχικό ρυθμό μεταβολής του ιξώδους.

### 5.2.2 Νανοςύνθετα πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης μεσαίου μοριακού βάρους (MMW PDMS)

Από το Σχήμα 5.3 γίνεται φανερό ότι η εισαγωγή όλων των τύπων του μέσου ενίσχυσης αυξάνει το ιξώδες των νανοσυνθέτων MMW PDMS με την πάροδο του χρόνου, ταχύτερα από αυτό της μη ενισχυμένης PDMS. Το ιξώδες των νανοσυνθέτων Nanofil 116 αυξάνεται ταχύτερα σε σχέση με τα αντίστοιχης περιεκτικότητας νανοςύνθετα με οργανικά τροποποιημένα ορυκτά άργιλα. Η παρατήρηση αυτή συνάδει με το μικρότερο χρόνο που απαιτείται για την ολοκλήρωση του βουλκανισμού των νανοσυνθέτων αυτών. Όσον αφορά την εξέλιξη του ιξώδους με το χρόνο για τα διάφορα μέσα ενίσχυσης, επιβιβιώνεται περίπου η συμπεριφορά που είχε παρατηρηθεί για τα συστήματα της LMW PDMS. Συγκεκριμένα, η αύξηση του ιξώδους συναρτήσει του χρόνου πραγματοποιείται ταχύτερα για τα νανοςύνθετα του Cloisite 30B για συγκεντρώσεις 1 και 2phr σε σχέση με τα αντίστοιχα δοκίμια του Cloisite 20A, ενώ στις περιεκτικότητες 3.5 και 5phr, η μεταβολή του ιξώδους με το χρόνο είναι παρόμοια και για τα δύο μέσα ενίσχυσης. Για τις περιεκτικότητες 8 και 10phr, όπου η συμπεριφορά αντιστρέφεται και το ιξώδες αυξάνεται ταχύτερα στα νανοςύνθετα του Cloisite

20Α. Επιπλέον, για τις περιεκτικότητες 1, 2 και 3.5phr, η αρχική τιμή του ιξώδους είναι περίπου ίδια και για τους δύο τύπους ενίσχυσης, ενώ για τις 5, 8 και 10phr, τα νανοσύνθετα Cloisite 20A παρουσιάζουν μεγαλύτερες αρχικές τιμές.

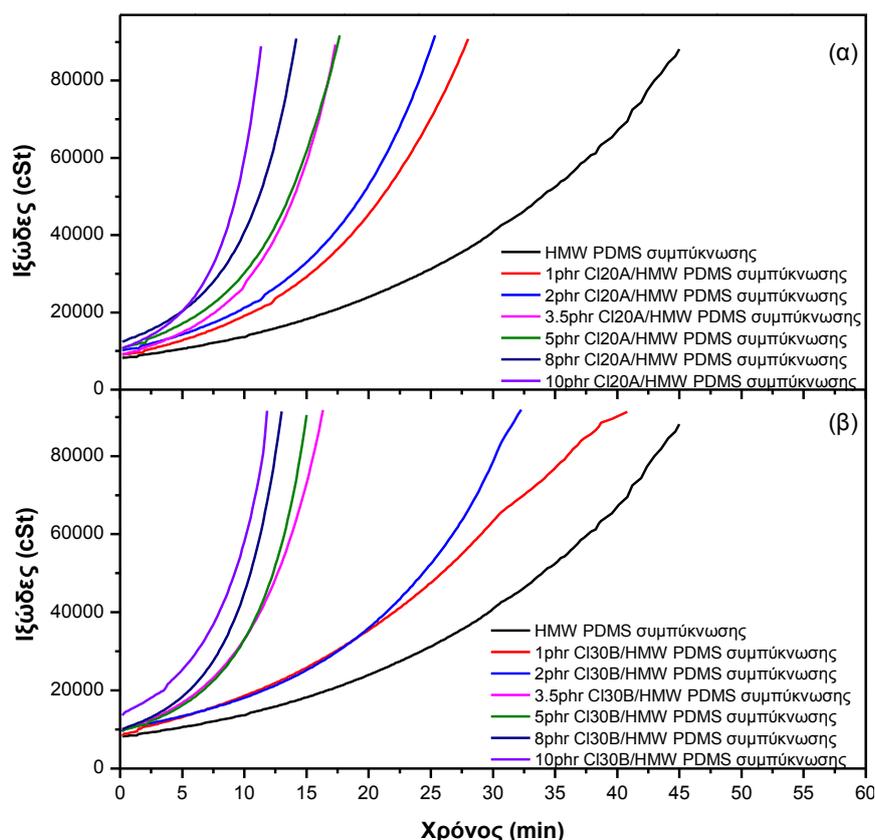


**Σχήμα 5.3:** Διάγραμμα μεταβολής του ιξώδους κατά το βουλκανισμό α) νανοσυνθέτων Cloisite 20A, β) νανοσυνθέτων Cloisite 30B και γ) νανοσυνθέτων Nanofil116/MMW PDMS συμπίκνωσης.

Με βάση τα παραπάνω, παρατηρείται ότι στην περίπτωση των νανοσυνθέτων της πολυσιλοξάνης που ενισχύθηκαν με Cloisite 30B υπάρχουν δύο περιοχές στην εξέλιξη του ιξώδους σε συνάρτηση με το χρόνο: αυτή των 1, 2 και 3.5phr και αυτή των 5, 8 και 10phr. Στα νανοσύνθετα του Cloisite 20A και στα νανοσύνθετα του Nanofil116 φαίνεται να σχηματίζονται τρεις περιοχές εξέλιξης του ιξώδους με παρόμοιο τρόπο: των 1 και 2phr, των 3.5 και 5phr και τέλος των 8 και 10phr.

### 5.2.3 Νανοςύνθετα πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης υψηλού μοριακού βάρους (HMW PDMS)

Από το Σχήμα 5.4, διαπιστώνεται ότι για την περίπτωση των νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης υψηλού μοριακού βάρους η εισαγωγή του μέσου ενίσχυσης στη σιλικόνη επιταχύνει τη μεταβολή του ιξώδους με το χρόνο σε όλες τις υπό μελέτη περιεκτικότητες, σε σχέση με την αντίστοιχη μη ενισχυμένη σιλικόνη. Το εύρος τιμών του ιξώδους αυξήθηκε συγκριτικά με όλα τα υπόλοιπα συστήματα (LMW, MMW PDMS), λόγω του υψηλού αρχικού ιξώδους της πολυσιλοξάνης. Στις αναλογίες 1 και 2phr διαπιστώνεται ταχύτερη εξέλιξη των τιμών του ιξώδους συναρτήσει του χρόνου στα νανοσύνθετα με Cloisite 20A, συγκριτικά με τα νανοσύνθετα του Cloisite 30B. Σε μεγαλύτερες αναλογίες διαπιστώνεται παρόμοια εξέλιξη και για τα δύο εξεταζόμενα συστήματα OMMT.



**Σχήμα 5.4:** Διάγραμμα μεταβολής του ιξώδους κατά το βουλκανισμό α) νανοσυνθέτων Cloisite 20A και β) νανοσυνθέτων Cloisite 30B/HMW PDMS συμπύκνωσης.

Στο Σχήμα 5.4 αποτυπώνονται τρεις περιοχές παρόμοιας εξέλιξης του ιξώδους των νανοσυνθέτων Cloisite 20A: 1 και 2phr, 3.5 και 5phr και τέλος των 8 και 10phr. Στα νανοσύνθετα Cloisite 30B αποτυπώνονται δύο περιοχές παρόμοιας εξέλιξης του ιξώδους: 1 και 2phr, και 3.5, 5, 8 και 10phr.

### 5.2.4 Μαθηματική προσέγγιση της μεταβολής του ιξώδους νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης

Σε όλα τα εξεταζόμενα συστήματα εφαρμόστηκε με κατάλληλη προσαρμογή μαθηματική εξίσωση εκθετικής μορφής στα αποτελέσματα του ιξώδους σε συνάρτηση με το χρόνο της αντίδρασης βουλκανισμού.

$$y = y_0 + A \cdot \exp(n \cdot t)$$

εξ. 5.1

όπου

y: η τιμή του ιξώδους σε χρόνο t

 $y_0$ : η θεωρητική, αρχική τιμή του ιξώδους

t: ο χρόνος (min)

n: η τάξη της αντίδρασης βουλκανισμού

Από τους Πίνακες 5.1 και 5.2 γίνεται φανερό ότι η τάξη της αντίδρασης βουλκανισμού αυξάνεται με την εισαγωγή των μέσων ενίσχυσης. Αυτό σημαίνει ότι η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων οδηγεί στον περιορισμό της κίνησης των αλυσίδων του ελαστομερούς και επομένως στην αύξηση του ιξώδους. Όσον αφορά το Cloisite 30B, σημειώνεται αύξηση της τάξης της αντίδρασης μέχρι την αναλογία 5phr, ενώ σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις διατηρείται σταθερή, για όλα τα εξεταζόμενα συστήματα. Η εισαγωγή του Cloisite 20A σε όλες τις εξεταζόμενες μήτρες, επιφέρει αύξηση του n, το οποίο λαμβάνει όλο και μεγαλύτερες τιμές, αυξανόμενου του ποσοστού της οργανικά τροποποιημένης αργίλου στη σιλικόνη.

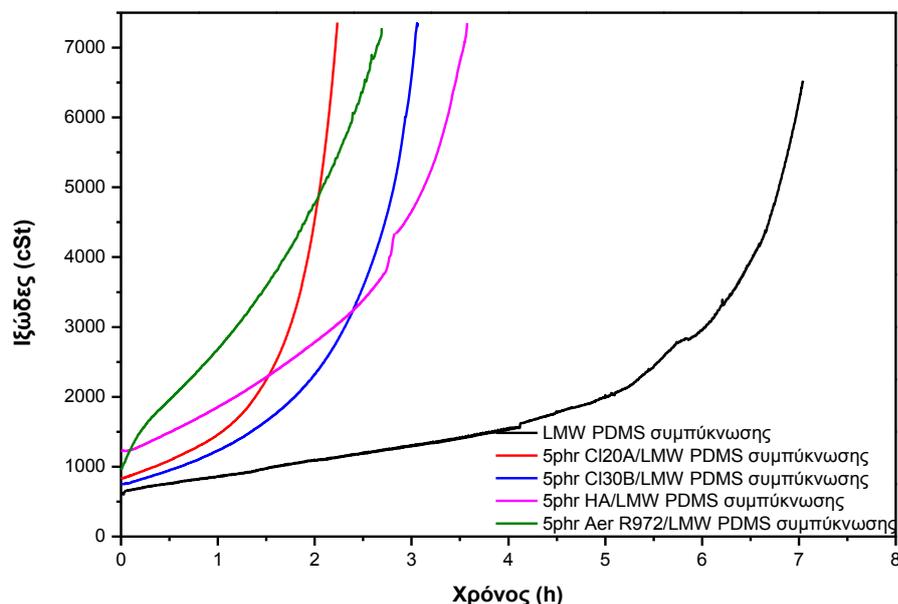
**Πίνακας 5.1:** Τιμές εκθέτη n από την προσαρμογή της εξ. (1) στην αντίδραση βουλκανισμού.

Αναλογία μέσου ενίσχυσης (phr)	LMW PDMS			
	Cloisite 20A	Cloisite 30B	HA	Aerosil R972
0	0.74			
1	0.57	0.60	-	-
2	0.80	1.29	-	-
3.5	1.19	1.01	-	-
5	2.16	1.33	0.81	0.49
8	2.15	1.50	0.81	-
10	2.13	1.48	1.17	-
12	-	-	1.24	-
20	-	-	2.56	-

**Πίνακας 5.2:** Τιμές εκθέτη n από την προσαρμογή της εξ. 5.1 στην αντίδραση βουλκανισμού.

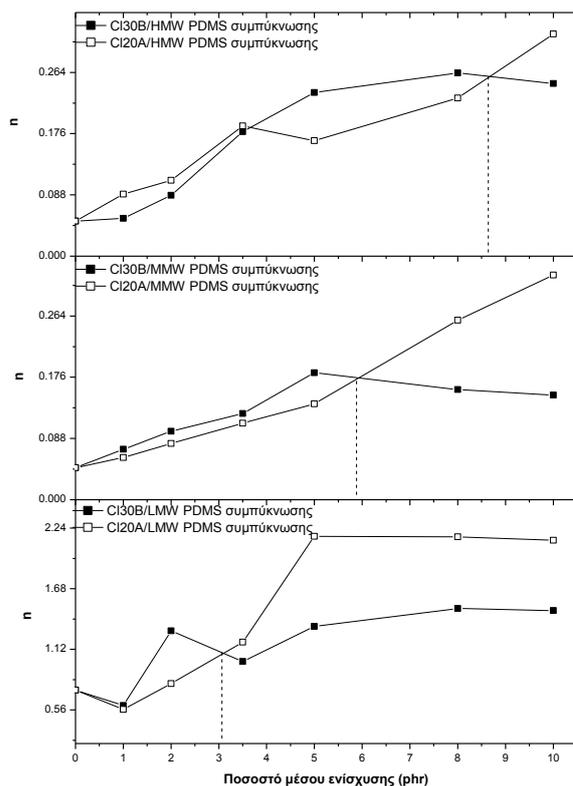
Αναλογία μέσου ενίσχυσης (phr)	MMW PDMS			HMW PDMS	
	Cloisite 20A	Cloisite 30B	Nanofil 116	Cloisite 20A	Cloisite 30B
0	0.05			0.05	
1	0.06	0.07	0.14	0.09	0.05
2	0.08	0.10	0.20	0.11	0.09
3.5	0.11	0.12	0.26	0.19	0.18
5	0.14	0.18	0.31	0.17	0.24
8	0.26	0.16	0.44	0.23	0.26
10	0.32	0.15	0.41	0.32	0.25

### 5.2.5 Η επίδραση του τύπου του μέσου ενίσχυσης

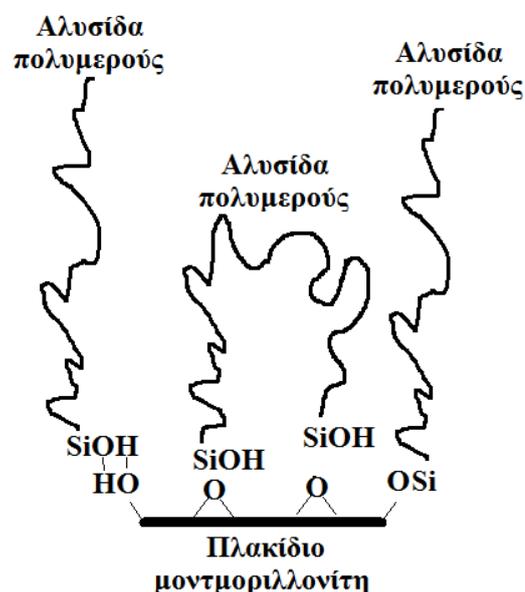


**Σχήμα 5.5:** Διάγραμμα μεταβολής του ιξώδους κατά το βουλκανισμό νανοσυνθέτων PDMS συμπύκνωσης, σε αναλογία 5phr όλων των τύπων ενίσχυσης που χρησιμοποιήθηκαν.

Από το συγκριτικό διάγραμμα της εξέλιξης του βουλκανισμού για τα εξεταζόμενα νανοσύνθετα στην κοινή αναλογία των 5phr (Σχήμα 5.5), παρατηρείται ότι κάθε μέσο επηρεάζει με διαφορετικό τρόπο την πορεία της αντίδρασης. Πιθανές αλληλεπιδράσεις μεταξύ της πολυσιλοξάνης με ακραίες υδροξυλικές ομάδες και του μέσου ενίσχυσης διαφοροποιούν την πορεία της αντίδρασης βουλκανισμού. Το σύστημα με το διοξείδιο του πυριτίου στην αρχή της αντίδρασης παρουσιάζει τον ταχύτερο ρυθμό μετατροπής ο οποίος μειώνεται ελαφρά στη συνέχεια. Στην περίπτωση του υδροξυαπατίτη, ο μειωμένος συγκριτικά ρυθμός αύξησης του ιξώδους συνδέεται με το γεγονός ότι κατά την παρασκευή των νανοσυνθέτων δε λαμβάνει χώρα περαιτέρω ρήξη της νανοδομής που να οδηγήσει σε αύξηση της διεπιφάνειας νανοσωματιδίου-πολυμερούς. Επίσης συνδέεται και με τη χημική σύσταση του HA και την απουσία των ομάδων Si-OH, όπως στην περίπτωση του μοντμοριλλονίτη, που μπορούν να αλληλεπιδράσουν με την πολυσιλοξάνη. Η παρουσία των διεσπαρμένων πλακιδίων του μοντμοριλλονίτη στην μάζα του ελαστομερούς, προκαλεί εμπόδια στη ροή του συστήματος και επομένως οδηγεί σε μεγαλύτερη αύξηση του ιξώδους σε σχέση με τα συστήματα της μη ενισχυμένης σιλικόνης. Οι αλυσίδες του πολυμερούς εισχωρούν ενδιάμεσα των στρωμάτων του φυλλοπυριτικού μέσου ενίσχυσης, προκαλώντας την διάνοιξή τους και ταυτόχρονα αλληλεπιδρούν με τα φιρίδια είτε φυσικά είτε χημικά. Πιθανόν, δημιουργούνται δεσμοί λόγω της συμπύκνωσης μεταξύ των υδροξυλίων που βρίσκονται: α) στις ακραίες ομάδες της πολυμερικής αλυσίδας, β) στα άκρα των φιριδίων καθώς και γ) στην οργανική τροποποίηση του μέσου ενίσχυσης (Cloisite 30B) <sup>[1, 2]</sup>.



**Σχήμα 5.6:** Συγκριτικό διάγραμμα μεταβολής του  $n$  σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα του μέσου ενίσχυσης.



**Σχήμα 5.7:** Αλληλεπιδράσεις μεταξύ των υδροξυλίων που βρίσκονται στα άκρα των πλακιδίων και των αλυσίδων της αλυσίδας του πολυμερούς <sup>[2]</sup>.

Από το Σχήμα 5.6, διαπιστώνεται πως η εναλλαγή στις τιμές του εκθέτη  $n$  μεταξύ των συστημάτων Cloisite 20A και Cloisite 30B εξαρτάται από το μοριακό βάρος της πολυσιλοξάνης. Για τα σύνθετα χαμηλού μοριακού βάρους η ενσωμάτωση του Cloisite 20A οδηγεί σε υψηλότερες τιμές του  $n$  για αναλογίες από 3.5phr και πάνω, σε αντίθεση με τα σύνθετα μεσαίου και υψηλού μοριακού βάρους όπου η εναλλαγή πραγματοποιείται σε αναλογία 5 και 8phr αντίστοιχα. Στην περιοχή των χαμηλών αναλογιών του μέσου ενίσχυσης, στην αύξηση του ιξώδους συμμετέχουν καθοριστικά οι ομάδες υδροξυλίου της οργανικής τροποποίησης του μέσου ενίσχυσης, Cloisite 30B και επιφέρουν μεγαλύτερη αύξηση στις τιμές του  $n$  σύγκριση με το σύστημα της PDMS που εμπεριέχει το Cloisite 20A. Στην περιοχή των ενδιάμεσων συγκεντρώσεων, επέρχεται κορεσμός του μηχανισμού αυτού και αναστρέφεται η συμπεριφορά, καθιστώντας τα συστήματα του Cloisite 20A να παρουσιάζουν μεγαλύτερη αύξηση στις τιμές του ιξώδους σε συνάρτηση με το χρόνο βουλκανισμού. Το μεγαλύτερο ποσοστό της οργανικής τροποποίησης του Cloisite 20A που οδηγεί σε μεγαλύτερο διάκενο των πλακιδίων του μοντμοριλλονίτη επιφέρει καλύτερη διασπορά και αποφολίδωση του μέσου ενίσχυσης στη σιλικόνη στην περιοχή των υψηλών περιεκτικότητων. Επομένως, αυξάνεται η διαθέσιμη διεπιφάνεια για αλληλεπίδραση μεταξύ του μέσου ενίσχυσης και του ελαστομερούς που οδηγεί σε μεγαλύτερη αύξηση των τιμών του ιξώδους για τα νανοσύνθετα του Cloisite 20A για αναλογίες ενίσχυσης 8 και 10phr, για όλες τις εξεταζόμενες μήτρες πολυσιλοξάνης.

Πιθανοί δεσμοί επίσης είναι οι δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των υδροξυλίων του μοντμοριλλονίτη και των ακραίων ομάδων, οι οποίοι αυξάνουν περαιτέρω την πυκνότητα πλέγματος του ελαστομερούς <sup>[2]</sup>. Εκτός από χημικής φύσεως δεσμούς, φυσικές

αλληλεπιδράσεις μπορούν να προκύψουν λόγω της αυξημένης διεπιφάνειας μεταξύ των νανοσωματιδίων μοντμοριλλονίτη και των αλυσίδων του πολυμερούς. Η παρουσία των νανοσωματιδίων οδηγεί σε περιοχές με καλή συμμετρία των αλυσίδων αλλά και σε περιοχές με έντονη την παρουσία μοριακών εμπλοκών, επιφέροντας μείωση στην κινητικότητα των αλυσίδων<sup>[3]</sup>. Συνεπώς, η διασπορά των πλακιδίων στη μάζα του πολυμερούς και ειδικότερα η πλήρως διεσπαρμένη (αποφολιδωμένη) δομή των νανοςυνθέτων βελτιστοποιεί τις αλληλεπιδράσεις με τα καλύτερα δυνατά αποτέλεσμα σε όλες τις ιδιότητες του υλικού. Οι Kader και Nah<sup>[4]</sup> μελέτησαν τις επιπτώσεις της προσθήκης ίδιας ποσότητας μοντμοριλλονίτη (Na-MMT) και οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη (Cloisite 15A) στην αντίδραση βουλκανισμού φθοροελαστομερούς. Ο μοντμοριλλονίτης (Na-MMT) παρουσιάζει μία χαρακτηριστική κορυφή σε διάγραμμα XRD, ενώ ο οργανικά τροποποιημένος εμφανίζει δύο κορυφές, εκ των οποίων η μία οφείλεται στον οργανικά τροποποιημένο και η άλλη στον παραμένον Na-MMT. Η οργανική τροποποίηση αυξάνει την απόσταση μεταξύ των φιλιδίων του μοντμοριλλονίτη και μεταβάλλει σε υδρόφοβο τον υδρόφιλο χαρακτήρα της επιφάνειας των στρωμάτων της αργίλου. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, οι πολυμερικές αλυσίδες μπορούν να διαχυθούν μεταξύ των φιλιδίων, αυξάνοντας περαιτέρω τη μεταξύ τους απόσταση και επιτυγχάνοντας εμφωλιασμένες δομές. Η παρουσία της οργανικής τροποποίησης ελαττώνει το χρόνο βουλκανισμού. Η ελάττωση αυτή οφείλεται και στο γεγονός ότι ο σχηματισμός εμφωλιασμένων δομών διευκολύνει την αντίδραση βουλκανισμού. Ο μέγιστος ρυθμός βουλκανισμού καταγράφεται συντομότερα όταν το FKM ενισχύεται με οργανικά τροποποιημένη άργιλο. Αύξηση του χρόνου ομογενοποίησης και του βέλτιστου χρόνου βουλκανισμού παρατηρείται για τα νανοςύνθετα FKM/Na-MMT. Η αργή αντίδραση βουλκανισμού, στην περίπτωση αυτή, αποδόθηκε στην επιβραδυντική δράση του Na-MMT, το οποίο δεσμεύει μέρος του μέσου διασταύρωσης. Με τον τρόπο αυτόν μειώνεται η ποσότητα του μέσου διασταύρωσης που είναι διαθέσιμη για την αντίδραση του βουλκανισμού και σχηματίζονται λιγότεροι σταυροδεσμοί.

Οι Lopez-Manchado et al., μελέτησαν την επίδραση της ενσωμάτωσης 10phr μη τροποποιημένου και οργανικά τροποποιημένου με οκταδεκυλαμίνη μπετονίτη στην αντίδραση βουλκανισμού φυσικού ελαστικού και διαπίστωσαν ότι σε δεδομένη θερμοκρασία, η μη τροποποιημένη άργιλος μειώνει ελαφρά το χρόνο βουλκανισμού του ελαστομερούς, ενώ η οργανικά τροποποιημένη επιφέρει σημαντικότερη μείωση. Συμπεραίνεται, λοιπόν, ότι η οργανικά τροποποιημένη άργιλος συμπεριφέρεται σαν μέσο βουλκανισμού, επιφέροντας αξιοσημείωτη αύξηση στο ρυθμό βουλκανισμού. Η αύξηση αυτή αποδίδεται στις αμινομάδες, οι οποίες καθιστούν την άργιλο οργανόφιλη. Συγκεκριμένα, η παρεμβολή της οκταδεκυλαμίνης μεταξύ των στρωμάτων της αργίλου αυξάνει το διάκενο και διευκολύνει την ενσωμάτωση των πολυμερικών αλυσίδων σε αυτά. Με τον τρόπο αυτό, βελτιώνεται η αλληλεπίδραση μεταξύ του μέσου ενίσχυσης και του ελαστομερούς. Η προσθήκη της αργίλου και ιδιαίτερα της οργανικά τροποποιημένης αυξάνει την κινητική σταθερά,  $K$  και την τάξη αντίδρασης του βουλκανισμού και μειώνει το χρόνο ομογενοποίησης, το βέλτιστο χρόνο βουλκανισμού και την ενέργεια ενεργοποίησης,  $E_a$ <sup>[5]</sup>. Επιπρόσθετα, προκαλεί αξιοσημείωτη αύξηση της εκλυόμενης θερμότητας κατά την αντίδραση βουλκανισμού λόγω του μεγαλύτερου αριθμού σταυροδεσμών, της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης,  $T_g$ , λόγω του εγκλεισμού τμήματος του ελαστομερούς στα νανοστρώματα της οργανικά τροποποιημένης αργίλου περιορίζοντας την κινητικότητα των αλυσίδων<sup>[6]</sup>.

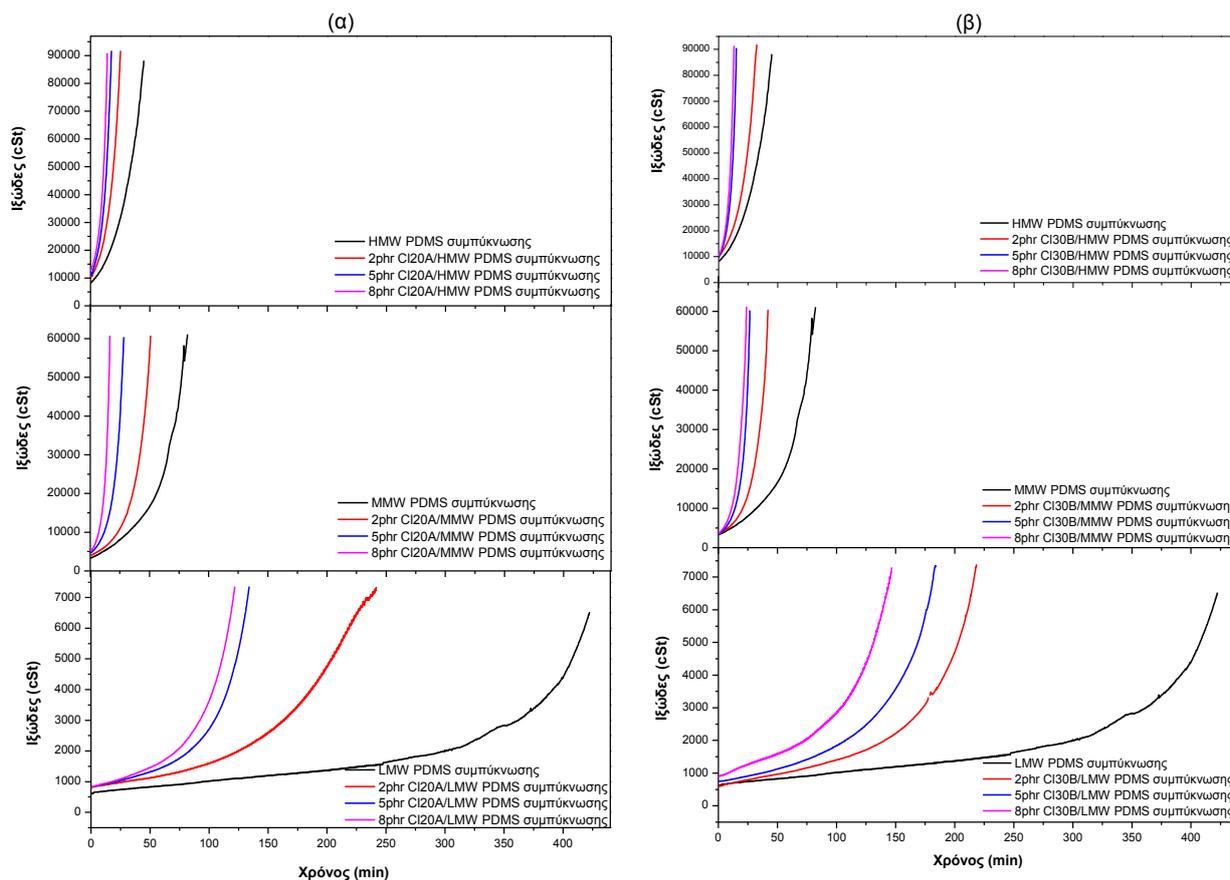
### 5.2.6 Η επίδραση του μοριακού βάρους της πολυσιλοξάνης συμπίκνωσης

Συγκρίνοντας τους τρεις διαφορετικούς τύπους της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης, διαπιστώνεται πως όσο αυξάνεται το μοριακό βάρος της μήτρας τόσο μειώνεται ο χρόνος εξέλιξης αλλά και ολοκλήρωσης του βουλκανισμού. Στον Πίνακα 5.3, καταγράφονται οι χρόνοι στερεοποίησης των δοκιμίων. Στα ναοσύνθετα χαμηλού μοριακού βάρους και σε χαμηλές αναλογίες διαπιστώνεται πως ο βουλκανισμός ενισχύεται με την εισαγωγή του Cloisite 30B γεγονός που αντιστρέφεται στις υψηλότερες αναλογίες. Το φαινόμενο αυτό επιβεβαιώνει τα αποτελέσματα της ιξωδομετρίας Brookfield, όπου μελετήθηκε ένα στάδιο του βουλκανισμού. Στα ναοσύνθετα μεσαίου και υψηλότερου μοριακού βάρους, διαπιστώνεται πως ο χρόνος στερεοποίησης των ναοσυνθέτων του Cloisite 20A σε αναλογίες 1, 2, 3.5phr, είναι μικρότερες συγκριτικά των ναοσυνθέτων Cloisite 30B. Σε υψηλότερες αναλογίες ο χρόνος στερεοποίησης φαίνεται να μην επηρεάζεται από το τύπο των ναοσωματιδίων και η στερεοποίηση επέρχεται ταυτόχρονα.

**Πίνακας 5.3:** Χρόνος στερεοποίησης των ναοσυνθέτων OMMT πολυσιλοξάνης συμπίκνωσης.

Αναλογία μέσου ενίσχυσης (phr)	LMW		MMW			HMW	
	CI20A	CI30B	CI20A	CI30B	Nan116	CI20A	CI30B
0	960		180			135	
1	580	470	105	150	95	90	120
2	450	390	90	135	90	70	80
3.5	378	330	85	110	75	60	55
5	246	258	80	75	65	40	30
8	210	240	55	60	50	30	25
10	168	210	45	55	35	20	20

Το υψηλότερο αρχικό ιξώδες, όπως είναι αναμενόμενο, παρατηρείται στην υψηλού μοριακού βάρους πολυσιλοξάνη με την μεσαίου μοριακού βάρους να ακολουθεί και τέλος η πολυσιλοξάνη χαμηλού μοριακού βάρους με την μικρότερη τιμή. Όσο μεγαλύτερο είναι το μοριακό βάρος τόσο μειώνεται η συγκέντρωση των ακραίων υδροξυλικών ομάδων, με αποτέλεσμα ο βουλκανισμός να πραγματοποιείται ταχύτερα λόγω των λιγότερων δεσμών που συμμετέχουν στην αντίδραση. Το γεγονός αυτό επαληθεύεται και στα αντίστοιχα ναοσύνθετα ίδιας αναλογίας σε μέσο ενίσχυσης με μήτρα πολυσιλοξάνης διαφορετικού μοριακού βάρους.



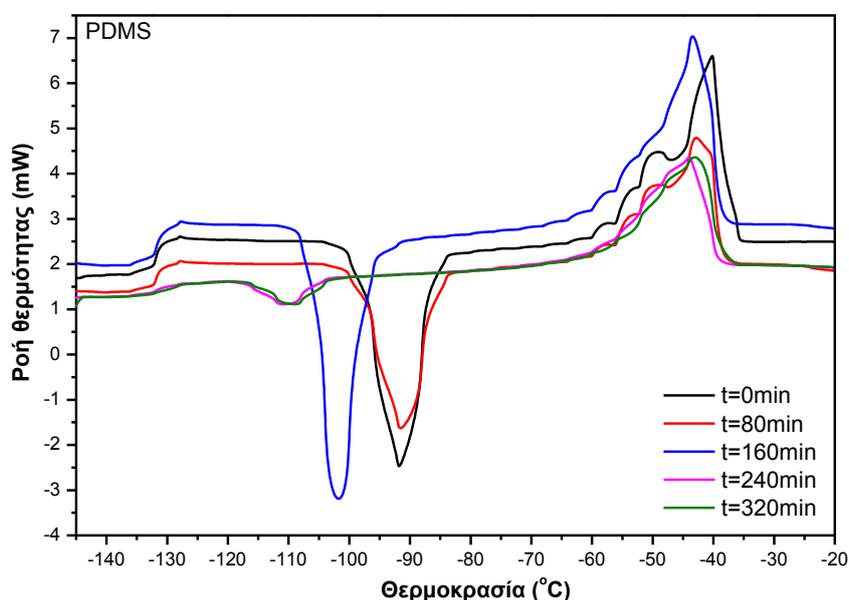
**Σχήμα 5.8:** Διάγραμμα μεταβολής του ιξώδους κατά το βουλκανισμό α) νανοσυνθέτων Cloisite 20A και β) νανοσυνθέτων Cloisite 30B για όλους τους τύπους πολυσιλοξάνης.

Σημαντική επίσης παράμετρος είναι και η επίδραση του μοριακού βάρους στην διασπορά του μέσου ενίσχυσης. Στην περίπτωση των νανοσυνθέτων, μεγαλύτερος χρόνος βουλκανισμού αυξάνει το διαθέσιμο χρόνο που έχουν οι αλυσίδες του ελαστομερούς να εισχωρήσουν στα ενδιάμεσα στρώματα των πλακιδίων του μοντμοριλλονίτη για να οδηγήσουν σε εμφωλιασμένες ή/και αποφωλιδομένες δομές νανοσυνθέτων. Οι Schmidt et al.<sup>[7]</sup> παρασκεύασαν δοκίμια PDMS συμπίκνωσης με διάφορα μοριακά βάρη και κατέληξαν στο ότι το μοριακό βάρος της πολυσιλοξάνης παίζει αρκετά σημαντικό ρόλο στο βαθμό διασποράς του μοντμοριλλονίτη. Υψηλότερα μοριακά βάρη οδηγούν σε χαμηλότερα επίπεδα διασποράς. Πιο σημαντικός παράγοντας φαίνεται να είναι η συγκέντρωση των πολικών ακραίων ομάδων της PDMS. Με την αύξηση της συγκέντρωσης ομάδων, όπως οι σιλανόλες και οι αμίνες η συμβατότητα ενισχύεται και συστήματα που σε άλλη περίπτωση δεν εμφανίζουν διασπορά, παρουσιάζουν εμφωλιασμένη δομή. Η δημιουργία μιγμάτων μεταξύ πολυσιλοξάνων με διαφορετικά μοριακά βάρη, μπορεί να οδηγήσει σε διαφορετική δομή πλέγματος με άμεση επίδραση στις τελικές ιδιότητες του υλικού. Τέλος, η εξέλιξη του ιξώδους και ο χρόνος στερεοποίησης του ελαστομερούς επηρεάζουν καθοριστικά τη διεργασία μορφοποίησης των αντίστοιχων προϊόντων τους.

### 5.3 Μη-Ισοθερμοκρασιακή Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης με ημιτονοειδή ρυθμό θέρμανσης (ADSC)

#### 5.3.1 Η επίδραση της αναλογίας του μέσου ενίσχυσης

Η μείωση των ελεύθερων ακραίων υδροξυλομάδων της πολυσιλοξάνης λόγω του βουλκανισμού, επιφέρει μείωση της κινητικότητας των αλυσίδων. Το γεγονός αυτό οδηγεί στην μείωση των ελεύθερων αλυσίδων που μπορούν να ταξινομηθούν στο χώρο για την ανάπτυξη κρυσταλλικής δομής, με αποτέλεσμα να μεταβάλλεται η μετάπτωση της «ψυχρής» κρυστάλλωσης του υλικού. Στο Σχήμα 5.9, παρουσιάζονται οι καμπύλες ροής θερμότητας – θερμοκρασίας σε δείγματα που λαμβάνονται σε διάφορα χρονικά διαστήματα κατά το βουλκανισμό της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης. Η μεταβολή της «ψυχρής» κρυστάλλωσης αποτυπώνεται στο θερμοκρασιακό εύρος από  $-90 - -115^{\circ}\text{C}$ .

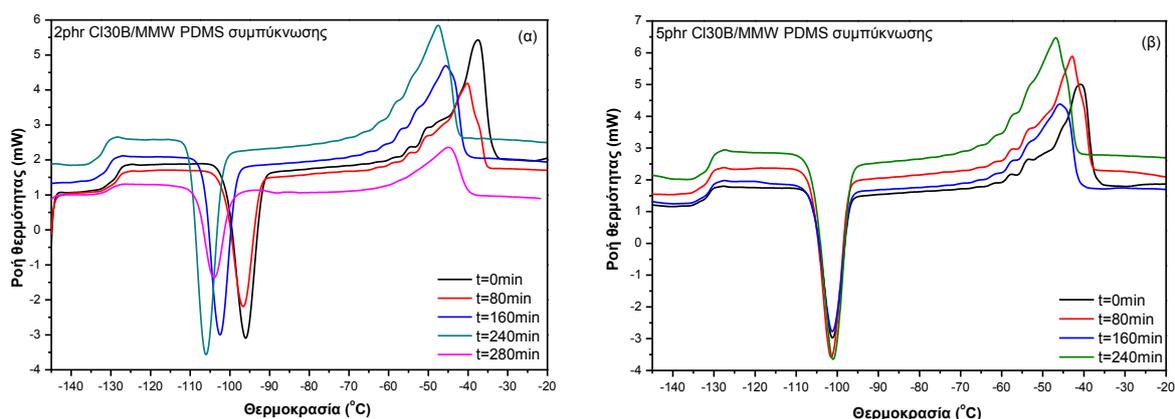


**Σχήμα 5.9:** Εξέλιξη της αντίδρασης βουλκανισμού της πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης, μέσω της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης.

Σύμφωνα με το Σχήμα 5.9, διαπιστώνεται πως όσο η αντίδραση βουλκανισμού εξελίσσεται, η κορυφή της ψυχρής κρυστάλλωσης μετατοπίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, με ταυτόχρονη μείωση και του εμβαδού της. Η πορεία της αντίδρασης μπορεί να ποσοτικοποιηθεί και να μετατραπεί σε ποσοστό, είτε μέσω της μεταβολής της ενθαλπίας της «ψυχρής» κρυστάλλωσης, είτε μέσω της μεταβολής της θερμοχωρητικότητας στην περιοχή της υαλώδους μετάπτωσης. Το φαινόμενο αυτό έχει αξιοποιηθεί από τους Tang και Tsiang, οι οποίοι βασίστηκαν στην αρχή ότι όσο εξελίσσεται ο βουλκανισμός η κινητικότητα των αλυσίδων μειώνεται με αποτέλεσμα να μειώνεται και η κρυσταλλικότητα του ελαστομερούς έως ένα βαθμό όπου και σταθεροποιείται η δομή του ελαστομερούς<sup>[8]</sup>.

Η εισαγωγή του Cloisite 30B σε αναλογία 2phr, διαφοροποιεί το φαινόμενο, με την μετατόπιση της κορυφής κρυστάλλωσης προς τις χαμηλότερες θερμοκρασίες να είναι μικρότερη συγκριτικά με τις αντίστοιχες της μη ενισχυμένης PDMS. Μικρότερη μεταβολή διαπιστώνεται και στην ενθαλπία «ψυχρής» κρυστάλλωσης συγκριτικά με την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη, γεγονός που πιθανόν οφείλεται στην επίδραση μέσω φυσικών και χημικών

αλληλεπιδράσεων του μέσου ενίσχυσης στο βουλκανισμό του υλικού. Η εισαγωγή μεγαλύτερης ποσότητας Cloisite 30B (5phr), διατηρεί την μείωση της ενθαλπίας κρυστάλλωσης που διαπιστώθηκε σε όλα τα συστήματα, ωστόσο φαίνεται να μην μετατοπίζει αισθητά τη θερμοκρασία του μεγίστου ρυθμού κρυστάλλωσης κατά το βουλκανισμό. (Σχήμα 5.10β, Πίνακας 5.4-5.5) Στα Σχήματα 5.9 και 5.10, διαπιστώνεται πως όσο εξελίσσεται ο βουλκανισμός η τήξη των κρυστάλλων πραγματοποιείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες της αρχικής. Διαπιστώνονται επίσης κάποιες μικρότερες κορυφές σε ελαφρώς χαμηλότερες θερμοκρασίες της κύριας κορυφής τήξης, που πιθανόν να οφείλονται στην παρουσία κρυστάλλων μικρότερου μεγέθους καθώς και στην παρουσία κρυστάλλων με ατέλειες στη δομή τους, οι οποίοι και τήκονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.



**Σχήμα 5.10:** Εξέλιξη του βουλκανισμού νανοσυνθέτων Cloisite 30B πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης, μέσω της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης α) 2phr και β) 5phr.

**Πίνακας 5.4:** Εξέλιξη των τιμών της ενθαλπίας κρυστάλλωσης κατά το βουλκανισμό νανοσυνθέτων Cloisite 30B.

Χρόνος (min)	Cloisite 20A			Cloisite 30B		Aerosil R972
	0phr	2phr	5phr	2phr	5phr	5phr
0	27.31	23.91	21.75	22.75	22.69	23.56
80	25.96	20.05	20.53	20.87	20.30	18.83
160	25.20	19.84	17.95	19.83	19.71	16.61
240	7.15	18.51	17.49	18.11	18.39	15.67
280	7.07	-	-	17.47	-	-
320	3.73	-	-	-	-	-

**Πίνακας 5.5:** Εξέλιξη των τιμών της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης κατά το βουλκανισμό νανοσυνθέτων Cloisite 30B.

Χρόνος (min)	Cloisite 20A			Cloisite 30B		Aerosil R972
	0phr	2phr	5phr	2phr	5phr	5phr
0	-91.79	-97.07	-99.71	-99.62	-100.96	-92.05
80	-91.59	-98.45	-101.46	-99.96	-101.31	-100.05
160	-101.71	-98.75	-101.04	-103.42	-100.96	-107.53
240	-110.54	-99.12	-100.54	-104.43	-100.75	-104.49
280	-111.11	-	-	-102.11	-	-
320	-111.03	-	-	-	-	-

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα, η ενθαλπία κρυστάλλωσης του υλικού μειώνεται καθώς εξελίσσεται ο βουλκανισμός, και σταθεροποιείται όταν αυτός ολοκληρωθεί.

Η εξέλιξη της αντίδρασης βουλκανισμού μέσω της ενθαλπίας ψυχρής κρυστάλλωσης μπορεί να ποσοτικοποιηθεί ως εξής:

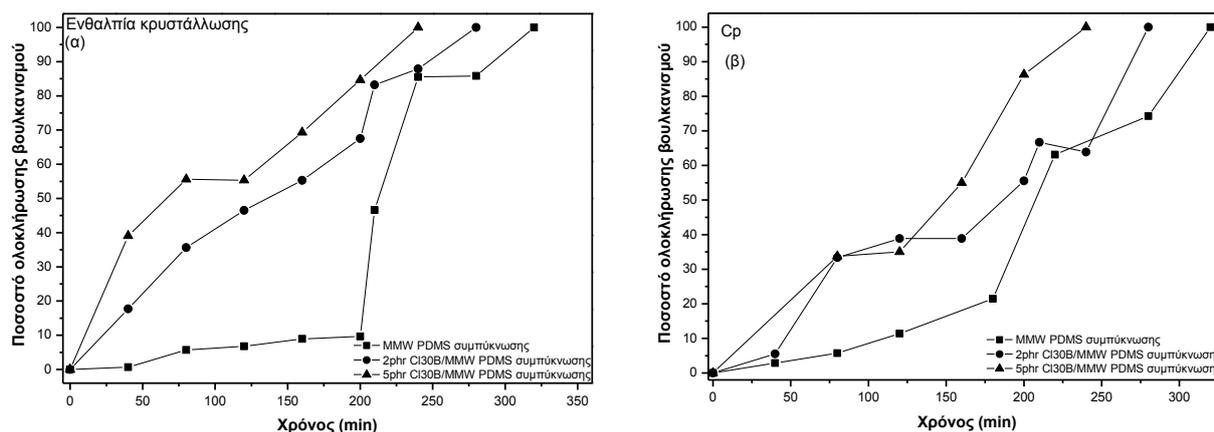
$$\% \text{ ολοκλήρωσης βουλκανισμού} = \frac{\Delta H_o - \Delta H_t}{\Delta H_o} \quad \text{εξ. 5.2}$$

όπου  $\Delta H_o$  είναι η ενθαλπία κατά την έναρξη της αντίδρασης, και  $\Delta H_t$  η ενθαλπία κάθε χρονική στιγμή.

Μια άλλη μέθοδος για την μελέτη της αντίδρασης βουλκανισμού μέσω της τεχνικής DSC είναι η μεταβολή της θερμοχωρητικότητας κατά την εξέλιξη της αντίδρασης [8]. Η θερμοχωρητικότητα του υλικού μειώνεται με την πάροδο του χρόνου και σταθεροποιείται όταν η αντίδραση ολοκληρωθεί. Μετά την ολοκλήρωση του βουλκανισμού, η δομή του υλικού δεν αλλάζει σημαντικά με αποτέλεσμα η θερμοχωρητικότητα να παραμένει αμετάβλητη. Η εξέλιξη της αντίδρασης βουλκανισμού μπορεί να ποσοτικοποιηθεί μέσω της μεταβολής της θερμοχωρητικότητας ως εξής:

$$\% \text{ ολοκλήρωσης βουλκανισμού} = \frac{C_{p_o} - C_{p_t}}{C_{p_o} - C_{p_\infty}} \quad \text{εξ. 5.3}$$

Όπου  $C_{p_o}$ ,  $C_{p_\infty}$  είναι η θερμοχωρητικότητα κατά την έναρξη και την λήξη της αντίδρασης, αντίστοιχα και  $C_{p_t}$  η θερμοχωρητικότητα κάθε χρονική στιγμή.

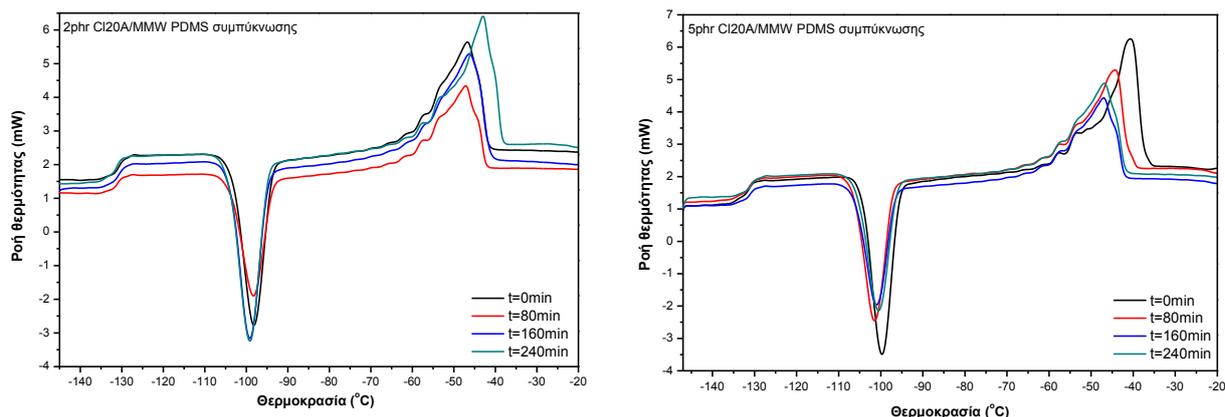


**Σχήμα 5.11:** Πορεία βουλκανισμού από την μετατροπή α) μέσω της μεταβολής της ενθαλπίας κρυστάλλωσης και β) μέσω της μεταβολής της θερμοχωρητικότητας.

Τα δεδομένα των δύο διαφορετικών προσεγγίσεων στην εξέλιξη της αντίδρασης βουλκανισμού παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.11 και όπως φαίνεται είναι σε συμφωνία. Από την πορεία εξέλιξης της αντίδρασης, παρατηρείται πως η εισαγωγή και των δύο αναλογιών του μέσου ενίσχυσης οδηγεί σε ταχύτερη ολοκλήρωση της αντίδρασης βουλκανισμού, σε σύγκριση με το σύστημα της αντίστοιχης μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης. Ο βουλκανισμός των νανοσυνθέτων ολοκληρώνεται πιο σύντομα με την περαιτέρω αύξηση της αναλογίας του μέσου ενίσχυσης. Παρατηρείται επίσης βραδεία εξέλιξη της αντίδρασης στα πρώτα 200min για την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη και απότομη επιτάχυνση της αντίδρασης στη συνέχεια. Η χρονική υστέρηση της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης κατά το βουλκανισμό έχει διαπιστωθεί και μέσω της ιξωδομετρίας Brookfield όπου απαιτείται αρκετός χρόνος πριν αρχίσει η απότομη αύξηση του ιξώδους. Ομαλότερη είναι η εξέλιξη της αντίδρασης για τα νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης, όπου η αντίδραση εξελίσσεται σχεδόν αναλογικά με το χρόνο. Ανάλογη εργασία πραγματοποιήθηκε από τους Carretero-González et al. [9], οι οποίοι μελέτησαν την επίδραση του μονιμοριλλόνιτη σε μήτρα φυσικού ελαστικού και αναφέρουν

πως η ενσωμάτωση ανισότροπων νανοσωματιδίων οδηγεί σε τμηματικές διαφοροποιήσεις, για τη δημιουργία ενός ομοιογενούς διασταυρωμένου ελαστομερούς. Ειδικότερα αναφέρουν πως η παρουσία ισχυρής διεπιφανειακής αλληλεπίδρασης μεταξύ των νανοσωματιδίων και της μήτρας μπορεί να προκαλέσει, υπό την επίδραση μονοαξονικής φόρτισης, μια πρόωρη ενίσχυση της συνολικής κρυστάλλωσης των αλυσίδων του φυσικού ελαστικού. Η παραπάνω παρατήρηση εξηγεί και το υψηλότερο  $\xi$ ώδες που επιδεικνύεται από τα νανοςύνθετα πολυσιλοξάνης συγκριτικά με την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη.

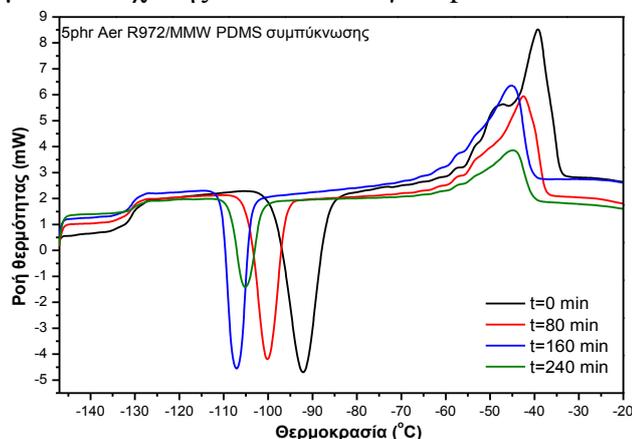
Χρησιμοποιώντας την ίδια τεχνική στα νανοςύνθετα Cloisite 20A/PDMS συμπύκνωσης (Σχήμα 5.12), δεν διαπιστώθηκε σημαντική διαφορά στην αντίδραση βουλκανισμού συγκριτικά με τα αντίστοιχα νανοςύνθετα του Cloisite 30B.



**Σχήμα 5.12:** Εξέλιξη του βουλκανισμού νανοςυνθέτων Cloisite 20A πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης, μέσω της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης α) 2phr και β) 5phr.

Από το Σχήμα 5.12 και από τον Πίνακα 5.4-5.5, διαπιστώνεται η μείωση του εμβαδού της κορυφής της κρυστάλλωσης και η μετατόπιση του «σκαλοπατιού» της υαλώδους μετάπτωσης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, όπως διαπιστώθηκε και στα νανοςύνθετα του Cloisite 30B. Η μετατόπιση της κορυφής κρυστάλλωσης των συνθέτων 2phr Cloisite 20A είναι μικρότερη συγκριτικά των αντίστοιχων συνθέτων Cloisite 30B.

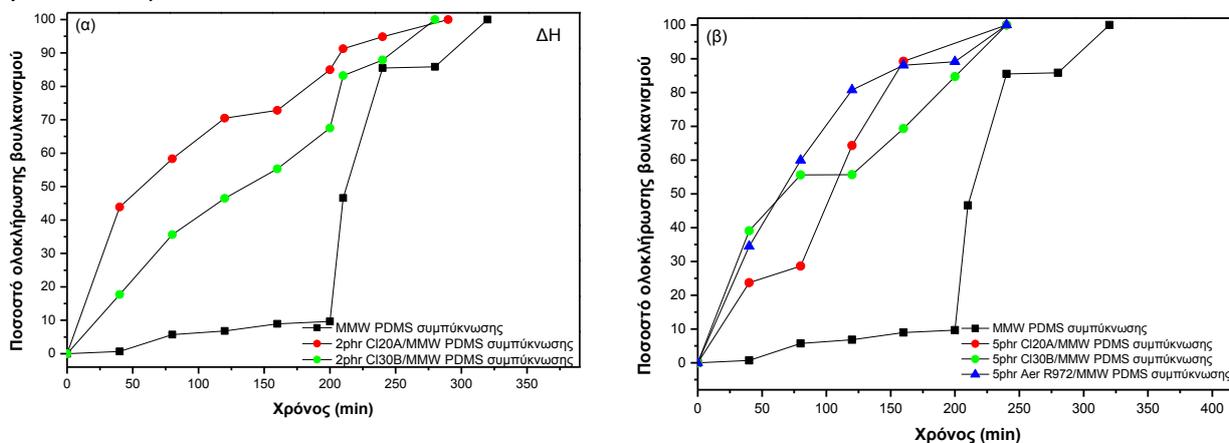
Ανάλογα αποτελέσματα διαπιστώθηκαν και με την εισαγωγή τροποποιημένων νανοσωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου (Aerosil R972), που όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.13, η μείωση της ενθαλπίας «ψυχρής» κρυστάλλωσης διατηρείται, ωστόσο παρατηρείται μετατόπιση της κορυφής του μεγίστου της κρυστάλλωσης γεγονός που δε παρατηρήθηκε στα οργανικά τροποποιημένα μέσα ενίσχυσης και σε αναλογία 5phr.



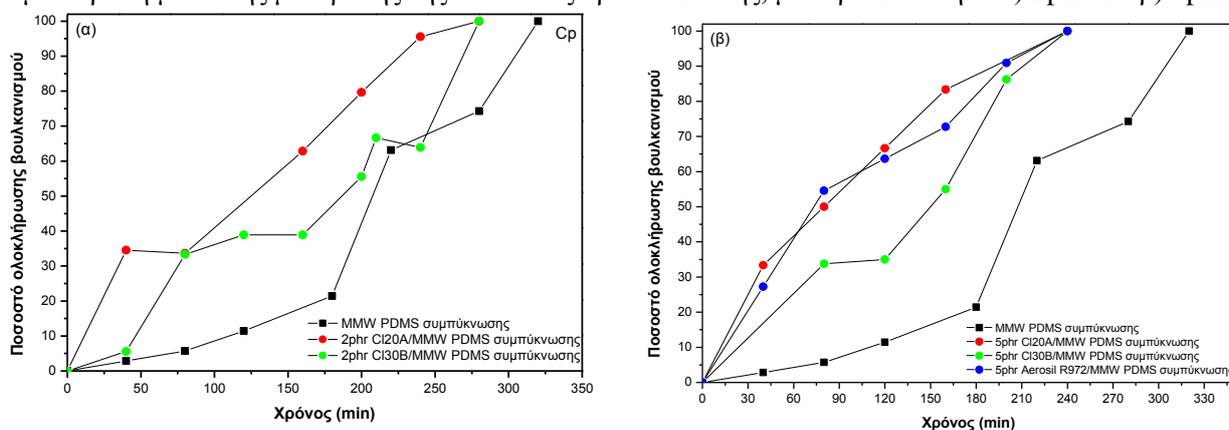
**Σχήμα 5.13:** Εξέλιξη του βουλκανισμού νανοςυνθέτων Aerosil R972 πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης, μέσω της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης.

### 5.3.2 Η επίδραση του τύπου του μέσου ενίσχυσης

Από την συγκριτική μελέτη της αντίδρασης βουλκανισμού μέσω της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης, (Σχήμα 5.14 και 5.15) διαπιστώθηκε ελαφρώς ταχύτερη εξέλιξη του βουλκανισμού στα συστήματα 5phr Aerosil R972, ακολουθούν τα νανοσύνθετα 5phr CI20A και τέλος τα συστήματα 5phr CI30B. Συγκρίνοντας τους δύο οργανικά τροποποιημένους μοντμοριλλονίτες και στις δύο αναλογίες που μελετήθηκαν (2, 5phr), διαπιστώνεται πως τα νανοσύνθετα Cloisite 20A οδηγούνται συντομότερα στη βουλκανισμένη δομή συγκριτικά των αντίστοιχων νανοσυνθέτων Cloisite 30B. Διαπιστώνεται επίσης καλή συσχέτιση μεταξύ των τιμών που υπολογίστηκαν μέσω της ενθαλπίας «ψυχρής» κρυστάλλωσης και της θερμοχωρητικότητας στην περιοχή της υαλώδους μετάπτωσης, και για τους τρεις τύπους νανοσωματιδίων που εξετάστηκαν. Τέλος, ο χρόνος που απαιτείται για την ολοκλήρωση της αντίδρασης είναι μικρότερος συγκριτικά της μη-ενισχυμένης πολυσιλοξάνης, περίπου όμως ο ίδιος όμως για όλα τα υπό μελέτη νανοσύνθετα. Ανάλογη εργασία πραγματοποιήθηκε από τους Tang και Tsiang <sup>[8]</sup> όπου μελετήθηκε η πορεία και η ολοκλήρωση του βουλκανισμού μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης συμπίκνωσης μέσω της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης με ημιτονοειδή ρυθμό θέρμανσης. Η μελέτη τους επικεντρώθηκε στη μεταβολή της ενθαλπίας της «ψυχρής» κρυστάλλωσης και στη μεταβολή της θερμοχωρητικότητας της υαλώδους μετάπτωσης κατά το βουλκανισμό. Από τα αποτελέσματα της μελέτης μέσω των δύο αυτών διαφορετικών τεχνικών, διαπιστώθηκε συμφωνία τόσο στην εξέλιξη όσο και στην ολοκλήρωση του βουλκανισμού.



**Σχήμα 5.14:** Η εξέλιξη της αντίδρασης βουλκανισμού νανοσυνθέτων MMW PDMS συμπίκνωσης από την μετατροπή μέσω της μεταβολής της ενθαλπίας κρυστάλλωσης, με περιεκτικότητα α) 2phr και β) 5phr.

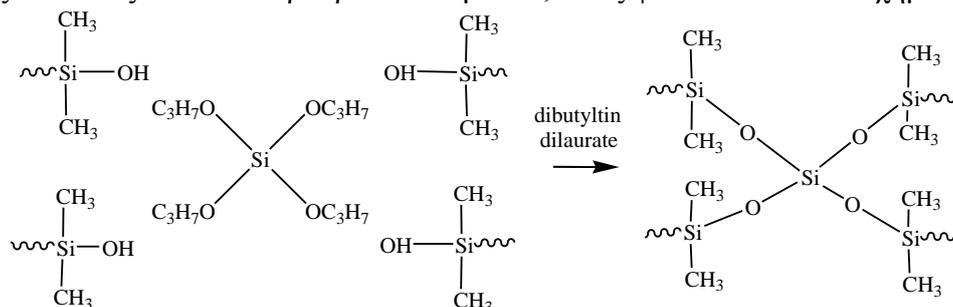


**Σχήμα 5.15:** Η εξέλιξη της αντίδρασης βουλκανισμού νανοσυνθέτων MMW PDMS συμπίκνωσης από την μετατροπή μέσω της μεταβολής της θερμοχωρητικότητας, με περιεκτικότητα α) 2phr και β) 5phr.

## 5.4 Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier

### 5.4.1 Η επίδραση του μέσου ενίσχυσης στην αντίδραση βουλκανισμού (MMW PDMS)

Αξιοποιώντας την τεχνική της φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier, μπορεί να ποσοτικοποιηθεί και να καταγραφεί η επίδραση του μέσου ενίσχυσης στην αντίδραση βουλκανισμού MMW PDMS συμπίκνωσης μέσω χημικών μεταβολών. Κατά την εξέλιξη της αντίδρασης συμπίκνωσης, δημιουργούνται σταυροδεσμοί Si – O – Si μεταξύ του άκρου της αλυσίδας και του τετραδραστικού μέσου, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.16.

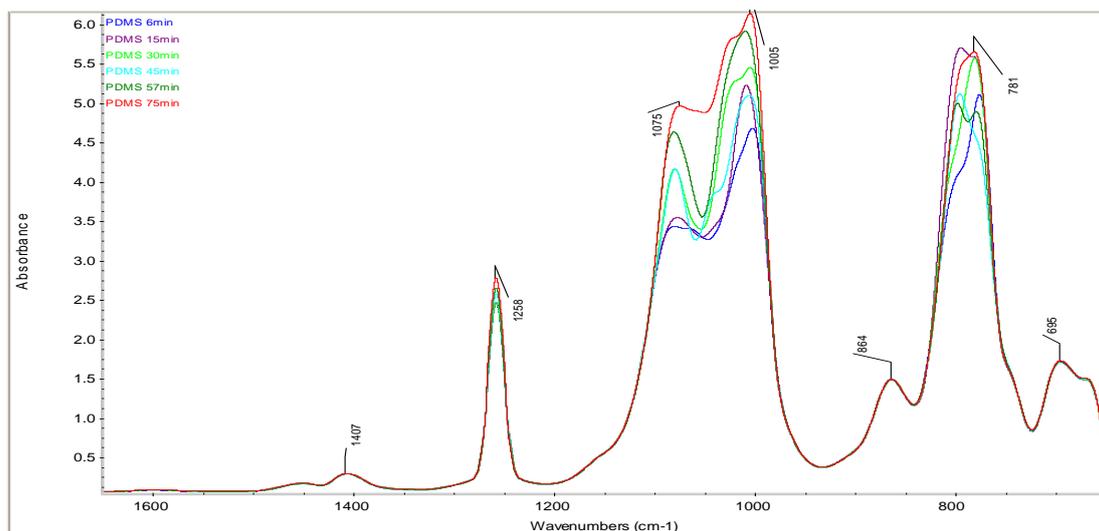


**Σχήμα 5.16:** Αντίδραση συμπίκνωσης μεταξύ αλυσίδων πολυμερούς με ακραίες υδροξυλικές ομάδες και του τετραδραστικού μέσου διασταύρωσης.

Στον Πίνακα 5.6, ταυτοποιούνται οι κυματάρηθμοι οι οποίοι καταγράφονται στα φάσματα των νανοσυνθέτων της PDMS. Η κορυφή που παρουσιάζει ενδιαφέρον στα αποτελέσματα της διατριβής βρίσκεται σε κυματάρηθμους μεταξύ 1200-900cm<sup>-1</sup>, και οφείλεται στην ασύμμετρη δόνηση τάσης του Si – O – Si.

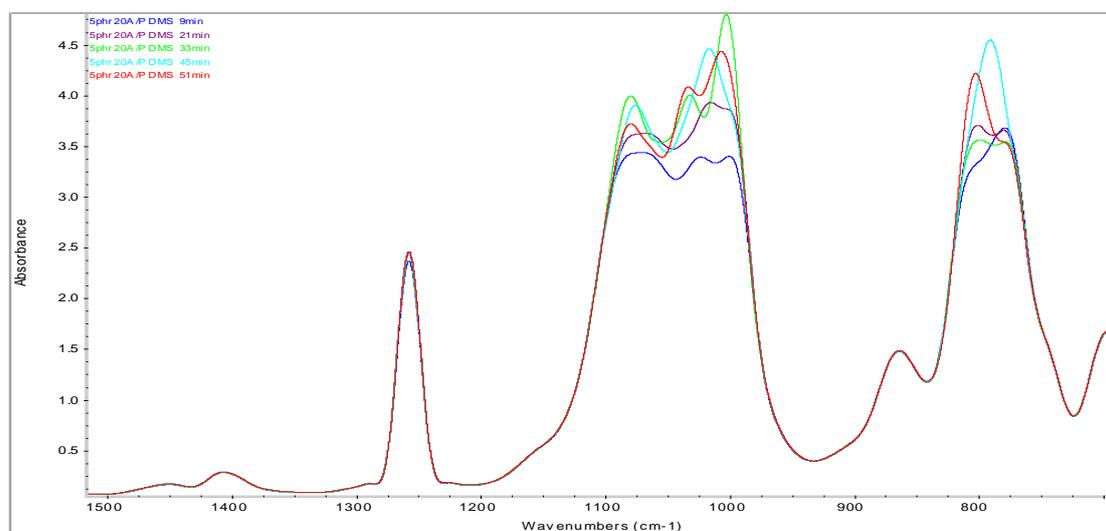
**Πίνακας 5.6:** Ταυτοποίηση των κορυφών των φασμάτων IR της MMW PDMS.

Περιοχή IR (cm <sup>-1</sup> )	Περιγραφή
785	Δόνηση στρέψης του -CH <sub>3</sub> και δόνηση τάσης του ≡Si-C≡ σε ≡Si-CH <sub>3</sub>
864	Δόνηση τάσης του ≡Si-O σε ≡Si-OH, κυματισμός του Si-CH <sub>3</sub> και συμμετρική δόνηση τάσης του Si-C
1010 - 1081	Ασύμμετρη δόνηση τάσης του Si – O – Si
1258	Συμμετρική παραμόρφωση του CH <sub>3</sub> σε ≡Si-CH <sub>3</sub>
1407	Ασύμμετρη παραμόρφωση του CH <sub>3</sub> σε ≡Si-CH <sub>3</sub>
2962	Δόνηση τάσης του CH του CH <sub>3</sub>



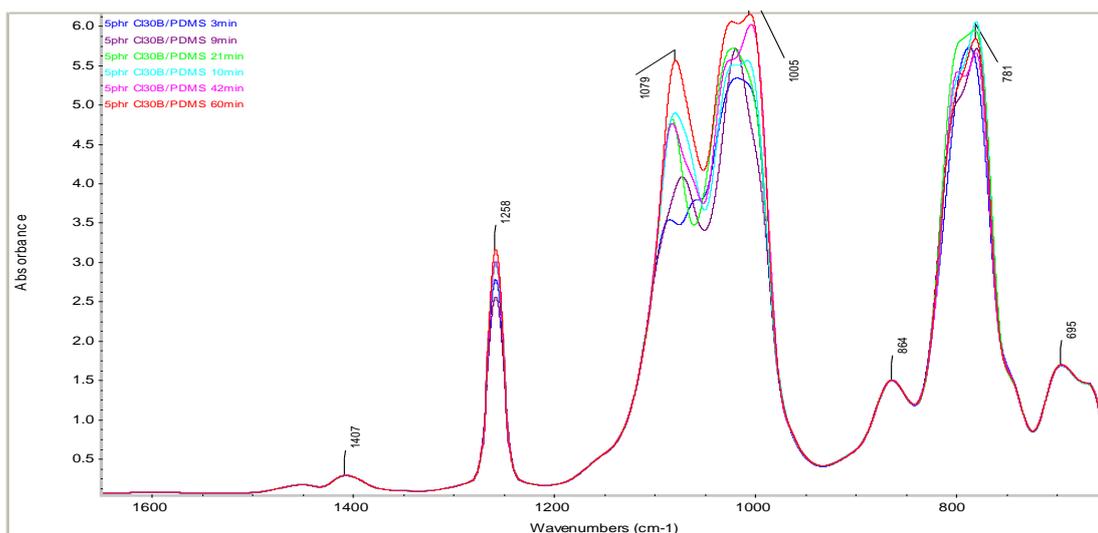
**Σχήμα 5.17:** Εξέλιξη του φάσματος ATR της πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης, κατά την αντίδραση του βουλκανισμού.

Στο Σχήμα 5.17 παρατηρείται μετατόπιση της κορυφής  $1200 - 900 \text{ cm}^{-1}$  σε μεγαλύτερες τιμές απορρόφησης. Από τον υπολογισμό του εμβαδού της κορυφής, διαπιστώνεται αύξηση στα πρώτα 20 min, στη συνέχεια σταθεροποίηση έως και τα 40 min και τέλος περαιτέρω αύξηση του εμβαδού με μεγαλύτερο ρυθμό από αυτόν του αρχικού σταδίου. Η κορυφή αυτή αντιστοιχεί σε ασύμμετρες δονήσεις τάσεις των δεσμών Si – O – Si, όπου το πλήθος των δεσμών αυτών αυξάνεται, λόγω της αντίδρασης βουλκανισμού.



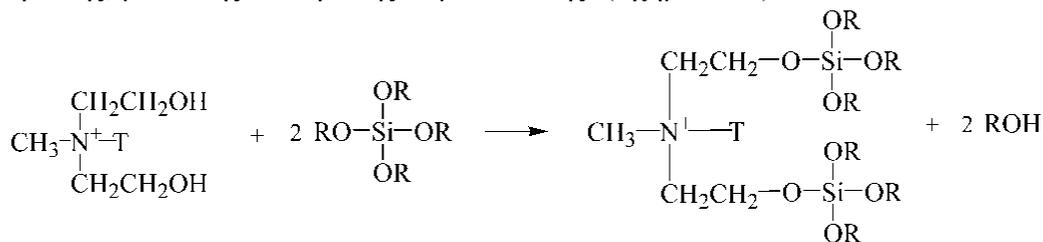
**Σχήμα 5.18:** Εξέλιξη του φάσματος ATR του νανοσυνθέτου 5phr Cloisite 20A/MMW PDMS συμπύκνωσης, κατά την αντίδραση του βουλκανισμού.

Η εισαγωγή των νανοσωματιδίων Cloisite 20A, διαφοροποιεί το βουλκανισμό πιθανόν λόγω φυσικών και χημικών αλληλεπιδράσεων της αργίλου με την πολυσιλοξάνη. Σύμφωνα με το Σχήμα 5.18 και από τον υπολογισμό των εμβαδών της κορυφής  $1200-900 \text{ cm}^{-1}$ , διαπιστώνεται αρχικά μια μικρή αύξηση του εμβαδού έως και τα 20min, ακολουθεί μια απότομη αύξηση έως και τα 25min και τέλος παρατηρείται σταθεροποίηση του εμβαδού.



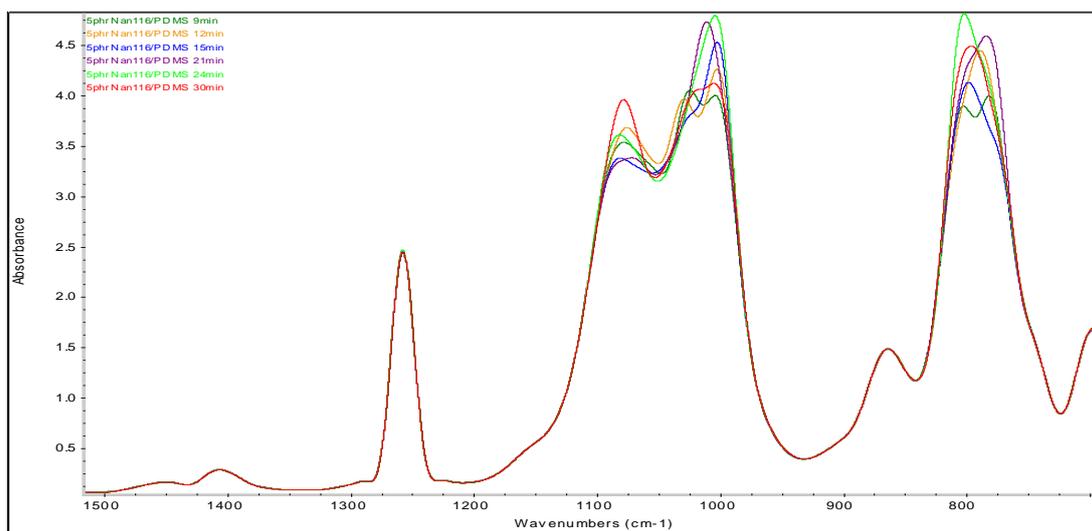
**Σχήμα 5.19:** Εξέλιξη του φάσματος ATR του νανοσυνθέτου 5phr Cloisite 30B/MMW PDMS συμπύκνωσης, κατά την αντίδραση του βουλκανισμού.

Στην περίπτωση των νανοσυνθέτων Cloisite 30B (Σχήμα 5.19), οι υδροξυλικές ομάδες που βρίσκονται στην οργανική τροποποίηση, πιθανόν να επηρεάζουν την πορεία της αντίδρασης, συμμετέχοντας στο βουλκανισμό και καταναλώνοντας μέρος του μέσου διασταύρωσης, μέσω της αντίδρασης συμπύκνωσης. (Σχήμα 5.20)



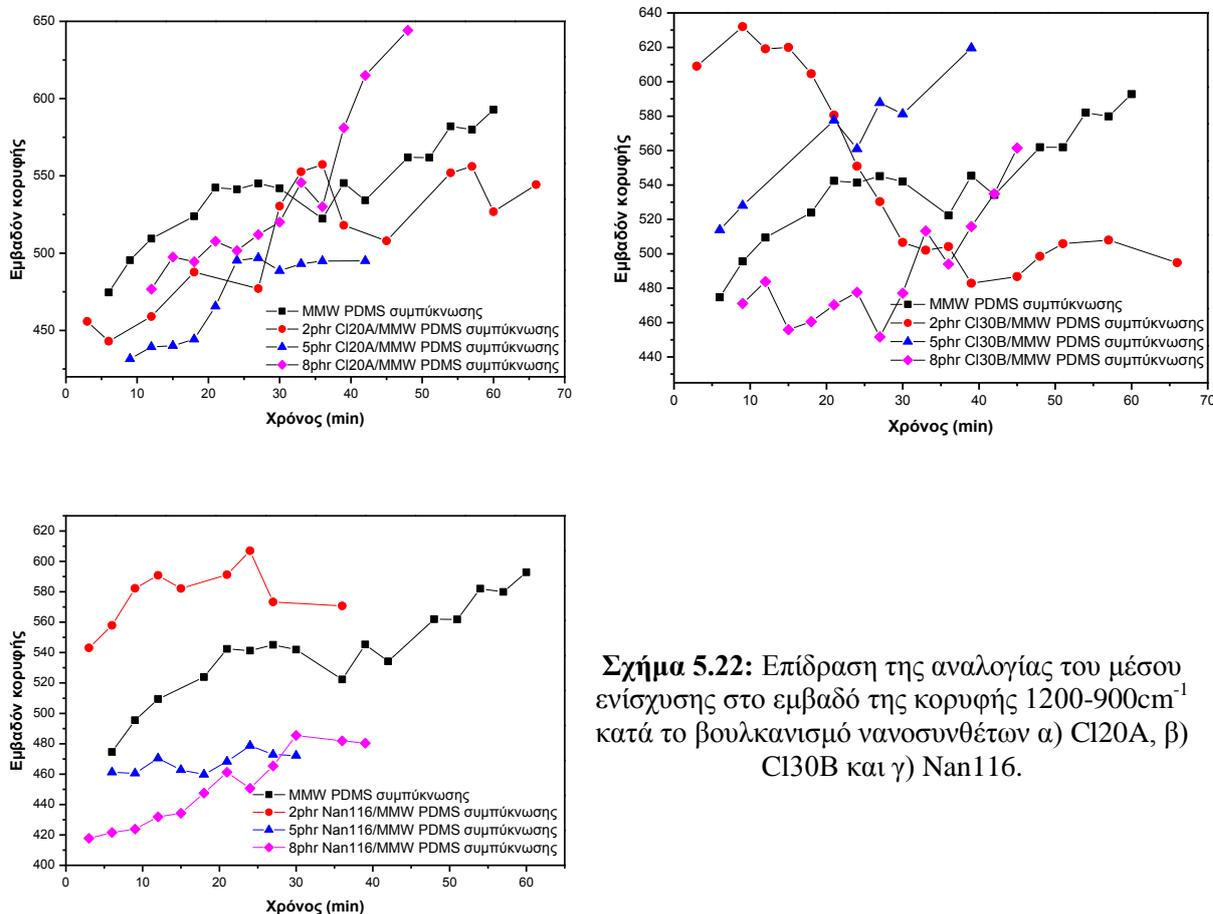
**Σχήμα 5.20:** Αντίδραση συμπύκνωσης μεταξύ Cloisite 30B και του τετραδραστικού μέσου διασταύρωσης.

Ανάλογα αποτελέσματα διαπιστώθηκαν και από τους Wang et al. <sup>[10]</sup>, όπου στα νανοσύνθετα μοντμοριλλονίτη η ένταση ήταν ασθενέστερη εν συγκρίσει της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης. Το γεγονός αυτό συνέδεσαν με χημικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του συστήματος βουλκανισμού που χρησιμοποίησαν, των υδροξυλίων που βρίσκονται στην οργανική τροποποίηση και στα υδροξύλια που περιέχονται στην πολυσιλοξάνη.



**Σχήμα 5.21:** Εξέλιξη του φάσματος ATR του νανοσυνθέτου 5phr Nanofil 116/MMW PDMS συμπίκνωσης κατά την αντίδραση του βουλκανισμού.

Η κορυφή  $1200 - 900 \text{ cm}^{-1}$ , των νανοσυνθέτων Nanofil 116 (Σχήμα 5.21), μετατοπίζεται σε μεγαλύτερες τιμές απορρόφησης κατά τα πρώτα 24 min και έπειτα μεταπίπτει σε ελαφρά χαμηλότερες. Η αύξηση των δεσμών Si – O – Si αποδίδεται κατά κύριο λόγο στην αντίδραση της σιλικόνης με το τετραδραστικό μέσο βουλκανισμού. Το Nanofil 116 απορροφά στους ίδιους κυματάρυθμους στους οποίους εμφανίζεται η εξεταζόμενη κορυφή με αποτέλεσμα να δικαιολογείται η περαιτέρω αύξηση της απορρόφησης λόγω της συγκέντρωσης της αργίλου. Μετά το πέρας της αντίδρασης η κορυφή σταθεροποιείται.

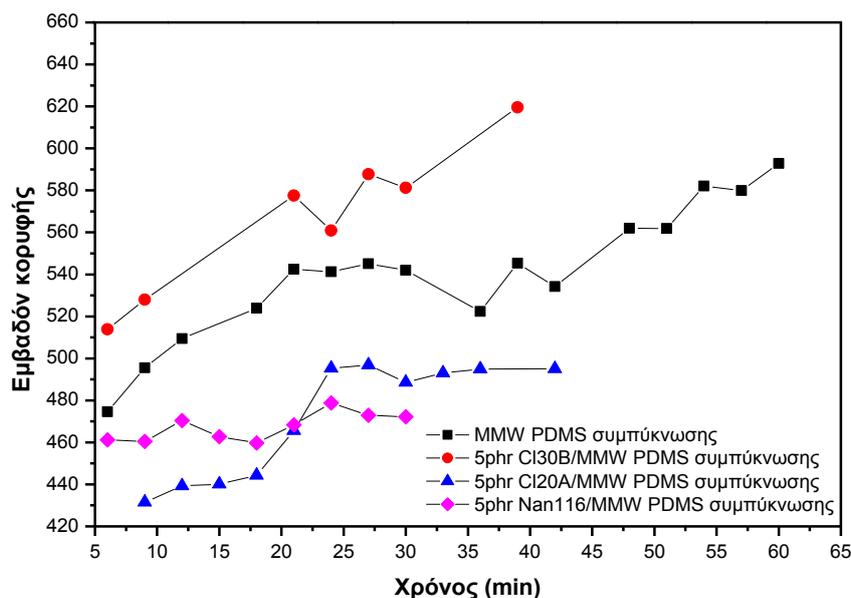


**Σχήμα 5.22:** Επίδραση της αναλογίας του μέσου ενίσχυσης στο εμβασό της κορυφής  $1200-900\text{cm}^{-1}$  κατά το βουλκανισμό νανοσυνθέτων α) CI20A, β) CI30B και γ) Nan116.

Τέλος, μελετήθηκε και το εμβαδό της κορυφής  $900-700\text{ cm}^{-1}$  σε όλα τα παραπάνω συστήματα, το οποίο δεν παρουσιάζει γενικά μεγάλες διαφοροποιήσεις και η εξέλιξή του ακολουθεί σε ορισμένες περιεκτικότητες την πορεία του εμβαδού της κορυφής  $1200-900\text{ cm}^{-1}$ . Η κορυφή αυτή αντιστοιχεί σε συμμετρικές δονήσεις τάσης του  $\text{Si-O-Si}^{[1]}$ , σε δονήσεις τάσης  $\equiv\text{Si-O}$  σε  $\equiv\text{Si-OH}$ , αλλά και σε δονήσεις τάσης του  $\equiv\text{Si-C}\equiv$  σε  $\equiv\text{Si-CH}_3$ . Επομένως, δεν είναι ιδιαίτερα ενδεικτική για τη μελέτη του βουλκανισμού και για το λόγο αυτό δεν αναλύεται περαιτέρω.

Σύμφωνα με το Σχήμα 5.22, διαπιστώνεται πως η εξέλιξη του εμβαδού της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης ακολουθεί μια ομαλή αύξηση από τα πρώτα κίολας λεπτά έως και την ολοκλήρωση του βουλκανισμού. Η εισαγωγή του Cloisite 20A, φαίνεται να διαφοροποιεί το ρυθμό του βουλκανισμού ανάλογα με την περιεκτικότητά του. Σε όλες τις εξεταζόμενες αναλογίες του Cloisite 20A, διαπιστώνεται μια απότομη εκτίναξη του εμβαδού από τα 25 έως τα 30min, με το βουλκανισμό να ολοκληρώνεται ταχύτερα συγκριτικά της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης. Αύξηση του εμβαδού της κορυφής κατά το βουλκανισμό παρατηρήθηκε και στα νανοσύνθετα Cloisite 30B σε αναλογίες 5 και 8phr. Η μείωση που διαπιστώθηκε στο σύστημα 2phr Cloisite 30B, πιθανόν να οφείλεται σε μηχανισμούς υδρόλυσης που αναπτύσσονται ταυτόχρονα με τις αντιδράσεις βουλκανισμού, και προέρχονται από τα υδροξύλια της οργανικής τροποποίησης του μοντμοριλλονίτη καθώς και του αυξημένου υδρόφιλου χαρακτήρα του Cloisite 30B. Η εισαγωγή του μη τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη φαίνεται να επιταχύνει το βουλκανισμό από την εκκίνηση, χωρίς ωστόσο να μεταβάλλει σε μεγάλο βαθμό το αρχικό εμβαδόν.

Συγκρίνοντας όλα τα συστήματα σε αναλογία 5phr του μέσου ενίσχυσης (Σχήμα 5.23), διαπιστώνεται πως τα νανοσύνθετα με μη τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη οδηγούνται ταχύτερα στην ολοκλήρωση του βουλκανισμού, ακολουθούν τα νανοσύνθετα Cloisite 30B και τέλος τα νανοσύνθετα Cloisite 20A.



**Σχήμα 5.23:** Συγκριτική μελέτη της αντίδρασης βουλκανισμού νανοσυνθέτων MMW/PDMS συμπύκνωσης (5phr) μέσω της εξέλιξης του εμβαδού της κορυφής  $1200-900\text{cm}^{-1}$ .

Σημαντική επίδραση των νανοσωματιδίων στο βουλκανισμό διαπιστώθηκε και από τους Kader et al <sup>[4]</sup>, οι οποίοι μελέτησαν σύνθετα φθωροελαστομερών, ενισχυμένα με οργανικά και μη οργανικά τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη. Η εισαγωγή οργανικά τροποποιημένων νανοσωματιδίων επέφερε επιτάχυνση της αντίδρασης, ενώ αντίθετα η εισαγωγή μη τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη οδήγησε σε επιβράδυνση του βουλκανισμού. Το γεγονός της επιτάχυνσης του OMMT, απεδόθη στην οργανική τροποποίηση που χρησιμοποιήθηκε, ενώ αντίθετα η επιβράδυνση της αντίδρασης του MMT προέρχεται από την κατανάλωση μέρους του μέσου διασταύρωσης από τα μη τροποποιημένα νανοσωματίδια.

## 5.5 Συμπεράσματα

Η μελέτη του βουλκανισμού με το ιξωδόμετρο Brookfield έδειξε ότι το ιξώδες της μη ενισχυμένης σιλικόνης και των νανοσυνθέτων της αυξάνεται με το χρόνο, λόγω των αναπτυσσόμενων σταυροδεσμών μεταξύ των υδροξυλίων της σιλικόνης και του τετραδραστικού μέσου βουλκανισμού. Η εισαγωγή του μέσου ενίσχυσης στη σιλικόνη επιφέρει ταχύτερη αύξηση στην τιμή του ιξώδους σε σχέση με την αντίστοιχη της μη ενισχυμένης σε κάθε χρονική στιγμή, για όλες τις υπό εξέταση αναλογίες και όλες τις αργίλους. Η αύξηση αυτή γίνεται εντονότερη, αυξανόμενου του περιεχομένου του μέσου ενίσχυσης. Όσον αφορά τα οργανικά τροποποιημένα μέσα ενίσχυσης (C130B, C120A), συμπεραίνεται ότι στην περιοχή των χαμηλών αναλογιών του μέσου ενίσχυσης και σε όλους τους τύπους πολυσιλοξάνης, στην αύξηση του ιξώδους συμμετέχουν καθοριστικά οι ομάδες υδροξυλίου της οργανικής τροποποίησης του Cloisite 30B και επιφέρουν μεγαλύτερη αύξηση στις τιμές του σε σύγκριση με το σύστημα της PDMS που εμπεριέχει το Cloisite 20A. Στην περιοχή των ενδιάμεσων συγκεντρώσεων, επέρχεται κορεσμός του μηχανισμού αυτού και σε μεγαλύτερες αναλογίες του μέσου ενίσχυσης η συμπεριφορά αυτή αναστρέφεται, καθιστώντας τα συστήματα του Cloisite 20A να παρουσιάζουν μεγαλύτερη αύξηση στις τιμές του ιξώδους σε συνάρτηση με το χρόνο βουλκανισμού. Το μεγαλύτερο ποσοστό της οργανικής τροποποίησης του Cloisite 20A που δημιουργεί μεγαλύτερο διάκενο μεταξύ των πλακιδίων του μοντμοριλλονίτη, επιφέρει καλύτερη διασπορά και αποφολίδωση του μέσου ενίσχυσης στη σιλικόνη στην περιοχή των υψηλών περιεκτικοτήτων. Επομένως, αυξάνεται η διαθέσιμη διεπιφάνεια για αλληλεπίδραση μεταξύ του μέσου ενίσχυσης και του ελαστομερούς που οδηγεί σε μεγαλύτερη αύξηση των τιμών του ιξώδους για τα νανοσύνθετα του Cloisite 20A για αναλογίες ενίσχυσης 8 και 10phr. Τα νανοσύνθετα Nanofil 116/MMW PDMS παρουσιάζουν μεγαλύτερη αύξηση του ιξώδους συγκρινόμενα με τα αντίστοιχα των Cloisite 30B και 20A. Τέλος η εισαγωγή του HA και του Aerosil R972 στην πολυσιλοξάνη χαμηλού μοριακού βάρους, οδηγεί σε ταχύτερη εξέλιξη και ολοκλήρωση του βουλκανισμού, συγκριτικά της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης.

Στα αποτελέσματα ιξώδους – χρόνου της αντίδρασης βουλκανισμού νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης (LMW, MMW και HMW PDMS), προσαρμόστηκε με πολύ καλή προσέγγιση μαθηματική έκφραση εκθετικής μορφής. Ανάλογης μορφής εξισώσεις έχουν χρησιμοποιηθεί στη βιβλιογραφία για τη μοντελοποίηση δεδομένων από ρεολογική ή μελέτη με θερμικές μεθόδους της αντίδρασης βουλκανισμού ελαστομερών. Για κάθε εξεταζόμενο νανοσύνθετο οι τιμές του εκθέτη  $n$  αυξάνονται με την αύξηση της συγκέντρωσης του μέσου ενίσχυσης. Τα νανοσύνθετα που ενισχύθηκαν με Nanofil 116 εμφανίζουν τις μεγαλύτερες τιμές του εκθέτη  $n$ . Όσον αφορά τις δύο οργανικά τροποποιημένες αργίλους, το Cloisite 30B παρουσιάζει ελαφρά μεγαλύτερη τάξη αντίδρασης από το Cloisite 20A μέχρι την αναλογία 5phr ενώ σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις η τάξη αντίδρασης του Cloisite 20A υπερβαίνει κατά πολύ αυτή του 30B για όλα τα εξεταζόμενα μοριακά βάρη.

Μέσω των πειραμάτων της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης με ημιτονοειδή ρυθμό θέρμανσης, καταγράφηκε και ποσοτικοποιήθηκε η αντίδραση βουλκανισμού της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης καθώς και των νανοσυνθέτων της με Cloisite 20A, Cloisite 30B και Aerosil R972. Ο βουλκανισμός μελετήθηκε μέσω της μετατροπής των μεταπτώσεων της ενθαλπίας «ψυχρής» κρυστάλλωσης και της μεταβολής της θερμοχωρητικότητας της υαλώδους μετάπτωσης. Κατά την διάρκεια του βουλκανισμού διαπιστώθηκε μείωση της ενθαλπίας κρυστάλλωσης, και μείωση της θερμοχωρητικότητας

της υαλώδους μετάπτωσης. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στην αύξηση των σταυροδεσμών λόγω του βουλκανισμού και την μείωση της κινητικότητας των ελεύθερων άκρων των αλυσίδων. Από τα αποτελέσματα της μελέτης διαπιστώθηκε επίσης πως η εισαγωγή όλων των υπό μελέτη νανοσωματιδίων οδήγησε την αντίδραση με ταχύτερο ρυθμό στην ολοκλήρωσή της συγκριτικά με την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη συμύκνωσης. Διαπιστώθηκε ακόμη πως τα νανοσωματίδια Cloisite 20A σε αναλογία 2phr ενισχύουν σε μεγαλύτερο βαθμό την αντίδραση συγκριτικά των αντίστοιχων νανοσωματιδίων Cloisite 30B, πιθανόν λόγω παράπλευρων αντιδράσεων που προκαλούνται από την οργανική τροποποίηση του Cloisite 30B. Η ενσωμάτωση 5phr Aerosil R972, οδήγησε το βουλκανισμό ταχύτερα στην ολοκλήρωσή του, συγκριτικά των οργανικά τροποποιημένων νανοσωματιδίων μοντμοριλλονίτη.

Επόμενο βήμα στη μελέτη του βουλκανισμού ήταν η χρήση της φασματοσκοπίας υπερέθρου με μετασχηματισμό Fourier, (FTIR) και συγκεκριμένα της τεχνικής της εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (ATR-FTIR). Με τη βοήθεια της τεχνικής αυτής διαπιστώθηκε ότι το εμβαδό της κορυφής που αντιστοιχεί σε δεσμούς Si–O–Si αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου για τη μη ενισχυμένη σιλίκονη (MMW PDMS), λόγω της αντίδρασης συμύκνωσης μεταξύ των ακραίων υδροξυλομάδων της πολυσιλοξάνης με το τετραδραστικό μέσο διασταύρωσης. Η ενσωμάτωση της ορυκτής αργίλου επιφέρει τροποποίηση στην εξέλιξη των εξεταζόμενων κορυφών λόγω των φυσικοχημικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ του μέσου ενίσχυσης, της πολυσιλοξάνης και του συστήματος βουλκανισμού. Στα νανοσύνθετα Cloisite 20A, το εμβαδόν αυτό διατηρείται σχεδόν σταθερό για τα πρώτα 10 – 15 min και στην συνέχεια αυξάνεται, με την ολοκλήρωση του βουλκανισμού να πραγματοποιείται σε μικρότερο χρόνο συγκριτικά της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης. Όσον αφορά στα νανοσύνθετα Cloisite 30B, παρατηρείται αυξητική τάση με διακυμάνσεις για αναλογίες 5 και 8phr. Η μείωση στον εμβαδόν της κορυφής που διαπιστώνεται κατά το βουλκανισμό των νανοςυνθέτων του 2phr Cloisite 30B αποδίδεται πιθανά σε υδρολυτικούς μηχανισμούς, που αναπτύσσονται ταυτόχρονα με τις αντιδράσεις βουλκανισμού, και προέρχονται από τα υδροξύλια της οργανικής τροποποίησης του μοντμοριλλονίτη καθώς και λόγω του αυξημένου υδρόφιλου χαρακτήρα που έχει αυτό το μέσο ενίσχυσης. Για τα νανοσύνθετα Nanofil 116, καταγράφεται αυξητική τάση του εμβαδού χωρίς ωστόσο μεγάλες διακυμάνσεις του εμβαδού. Οι διακυμάνσεις στο εμβαδόν που παρατηρούνται μετά από τα πρώτα 30 με 40 min της αντίδρασης πιθανά προέρχονται από την μεταβολή των διαστάσεων λόγω συρρίκνωσης που επιφέρει στο εξεταζόμενο δοκίμιο ο βουλκανισμός, κατά τη μετάβαση του συστήματος της πολυσιλοξάνης από τη ρευστή προς τη στερεή κατάσταση.

## 5.6 Βιβλιογραφικές αναφορές

- [1] Ma J., Xu J., Ren J.-H., Yu Z.-Z., Mai Y.-W., A new approach to polymer/montmorillonite nanocomposites. *Polymer* 2003;44(16), 4619-4624.
- [2] Takeuchi H, Cohen C. Reinforcement of poly(dimethylsiloxane) elastomers by chain-end anchoring to clay particles. *Macromolecules* 1999;32(20), 6792-6799.
- [3] López-Manchado M., Valentín J., Carretero J., Barroso F., Arroyo M., Rubber network in elastomer nanocomposites. *European Polymer Journal* 2007;43(10), 4143-4150.
- [4] Kader M., Nah C. Influence of clay on the vulcanization kinetics of fluoroelastomer nanocomposites. *Polymer* 2004;45(7), 2237-2247.
- [5] Lopez-Manchado M., Arroyo M., Herrero B., Biagiotti J., Vulcanization Kinetics of Natural Rubber – Organoclay Nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003;89(1), 1-15.
- [6] Lopez-Manchado M., Herrero B., Arroyo M., Preparation and characterization of organoclay nanocomposites based on natural rubber. *Polymer International* 2003;52(7), 1070-1077.
- [7] Schmidt D., Clement F., Giannelis E., On The Origins of Silicate Nanocomposites. *Advanced Functional Materials*, 2005;16(3), 417-425.
- [8] Tang Y., Tsiang R., Rheological, extractive and thermal studies of the room temperature vulcanized polydimethylsiloxane. *Polymer* 1999;40(22), 6135-6146.
- [9] Carretero-Gonzalez J., Retsos H., Verdejo R., Toki S., Hsiao B., Giannelis E., Lopez-Manchado M., Effect of nanoclay on natural rubber microstructure. *Macromolecules* 2008;41(18), 6763-6772.
- [10] Wang J., Chen Y., Jin Q., Preparation and Characteristics of a Novel Silicone Rubber Nanocomposite Based on Organophilic Montmorillonite. *High Performance Polymers*, 2006;18(3), 325-340.
- [11] Kim H., Kim H., Kim S., Kim S., PDMS–silica composite membranes with silane coupling for propylene separation. *Journal of Membrane Science* 2009;344(1-2), 211-218.



---

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6<sup>ο</sup>

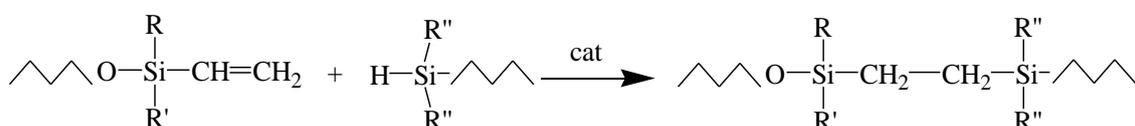
### ΜΕΛΕΤΗ ΒΟΥΛΚΑΝΙΣΜΟΥ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΠΟΛΥΣΙΛΟΞΑΝΗΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ

---

#### 6.1 Εισαγωγή

Σκοπός της μελέτης αυτής είναι να προσδιοριστεί η επίδραση των νανοσωματιδίων του μέσου ενίσχυσης στην πορεία βουλκανισμού πολυσιλοξάνης προσθήκης. Η πορεία βουλκανισμού επηρεάζει την διεργασία μορφοποίησης αντικειμένων που βασίζονται στα υλικά αυτά, αλλά και τη δομή του βουλκανισμένου ελαστομερούς που αναπτύσσεται και είναι σε σχέση με τις τελικές ιδιότητες που παρουσιάζει.

Η αντίδραση βουλκανισμού της πολυσιλοξάνης με ακραίες βινυλικές ομάδες, πραγματοποιείται με μηχανισμό προσθήκης του τετραδραστικού μέσου διασταύρωσης στο διπλό δεσμό του άκρου της αλυσίδας.



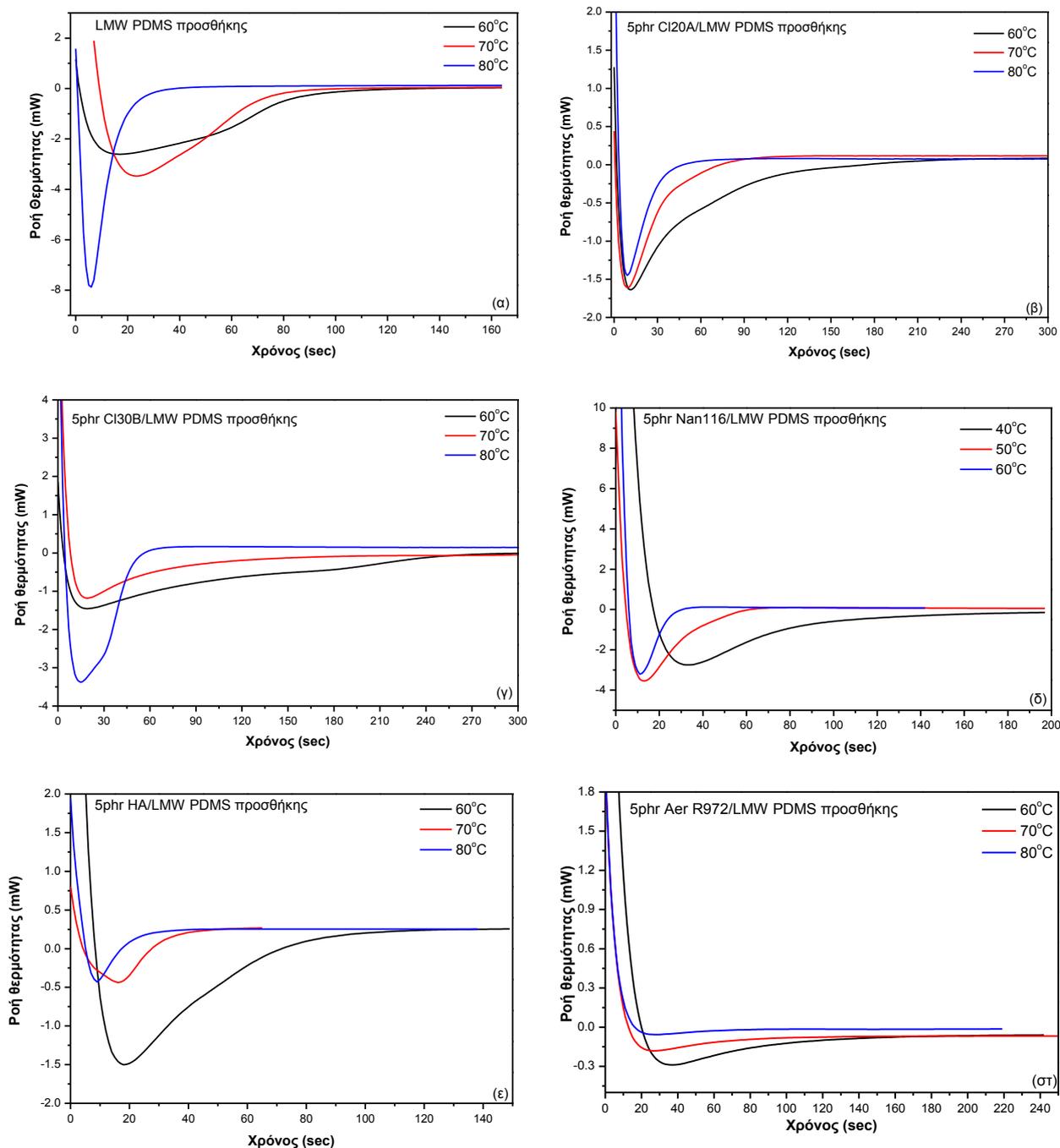
Η παραπάνω αντίδραση είναι εξώθερμη, και μέσω της εκλυόμενης ενέργειας που καταγράφεται, μπορεί εύκολα να ποσοτικοποιηθεί η πορεία εξέλιξης του βουλκανισμού<sup>[1]</sup>. Η συνολική ενέργεια που απελευθερώνεται, αντιστοιχεί στο άθροισμα των επιμέρους ενεργειών από τους δεσμούς που διασπώνται, και μπορεί να θεωρηθεί πως ο κάθε δεσμός απελευθερώνει την ίδια ποσότητα ενέργειας. Η συνολική ποσότητα της ενέργειας κατά τη διάρκεια της αντίδρασης υπολογίζεται μέσω της ολοκλήρωσης του εμβαδού της εξώθερμης κορυφής του διαγράμματος: ροής θερμότητας-χρόνου, υπό ισοθερμοκρασιακές συνθήκες, κατά τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης.

Η πορεία του βουλκανισμού παρακολούθηθηκε με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC), καθώς και με υπέρυθη φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier (FTIR-ATR). Τα νανοσωματίδια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν δύο τύποι οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη με οργανική τροποποίηση του διαιθυλ-τεταρτοταγούς αμμωνίου με υδρογονωμένη αλειφατική αλυσίδα (Cloisite 20A) και μεθυλ- διαιθυλολ-τεταρτοταγούς αμμωνίου με αλειφατική αλυσίδα (Cloisite 30B), ένας μη τροποποιημένος (Nanofil 116), νανοσωματίδια υδροξυπατίτη (HA) και τέλος τροποποιημένα νανοσωματίδια διοξειδίου του πυριτίου με διμεθυλ-διγλωροσιλάνιο (Aerosil R972). Κατά την καταγραφή της προόδου της αντίδρασης με DSC πραγματοποιήθηκαν πειράματα με ισοθερμοκρασιακές συνθήκες (60, 70, 80°C) για τα νανوسύνθετα Cloisite 20A, Cloisite 30B, HA και Aer R972 ενώ λόγω της ταχύτητας του φαινομένου τα νανوسύνθετα Nanofil116/PDMS εξετάστηκαν στους 40, 50 και 60°C. Επίσης, πραγματοποιήθηκαν και μη ισοθερμοκρασιακά πειράματα σε όλους του εξεταζόμενους τύπους με τέσσερις διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης (5, 10, 15, 20°C/min). Στα αποτελέσματα της εξέλιξης του βουλκανισμού από την διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης έγινε κινητική μελέτη με την προσαρμογή του μοντέλου της αυτοκαταλυόμενης αντίδρασης για τα ισοθερμοκρασιακά πειράματα, και των εξισώσεων Ozawa και Kissinger για τα μη ισοθερμοκρασιακά. Τέλος οι μετρήσεις με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου για τους εξεταζόμενους τύπους μοντμοριλλονίτη.

## 6.2 Μελέτη του βουλκανισμού νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης προσθήκης με ισοθερμοκρασιακά πειράματα DSC

### 6.2.1 Επίδραση της θερμοκρασίας στην αντίδραση βουλκανισμού

Στο Σχήμα 6.1, παρουσιάζονται οι καμπύλες DSC κατά το βουλκανισμό πολυσιλοξάνης προσθήκης και των νανοσυνθέτων της, σε τρία διαφορετικά ισοθερμοκρασιακά προγράμματα για κάθε σύστημα. Η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης, γεγονός που υποδηλώνεται με την μετατόπιση της εξώθερμης κορυφής σε μικρότερους χρόνους, με ταυτόχρονη μείωση του εύρους της κορυφής.



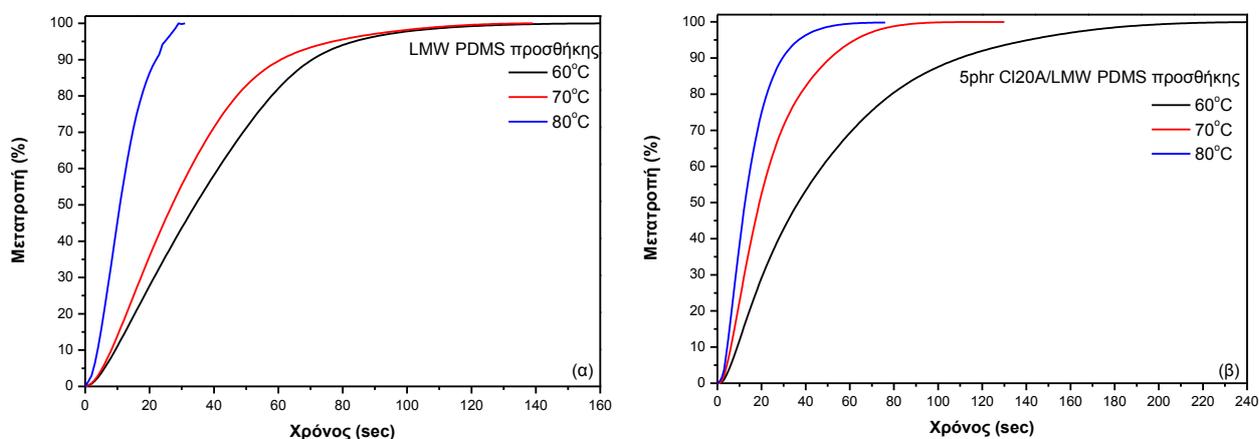
**Σχήμα 6.1:** Ισοθερμοκρασιακές καμπύλες ροής θερμότητας – χρόνου για α) πολυσιλοξάνη προσθήκης, β) 5phr Cloisite 20A, γ) 5phr Cloisite 30B, δ) 5phr Nanofil 16, ε) 5phr HA και στ) 5phr Aerosil R972 νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης προσθήκης, κατά το βουλκανισμό σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες.

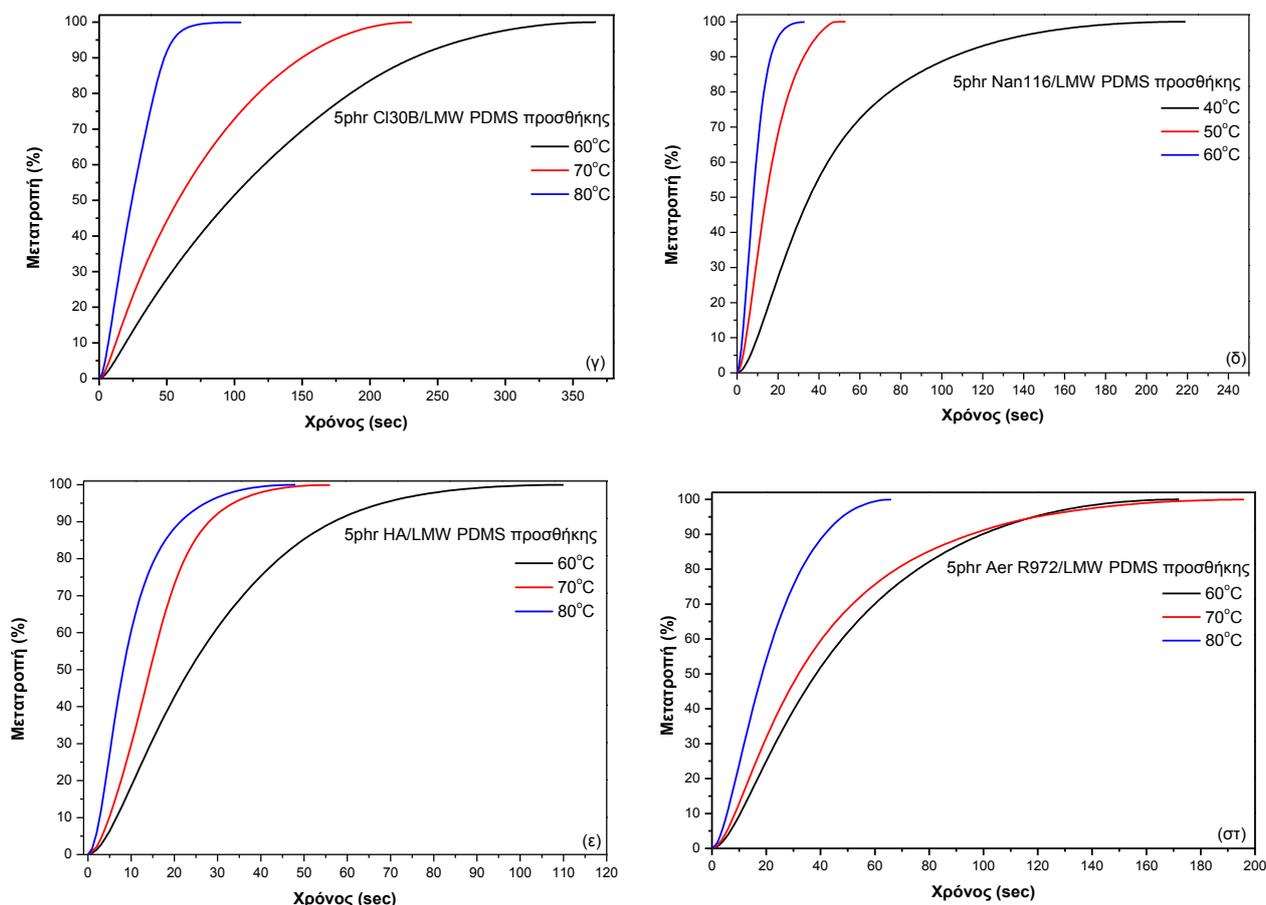
Από τα διαγράμματα ροής θερμότητας-χρόνου υπολογίστηκαν οι τιμές ολοκλήρωσης της αντίδρασης βουλκανισμού ( $t_f$ ) όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.1.

**Πίνακας 6.1:** Τιμές χρόνου στο τέλος της αντίδρασης ( $t_f$ ), νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης προσθήκης.

PDMS προσθήκης	60°C	70°C	80°C
	$t_f$ (sec)	$t_f$ (sec)	$t_f$ (sec)
	128.4	105.0	60.0
<b>CI20A/PDMS</b>			
2phr	244.2	111.6	66.0
5phr	284.4	139.2	75.0
8phr	180.0	177.0	78.6
<b>CI30B/PDMS</b>			
2phr	165.0	108.0	72.0
5phr	294.6	171.0	109.2
8phr	397.8	219.6	91.2
<b>Aer R972/PDMS</b>			
5phr	205.3	121.7	101.3
<b>HA/PDMS</b>			
5phr	122.4	60.3	54.6
<b>Nan 116/PDMS</b>			
	40°C	50°C	60°C
2phr	101.4	46.2	61.8
5phr	94.2	37.2	28.8

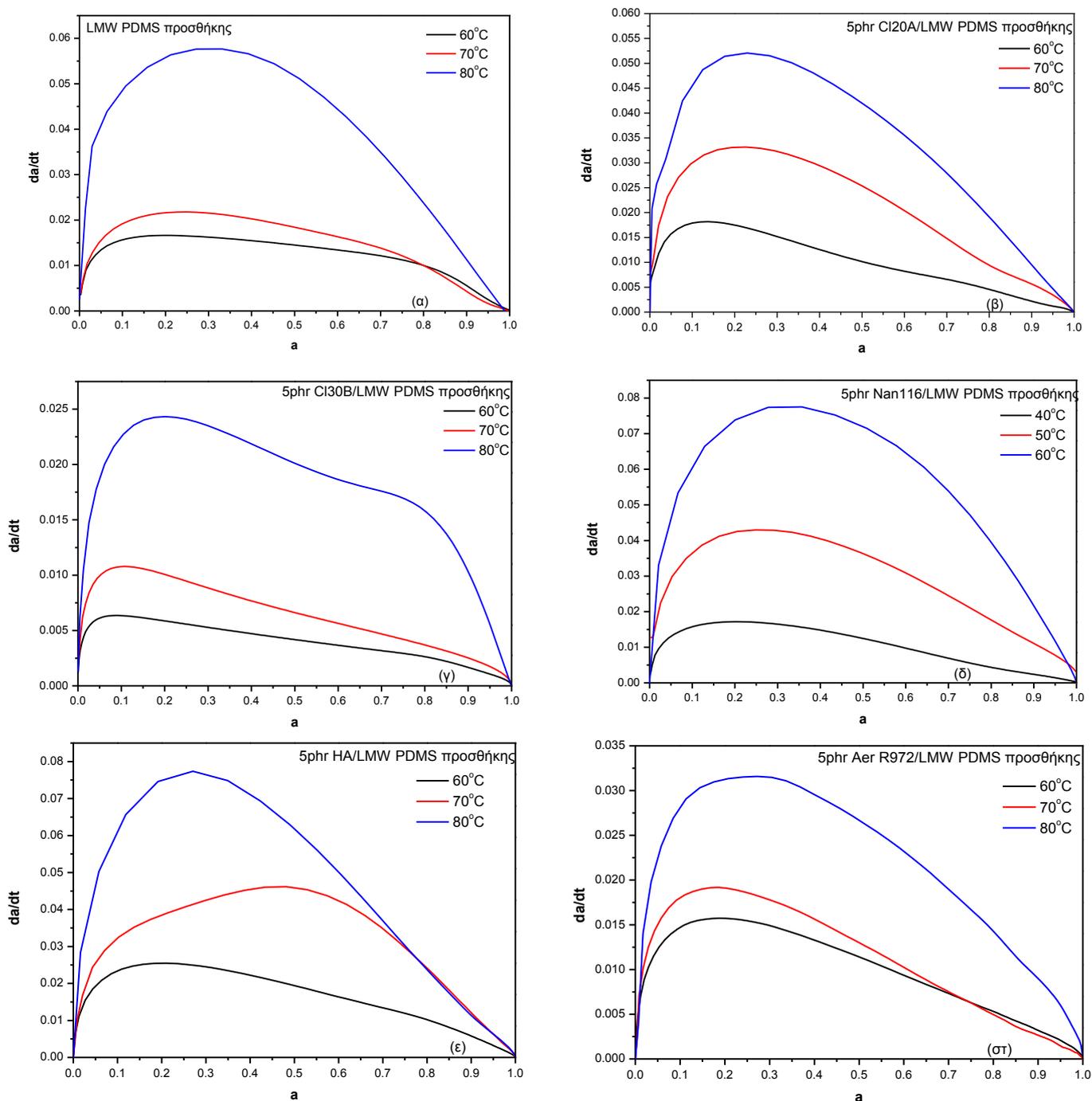
Από το λόγο της ενθαλπίας κάθε χρονική στιγμή και της συνολικής ενθαλπίας της αντίδρασης υπολογίστηκε η % μετατροπή της αντίδρασης συναρτήσει του χρόνου. Η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε ταχύτερη εξέλιξη του βουλκανισμού καθ' όλη την διάρκεια του για όλα τα εξεταζόμενα δοκίμια. (Σχήμα 6.2) Από τις καμπύλες μετατροπής-χρόνου διαπιστώνεται επίσης, πως με αύξηση της θερμοκρασίας μειώνεται η υστέρηση στην εξέλιξη της αντίδρασης, και συγκεκριμένα στο δεύτερο στάδιο όπου πραγματοποιείται ο βουλκανισμός. Το φαινόμενο αυτό πιθανόν οφείλεται στην μεγαλύτερη ενέργεια που λαμβάνει το σύστημα σε υψηλότερες θερμοκρασίες με αποτέλεσμα η αντίδραση να ολοκληρώνεται συντομότερα, όπως φαίνεται και στο Πίνακα 6.1.





**Σχήμα 6.2:** Ισοθερμοκρασιακές καμπύλες μετατροπής – χρόνου για α) πολυσιλοξάνη προσθήκης, β) 5phr Cloisite 20A, γ) 5phr Cloisite 30B, δ) 5phr Nanofil 16, ε) 5phr HA και στ) 5phr Aerosil R972 νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης προσθήκης, κατά το βουλκανισμό σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες.

Τέλος, στο Σχήμα 6.3 παρουσιάζεται ο ρυθμός μετατροπής ( $da/dt$ ) σε συνάρτηση με το ποσοστό μετατροπής ( $\alpha$ ) της αντίδρασης βουλκανισμού της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης, καθώς και των νανοσυνθέτων αυτής, στις τρεις εξεταζόμενες θερμοκρασίες (60, 70, 80°C). Ο ρυθμός βουλκανισμού φαίνεται να αυξάνεται απότομα και αφού καταλάβει μια μέγιστη τιμή καταλήγει σταδιακά στο μηδέν. Διαπιστώνεται μια ισχυρή συσχέτιση μεταξύ της μορφής των καμπυλών και της θερμοκρασίας. Σε χαμηλές θερμοκρασίες, παρατηρείται μια πιο ομαλή εξέλιξη της αντίδρασης βουλκανισμού, αυξάνοντας όμως τη θερμοκρασία, παρατηρείται αύξηση του ύψους της κορυφής με ταυτόχρονη μετατόπιση του μεγίστου της κορυφής σε υψηλότερες τιμές μετατροπής της αντίδρασης. Αντίστοιχα αποτελέσματα αναφέρονται και από τους Kader et al. <sup>[2]</sup>, οι οποίοι μελέτησαν σύνθετα φθοροελαστομερών με μοντμοριλλονίτη, και την επίδραση του μέσου στην αντίδραση βουλκανισμού. Η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγούσε σε αύξηση του ύψους της καμπύλης ρυθμού μετατροπής – μετατροπής με ταυτόχρονη αύξηση του μεγίστου της κορυφής σε υψηλότερες τιμές μετατροπής.

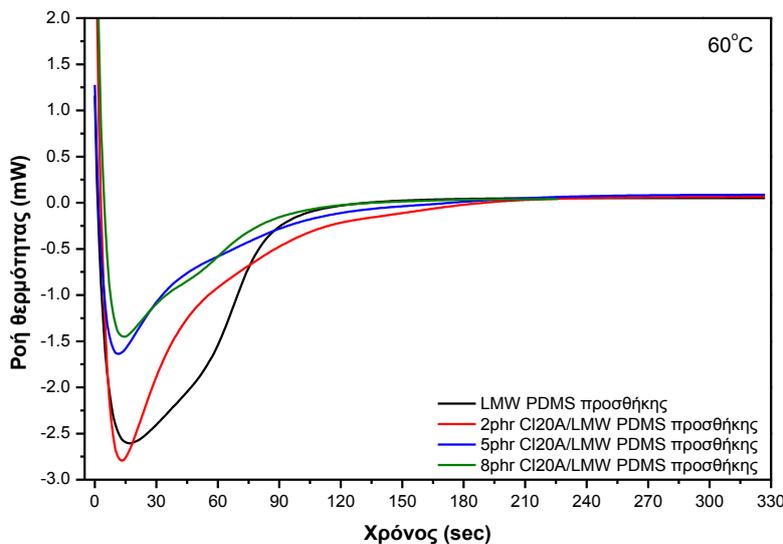


**Σχήμα 6.3:** Ισοθερμοκρασιακές καμπύλες ρυθμού μετατροπής – μετατροπής για α) πολυσιλοξάνη προσθήκης, β) 5phr Cloisite 20A, γ) 5phr Cloisite 30B, δ) 5phr Nanofil116, ε) 5phr HA και στ) 5phr Aerosil R972 νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης προσθήκης, κατά το βουλκανισμό σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες.

### 6.2.2 Επίδραση της περιεκτικότητας του μέσου ενίσχυσης στην αντίδραση βουλκανισμού

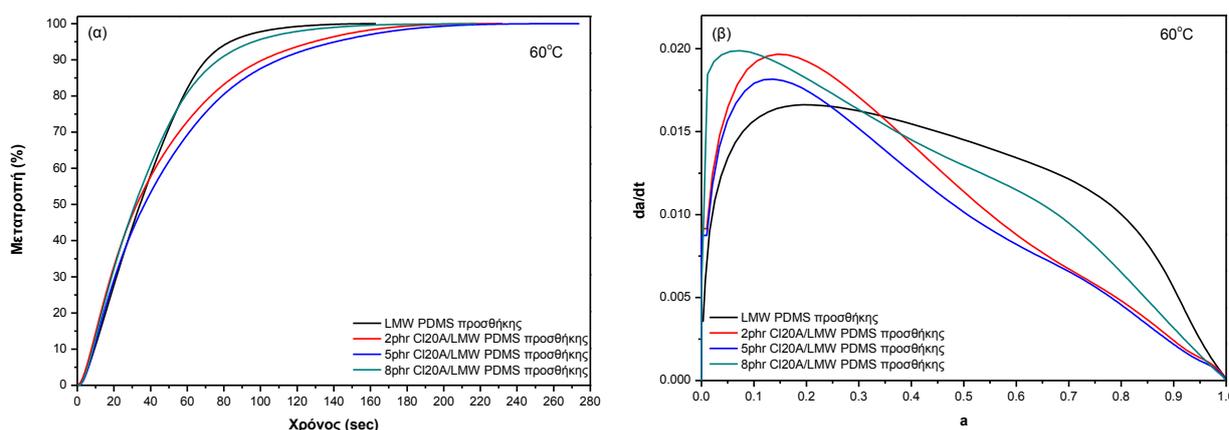
Η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων μοντμοριλλονίτη στη μήτρα πολυσιλοξάνης φαίνεται να επηρεάζει και να διαφοροποιεί τον μηχανισμό της αντίδρασης βουλκανισμού με διαφορετικό τρόπο και ανάλογα με το είδος της οργανικής τροποποίησης. Ειδικότερα, η εισαγωγή του οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη με οργανική τροποποίηση του διαιθυλ-τεταρτοταγούς αμμωνίου με υδρογονωμένη αλειφατική αλυσίδα (Cloisite 20A), φαίνεται να μειώνει την ενθαλπία της εξώθερμης κορυφής, συγκριτικά με την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη και ταυτόχρονα να αυξάνει το χρόνο που χρειάζεται για να ολοκληρωθεί το

φαινόμενο. (Σχήμα 6.4) Όσο η περιεκτικότητα του μέσου ενίσχυσης αυξάνεται, παρατηρείται περαιτέρω αύξηση του χρόνου που απαιτείται για την ολοκλήρωση του βουλκανισμού.



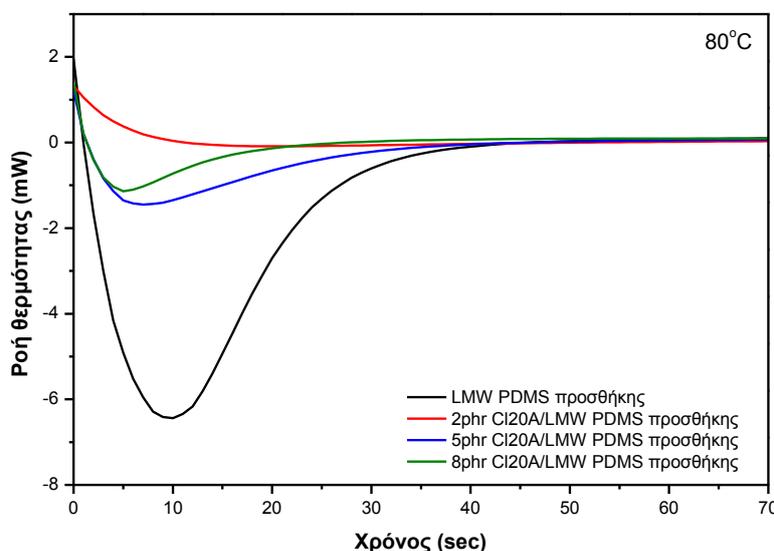
**Σχήμα 6.4:** Ισοθερμοκρασιακές καμπύλες ροής θερμότητας – χρόνου νανοσυνθέτων Cloisite 20A πολυσιλοξάνης προσθήκης, κατά το βουλκανισμό στους 60°C.

Παρατηρώντας την πορεία του βουλκανισμού από το διάγραμμα μετατροπής-χρόνου (Σχήμα 6.5α), διαπιστώνεται ένα αρχικό στάδιο όπου η ενσωμάτωση του οργανικά τροποποιημένου μοντιμοριλλονίτη με οργανική τροποποίηση του διαιθυλ-τεταρτοταγούς αμμωνίου με υδρογονωμένη αλειφατική αλυσίδα (Cloisite 20A) αυξάνει το ρυθμό της αντίδρασης και ένα δεύτερο στάδιο να ακολουθεί στο οποίο ο ρυθμός μειώνεται έως την ολοκλήρωσή του. Η εισαγωγή του μέσου ενίσχυσης φαίνεται να βελτιώνει το χρόνο που απαιτείται για να ολοκληρωθεί το πρώτο στάδιο του βουλκανισμού (induction period), αντίθετα αυξάνει το χρόνο στο δεύτερο και τρίτο στάδιο (curing period, overcure period) [2]. Από το Σχήμα 6.5β, γίνεται ευκρινέστερο το φαινόμενο των δύο σταδίων. Ενώ αρχικά διαπιστώνεται μια συνεργιστική δράση του οργανικά τροποποιημένου μοντιμοριλλονίτη με οργανική τροποποίηση του διαιθυλ-τεταρτοταγούς αμμωνίου με υδρογονωμένη αλειφατική αλυσίδα (Cloisite 20A) στην αντίδραση, όσο προχωρά ο βουλκανισμός, η επίδραση του μέσου στην αντίδραση σκλήρυνσης αλλάζει. Πιο συγκεκριμένα, για μετατροπές από 0.4 και χαμηλότερα, ο βουλκανισμός των νανοσυνθέτων οδηγείται με ταχύ ρυθμό σε αντίθεση με υψηλότερες τιμές της μετατροπής όπου ο ρυθμός μειώνεται συγκριτικά με τη μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη. Ενδεχομένως, μετά το βαθμό αυτό μετατροπής, η αύξηση του ιξώδους στο σύστημα καθιστά την κινητικότητα των αλυσίδων καθοριστική παράμετρο στο μηχανισμό της αντίδρασης. Οι μερικά αποφωλιδομένες/εμφωλιασμένες δομές τους συστήματος Cloisite 20A/PDMS, δυσχεραίνουν περαιτέρω την κινητικότητα των αντιδρώντων και οδηγούν σε μείωση του ρυθμού της αντίδρασης στο στάδιο αυτό και σε επιμήκυνση του χρόνου βουλκανισμού του συστήματος.



**Σχήμα 6.5:** Ισοθερμοκρασιακές καμπύλες α) μετατροπής – χρόνου και β) ρυθμού μετατροπής – μετατροπής νανοσυνθέτων Cloisite 20A πολυσιλοξάνης προσθήκης, κατά το βουλκανισμό στους 60°C.

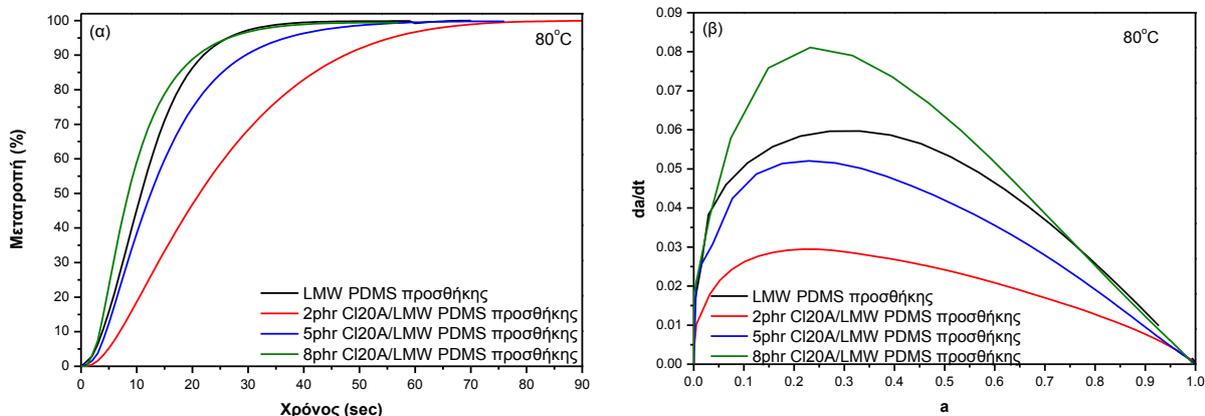
Η αύξηση της θερμοκρασίας οδήγησε την αντίδραση ταχύτερα σε όλες τις εξεταζόμενες αναλογίες. Η ένταση και η ενθαλπία του εξώθερμου μειώνονται αναλογικά με την αύξηση στην περιεκτικότητα του μέσου ενίσχυσης. Από το Πίνακα 6.1, φαίνεται πως ο χρόνος ολοκλήρωσης της αντίδρασης, μετατοπίζεται σε υψηλότερες τιμές για την θερμοκρασία 80°C σε σύγκριση με τη μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη.



**Σχήμα 6.6:** Ισοθερμοκρασιακές καμπύλες ροής θερμότητας – χρόνου νανοσυνθέτων Cloisite 20A πολυσιλοξάνης προσθήκης, κατά το βουλκανισμό στους 80°C.

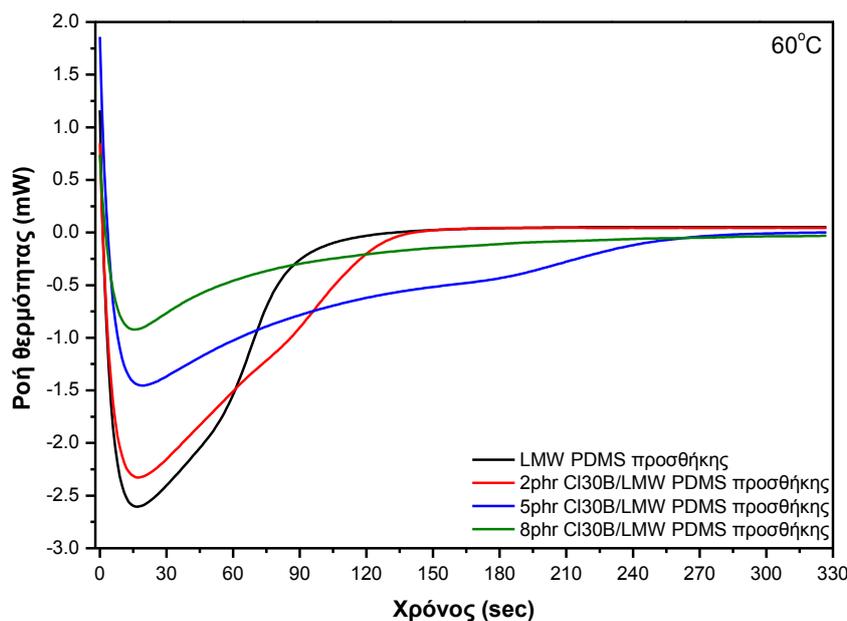
Παρατηρώντας το Σχήμα 6.7α, διαπιστώνεται πως η εισαγωγή του μέσου ενίσχυσης σε αναλογίες 2 και 5 phr επιβραδύνουν την αντίδραση βουλκανισμού. Αντίθετα, η ενσωμάτωση 8phr Cloisite 20A, επιταχύνει την αντίδραση κατά τα πρώτα δύο στάδια, ενώ φαίνεται να μειώνει το ρυθμό κατά το τρίτο στάδιο της αντίδρασης. Το γεγονός αυτό πιθανόν και εδώ να οφείλεται στην αύξηση του ιξώδους και την μείωση της κινητικότητας των αλυσίδων του πολυμερούς. Αξίζει να σημειωθεί πως και στην θερμοκρασία των 80°C, όπως και στην θερμοκρασία των 60°C, η υψηλή συγκέντρωση του μέσου ενίσχυσης επιταχύνει την πορεία

της αντίδρασης, συγκριτικά των χαμηλών αναλογιών. Αντίστοιχα αποτελέσματα διαπιστώθηκαν και από τους Lopez – Manchado et al. [3], οι οποίοι μελέτησαν σύνθετα φυσικού ελαστικού με οργανικά τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη. Από τα αποτελέσματα της μελέτης τους, διαπιστώθηκε πως η εισαγωγή του οργανικά τροποποιημένου μέσου ενίσχυσης, σε αναλογία 10% οδήγησε σε ταχύτερη εξέλιξη της αντίδρασης βουλκανισμού.



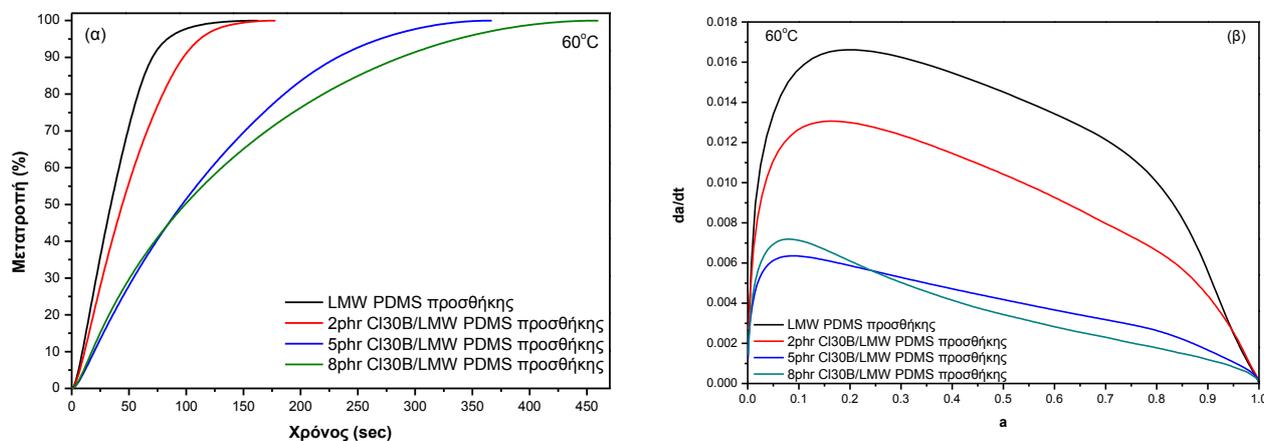
**Σχήμα 6.7:** Ισοθερμοκρασιακές καμπύλες α) μετατροπής – χρόνου νανοσυνθέτων και β) ρυθμού μετατροπής – μετατροπής νανοσυνθέτων Cloisite 20A πολυσιλοξάνης προσθήκης, κατά το βουλκανισμό στους 80°C.

Η ενσωμάτωση του οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη με οργανική τροποποίηση του μεθυλ- διαιθυλολ-τεταρτοταγούς αμμωνίου με αλειφατική αλυσίδα (Cloisite 30B) στην μάζα της πολυσιλοξάνης, οδηγεί σε σημαντική υστέρηση του ρυθμού βουλκανισμού, ειδικότερα στις αναλογίες 5 και 8phr (Σχήμα 6.8). Η οργανική τροποποίηση, του μέσου ενίσχυσης και ειδικότερα οι υδροξυλικές ομάδες που εμπεριέχει, φαίνεται να επηρεάζουν την πορεία εξέλιξης του βουλκανισμού αυξάνοντας και το χρόνο ολοκλήρωσης της αντίδρασης συγκριτικά με τη μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη.



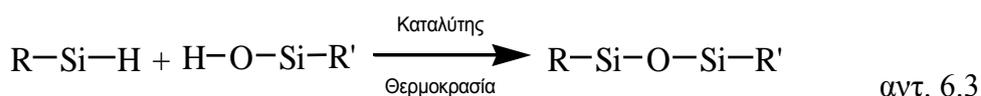
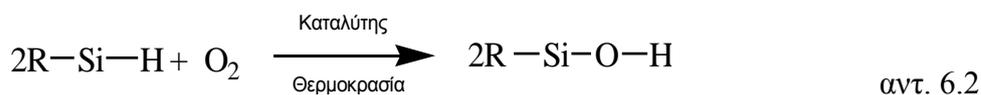
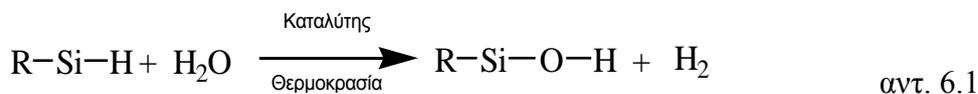
**Σχήμα 6.8:** Ισοθερμοκρασιακές καμπύλες ροής θερμότητας – χρόνου νανοσυνθέτων Cloisite 30B πολυσιλοξάνης προσθήκης, κατά το βουλκανισμό στους 60°C.

Από το Σχήμα 6.9α, διαπιστώνεται μια ισχυρή εξάρτηση της αναλογίας και της πορείας του βουλκανισμού. Καθώς αυξάνεται το ποσοστό του μέσου ενίσχυσης, διαπιστώνεται περαιτέρω αύξηση του χρόνου που απαιτείται για την ολοκλήρωση της αντίδρασης, γεγονός που συνδέεται με την αύξηση στη συγκέντρωση των υδροξυλικών ομάδων όπως προαναφέρθηκε.



**Σχήμα 6.9:** Ισοθερμοκρασιακές καμπύλες α) μετατροπής – χρόνου και β) ρυθμού μετατροπής – μετατροπής νανοσυνθέτων Cloisite 30B πολυσιλοξάνης προσθήκης, κατά το βουλκανισμό στους 60°C.

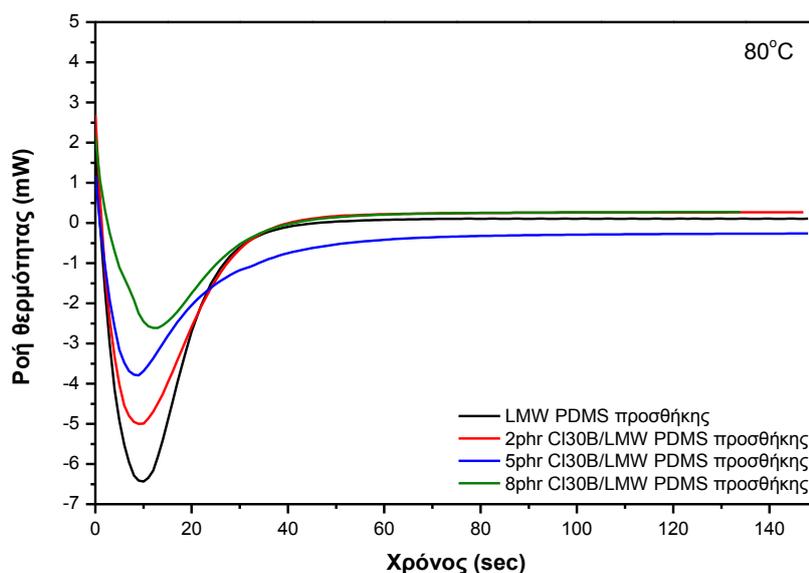
Σύμφωνα με την βιβλιογραφία <sup>[4]</sup>, έχουν διαπιστωθεί δευτερεύουσες αντιδράσεις οι οποίες δρουν ανασταλτικά στην πορεία της αντίδρασης.



Οι παραπάνω αντιδράσεις εξελίσσονται με ρυθμό μικρότερο της κύριας αντίδρασης βουλκανισμού και πραγματοποιούνται όταν οι ακραίες ομάδες των αλυσίδων είναι σε περίσσεια. Ενίσχυση του φαινομένου παρατηρείται με την εισαγωγή του οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη με οργανική τροποποίηση του μεθυλ-διαιθυλο-τεταρτοταγούς αμμωνίου με αλειφατική αλυσίδα (Cloisite 30B) στην μήτρα πολυμερούς, όπου υδροξυλικές ομάδες προερχόμενες είτε από την οργανική τροποποίηση είτε από την χημική σύσταση των ανόργανων νανοσωματιδίων συμμετέχουν στην αντίδραση 6.3 <sup>[5]</sup>. Η συμμετοχή στις παράπλευρες αυτές αντιδράσεις ενδεχομένως να επηρεάζεται και από τον υδρόφιλο χαρακτήρα που παρουσιάζει το Cloisite 30B.

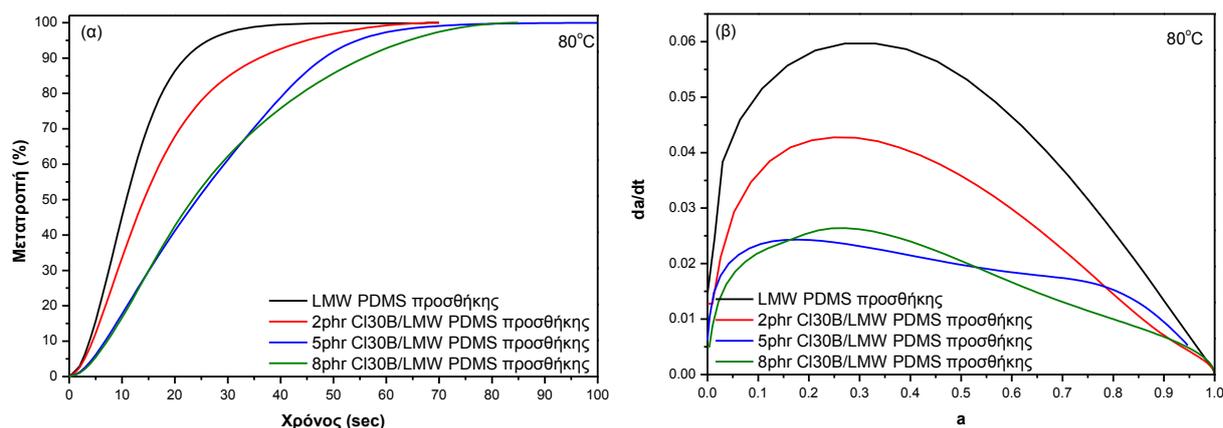
Στο Σχήμα 6.10, παρατηρείται πως η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων του μέσου ενίσχυσης μειώνει την ενθαλπία της αντίδρασης σε όλες τις εξεταζόμενες αναλογίες. Ο χρόνος που απαιτείται για να ολοκληρωθεί η αντίδραση και σε αυτή την περίπτωση

αυξάνεται συγκριτικά με την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη και επαληθεύει το φαινόμενο της υστέρησης της αντίδρασης που παρατηρήθηκε στους 60°C.



**Σχήμα 6.10:** Ισοθερμοκρασιακές καμπύλες ροής θερμότητας – χρόνου νανοσυνθέτων Cloisite 30B πολυσιλοξάνης προσθήκης, κατά το βουλκανισμό στους 80°C.

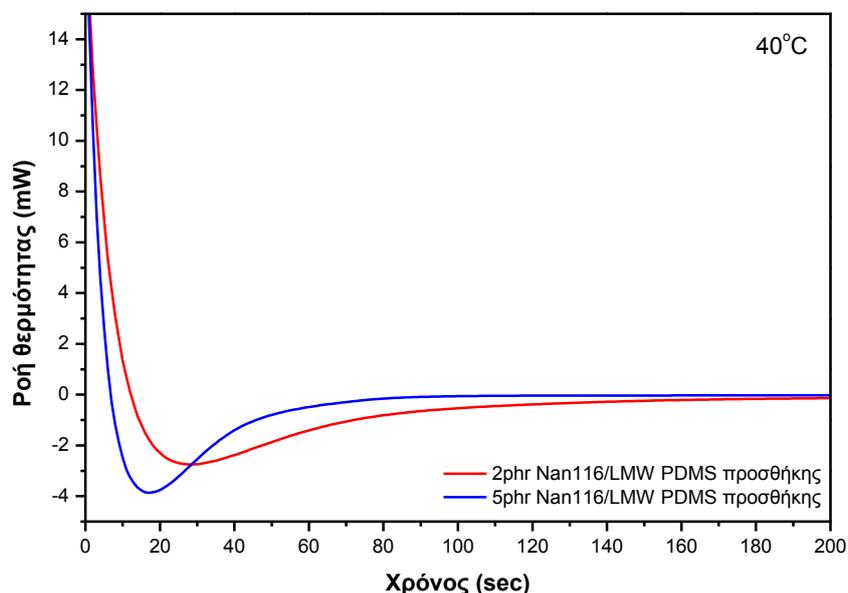
Σε αντίθεση με τα νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης Cloisite 20A, όλες οι αναλογίες του Cloisite 30B βρίσκονται σημαντικά πιο δεξιά της καμπύλης μετατροπής-χρόνου της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης προσθήκης, επιβεβαιώνοντας πως η οργανική τροποποίηση επηρεάζει την πορεία εξέλιξης του βουλκανισμού (Σχήμα 6.11α). Η ενσωμάτωση του οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη με οργανική τροποποίηση του μεθυλ- δισιλολο- τεταρτοταγούς αμμωνίου με αλειφατική αλυσίδα (Cloisite 30B) μειώνει το ρυθμό της αντίδρασης από το πρώτο στάδιο της περιοχής των χαμηλών μετατροπών, και ανάλογη μείωση διαπιστώνεται όσο η περιεκτικότητα σε μοντμοριλλονίτη αυξάνεται (Σχήμα 6.11β).



**Σχήμα 6.11:** Ισοθερμοκρασιακές καμπύλες α) μετατροπής – χρόνου και β) ρυθμού μετατροπής – μετατροπής νανοσυνθέτων Cloisite 30B πολυσιλοξάνης προσθήκης, κατά το βουλκανισμό στους 80°C.

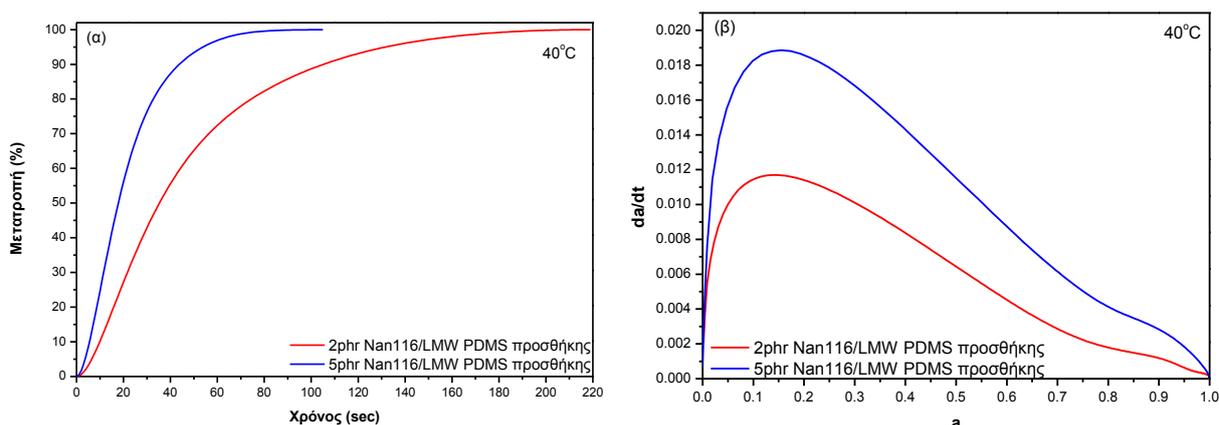
Για την περαιτέρω μελέτη της αντίδρασης βουλκανισμού και για την ερμηνεία της επίδρασης του μέσου ενίσχυσης στην πορεία της αντίδρασης, χρησιμοποιήθηκε ως μέσο ενίσχυσης, μη οργανικά τροποποιημένος μοντοριλλονίτης (Nanofil 116). Η αντίδραση

βουλκανισμού σε θερμοκρασίες 60, 70 και 80°C, όπου μελετήθηκαν και τα άλλα συστήματα, εξελισσόταν ταχύτερα με αποτέλεσμα να μη γίνεται μετρήσιμο το φαινόμενο. Για το λόγο αυτό, η μελέτη της αντίδρασης έγινε σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (40, 50, 60°C).



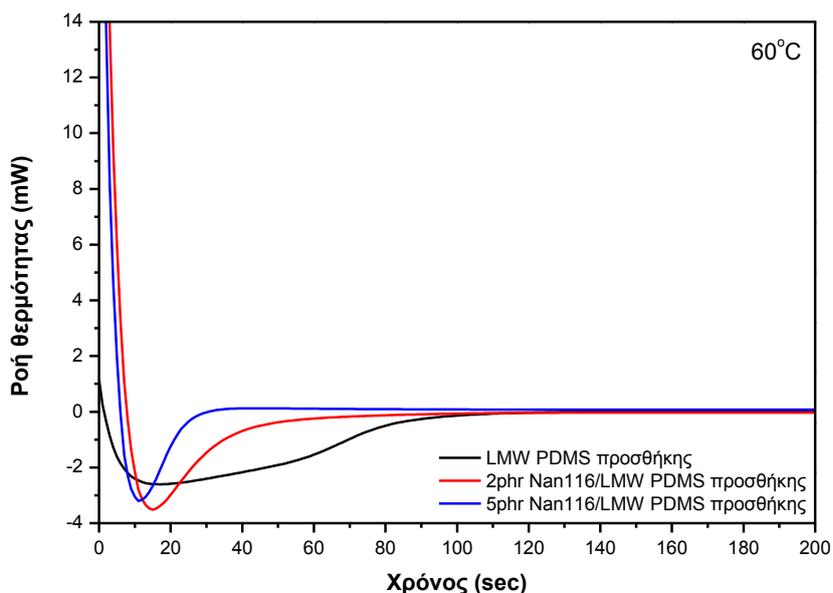
**Σχήμα 6.12:** Ισοθερμοκρασιακές καμπύλες ροής θερμότητας – χρόνου νανοσυνθέτων Nanofil 116 πολυσιλοξάνης προσθήκης, κατά το βουλκανισμό στους 40°C.

Η εισαγωγή του μη τροποποιημένου μονιμοριλλονίτη (Nanofil 116) ως μέσο ενίσχυσης, επιταχύνει την αντίδραση βουλκανισμού, σε όλα τα στάδια της. Η ενσωμάτωση μεγαλύτερης περιεκτικότητας του μέσου αυτού οδηγεί την αντίδραση ταχύτερα από τα πρώτα δευτερόλεπτα έως και την ολοκλήρωση της αντίδρασης (Σχήμα 6.12α).



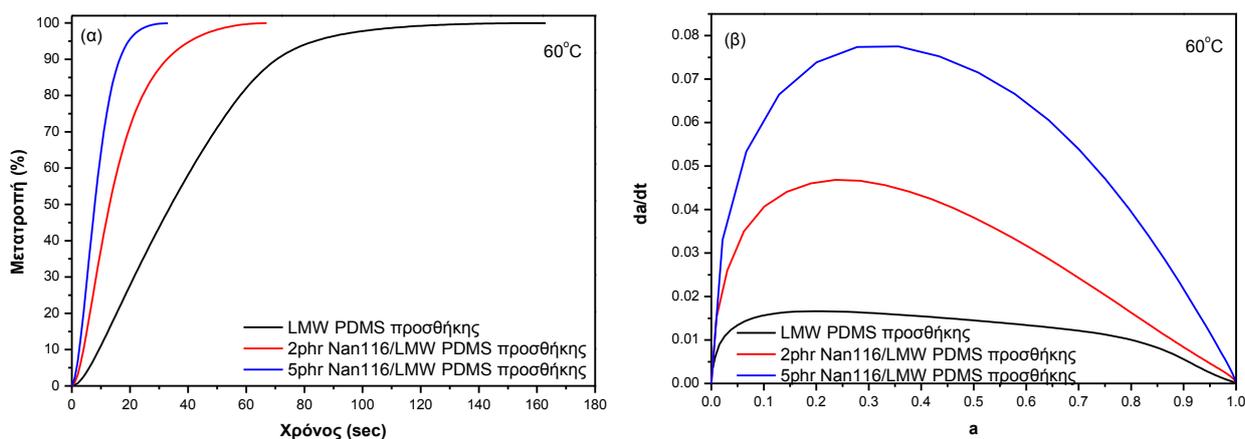
**Σχήμα 6.13:** Ισοθερμοκρασιακές καμπύλες α) μετατροπής – χρόνου και β) ρυθμού μετατροπής – μετατροπής νανοσυνθέτων Nanofil 116 πολυσιλοξάνης προσθήκης, κατά το βουλκανισμό στους 40°C.

Οι χρόνοι μέγιστου ρυθμού και ολοκλήρωσης της αντίδρασης (Πίνακας 6.1) μετατοπίζονται σημαντικά σε χαμηλότερες τιμές συγκριτικά με την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη. Σύμφωνα με το Σχήμα 6.13β, διαπιστώνονται δύο στάδια εξέλιξης της αντίδρασης. Σε χαμηλές τιμές μετατροπής παρατηρείται ραγδαία αύξηση της αντίδρασης με ένα στάδιο πιο ομαλής εξέλιξης να ακολουθεί.



**Σχήμα 6.14:** Ισοθερμοκρασιακές καμπύλες ροής θερμότητας – χρόνου νανοσυνθέτων Nanofil 116 πολυσιλοξάνης προσθήκης, κατά το βουλκανισμό στους 60°C.

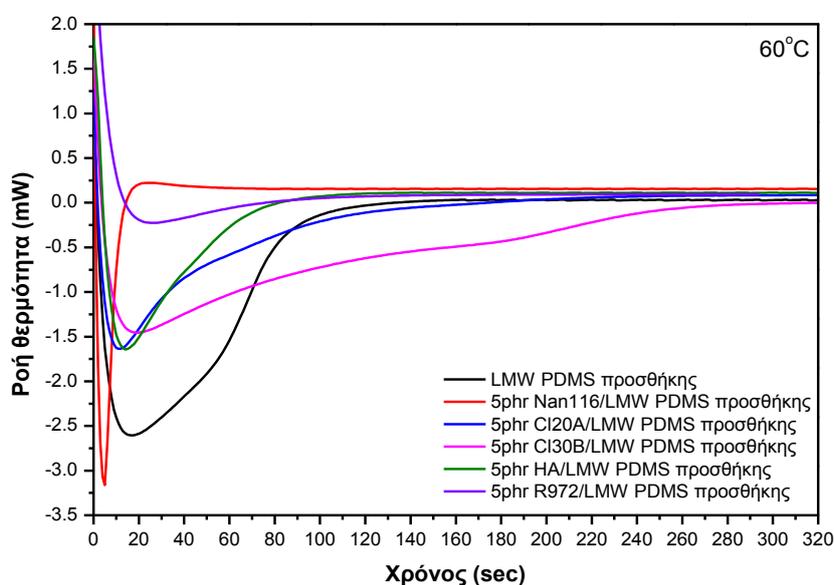
Από το συγκριτικό διάγραμμα (Σχήμα 6.14), διαπιστώνεται σημαντική μείωση του χρόνου που απαιτείται για την ολοκλήρωση της αντίδρασης συγκριτικά με την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη προσθήκης. Όσο η συγκέντρωση του ανόργανου μέσου ενίσχυσης αυξάνεται διαπιστώνεται περαιτέρω μείωση του χρόνου ολοκλήρωσης καθώς και της ενθαλπίας της αντίδρασης. Παρατηρώντας τα Σχήματα 6.15α και 6.15β, φαίνεται το φαινόμενο των δύο σταδίων εξέλιξης της αντίδρασης, που παρατηρήθηκε στους 40°C, να αναιρείται και η αντίδραση να λαμβάνει χώρα σε ένα στάδιο. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στην υψηλότερη ενέργεια που προσδίδεται στο σύστημα από την θερμοκρασία των 80°C, με αποτέλεσμα να πραγματοποιείται ταχύτατα η αντίδραση από την έναρξη μέχρι και την ολοκλήρωσή της.



**Σχήμα 6.15:** Ισοθερμοκρασιακές καμπύλες α) μετατροπής – χρόνου και β) ρυθμού μετατροπής – μετατροπής νανοσυνθέτων Nanofil 116 πολυσιλοξάνης προσθήκης, κατά το βουλκανισμό στους 60°C.

### 6.2.3 Επίδραση του τύπου του μέσου ενίσχυσης στην αντίδραση βουλκανισμού

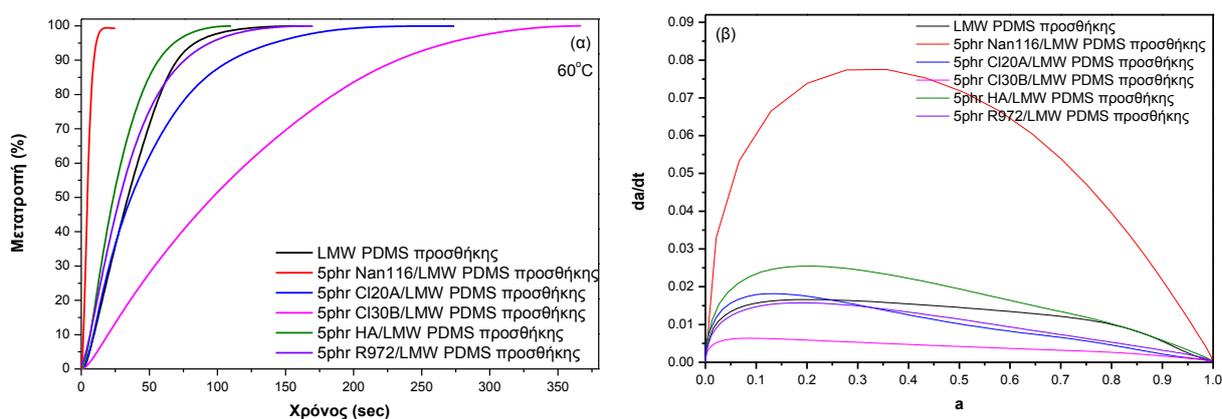
Από την συγκριτική μελέτη της επίδρασης των υπό μελέτη μέσων ενίσχυσης στους 60°C, (Σχήμα 6.16, Πίνακα 6.1), διαπιστώνεται ότι η ενσωμάτωση των δύο τύπων οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη καθώς και του τροποποιημένου διοξειδίου του πυριτίου, αυξάνει τη διάρκεια του βουλκανισμού συγκριτικά με τη μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη. Αντίθετα, η ενσωμάτωση του υδροξυαπατίτη και του μη τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη, επιταχύνουν το βουλκανισμό μειώνοντας τον απαιτούμενο χρόνο ολοκλήρωσής του. Η συμπεριφορά αυτή πιθανόν οφείλεται στην αυξημένη αλληλεπίδραση που προσδίδουν οι τροποποιήσεις, μεταξύ των ακραίων ομάδων του ελαστομερούς και των τριών τροποποιημένων μέσων ενίσχυσης που μελετήθηκαν (Cloisite 20A, Cloisite 30B, Aerosil R972). Στους δύο τύπους οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη, το αυξημένο διάκενο επιτρέπει στις αλυσίδες του πολυμερούς να εισέλθουν μεταξύ των φιλιδίων, κατά τη διάρκεια του βουλκανισμού, δημιουργώντας αυξημένη διεπιφάνεια αλληλεπίδρασης μεταξύ των ακραίων ομάδων της πολυσιλοξάνης, του συστήματος βουλκανισμού και της οργανικής τροποποίησης του μοντμοριλλονίτη. Επιπροσθέτως, λόγω της μεγάλης ευαισθησίας της αντίδρασης προσθήκης στην παρουσία ξένων σωμάτων, η οργανική τροποποίηση ή άλας που δεν αντέδρασε, μπορεί να δεσμεύουν μέρος του συστήματος βουλκανισμού και ειδικά τον καταλύτη, επιβραδύνοντας την αντίδραση. Η απουσία οργανικής τροποποίησης στον υδροξυαπατίτη και στο μοντμοριλλονίτη (Nanofil 116) έχει ως αποτέλεσμα το σύστημα απαλλαγμένο από εξωτερικές επιμολύνσεις να οδηγείται ταχύτερα στη στερεοποιημένη κατάσταση, έχοντας τη συμβολή των δεσμών υδρογόνου μεταξύ των μέσων ενίσχυσης και των αλυσίδων του ελαστομερούς, παράγοντες που επιταχύνουν την αντίδραση μειώνοντας ταυτόχρονα και την ενέργεια ενεργοποίησης [6,7].



**Σχήμα 6.16:** Ισοθερμοκρασιακές καμπύλες ροής θερμότητας – χρόνου, νανოსυνθέτων πολυσιλοξάνης προσθήκης, κατά το βουλκανισμό στους 60°C.

Στο Σχήμα 6.17α και Σχήμα 6.17β, συγκρίνεται η πορεία εξέλιξης του βουλκανισμού για όλα τα εξεταζόμενα νανοςύνθετα στην αναλογία 5phr του εκάστοτε μέσου ενίσχυσης. Ο βουλκανισμός των νανοςυνθέτων Cloisite 30B, εξελίσσεται με χαμηλό ρυθμό από το αρχικό στάδιο έως και την ολοκλήρωσή του συγκριτικά με την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη, αλλά και των υπολοίπων νανοςυνθέτων που μελετώνται. Η ενσωμάτωση του οργανικά

τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη με οργανική τροποποίηση του διαιθυλ-τεταρτοταγούς αμμωνίου με υδρογονωμένη αλειφατική αλυσίδα (Cloisite 20A), φαίνεται να διαφοροποιεί την πορεία εξέλιξης του βουλκανισμού συγκριτικά με την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη μετά το 50% της συνολικής πορείας, μειώνοντας το ρυθμό έως και την ολοκλήρωση της αντίδρασης. Η εισαγωγή του υδροξυαπατίτη, φαίνεται να επιταχύνει το βουλκανισμό από τα πρώτα δευτερόλεπτα, οδηγώντας την αντίδραση ταχύτερα στην ολοκλήρωσή της. Τα τροποποιημένα νανοσωματίδια διοξειδίου του πυριτίου, επιταχύνουν το βουλκανισμό έως το 75% της συνολικής πορείας και στη συνέχεια διαπιστώνεται μείωση του ρυθμού με αύξηση του χρόνου ολοκλήρωσης της αντίδρασης. Τέλος, στα νανοςύνθετα Nanofil116/PDMS παρατηρείται ραγδαία εξέλιξη του βουλκανισμού από τα πρώτα δευτερόλεπτα έως και το πέρας της αντίδρασης.



**Σχήμα 6.17:** Ισοθερμοκρασιακές καμπύλες α) μετατροπής – χρόνου και β) ρυθμού μετατροπής – μετατροπή, νανοςυνθέτων πολυσιλοξάνης προσθήκης, κατά το βουλκανισμό στους 60°C.

Η επιβράδυνση του βουλκανισμού στα νανοςύνθετα με οργανικά τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη, μπορεί παράλληλα να οφείλεται και σε αλληλεπιδράσεις μεταξύ του καταλύτη και της υγρασίας των νανοσωματιδίων της ορυκτής αργίλου<sup>[81]</sup>. Επίσης, η κατανάλωση μέρους του μέσου διασταύρωσης μέσω χημικών αλληλεπιδράσεων με ενεργά κέντρα της οργανικής τροποποίησης ενισχύει το φαινόμενο, με αποτέλεσμα να μειώνεται περαιτέρω ο ρυθμός της αντίδρασης βουλκανισμού και ειδικότερα στις υψηλές αναλογίες του μέσου ενίσχυσης. Παράλληλα, πρέπει να ληφθεί υπόψη η αλληλεπίδραση και η δέσμευση του συστήματος βουλκανισμού από άλας αλκυλαμμωνίου, στα συστήματα του μοντμοριλλονίτη, που δεν έχει αντιδράσει. Ακόμη, η φυσική αλληλεπίδραση μεταξύ του μοντμοριλλονίτη και του συστήματος βουλκανισμού μπορεί να επηρεάσει μέσω ρόφησης του καταλύτη ή του μέσου διασταύρωσης στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων, επιβραδύνοντας το βουλκανισμό. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, οι υδροξυλικές ομάδες επηρεάζουν την αντίδραση συμμετέχοντας σε παράπλευρες αντιδράσεις. Για το λόγο αυτό, οι υδροξυλομάδες που εμπεριέχονται στην οργανική τροποποίηση του Cloisite 30B, πιθανόν να δρουν ανασταλτικά στο βουλκανισμό, επηρεάζοντας το ρυθμό εξέλιξης της αντίδρασης.

6.2.4 Κινητική μελέτη αντίδρασης βουλκανισμού νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης προσθήκης μέσω ισοθερμοκρασιακών μετρήσεων

Η κινητική της αντίδρασης βουλκανισμού, μετά τη φάση της ομογενοποίησης, δύναται να συσχετιστεί με το χρόνο και τη θερμοκρασία μέσα από την παρακάτω μαθηματική εξίσωση:

$$\frac{da}{dt} = K(T) * f(a), \quad \text{εξ. 6.1}$$

όπου da/dt: ο ρυθμός βουλκανισμού, t: ο χρόνος, K: η κινητική σταθερά σε θερμοκρασία T, f(a): η συνάρτηση η οποία εξαρτάται από το μηχανισμό της αντίδρασης βουλκανισμού και a: ο βαθμός βουλκανισμού. Το a ορίζεται ανάλογα με τη μέθοδο προσδιορισμού του για ισόθερμη κατάσταση ως εξής:

για τη μελέτη με ιξωδόμετρο Brookfield:

$$a = \frac{(M_t - M_o)}{(M_\infty - M_o)} \quad \text{εξ. 6.2}$$

και για τη μελέτη με DSC:

$$a = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_\infty}, \quad \text{εξ. 6.3}$$

όπου  $M_0$ ,  $M_t$  και  $M_\infty$  είναι οι τιμές της ροπής σε χρόνο 0, t και στο τέλος του βουλκανισμού και  $\Delta H_t$  είναι η θερμότητα η οποία παράγεται σε χρόνο t και  $\Delta H_\infty$  η συνολική ποσότητα θερμότητας η οποία παράγεται κατά το βουλκανισμό [2,3].

Η συνάρτηση K(T) δίνεται από την εξίσωση του Arrhenius:

$$K(T) = K_0 * \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad \text{εξ. 6.4}$$

όπου  $K_0$  είναι ο προεκθετικός παράγοντας,  $E_a$  η ενέργεια ενεργοποίησης και R η παγκόσμια σταθερά των αερίων [2,3].

Η συνάρτηση f(a), στην απλή περίπτωση όπου ο βουλκανισμός περιγράφεται από μια αντίδραση, θεωρεί ότι ο βαθμός βουλκανισμού είναι ανάλογος του κλάσματος του μη βουλκανισμένου υλικού:

$$f(a) = (1 - a)^n, \quad n \geq 1, \quad \text{εξ. 6.5}$$

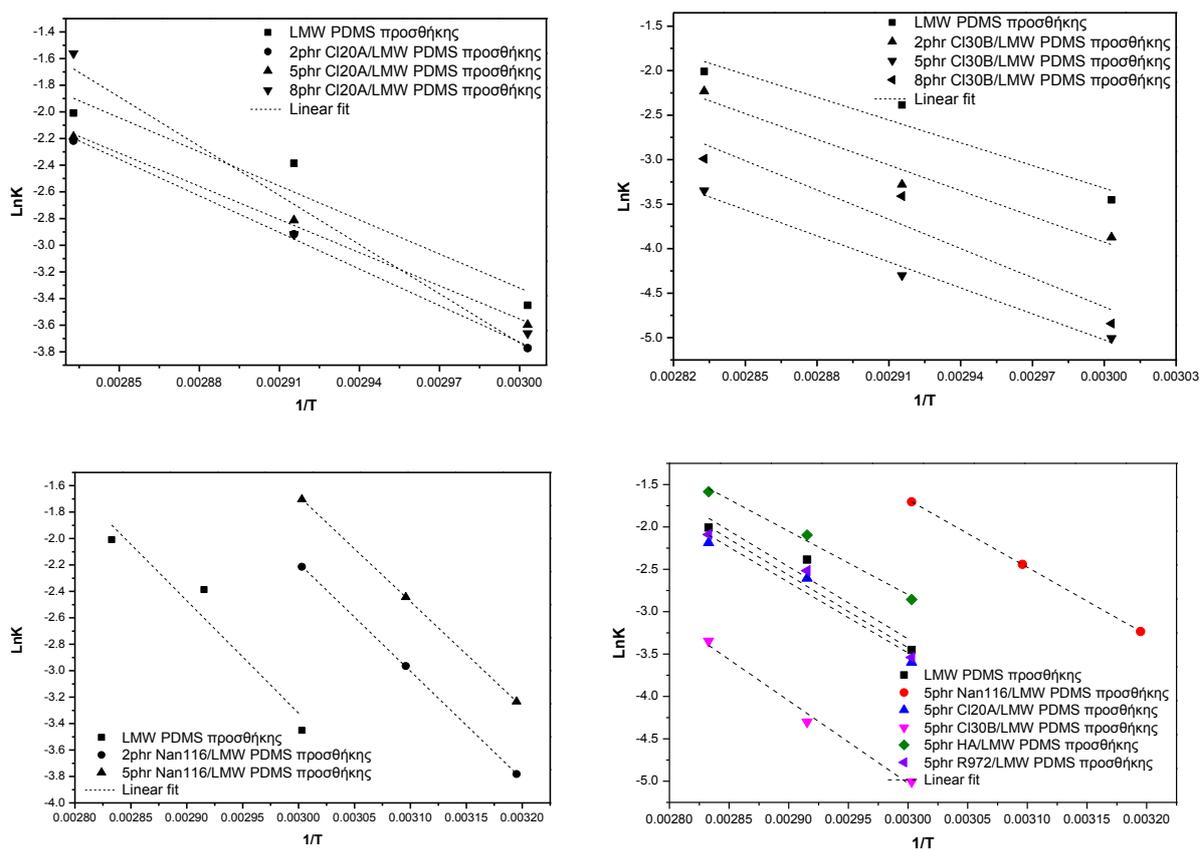
όπου n είναι η τάξη της αντίδρασης. Σε μια n τάξης αντίδραση, ο μέγιστος ρυθμός βουλκανισμού παρατηρείται στην αρχή, όταν η συγκέντρωση των αντιδρώντων ομάδων είναι μέγιστη. Στην περίπτωση κατά την οποία η αντίδραση βουλκανισμού πραγματοποιείται σε πολλά στάδια, χρησιμοποιείται ένας πιο σύνθετος τύπος ο οποίος ονομάζεται αυτοκαταλυόμενο μοντέλο:

$$f(a) = a^m * (1 - a)^n, \quad 0 \leq m \leq 1, \quad n \geq 1, \quad \text{εξ. 6.6}$$

όπου m δηλώνει, επίσης, την τάξη της αντίδρασης. Η αντίδραση βουλκανισμού φαίνεται να ακολουθεί το αυτοκαταλυόμενο μοντέλο. Αντικαθιστώντας την εξίσωση της συνάρτησης f(a) στην αρχική εξίσωση προκύπτει ότι:

$$\frac{da}{dt} = K_0 * \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) * a^m * (1 - a)^n \quad [5, 6]. \quad \text{εξ. 6.7}$$

Από την εξίσωση 6.4, κατασκευάστηκε το διάγραμμα LnK-1/T και μέσω των κλίσεων των ευθειών του Σχήματος 6.18, υπολογίστηκαν οι ενέργειες ενεργοποίησης των αντιδράσεων για κάθε επιμέρους σύστημα.



**Σχήμα 6.18:** Καμπύλες Arrhenius  $\ln K - 1/T$  νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης προσθήκης, για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης.

Η μέθοδος της αυτοκαταλύμενης αντίδρασης χρησιμοποιήθηκε για να προσδιοριστούν οι παράμετροι της κινητικής ανάλυσης της αντίδρασης βουλκανισμού και διαπιστώθηκε καλή συσχέτιση μεταξύ του θεωρητικού μοντέλου και των πειραματικών δεδομένων. Οι παράμετροι, όπως η τάξη της αντίδρασης ( $n$ ,  $m$ ), η σταθερά της θερμοκρασία  $K(T)$  και ο προεκθετικός παράγοντας, υπολογίστηκαν από την εξίσωση 6.7, και με τη βοήθεια της μη γραμμικής παρεμβολής των πειραματικών σημείων, μέσω υπολογιστικού προγράμματος (ORIGIN 8.0). Οι τιμές των σταθερών  $K$ ,  $n$  και  $m$ , υπολογισμένες σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες, βρίσκονται στον Πίνακα 6.2.

Η ενέργεια ενεργοποίησης  $E_a$ , η οποία συνδέεται με την ευκολία πραγματοποίησης της αντίδρασης βουλκανισμού, υπολογίστηκε από την κλίση της ευθείας  $\ln K - 1/T$  όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.18 και οι τιμές που λαμβάνονται παρουσιάζονται στο Πίνακα 6.2.

Η εισαγωγή του οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη με οργανική τροποποίηση του διαιθυλ-τεταρτοταγούς αμμωνίου με υδρογονωμένη αλειφατική αλυσίδα (Cloisite 20A) με αναλογία 2 και 5phr δεν φαίνεται με την ανάλυση που ακολουθήθηκε να επηρεάζει ιδιαίτερα την ενέργεια ενεργοποίησης εν συγκρίσει με την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη. Στα νανοσύνθετα Cloisite 30B, η ενέργεια ενεργοποίησης είναι αυξημένη σε όλες τις αναλογίες, γεγονός που επιδεικνύει ότι με το μέσο αυτό αναπτύσσονται παρεμποδιστικοί μηχανισμοί της αντίδρασης. Η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων υδροξυαπατίτη σε αναλογία 5phr, οδηγεί σε μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης συγκριτικά με την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη, ενώ αντίθετα μικρής τάξεως αύξηση διαπιστώθηκε στα σύνθετα τροποποιημένου διοξειδίου του πυριτίου.

Όπως αναφέρθηκε, η εισαγωγή του μη τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη δρα καταλυτικά στην πορεία της αντίδρασης, γεγονός που αποτυπώνεται και με τη μειωμένη τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης, για όλες τις εξεταζόμενες αναλογίες.

**Πίνακας 6.2:** Παράμετροι της κινητικής και τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης, νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης προσθήκης.

	$T_c$ (°C)	<b>K</b>	<b>n</b>	<b>m</b>	<b><math>E_a</math>(kJ/mol)</b>
PDMS	60	0.021	0.762	0.298	<b>70.82</b>
	70	0.092	1.325	0.788	
	80	0.134	0.965	0.373	
2phr Cl20A/PDMS	60	0.023	1.203	0.205	<b>76.08</b>
	70	0.068	1.114	0.348	
	80	0.074	0.855	0.287	
5phr Cl20A/PDMS	60	0.027	1.133	0.172	<b>68.99</b>
	70	0.068	1.127	0.303	
	80	0.112	1.056	0.346	
8phr Cl20A/PDMS	60	0.026	0.873	0.089	<b>102.31</b>
	70	0.054	1.157	0.294	
	80	0.210	1.264	0.464	
2phr Cl30B/PDMS	60	0.021	0.711	0.217	<b>80.02</b>
	70	0.038	0.890	0.289	
	80	0.107	1.158	0.425	
5phr Cl30B/PDMS	60	0.007	0.694	0.111	<b>80.92</b>
	70	0.014	0.793	0.124	
	80	0.035	0.558	0.180	
8phr Cl30B/PDMS	60	0.008	0.951	0.079	<b>90.98</b>
	70	0.033	1.009	0.235	
	80	0.050	0.930	0.325	
2phr Nanofil116/PDMS	40	0.023	1.305	0.267	<b>67.96</b>
	50	0.052	1.238	0.268	
	60	0.109	1.114	0.391	
5phr Nanofil116/PDMS	40	0.039	1.291	0.352	<b>66.31</b>
	50	0.087	0.090	0.344	
	60	0.182	0.895	0.435	
5phr HA/PDMS	60	0.058	0.934	0.290	<b>67.12</b>
	70	0.123	0.934	0.549	
	80	0.226	1.260	0.461	
5phr Aer R972/PDMS	60	0.029	1.009	0.276	<b>71.07</b>
	70	0.081	1.267	0.322	
	80	0.124	0.864	0.345	

Συγκρίνοντας όλους τους τύπους νανοσυνθέτων διαπιστώνεται ότι τα νανοσωματίδια του Cloisite 30B, επηρεάζουν σε μεγαλύτερο βαθμό την εξέλιξη της αντίδρασης, ακολουθούν τα νανοσωματίδια του Cloisite 20A και τέλος τα νανοσωματίδια του τροποποιημένου διοξειδίου του πυριτίου. Τα νανοσωματίδια του υδροξυαπατίτη και του μη τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη έπονται, αντίστοιχα, της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης και όλων των

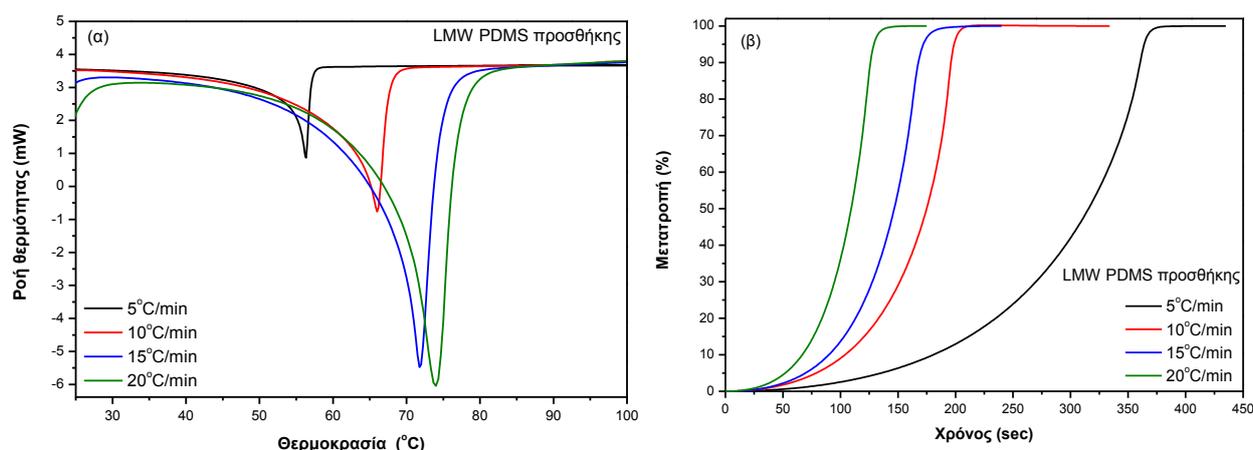
τροποποιημένων νανοσωματιδίων, λειτουργώντας συνεργητικά και διευκολύνοντας την αντίδραση βουλκανισμού.

Αντιφατικά αποτελέσματα συναντώνται στην βιβλιογραφία. Η προσθήκη μη οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη σε φθοροελαστομερές αύξησε την ενέργεια ενεργοποίησης κατά 28% συγκριτικά με το παρθένο ελαστομερές, ενώ μείωση της τάξεως του 31% παρατηρήθηκε με την εισαγωγή οργανικά τροποποιημένων νανοσωματιδίων μοντμοριλλονίτη. Η εισαγωγή του μη τροποποιημένου μέσου ενίσχυσης σε σύνθετα φυσικού ελαστικού, μείωσε την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης βουλκανισμού, ενώ περαιτέρω μείωση διαπιστώθηκε με την ενσωμάτωση των οργανικά τροποποιημένων νανοσωματιδίων μοντμοριλλονίτη<sup>[3]</sup>. Παρόμοια αποτελέσματα διαπιστώθηκαν και σε σύνθετα ακρυλικού αιθυλενίου, όπου η εισαγωγή του μη οργανικά τροποποιημένου μέσου ενίσχυσης οδήγησε την ενέργεια ενεργοποίησης σε χαμηλότερες τιμές συγκριτικά με το παρθένο ελαστομερές. Ωστόσο, περαιτέρω μείωση διαπιστώθηκε με την εισαγωγή του οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη<sup>[9]</sup>.

### 6.3 Μελέτη του βουλκανισμού νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης προσθήκης με μη ισοθερμοκρασιακά πειράματα DSC

#### 6.3.1 Επίδραση του ρυθμού θέρμανσης στην αντίδραση βουλκανισμού

Η επίδραση του τύπου ενίσχυσης στην πορεία της αντίδρασης βουλκανισμού μελετήθηκε επιπλέον μέσω μη ισοθερμοκρασιακών πειραμάτων DSC. Στο Σχήμα 6.19α, παρουσιάζεται μια τυπική καμπύλη ροής θερμότητας-θερμοκρασίας, της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης, για τέσσερις διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης. Η εξώθερμη κορυφή που παρατηρείται κατά την αντίδραση βουλκανισμού, μετατρέπεται με τις αντίστοιχες εξισώσεις σε ποσοστό μετατροπής της αντίδρασης ως προς το χρόνο (Σχήμα 6.19β).



**Σχήμα 6.19:** Μη ισοθερμοκρασιακές καμπύλες α) ροής θερμότητας – θερμοκρασίας και β) μετατροπής – χρόνου, για πολυσιλοξάνη προσθήκης, κατά το βουλκανισμό σε τέσσερις ρυθμούς θέρμανσης.

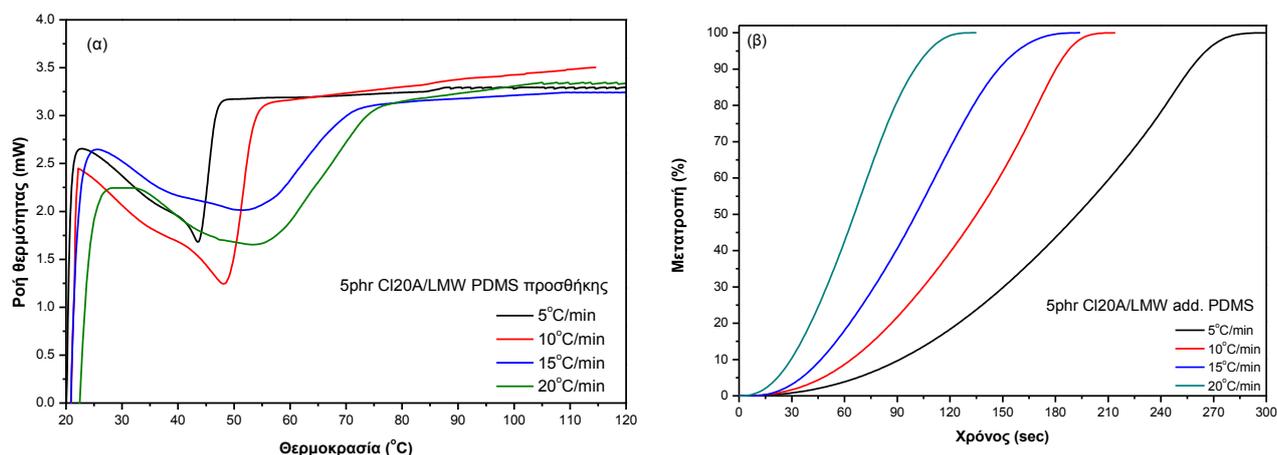
Η αύξηση του ρυθμού θέρμανσης μετατοπίζει την εξέλιξη της αντίδρασης στην περιοχή των υψηλότερων θερμοκρασιών και οδηγεί τις τιμές θερμοκρασίας μέγιστου ρυθμού ( $T_{max}$ )

καθώς και το χρόνο ολοκλήρωσης της αντίδρασης ( $t_f$ ) σε υψηλότερες τιμές. Η θερμοκρασία καθώς και ο χρόνος όπου εμφανίζεται το μέγιστο της κορυφής καθώς και ο χρόνος ολοκλήρωσης για όλα τα νανοσύνθετα παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.3.

**Πίνακας 6.3:** Τιμές θερμοκρασίας και χρόνου στο μέγιστο ρυθμό της αντίδρασης ( $T_{max}$ ,  $t_{max}$ ) και τιμές χρόνου ολοκλήρωσης της αντίδρασης ( $t_f$ ) νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης προσθήκης.

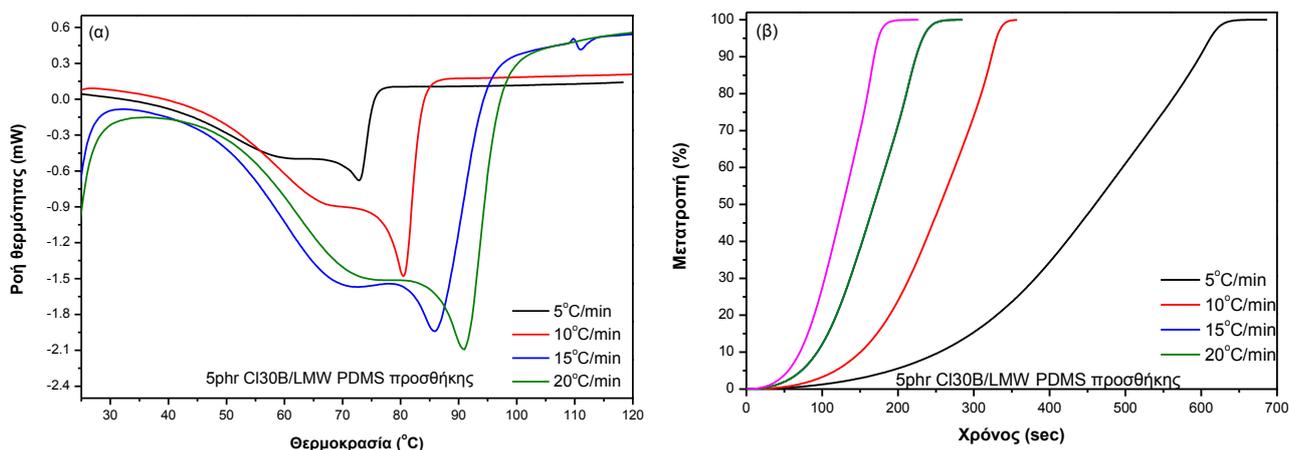
Ρυθμός θέρμανσης ( $\beta$ ) (°C/min)	LMW PDMS προσθήκης					
	0phr	5phr Cl20A	5phr Cl30B	5phr Nan116	5phr HA	5phr Aer R972
	$T_{max}$ (°C)					
5	56.4	42.5	70.8	24.8	31.2	39.6
10	66.0	47.0	80.4	29.9	42.8	47.2
15	71.8	52.6	85.8	37.1	47.9	50.6
20	73.9	56.1	90.8	39.3	51.2	61.2
	$t_{max}$ (min)					
5	6.95	3.86	10.15	0.97	2.23	3.90
10	4.61	2.70	6.05	1.00	2.28	2.72
15	3.46	2.19	4.40	1.13	1.87	2.10
20	2.72	1.80	3.55	0.96	1.55	2.06
	$t_f$ (min)					
5	9.56	5.66	12.05	1.51	3.25	4.63
10	6.53	4.10	6.79	1.58	3.05	3.42
15	4.96	3.55	5.59	1.48	2.40	2.93
20	3.44	1.61	4.59	1.34	2.10	2.68

Αντίστοιχη επίδραση εμφανίζει η αύξηση του ρυθμού και στα νανοσύνθετα 5phr Cloisite 20A/PDMS. Η τάση μετατόπισης του μεγίστου της κορυφής σε υψηλότερες θερμοκρασίες διατηρείται, με τη διαφορά ότι οι θερμοκρασίες εμφανίζονται σε χαμηλότερες τιμές συγκριτικά της μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνης. Κάτω από δυναμικές συνθήκες πραγματοποίησης του βουλκανισμού τα νανοσωματίδια του Cloisite 20A ευνοούν την αντίδραση σε όλους τους εξεταζόμενους ρυθμούς θέρμανσης. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει την καταλυτική δράση του μέσου ενίσχυσης με αποτέλεσμα τόσο την ταχύτερη εξέλιξη και ολοκλήρωση της αντίδρασης, για όλους τους υπό μελέτη ρυθμούς θέρμανσης. Η αύξηση του ρυθμού θέρμανσης αυξάνει το θερμοκρασιακό εύρος που πραγματοποιείται η αντίδραση (Σχήμα 6.20α). Μεταβάλλοντας το ρυθμό θέρμανσης διατηρείται η ομαλή εξέλιξη της αντίδρασης σε συνάρτηση με το χρόνο (Σχήμα 6.20β) και διαπιστώνεται μια αναλογική μετατόπιση των σιγμοειδών προς μικρότερους χρόνους.



**Σχήμα 6.20:** Μη ισοθερμοκρασιακές καμπύλες α) ροής θερμότητας – θερμοκρασίας και β) μετατροπής – χρόνου, νανოსυνθέτων Cloisite 20A πολυσιλοξάνης προσθήκης, κατά το βουλκανισμό σε τέσσερις ρυθμούς θέρμανσης.

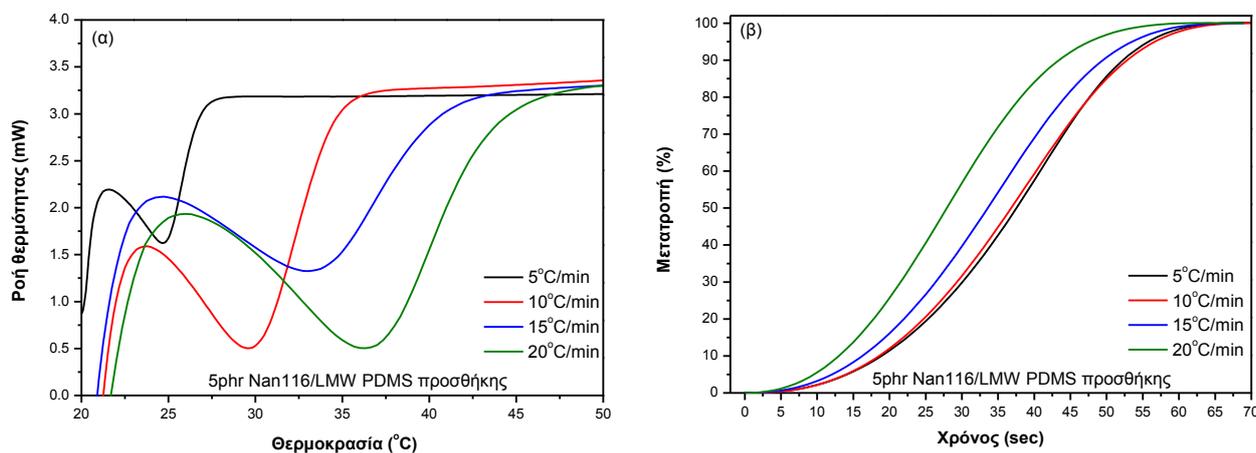
Η ενσωμάτωση του οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη με οργανική τροποποίηση του μεθυλ- διαιθυλολ-τεταρτοταγούς αμμωνίου με αλειφατική αλυσίδα (Cloisite 30B) στην πολυσιλοξάνη, φαίνεται να δρα παρεμποδιστικά στην εξέλιξη της αντίδρασης. Στο Σχήμα 6.21α διαπιστώνεται η υστέρηση της αντίδρασης με τη δημιουργία ενός «ώμου», φαινόμενο που ενισχύεται με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης. Από το Σχήμα 6.21β διαπιστώνεται μια υστέρηση στην αρχή του φαινομένου και έως το 5% της μετατροπής, ενώ στη συνέχεια η εξέλιξη είναι ταχύτερη μέχρι και την ολοκλήρωση της αντίδρασης. Ωστόσο, και στα νανοσύνθετα Cloisite 30B, η αύξηση του ρυθμού οδηγεί σε μεγαλύτερο θερμοκρασιακό εύρος πραγματοποίησης της αντίδρασης, με ταυτόχρονη μετατόπιση του μεγίστου της κορυφής σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες (Πίνακας 6.3).



**Σχήμα 6.21:** Μη ισοθερμοκρασιακές καμπύλες α) ροής θερμότητας – θερμοκρασίας και β) μετατροπής – χρόνου, νανοςυνθέτων Cloisite 30B πολυσιλοξάνης προσθήκης, κατά το βουλκανισμό σε τέσσερις ρυθμούς θέρμανσης.

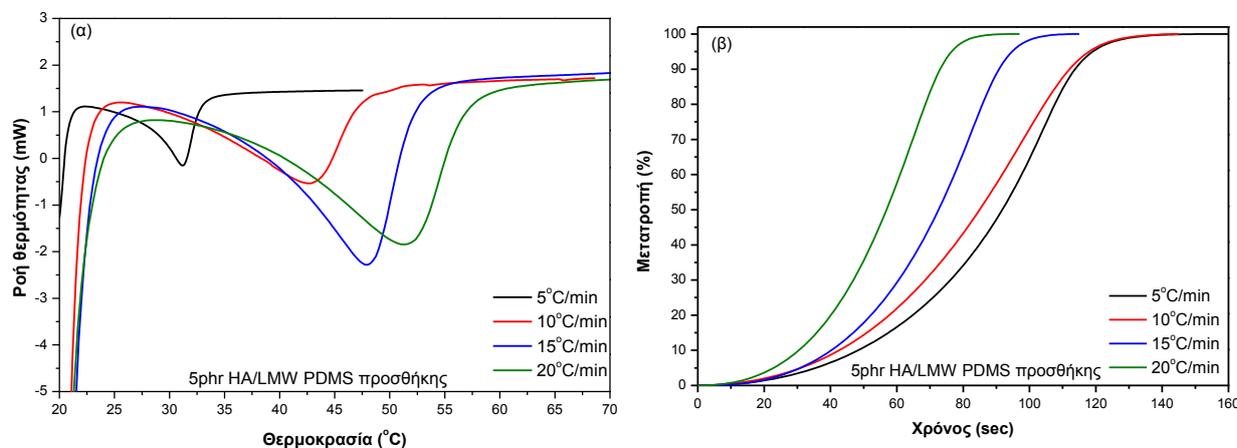
Αντίθετα αποτελέσματα διαπιστώθηκαν για τα νανοσύνθετα Nanofil 116/PDMS. Η εισαγωγή του μέσου έδρασε καταλυτικά με αποτέλεσμα, σε αυτή την περίπτωση να επιταχύνεται ο ρυθμός και ο χρόνος ολοκλήρωσης του βουλκανισμού, συγκριτικά με την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη. Το φαινόμενο της ταχύτερης εξέλιξης του βουλκανισμού που

παρατηρήθηκε στα ισοθερμοκρασιακά πειράματα επιβεβαιώθηκε και στα δυναμικά πειράματα DSC. Η τιμή της θερμοκρασίας στο ελάχιστο της καμπύλης (Σχήμα 6.22α) μετατοπίζεται δεξιότερα σε υψηλότερες θερμοκρασιακές περιοχές. Οι καμπύλες μετατροπής-χρόνου μετατοπίζονται προς τα αριστερά σε χαμηλότερους χρόνους, όσο ο ρυθμός θέρμανσης αυξάνεται. Η εισαγωγή του μη τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη, μειώνει το εύρος μεταξύ των σιγμοειδών καμπυλών μετατροπής-χρόνου, εν συγκρίσει όλων των υπόλοιπων συστημάτων που μελετήθηκαν, πιθανόν λόγω της υψηλής ταχύτητας της αντίδρασης ακόμη και για ρυθμό θέρμανσης 5°C/min.

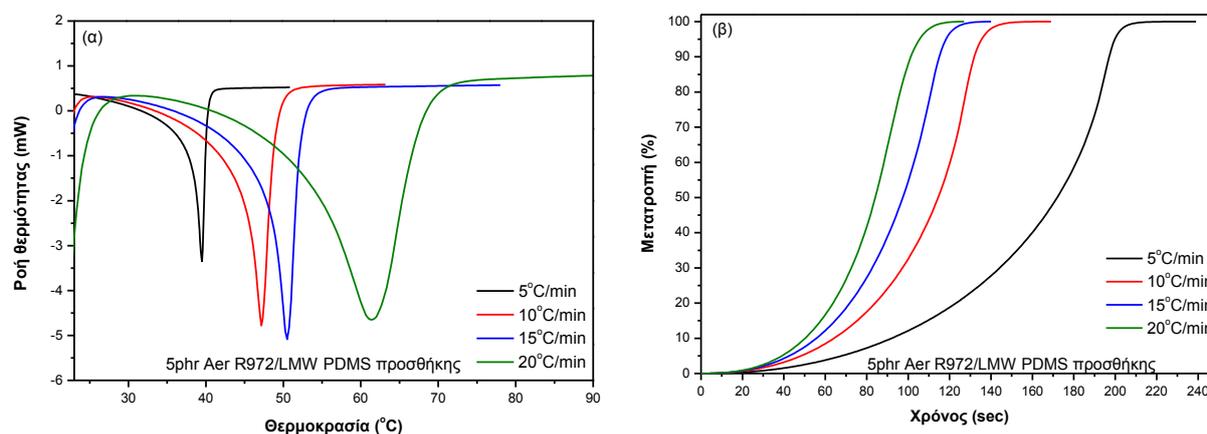


**Σχήμα 6.22:** Μη ισοθερμοκρασιακές καμπύλες α) ροής θερμότητας – θερμοκρασίας και β) μετατροπής – χρόνου, νανοσυνθέτων Nanofil116 πολυσιλοξάνης προσθήκης, κατά το βουλκανισμό σε τέσσερις ρυθμούς θέρμανσης.

Τα νανοσύνθετα του υδροξυαπατίτη και του διοξειδίου του πυριτίου έδωσαν ανάλογη εξέλιξη με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης όπως διαπιστώνεται από τα Σχήματα 6.23 και 6.24. Οι καμπύλες ροής θερμότητας-χρόνου παρουσιάζουν μεγαλύτερη συμμετρικότητα από αυτή που παρατηρήθηκε στα νανοσύνθετα του μοντμοριλλονίτη και ειδικά στην περίπτωση του υδροξυαπατίτη μικρότερο εύρος, γεγονός που συνδέεται με την ομαλότερη εξέλιξη του φαινομένου.



**Σχήμα 6.23:** Μη ισοθερμοκρασιακές καμπύλες α) ροής θερμότητας – θερμοκρασίας και β) μετατροπής – χρόνου, νανοσυνθέτων HA πολυσιλοξάνης προσθήκης, κατά το βουλκανισμό σε τέσσερις ρυθμούς θέρμανσης.

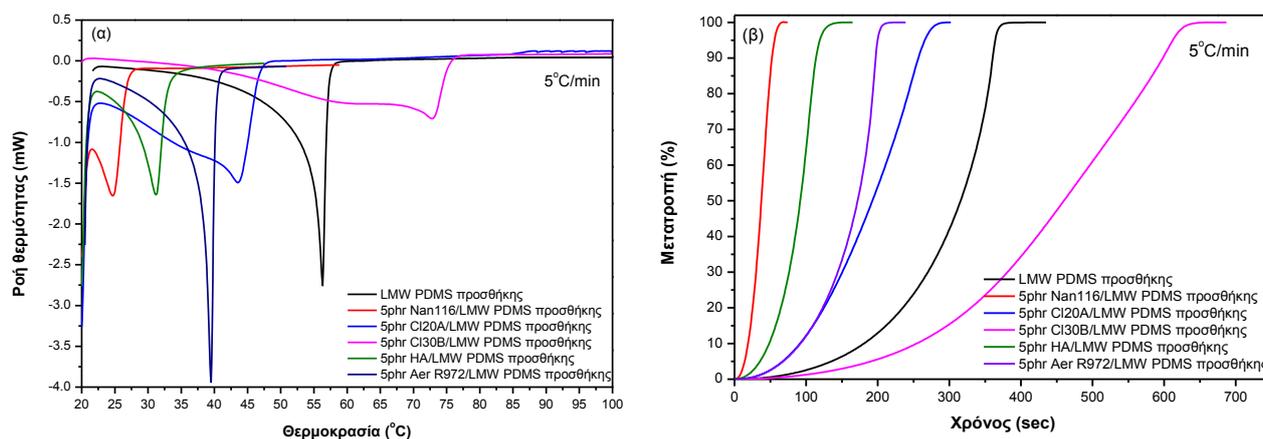


**Σχήμα 6.24:** Μη ισοθερμοκρασιακές καμπύλες α) ροής θερμότητας – θερμοκρασίας και β) μετατροπής – χρόνου, νανοσυνθέτων Aer R972 πολυσιλοξάνης προσθήκης, κατά το βουλκανισμό σε τέσσερις ρυθμούς θέρμανσης.

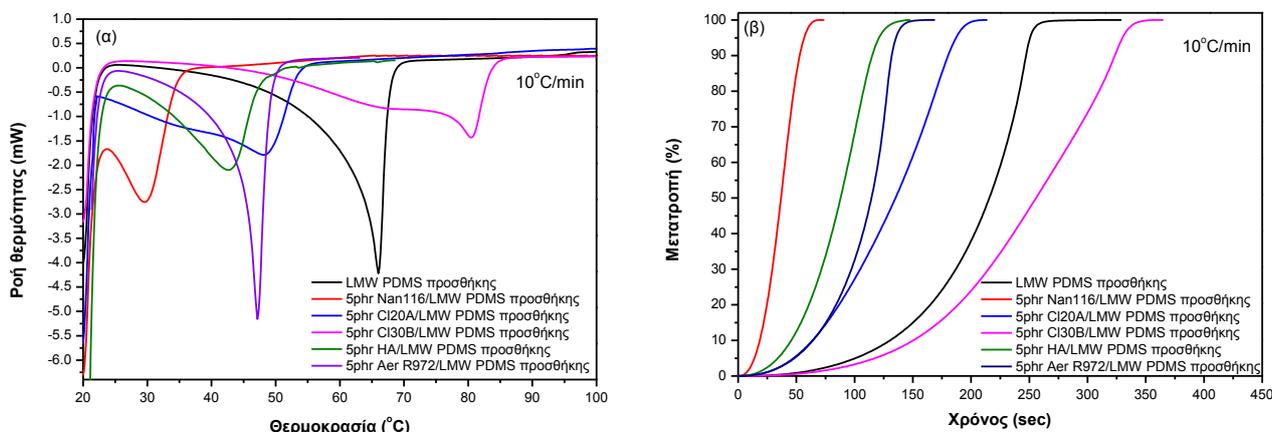
Οι χρόνοι ολοκλήρωσης της αντίδρασης για τα νανοσύνθετα υδροξυαπατίτη και διοξειδίου του πυριτίου μειώνονται ακόμη περισσότερο συγκριτικά των νανοσυνθέτων Cloisite 20A/PDMS, επιβεβαιώνοντας και τα αποτελέσματα της ισοθερμοκρασιακής μελέτης του βουλκανισμού (Πίνακας 6.1).

### 6.3.2 Επίδραση του τύπου του μέσου ενίσχυσης στην αντίδραση βουλκανισμού

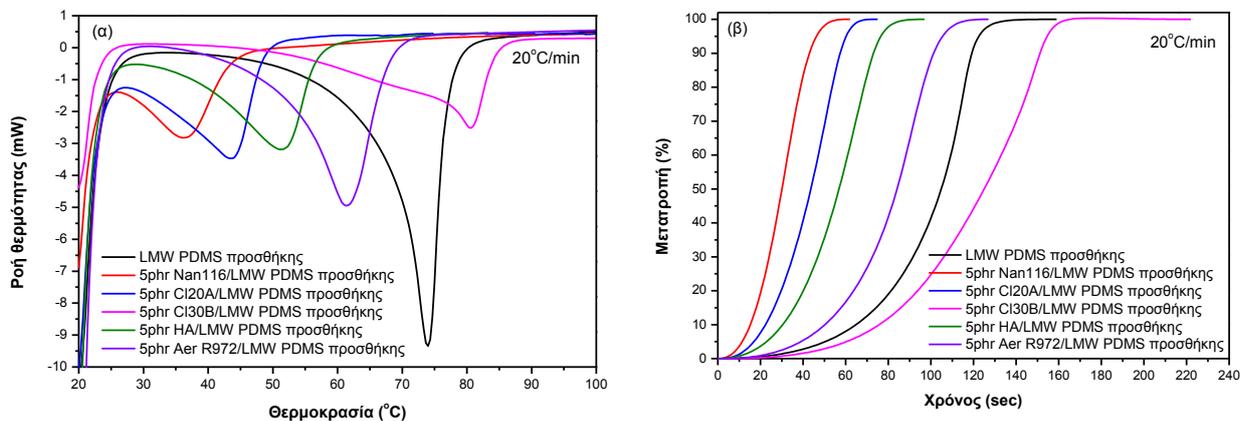
Στα Σχήματα 6.25α και 6.25β συγκρίνονται, υπό δυναμικές συνθήκες, η αντίδραση βουλκανισμού για όλα τα συστήματα νανοσυνθέτων τόσο σε διαγράμματα ροής θερμότητας-θερμοκρασίας όσο και μετατροπής της αντίδρασης-χρόνο, σε τρεις διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης. Διαπιστώνεται ότι ο βουλκανισμός επηρεάζεται με διαφορετικό τρόπο, ανάλογα με τον τύπο του μέσου ενίσχυσης που χρησιμοποιείται. Η εισαγωγή του Cloisite 30B, φαίνεται να δρα ανασταλτικά στην αντίδραση, παρουσιάζοντας ένα παρατεταμένο αρχικό στάδιο με αργό ρυθμό αντίδρασης το οποίο οδηγεί σε αυξημένους χρόνους εξέλιξης και ολοκλήρωσης, συγκριτικά με όλα τα υπόλοιπα μέσα ενίσχυσης που μελετήθηκαν. Όπως αναφέρθηκε και στην ισοθερμοκρασιακή μελέτη, η οργανική τροποποίηση του Cloisite 30B και ειδικότερα οι υδροξυλομάδες που φέρει στη χημική δομή του, πιθανόν συμμετέχουν σε παράπλευρες αντιδράσεις, δεσμεύοντας πιθανόν και μέρος του συστήματος βουλκανισμού. Η συμπεριφορά του Cloisite 20A και του Aerosil R972, διαφοροποιείται σε σχέση με την ισοθερμοκρασιακή μελέτη, και στην περίπτωση των δυναμικών συνθηκών, η ενσωμάτωση και των δύο τύπων φαίνεται να δρα καταλυτικά επιταχύνοντας την εξέλιξη της αντίδρασης, σε σχέση με τη μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη. Τέλος, η ενσωμάτωση των μη τροποποιημένων σωματιδίων μοντοριλλονίτη και υδροξυαπατίτη, επιφέρει τη μεγαλύτερη αύξηση στο ρυθμό της αντίδρασης βουλκανισμού, γεγονός που έχει παρουσιασθεί και στην ισοθερμοκρασιακή μελέτη της αντίδρασης.



**Σχήμα 6.25:** Μη-ισοθερμοκρασιακές καμπύλες α) ροής θερμότητας – θερμοκρασίας και β) μετατροπής – χρόνου, νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης προσθήκης, κατά το βουλκανισμό με ρυθμό θέρμανσης 5°C/min.



**Σχήμα 6.26:** Μη-ισοθερμοκρασιακές καμπύλες α) ροής θερμότητας – θερμοκρασίας και β) μετατροπής – χρόνου, νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης προσθήκης, κατά το βουλκανισμό με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min.



**Σχήμα 6.27:** Μη-ισοθερμοκρασιακές καμπύλες α) ροής θερμότητας – θερμοκρασίας και β) μετατροπής – χρόνου, νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης προσθήκης, κατά το βουλκανισμό με ρυθμό θέρμανσης 20°C/min.

### 6.3.3 Κινητική μελέτη αντίδρασης βουλκανισμού νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης προσθήκης μέσω μη ισοθερμοκρασιακών μετρήσεων

Για μη ισόθερμη κατάσταση και αξιοποιώντας τη μέθοδο DSC, η μεταβολή του ρυθμού βουλκανισμού με τη θερμοκρασία δίνεται από την εξίσωση:

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

εξ. 6.8

όπου  $\beta = dT/dt$  είναι ο ρυθμός θέρμανσης,  $T_{\max}$  η θερμοκρασία όπου  $d(da/dt)/dt = 0$ . Η ενέργεια ενεργοποίησης μπορεί να υπολογιστεί από τις εξισώσεις Kissinger και Ozawa:

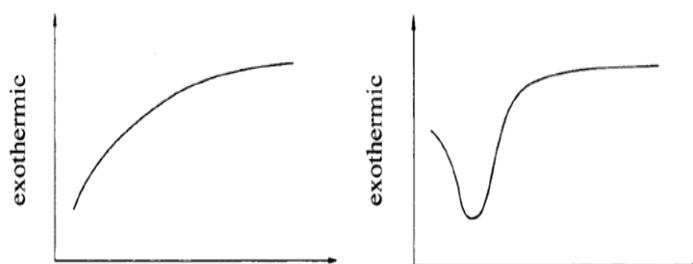
$$E_a = -\frac{R \left( d \ln \left( \frac{\beta}{T_{\max}^2} \right) \right)}{\left( d \left( \frac{1}{T_{\max}} \right) \right)}$$

εξ. 6.9

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

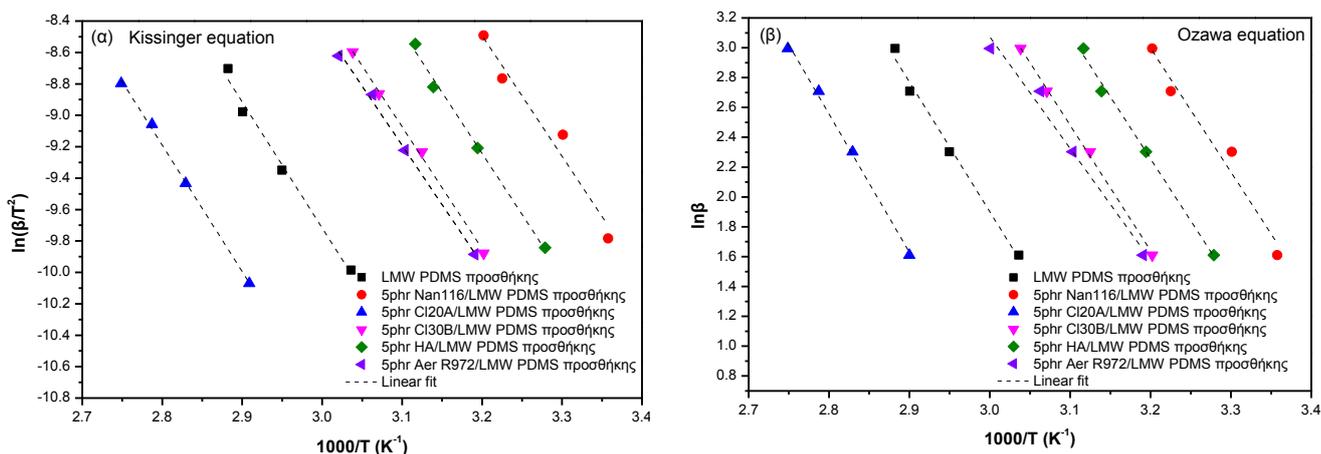
εξ. 6.10

Διαφορετικά, η ενέργεια ενεργοποίησης προσδιορίζεται από την κλίση της γραφικής παράστασης του  $\ln(\beta/T_{\max}^2)$  ως προς  $1/T_{\max}$  (Kissinger) ή από την κλίση της γραφικής παράστασης του  $\ln\beta$  ως προς  $1/T_{\max}$  (Ozawa) <sup>[2]</sup>.



**Σχήμα 6.28:** Καμπύλες βουλκανισμού α) n-τάξης και β) αυτοκαταλυόμενων αντιδράσεων <sup>[3]</sup>.

Για τον προσδιορισμό της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης βουλκανισμού μέσω των μη ισοθερμοκρασιακών πειραμάτων, προσαρμόστηκαν οι εξισώσεις Kissinger και Ozawa. Η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης μέσω των εξισώσεων Kissinger και Ozawa υπολογίζεται από τις κλίσεις των ευθειών  $\ln(\beta/T^2) - 1000/T$  και  $\ln(\beta) - 1000/T$ , αντίστοιχα. (Σχήμα 6.29α, 6.29β) Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 6.4, διαπιστώνεται πως η εισαγωγή του του οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη με οργανική τροποποίηση του μεθυλ- δισιλοξάνης οδηγεί σε αύξηση της ενέργειας ενεργοποίησης. Αντίθετα, σε όλα τα υπόλοιπα μέσα που μελετήθηκαν διαπιστώθηκε μικρή μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης συγκριτικά με την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη. Τα αποτελέσματα επαληθεύονται και από τις δύο διαφορετικές εξισώσεις (Kissinger, Ozawa) για όλα τα εξεταζόμενα συστήματα. Αξίζει να σημειωθεί ότι, τα αποτελέσματα από τα ισοθερμοκρασιακά και από τα δυναμικά πειράματα DSC επαληθεύουν την τάση της μεταβολής της ενέργειας ενεργοποίησης για κάθε σύστημα, με μοναδική εξαίρεση τα σύνθετα του Cloisite 20A, ωστόσο μέσω των δυναμικών μετρήσεων διαπιστώθηκαν ελαφρώς χαμηλότερες τιμές της ενέργειας σε όλα τα εξεταζόμενα συστήματα.



Σχήμα 6.29: Υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης, νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης προσθήκης, μέσω α) της εξίσωσης Kissinger και β) μέσω της εξίσωσης Ozawa.

Η μεταβολή της ενέργεια ενεργοποίησης που υπολογίστηκε από τους Kader et al. [2] μέσω δυναμικών πειραμάτων DSC, επιβεβαίωσε την επίδραση της ενσωμάτωσης των νανοσωματιδίων στην μάζα του ελαστομερούς που υπολογίστηκαν μέσω ισοθερμοκρασιακών δοκιμών. Η μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης με την εισαγωγή του οργανικά τροποποιημένου μοντιμοριλλονίτη και η αύξησή της με την ενσωμάτωση των ανόργανων νανοσωματιδίων, διατηρείται. Παρόμοια αποτελέσματα διαπιστώθηκαν και με την ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων στα σύνθετα φυσικού ελαστικού [3]. Μέσω της δυναμικής ανάλυσης DSC, υπολογίστηκαν οι ενέργειες ενεργοποίησης σε κάθε σύστημα ξεχωριστά και παρατηρήθηκε να διατηρείται η τάση μείωσης των τιμών, συγκριτικά με τις ισοθερμοκρασιακές δοκιμές που προηγήθηκαν.

Πίνακας 6.4: Υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης προσθήκης, μέσω των εξισώσεων Kissinger και Ozawa.

	$E_a$ (kJ/mol)	
	Kissinger	Ozawa
LMW PDMS προσθήκης	<b>66.69</b>	<b>72.31</b>
5phr Nan116/PDMS προσθήκης	<b>63.90</b>	<b>68.97</b>
5phr CI20A/PDMS προσθήκης	<b>64.47</b>	<b>69.80</b>
5phr CI30B/PDMS προσθήκης	<b>66.95</b>	<b>77.08</b>
5phr HA/PDMS προσθήκης	<b>64.59</b>	<b>69.00</b>
5phr Aer R972/PDMS προσθήκης	<b>62.18</b>	<b>62.75</b>

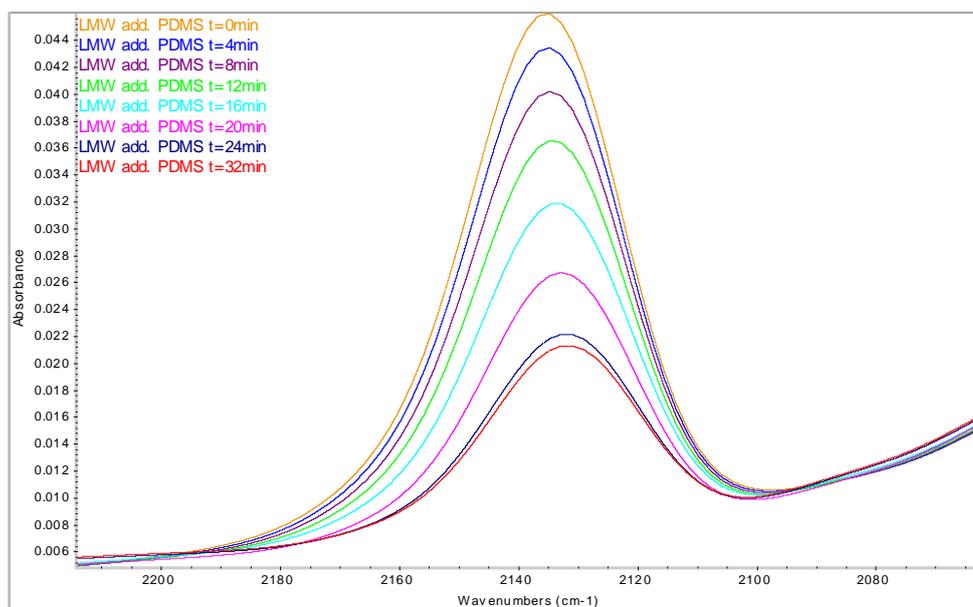
Αντιφατικά αποτελέσματα διαπιστώνονται στην βιβλιογραφία σχετικά με την επίδραση των ανόργανων νανοσωματιδίων στην πορεία εξέλιξης του βουλκανισμού. Η χημεία της αντίδρασης βουλκανισμού και η τροποποίηση του μέσου ενίσχυσης παίζουν σημαντικό ρόλο στην πορεία της αντίδρασης. Έρευνες σε σύνθετα πολυσιλοξάνης που βουλκανίζονται σε υψηλή θερμοκρασία και ενισχυμένα με υπεραγωγίμη αιθάλη, έδειξαν σημαντική καθυστέρηση στο βουλκανισμό, λόγω της επίδρασης φαινολυδροξυλομάδων που υπάρχουν στην επιφάνεια του μέσου ενίσχυσης [10]. Ωστόσο, έχουν αναφερθεί αποτελέσματα

επιτάχυνσης της αντίδρασης βουλκανισμού σε σύνθετα ελαστομερών ακρυλικού αιθυλενίου, ενισχυμένα με οργανικά τροποποιημένο μοντοριλλονίτη <sup>[9]</sup>. Παρόμοια αποτελέσματα παρουσιάζονται και κατά την διάρκεια του βουλκανισμού νανοσυνθέτων φθοροελαστομερών με οργανικά τροποποιημένο μοντοριλλονίτη <sup>[2]</sup>. Όπως αναφέρεται και στην βιβλιογραφία, δευτερεύουσες αντιδράσεις μεταξύ ομάδων σιλανίου και μέσου διασταύρωσης είναι δυνατόν να επηρεάσουν την αντίδραση <sup>[11]</sup>. Πιο συγκεκριμένα, το ποσοστό ολοκλήρωσης του βουλκανισμού επηρεάζεται από το ποσοστό των ομάδων σιλανίου που είναι παρών. Το γεγονός αυτό συνδέεται και με τις ανταγωνιστικές δευτερεύουσες αντιδράσεις οξείδωσης/υδρόλυσης, και στην δημιουργία ακραίων υδροξυλικών ομάδων οι οποίες αλληλεπιδρούν και αντιδρούν με την υγρασία αλλά και με το οξυγόνο. Σύμφωνα με το παραπάνω, δευτερεύουσες αντιδράσεις μπορούν να διαπιστωθούν και με την εισαγωγή του μέσου ενίσχυσης, το οποίο ενισχύει το φαινόμενο με ακραίες υδροξυλομάδες που εμπεριέχονται στην επιφάνεια και στα άκρα των φιλιδίων <sup>[5]</sup>. Η καταλυτική δράση των νανοσωματιδίων υδροξυαπατίτη, μελετήθηκε από τους Jovanovic et al. <sup>[6,7]</sup>, όπου αλληλεπιδράσεις, και ειδικότερα δεσμοί υδρογόνου, μεταξύ του μέσου ενίσχυσης και της πολυσιλοξάνης προσθήκης επιταχύνουν το βουλκανισμό. Η συμπεριφορά αυτή διαπιστώθηκε σε χαμηλές αναλογίες του υδροξυαπατίτη, αντίθετα σε υψηλότερες συγκεντρώσεις, η παρουσία συσσωματωμάτων υδροξυαπατίτη στη μάζα του ελαστομερούς, μειώνει τις αλληλεπιδράσεις, δημιουργώντας μια «ανενεργή φάση» εντός του υλικού, η οποία δρα ανασταλτικά στην εξέλιξη του βουλκανισμού.

## 6.4 Μελέτη της αντίδρασης βουλκανισμού με την μέθοδο ATR-FTIR

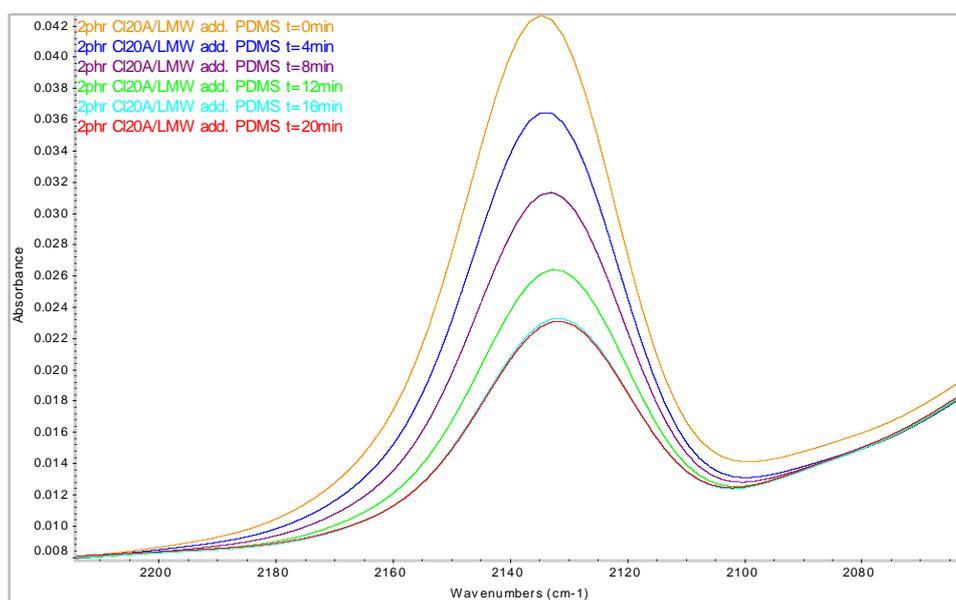
### 6.4.1 Επίδραση του τύπου του μέσου ενίσχυσης στην αντίδραση βουλκανισμού

Η πορεία εξέλιξης του βουλκανισμού μελετήθηκε επίσης μέσω της φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier. Κατά την αντίδραση βουλκανισμού, ακραίες ομάδες SiH του μέσου διασταύρωσης καταναλώνονται για τη δημιουργία σταυροδεσμών. Η μείωση των ακραίων ομάδων, μειώνει το εμβαδόν της κορυφής που λαμβάνεται στα  $2135\text{ cm}^{-1}$ . Η πορεία της αντίδρασης μπορεί να ποσοτικοποιηθεί μετατρέποντας το εμβαδόν της κορυφής με κατάλληλες καμπύλες αναφοράς σε ποσοστό ολοκλήρωσης του βουλκανισμού. Η κορυφή για την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη (Σχήμα 6.30), μειώνεται με την πάροδο του χρόνου και σταθεροποιείται 40 λεπτά μετά την έναρξη της αντίδρασης. Το εμβαδό της κορυφής της δόνησης τάσης, του δεσμού Si-H στα  $2135\text{ cm}^{-1}$  κανονικοποιείται και μετατρέπεται σε ποσοστό ολοκλήρωσης που φαίνεται στο Σχήμα 6.37.

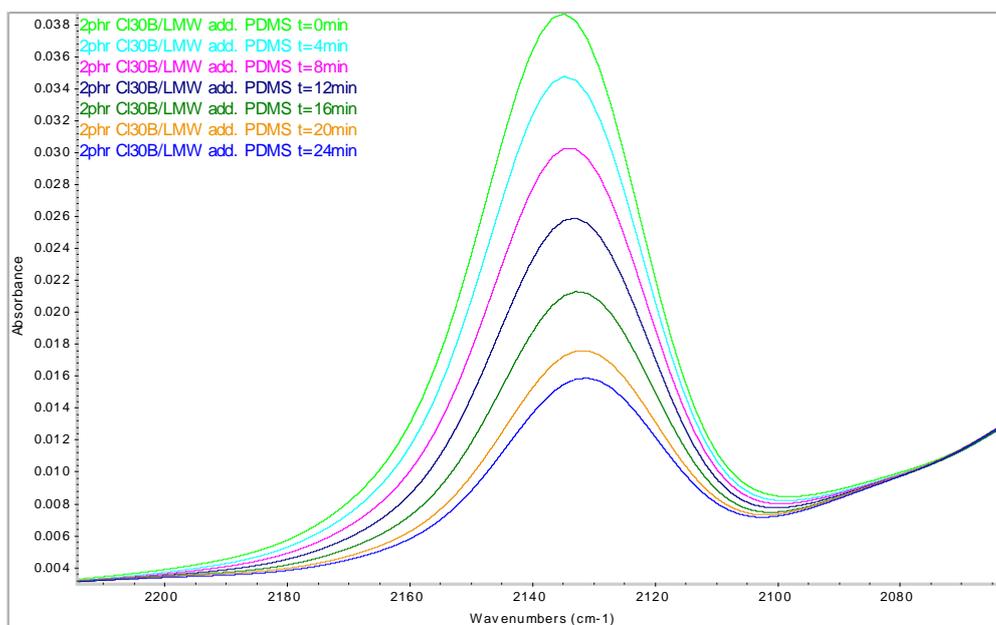


**Σχήμα 6.30:** Εξέλιξη του φάσματος ATR-FTIR της πολυσιλοξάνης προσθήκης κατά την αντίδραση του βουλκανισμού.

Ανάλογη μείωση του εμβαδού διαπιστώνεται για τα σύνθετα 2phr Cloisite 20A/PDMS και 2phr Cloisite 30B/PDMS. Η μικρή αναλογία του μέσου ενίσχυσης φαίνεται να ευνοεί την πορεία της αντίδρασης, γεγονός που αποδεικνύεται από την ταχύτερη μείωση του εμβαδού συγκριτικά της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης.

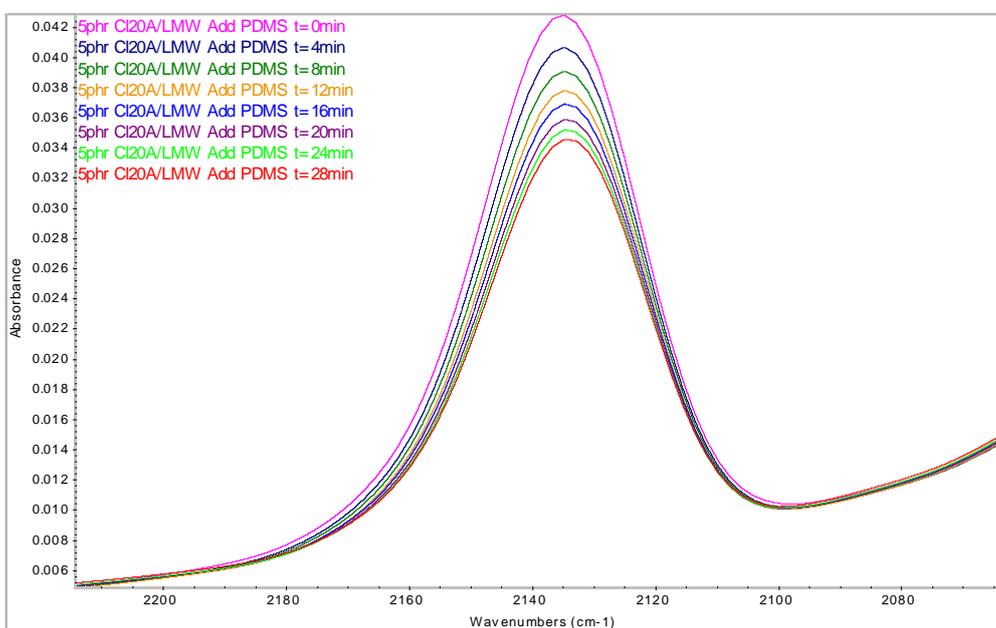


**Σχήμα 6.31:** Εξέλιξη του φάσματος ATR-FTIR του νανοσυνθέτου 2phr Cloisite 20A πολυσιλοξάνης προσθήκης, κατά την αντίδραση του βουλκανισμού.

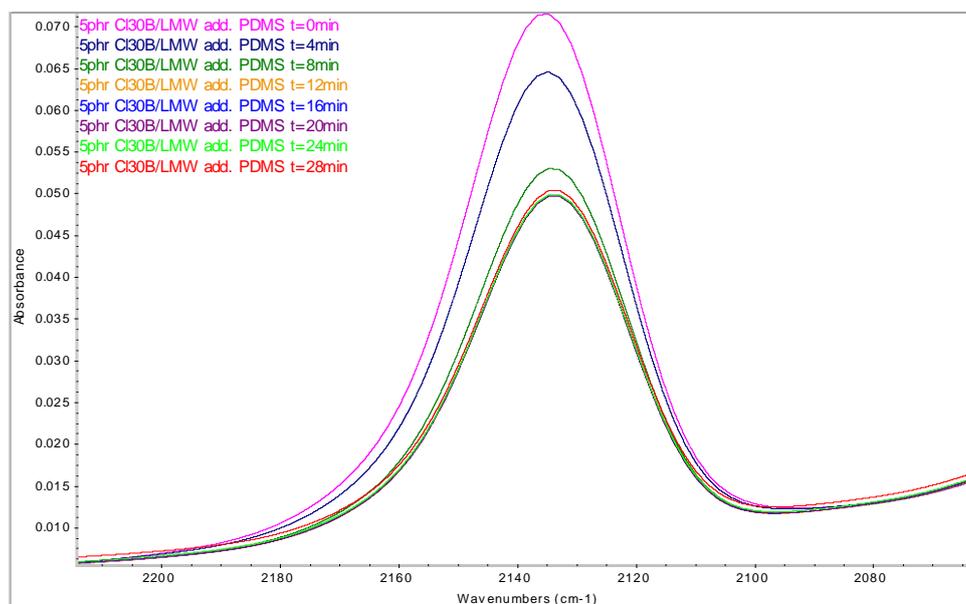


**Σχήμα 6.32:** Εξέλιξη του φάσματος ATR-FTIR του νανοςυνθέτου 2phr Cloisite 30B πολυσιλοξάνης προσθήκης, κατά την αντίδραση του βουλκανισμού.

Διαφοροποίηση στην συμπεριφορά παρουσιάζουν τα νανοςύνθετα της πολυσιλοξάνης προσθήκης που ενισχύθηκαν με 5phr οργανικά τροποποιημένο μοντιμοριλλόνιτη. Στην περίπτωση αυτή, η εισαγωγή του μέσου ενίσχυσης σε μεγαλύτερη περιεκτικότητα, δείχνει να επιβραδύνει το ρυθμό εξέλιξης του βουλκανισμού και να αυξάνει το χρόνο που απαιτείται για την ολοκλήρωση της αντίδρασης.

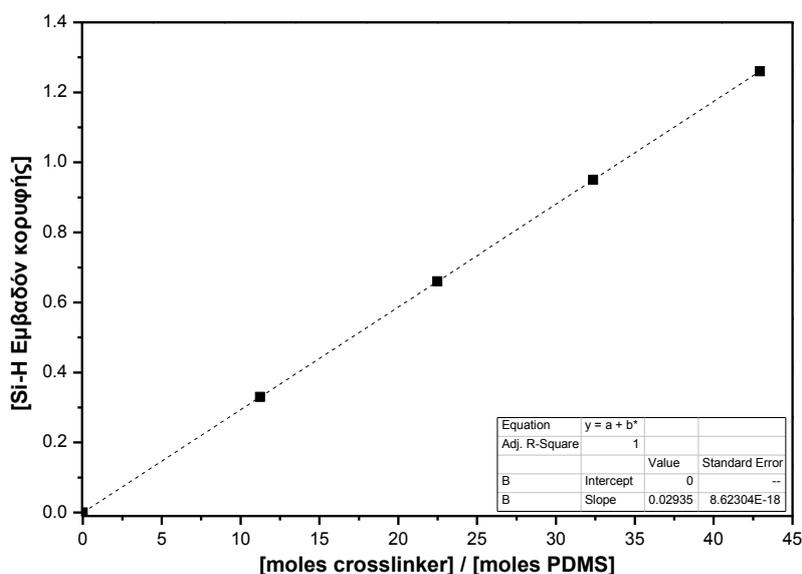


**Σχήμα 6.33:** Εξέλιξη του φάσματος ATR-FTIR του νανοςυνθέτου 5phr Cloisite 20A πολυσιλοξάνης προσθήκης, κατά την αντίδραση του βουλκανισμού.



**Σχήμα 6.34:** Εξέλιξη του φάσματος ATR-FTIR του νανοσυνθέτου 5phr Cloisite 30B πολυσιλοξάνης προσθήκης, κατά την αντίδραση του βουλκανισμού.

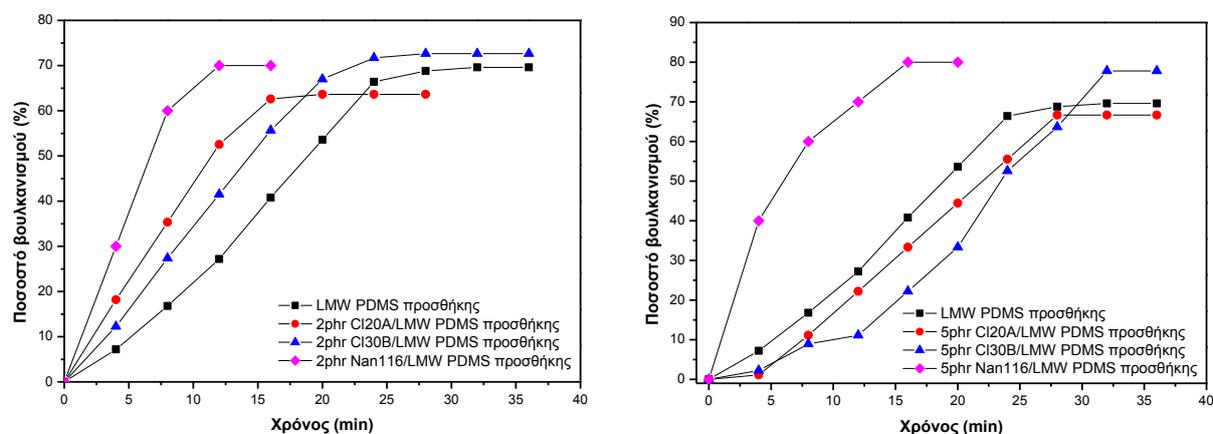
Για την κορυφή  $2135\text{ cm}^{-1}$ , κατασκευάστηκε καμπύλη αναφοράς με μίγματα γνωστών συγκεντρώσεων του μέσου διασταύρωσης (τετρακίς-διμεθυλσιλάνιο) και της πολυσιλοξάνης προσθήκης.



**Σχήμα 6.35:** Καμπύλη βαθμονόμησης του εμβαδού της κορυφής Si-H.

Από το διάγραμμα του Σχήματος 6.36, επιβεβαιώνεται η παρατήρηση ότι η εισαγωγή και των δύο οργανικά τροποποιημένων τύπων μοντιμοριλλονίτη σε αναλογία 2phr φαίνεται να επιταχύνει την αντίδραση συγκριτικά με την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη. Η εισαγωγή μεγαλύτερης ποσότητας (5phr) μειώνει τόσο το ρυθμό όσο και το χρόνο ολοκλήρωσης του βουλκανισμού. Η συμπεριφορά αυτή είχε διαπιστωθεί κατά τη μελέτη της αντίδρασης από τα ισοθερμοκρασιακά και τα μη ισοθερμοκρασιακά πειράματα DSC που προηγήθηκαν. Από το Σχήμα 6.36, επιβεβαιώνεται επίσης το γεγονός της ταχύτερης ολοκλήρωσης του βουλκανισμού για τα νανοσύνθετα Cloisite 20A/PDMS εν συγκρίσει των νανοσυνθέτων

Cloisite 30B/PDMS. Επίσης, επιβεβαιώνεται η συμπεριφορά των νανοσυνθέτων του μη τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη (Nanofil 116/PDMS) τα οποία οδηγούν την αντίδραση με αυξημένο ρυθμό, συντομότερα στην ολοκλήρωσή της εν συγκρίσει όλων των υπόλοιπων συστημάτων μοντμοριλλονίτη που μελετήθηκαν.



**Σχήμα 6.36:** Εξέλιξη του ποσοστού αντίδρασης νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης προσθήκης, κατά την αντίδραση του βουλκανισμού.

Μείωση του εμβαδού της κορυφής διαπιστώθηκε από τους Venkataraman et al. <sup>[12]</sup>, οι οποίοι μελέτησαν την εξέλιξη του βουλκανισμού μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης προσθήκης κάτω από ισοθερμοκρασιακές συνθήκες. Αντίστοιχα αποτελέσματα διαπιστώθηκαν και από τους Lin et al. <sup>[13]</sup> όπου αναφέρεται ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ της θερμοκρασίας και του ρυθμού μείωσης της κορυφής κατά την διάρκεια του βουλκανισμού. Σε υψηλές θερμοκρασίες το φαινόμενο πραγματοποιείται με μεγάλη ταχύτητα με αποτέλεσμα να μην είναι εύκολα μετρήσιμο. Ένας ακόμη σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την πορεία του βουλκανισμού είναι η συγκέντρωση του μέσου διασταύρωσης στην μάζα του πολυμερούς. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των Esteves et al. <sup>[4]</sup>, η υψηλή συγκέντρωση του μέσου διασταύρωσης οδηγεί σε αύξηση του πρώτου σταδίου της αντίδρασης λόγω παράπλευρων αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα. Η αύξηση της θερμοκρασίας οδήγησε σε ταχύτερη εξέλιξη την αντίδραση βουλκανισμού από το πρώτο στάδιο. Η αντίδραση βουλκανισμού πολυσιλοξάνης προσθήκης μελετήθηκε και από τους Rajesh et al. <sup>[14]</sup>, όπου καταγράφηκε η μείωση τόσο της κορυφής  $2135\text{cm}^{-1}$  που αφορά την μείωση των δεσμών Si-H, όσο και της κορυφής  $1586\text{cm}^{-1}$  που αφορά την μείωση των δεσμών C=C. Η αύξηση της θερμοκρασίας του πειράματος οδήγησε και εδώ την αντίδραση με ταχύτερο ρυθμό στην ταχύτερη ολοκλήρωσή της.

## 6.5 Συμπεράσματα

Στο Κεφάλαιο αυτό έγινε μελέτη της επίδρασης διαφόρων ανόργανων νανοσωματιδίων που χρησιμοποιούνται ως μέσα ενίσχυσης, στην αντίδραση δημιουργίας πλέγματος πολυσιλοξάνων που βουλκανίζονται με μηχανισμό προσθήκης.

Από τα αποτελέσματα της μελέτης του βουλκανισμού μέσω της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC), αποδείχτηκε ότι η ενσωμάτωση όλων των τύπων μέσου ενίσχυσης επηρεάζει το μηχανισμό βουλκανισμού της πολυσιλοξάνης προσθήκης, επηρεάζοντας τον ρυθμό και κατά συνέπεια τον απαιτούμενο χρόνο για την ολοκλήρωση της αντίδρασης. Από την ισοθερμοκρασιακή μελέτη, διαπιστώθηκε ότι τα νανοσύνθετα του Cloisite 20A, συγκριτικά με την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη, έχουν αρχικά αυξημένο ρυθμό αντίδρασης ενώ ακολουθεί ένα δεύτερο στάδιο με μειωμένο ρυθμό. Ανάλογη συμπεριφορά παρουσιάζει το υβριδικό σύστημα του Cloisite 30B, με τη διαφορά ότι το στάδιο του μειωμένου ρυθμού αντίδρασης έχει μεγαλύτερη διάρκεια με αποτέλεσμα να παρατείνεται σημαντικά ο χρόνος ολοκλήρωσης του βουλκανισμού. Η παρουσία του τροποποιημένου διοξειδίου του πυριτίου αυξάνει το ρυθμό της αντίδρασης στα πρώτα στάδια, συγκριτικά με την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη, ενώ μια μικρή υστέρηση διαπιστώνεται στο τελευταίο στάδιο οδηγώντας το βουλκανισμό με μειωμένο ρυθμό στην ολοκλήρωσή του. Η εισαγωγή του υδροξυαπατίτη, επιταχύνει την αντίδραση βουλκανισμού της πολυσιλοξάνης και μειώνει σημαντικά το χρόνο που απαιτείται για την ολοκλήρωσή της. Η μεγαλύτερη επιτάχυνση στην αντίδραση παρατηρήθηκε στα νανοσύνθετα του μη τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη (Nanofil 116). Το μέσο αυτό δρα καταλυτικά στην αντίδραση η οποία πραγματοποιείται ταχύτατα μέσα σε λίγα λεπτά. Οι φυσικοχημικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του συστήματος βουλκανισμού, του μέσου ενίσχυσης και της ελαστομετρικής μήτρας φέρουν ευθύνη για την πορεία του βουλκανισμού της πολυσιλοξάνης προσθήκης. Όσον αφορά το μέσο ενίσχυσης, οι αλληλεπιδράσεις καθορίζονται επιπλέον από την ύπαρξη επιφανειακής τροποποίησης αλλά και του μέσου τροποποίησης που δεν έχει αντιδράσει, για παράδειγμα το άλας του αλκυλαμμωνίου στην περίπτωση του μοντμοριλλονίτη. Οι φυσικοχημικές αυτές αλληλεπιδράσεις έχουν άμεση επίδραση στη δομή του ελαστομερούς, συνεπώς και στις τελικές ιδιότητες του υλικού, καθώς μπορεί να έχουν δράση ισοδύναμη με αυτή των σταυροδεσμών. Λαμβάνοντας υπόψη ότι η παρουσία ξένων σωμάτων μπορεί να δεσμεύσει μέρος των δραστικών ομάδων που συμμετέχουν στην αντίδραση βουλκανισμού ή τον καταλύτη (πλατιν-διβυνιλ-τετραμεθυλδισιλοξάνιο). Επομένως ανάλογα ποιος μηχανισμός θα επικρατήσει για κάθε σύστημα, θα καθορίσει το ρόλο των νανοσωματιδίων του μέσου ενίσχυσης στην εξέλιξη της αντίδρασης βουλκανισμού.

Από την κινητική μελέτη του φαινομένου, διαπιστώθηκε καλή συσχέτιση των πειραματικών αποτελεσμάτων με τη μέθοδο της αυτοκαταλυόμενης αντίδρασης. Η ενέργεια ενεργοποίησης αυξήθηκε με την εισαγωγή των δύο τύπων οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη (Cloisite 30A, Cloisite 30B) και των τροποποιημένων νανοσωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου, σε σχέση με την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη προσθήκης, ενώ μείωση διαπιστώθηκε για τα νανοσύνθετα υδροξυαπατίτη και μη τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη (Nanofil 116).

Εκτός από τη μελέτη του βουλκανισμού υπό ισοθερμοκρασιακές συνθήκες, κινητική μελέτη του φαινομένου πραγματοποιήθηκε και υπό δυναμικές συνθήκες χρησιμοποιώντας τέσσερις διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης. Η συμπεριφορά του Cloisite 30B, επαληθεύτηκε και μέσω των δυναμικών πειραμάτων DSC, όπου διαπιστώθηκε αύξηση της ενέργειας

ενεργοποίησης και σημαντική υστέρηση στην ολοκλήρωση του βουλκανισμού σε σχέση με το καθαρό ελαστομερές. Τα νανოსύνθετα του Cloisite 20A και του διοξειδίου του πυριτίου προσδίδουν ταχύτερη εξέλιξη στην αντίδραση σκλήρυνσης, γεγονός που διαφοροποιεί τη συμπεριφορά τους από αυτή που διαπιστώθηκε κατά την ισοθερμοκρασιακή μελέτη. Μεγαλύτερη αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης και συντομότερη ολοκλήρωση της αντίδρασης παρατηρήθηκε στα νανοςύνθετα των μη τροποποιημένων νανοσωματιδίων υδροξυαπατίτη και ιδιαίτερα του μοντμοριλλονίτη. Η συμπεριφορά που καταγράφηκε από τη θερμιδομετρική ανάλυση ποσοτικοποιήθηκε με τα κινητικά μοντέλα των Kissinger και Ozawa και έγινε υπολογισμός για κάθε εξεταζόμενο σύστημα της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης.

Επόμενο βήμα στη μελέτη του βουλκανισμού ήταν η χρήση της φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier, FTIR και συγκεκριμένα της τεχνικής της εξασθενημένης ολικής ανάκλασης, ATR. Η τεχνική αυτή εφαρμόστηκε για τα συστήματα της πολυσιλοξάνης προσθήκης που ενισχύθηκαν με νανοσωματίδια μοντμοριλλονίτη. Με τη βοήθεια της τεχνικής αυτής διαπιστώθηκε ότι το εμβαδό της κορυφής που αντιστοιχεί σε δεσμούς Si-H μειώνεται με την πάροδο του χρόνου για την μη ενισχυμένη σιλικόνη, λόγω της αντίδρασης προσθήκης του τετραδραστικού μέσου στο διπλό δεσμό του άκρου της αλυσίδας του πολυμερούς. Η ενσωμάτωση της ορυκτής αργίλου επιφέρει τροποποίηση στην εξέλιξη των εξεταζομένων κορυφών λόγω των φυσικοχημικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ του μέσου ενίσχυσης, της πολυσιλοξάνης και του συστήματος βουλκανισμού. Για όλα τα υπό μελέτη νανοςύνθετα σε αναλογία 2phr, καταγράφεται αυξητική τάση του εμβαδού με το χρόνο. Σε αναλογία 5phr τα νανοςύνθετα Nan116/PDMS συνεχίζουν να δρουν ενισχυτικά στο βουλκανισμό, αντίθετα η εισαγωγή του Cloisite 20A και Cloisite 30B δείχνει να δρα παρεμποδιστικά στην εξέλιξη της αντίδρασης από τα πρώτα κιόλας λεπτά. Η μείωση στον εμβαδόν της κορυφής που διαπιστώνεται κατά το βουλκανισμό των νανοσυνθέτων του τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη (Cloisite 30B και Cloisite 20A) αποδίδεται πιθανά σε υδρολυτικούς μηχανισμούς, που αναπτύσσονται ταυτόχρονα με τις αντιδράσεις βουλκανισμού, και προέρχονται από τα υδροξύλια της χημικής σύστασης των πλακιδίων καθώς και λόγω του αυξημένου υδρόφιλου χαρακτήρα που έχει το μέσο ενίσχυσης. Επίσης φαινόμενα προσρόφησης και επομένως δέσμευσης του καταλύτη ή/και του μέσου διασταύρωσης είναι πιθανό να διαμορφώνουν τη συμπεριφορά που προαναφέρθηκε κατά τη σκλήρυνση της πολυσιλοξάνης με μηχανισμό προσθήκης.

## 6.6 Βιβλιογραφικές αναφορές

- [1] Lopez L., Cosgrove A., Hernandez-Ortiz J., Osswald T., Modeling the vulcanization reaction of silicone rubber. *Polym Eng Sci* 2007;47(5), 675-683.
- [2] Kader M., Nah C., Influence of clay on the vulcanization kinetics of fluoroelastomer nanocomposites. *Polymer* 2004;45(7), 2237-2247.
- [3] López-Manchado M., Arroyo M., Herrero B., Biagiotti J., Vulcanization Kinetics of Natural Rubber-Organoclay Nanocomposites. *Journal of applied polymer science* 2003;89(1), 1-15.
- [4] Esteves A.C., Brokken-Zijp J., Laven J., Huinink H., Reuvers N., Van M., De With G., Influence of cross-linker concentration on the cross-linking of PDMS and the network structures formed *Polymer* 2009;50(16), 3955-3966.
- [5]. Takeuchi H., Cohen C., Reinforcement of poly(dimethylsiloxane) elastomers by chain-end anchoring to clay particles. *Macromolecules* 1999;32(20), 6792-6799.
- [6] Jovanovic J., Adnajevic B., Suljovrujic E., Ignjatovic N. Uskokovic D., Influence of the hydroxyapatite ratio on the thermodynamic and kinetic parameters of PDMS/HA composites crosslinking. *Materials Science Forum*, 2003;413, 263-268.
- [7] Ignjatovic N., Jovanovic J., Suljovrujic E., Uskokovic D., Injectable polydimethylsiloxane-hydroxyapatite composite cement. *Bio-Medical Materials and Engineering*, 2003;13(4), 401-410
- [8]. Labruyère C., Monteverde F., Alexandre M., Dubois Ph., Exfoliation of clays in poly(dimethylsiloxane) rubber using an unexpected couple: A silicone surfactant and water. *J Nanosci and Nanotechn* 2009;9(4), 2731-2738.
- [9] Mathew G., Rhee J., Lee Y., Park D., Nah C., Cure kinetics of ethylene acrylate rubber/clay nanocomposites. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2008;14(1), 60-65.
- [10] Zhang Y., Pang M., Xu Q., Lu H., Zhang J., Feng S., The curing retardation and mechanism of high temperature vulcanizing silicone rubber filled with superconductive carbon blacks. *Polym Eng Sci* 2011;51(1), 170-178.
- [11] Gorshov A., Kopylov Y., Dontsov A., Khazen L., Vulcanization of methylvinylsiloxane rubbers with different types of crosslinking agents. *Int Polym Sci Technol* 1986;13(3), T/26-T/29.
- [12] Venkataraman S., Coyne L., Chambon F., Gottlieb M., Winter H., Critical extend of reaction of a polydimethylsiloxane polymer network. *Polymer* 1989;30(12), 2222-2226.
- [13] Lin S., Tsay W., Chen Y., Lee C., Application of a new micro FT-IR/DSC technique to the study of the curing kinetics of silicone elastomer. *Journal of Controlled release* 1994;31(3), 277-282.

[14] Rajesh G., Maji P., Bhattacharya M., Choudhury A., Roy N., Saxena A., Bhowmick A., Liquid silicone rubber vulcanizates: Network structure – property relationship and cure kinetics. *Polymers and Polymer Composites* 2010;18(9), 477-487.

---

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7<sup>ο</sup>

### ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΠΟΛΥΣΙΛΟΞΑΝΗΣ ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗΣ ΚΑΙ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ

---

#### 7.1 Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο παρατίθενται τα αποτελέσματα της έρευνας με ενδιαφέρον στην επίδραση ανόργανων νανοσωματιδίων στην δομή και στα θερμικά χαρακτηριστικά των νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης και προσθήκης. Σκοπός του κεφαλαίου αυτού είναι από το χαρακτηρισμό της δομής του βουλκανισμένου ελαστομερούς στα διάφορα νανοσύνθετα να γίνει συσχέτιση με τις μετρούμενες ιδιότητες. Από την μελέτη αυτή με κατάλληλο έλεγχο των παραμέτρων του συστήματος: τύπος και μοριακό βάρος σιλικόνης, τύπος και ποσοστό του μέσου ενίσχυσης, θα καταστεί εφικτός ο σχεδιασμός νανοσυνθέτων με κατάλληλες για τις διάφορες εφαρμογές ιδιότητες. Έμφαση θα δοθεί στις κρίσιμες ιδιότητες βιοϊατρικών εφαρμογών που αποτελεί το αντικείμενο του επόμενου κεφαλαίου.

Χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικές μήτρες πολυσιλοξάνης με ακραίες υδροξυλικές ομάδες (πολυσιλοξάνη συμπύκνωσης), χαμηλού, μεσαίου και υψηλού μοριακού βάρους αντίστοιχα (LMW, MMW, HMW), μία μήτρα πολυσιλοξάνης προσθήκης χαμηλού και μια υψηλότερου μοριακού βάρους. Τα νανοσωματίδια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν δύο τύποι οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλόνιτη με οργανική τροποποίηση του διαιθυλ-τεταρτοταγούς αμμωνίου με υδρογονωμένη αλειφατική αλυσίδα (Cloisite 20A) και μεθυλ, διαιθυλολ-τεταρτοταγούς αμμωνίου με αλειφατική αλυσίδα (Cloisite 30B), ένας μη τροποποιημένος (Nanofil 116), νανοσωματίδια υδροξυαπατίτη (HA), σωματίδια βιοδραστικής ύαλου και τέλος τροποποιημένα νανοσωματίδια διοξειδίου του πυριτίου με διμεθυλ-διγλωροσιλάνιο (Aerosil R972). Η μελέτη της δομής των νανοσυνθέτων πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια της περιθλασης ακτίνων X. Ακολούθησε μελέτη των θερμικών ιδιοτήτων με τη βοήθεια της θερμοβαρυσμετρικής ανάλυσης (TGA) και μελετήθηκε η κινητική της καύσης των νανοσυνθέτων και εξετάστηκε η επίδραση των διαφορετικών τύπων νανοσωματιδίων στο μηχανισμό θερμικής αποδόμησης της πολυσιλοξάνης. Στην συνέχεια μελετήθηκαν οι θερμικές μεταπτώσεις μέσω της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC).

## 7.2 Ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X

Ο χαρακτηρισμός με περίθλαση ακτίνων X (XRD) βασίζεται στο γεγονός ότι η τακτική πολυστρωματική δομή των ορυκτών αργίλων επιτρέπει τον προσδιορισμό του πάχους,  $d$ , του ενδιάμεσου στρώματος μέσω της σχέσης του Bragg:

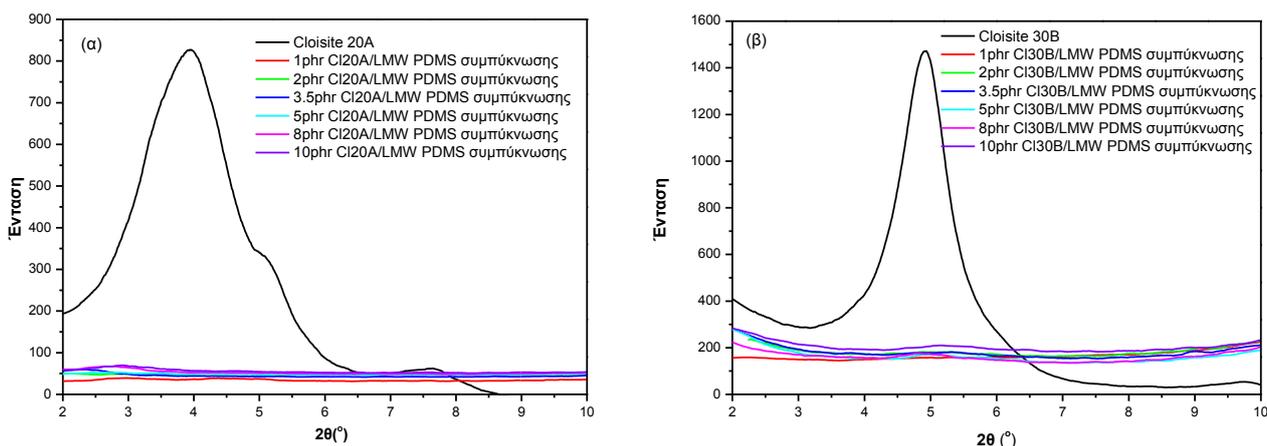
$$n\lambda = 2 * d * \sin \theta \quad \text{εξ. 7.1}$$

Όπου:  $n$  ακέραιος αριθμός,  $\lambda$  είναι το μήκος κύματος των ακτίνων X και  $\theta$  η γωνία περίθλασης.

Η διεύθυνση των πολυμερικών αλυσίδων ενδιάμεσα των φυλλοπυριτικών πλακιδίων προκαλεί αύξηση του ενδιάμεσου πάχους μεταξύ των στρωμάτων, με αποτέλεσμα η αρχική κορυφή περίθλασης της ορυκτής αργίλου να μετατοπίζεται προς χαμηλότερες γωνίες,  $\theta$ . Στην πλήρως διασπαρμένη δομή, δεν παρατηρείται κορυφή περίθλασης, είτε λόγω της πλήρους αταξίας της δομής τους, είτε λόγω της μεγάλης απόστασης ανάμεσα στα αργιλικά πλακίδια. Στην μερικώς διεσπαρμένη δομή, η κορυφή περίθλασης μεταπίπτει σε χαμηλότερες γωνίες με μικρότερη ένταση, ενώ στην δομή του μικροσυνθέτου, δεν παρατηρείται μετατόπιση της κορυφής. Επίσης, η ένταση της εξεταζόμενης κορυφής συνδέεται με τον αριθμό των πλακιδίων της ορυκτής αργίλου τα οποία δεν έχουν υποστεί εμφωλιασμό ή αποφολίδωση.

### 7.2.1 Νανοςύνθετα πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης χαμηλού μοριακού βάρους (LMW PDMS)

Τα νανοσωματίδια του Cloisite 20A, παρουσιάζουν τρεις κορυφές οι οποίες αντιστοιχούν σε γωνίες  $2\theta$   $3.93^\circ$ ,  $5.16^\circ$  και  $7.57^\circ$  και σε ένταση 850, 339 και  $82.7$  αντίστοιχα, ενώ τα νανοσωματίδια του Cloisite 30B παρουσιάζουν μια κορυφή η οποία αντιστοιχεί σε γωνία  $2\theta$  ίση με  $5.07^\circ$  και ένταση 1470.



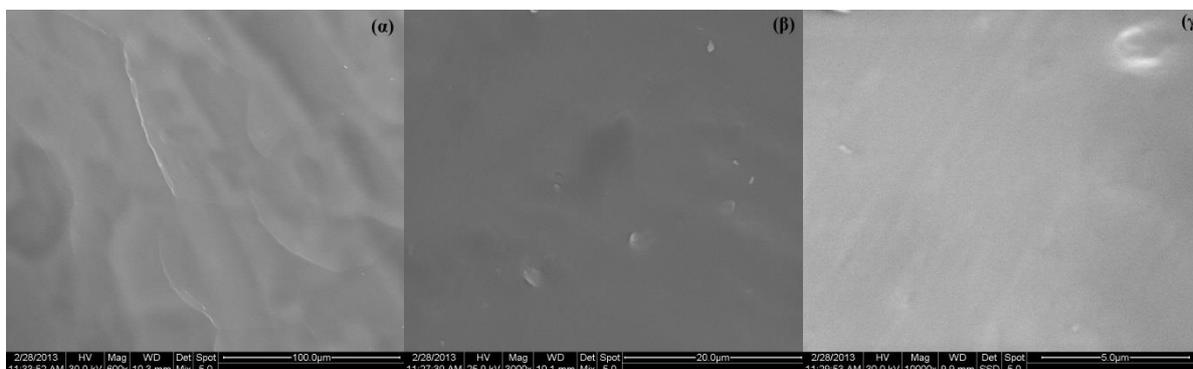
Σχήμα 7.1: Διάγραμμα XRD νανοσυνθέτων α) Cloisite 20A, και β) Cloisite 30B/LMW PDMS συμπύκνωσης.

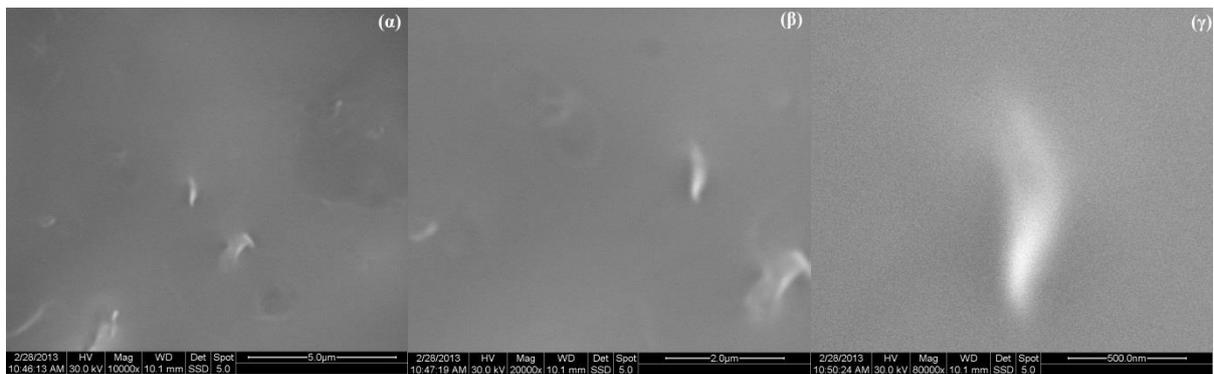
**Πίνακας 7.1:** Χαρακτηριστικά κορυφής XRD για τους εξεταζόμενους τύπους νανοσυνθέτων LMW PDMS συμπύκνωσης.

LMW PDMS (phr)	d (Å)		2θ (°)		Ένταση	
	CI20A	CI30B	CI20A	CI30B	CI20A	CI30B
1	–	–	–	–	–	–
2	–	–	–	–	–	–
3.5	–	–	–	–	–	–
5	–	–	–	–	–	–
8	–	18.81	–	4.69	–	86
10	–	17.09	–	5.16	–	61
MMT	22.49	17.43	3.93	5.07	850	1470

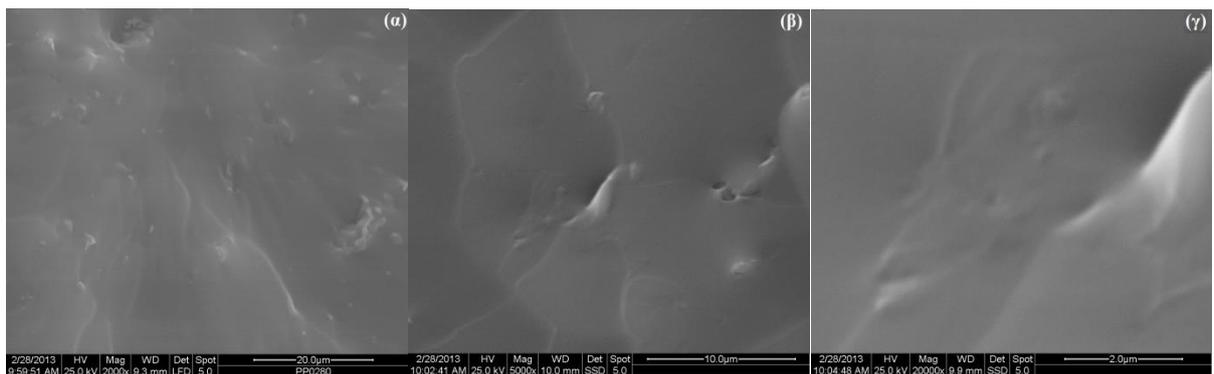
Σύμφωνα με το φάσμα του Σχήματος 7.1α και 7.1β δεν διαπιστώνεται εμφανής κορυφή σε όλες τις εξεταζόμενες αναλογίες του Cloisite 20A, και για αναλογίες έως 5phr Cloisite 30B, γεγονός που πιθανόν οφείλεται στην πλήρη διασπορά του μέσου ενίσχυσης στην πολυσιλοξάνη <sup>[1]</sup>. Σε αναλογία 8 και 10phr Cloisite 30B διαπιστώνεται μια μικρής έντασης κορυφή με ελαφρά μετατόπιση, γεγονός που πιθανόν οφείλεται σε φιλλίδια που δεν έχουν πλήρως αποφολιδωθεί.

Για την περαιτέρω μελέτη της δομής των νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης χαμηλού μοριακού βάρους, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης σε τομές δειγμάτων που επιχρυσώθηκαν. Στο Σχήμα 7.3 και 7.4, διαπιστώνονται σωματίδια με διαστάσεις στην κλίμακα των νανομέτρων, τα οποία είναι πιθανόν αργλικά φιλλίδια που έχουν αποστρωματοποιηθεί πλήρως. Η συμπεριφορά αυτή επιβεβαιώνει και τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων X, όπου και στις δύο περιπτώσεις δεν είχε διαπιστωθεί κορυφή περίθλασης, γεγονός που απεδόθη στην πλήρη διασπορά των νανοσωματιδίων στην μάζα του ελαστομερούς. Στο Σχήμα 7.5, διαπιστώνεται εμφανώς η παρουσία συσσωματωμάτων υδροξυαπατίτη στην μάζα του ελαστομερούς. Τα συσσωματώματα του υδροξυαπατίτη είναι γνωστό πρόβλημα που συναντάται στην παραγωγή συνθέτων του. Οι ατέλειες που δημιουργούνται στη δομή του νανοσυνθέτου έχουν ως αποτέλεσμα την υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων. Αντίθετα, τα σωματίδια του τροποποιημένου διοξειδίου του πυριτίου (Σχήμα 7.6), οδηγούν σε μεγαλύτερης έκτασης διασπορά, πιθανόν λόγω της αυξημένης αλληλεπίδρασης μεταξύ της τροποποίησης και των αλυσίδων του πολυμερούς.

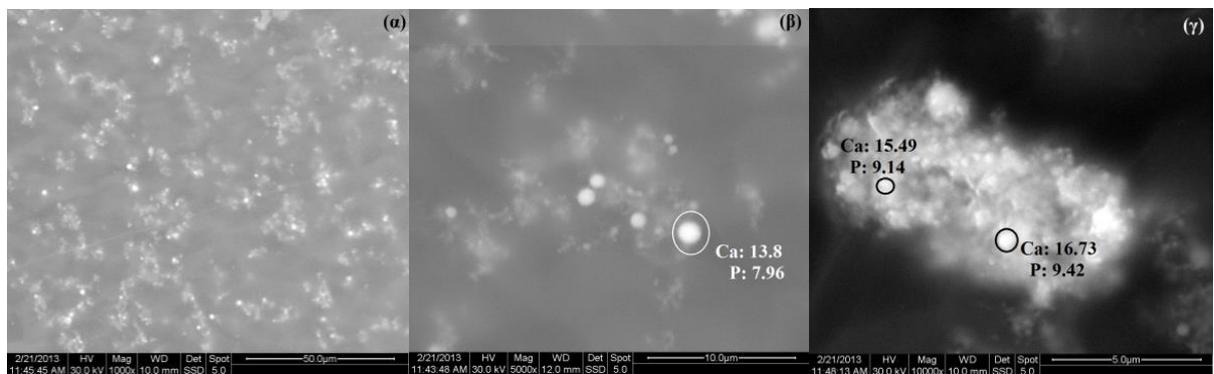
**Σχήμα 7.2:** Τομές μη ενισχυμένης LMW PDMS συμπύκνωσης α) 600x, β) 3000x και γ) 10000x.



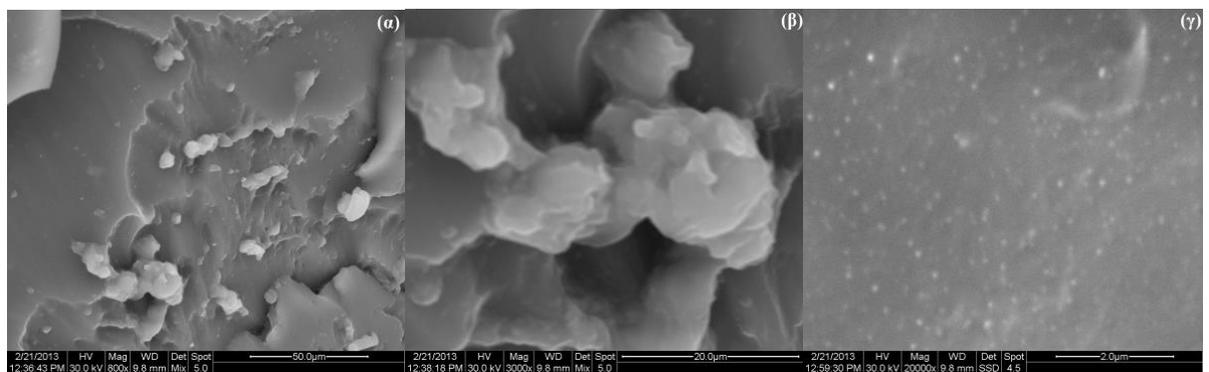
**Σχήμα 7.3:** Τομές νανოსυνθέτων 5φhr Cloisite 20A/LMW PDMS συμπύκνωσης α) 600x, β) 3000x και γ) 10000x.



**Σχήμα 7.4:** Τομές νανοςυνθέτων 5φhr Cloisite 30B/LMW PDMS συμπύκνωσης α) 2000x, β) 5000x και γ) 20000x.



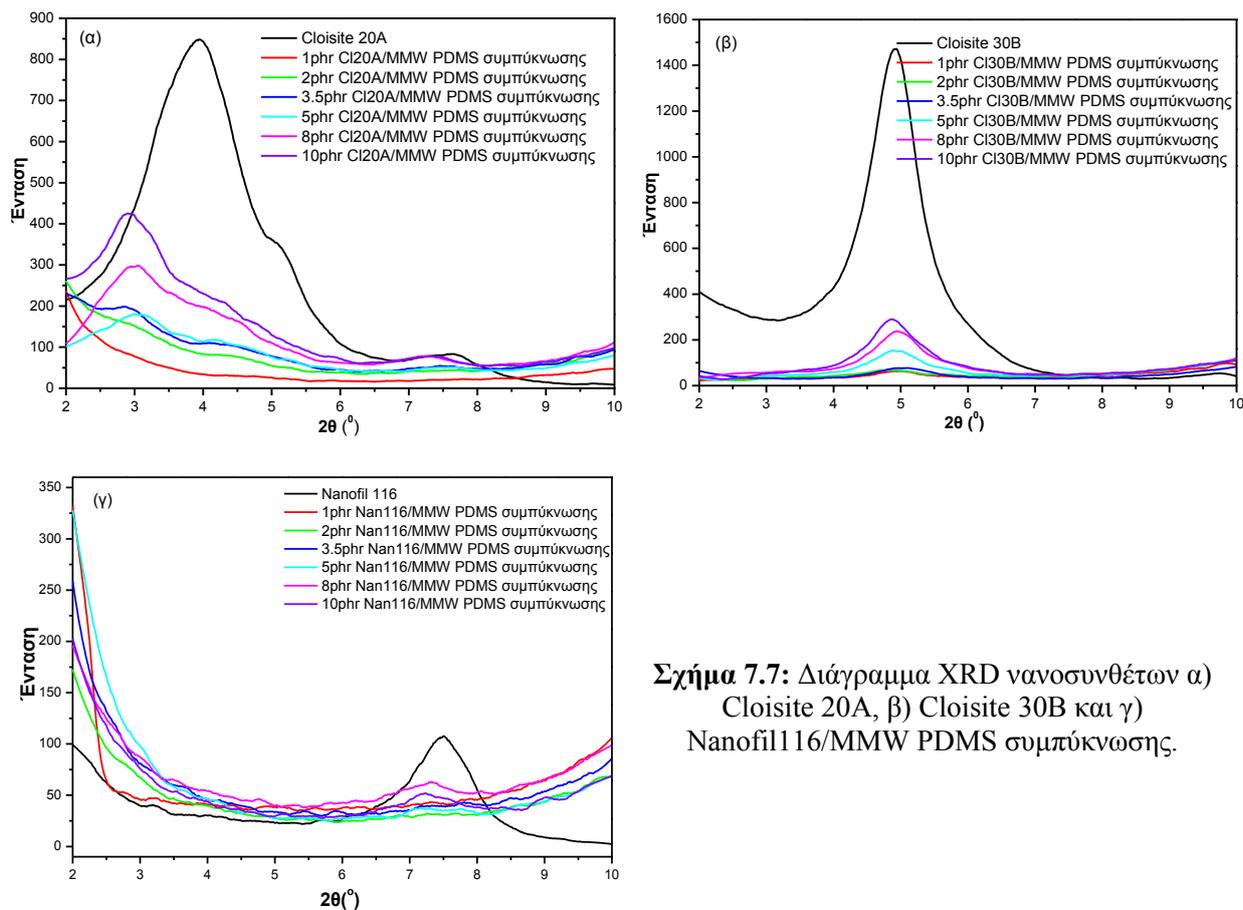
**Σχήμα 7.5:** Τομές νανοςυνθέτων 5φhr HA/LMW PDMS συμπύκνωσης α) 1000x, β) 5000x και γ) 5000x.



**Σχήμα 7.6:** Τομές νανοςυνθέτων 5φhr Aerosil R972/LMW PDMS συμπύκνωσης α) 800x, β) 3000x και γ) 20000x.

7.2.2 Νανοςύνθετα πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης μεσαίου μοριακού βάρους (MMW PDMS)

Από το διάγραμμα περιθλάσης ακτίνων X (Σχήμα 7.7α) και από τον Πίνακα 7.2, προκύπτει ότι για τις περιεκτικότητες 1 και 2phr Cloisite 20A δεν παρατηρείται καμία κορυφή περιθλάσης, ενώ αντίθετα σε υψηλότερες αναλογίες διαπιστώνεται μετατόπιση της κορυφής σε μικρότερες γωνίες με χαμηλότερη ένταση. Για τις περιεκτικότητες 3.5phr και 5phr διαπιστώνεται μία κορυφή με γωνία και ένταση μικρότερη από την αντίστοιχη της πρώτης κορυφής του Cloisite 20A, ενώ για την αναλογία 8 και 10phr παρατηρούνται δύο κορυφές σε γωνίες και εντάσεις επίσης μικρότερες σε σχέση με τις αντίστοιχες της πρώτης και τρίτης κορυφής του Cloisite 20A.



Σχήμα 7.7: Διάγραμμα XRD νανοσυνθέτων α) Cloisite 20A, β) Cloisite 30B και γ) Nanofil116/MMW PDMS συμπύκνωσης.

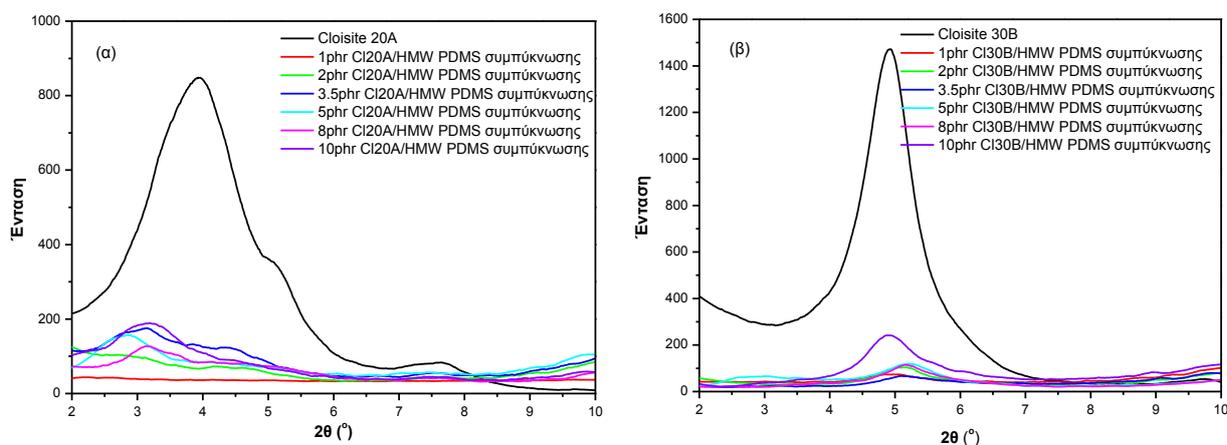
Πίνακας 7.2: Χαρακτηριστικά κορυφής XRD για τους εξεταζόμενους τύπους νανοσυνθέτων MMW PDMS συμπύκνωσης.

MMW PDMS (phr)	d (Å)			2θ (°)			Ένταση		
	Cl20A	Cl30B	Nan116	Cl20A	Cl30B	Nan116	Cl20A	Cl30B	Nan116
1	–	17.60	–	–	5.02	–	–	64.8	–
2	–	18.45	–	–	4.79	–	–	67.6	–
3.5	–	17.60	–	–	5.02	–	–	78.4	–
5	28.46	17.96	–	3.10	4.92	–	183	158	–
8	29.78	17.81	12.06	2.97	4.96	7.33	302	234	62.4
10	30.43	18.23	12.11	2.90	4.84	7.29	432	292	49.3
MMT	22.49	17.43	11.82	3.93	5.07	7.48	850	1470	109

Η μετατόπιση των κορυφών σε μικρότερες γωνίες για τις περιεκτικότητες 5, 8 και 10phr υποδεικνύει διάνοιξη των φιλιδίων της αργίλου, αύξηση του πάχους των διάκενων και εισχώρηση των πολυμερικών αλυσίδων εντός αυτών<sup>[2, 3]</sup>. Συνεπώς, σύμφωνα με τη μέθοδο της περίθλασης ακτίνων X για τις περιεκτικότητες 1, 2 και 3.5phr Cloisite 20A έχουν επιτευχθεί μικτές δομές με το μεγαλύτερο ποσοστό αυτών σε αποφολιωμένη δομή, ενώ για τις 5, 8 και 10phr μικτές δομές με το μεγαλύτερο ποσοστό της αργίλου βρίσκεται σε δομή συμβατικού συνθέτου και εμφωλιασμένης δομής. Η εισαγωγή του Cloisite 30B, οδηγεί πιθανόν σε μικτές δομές για όλες τις εξεταζόμενες αναλογίες, με την παρουσία εμφωλιασμένης δομής να υπερτερεί έναντι της πλήρους διεσπαρμένης δομής (Σχήμα 7.7β). Και σε αυτή την περίπτωση η κορυφή περίθλασης μεταπίπτει σε χαμηλότερη ένταση όσο μειώνεται η περιεκτικότητα των νανοσωματιδίων και μετατοπίζεται σε ελαφρώς μικρότερες γωνίες (Σχήμα 7.7β και Πίνακας 7.2). Τα νανοσωματίδια του Nanofil 116 εμφανίζουν κορυφή σε γωνία 2θ ίση με 7.48° με μικρή ένταση. Από το φάσμα περίθλασης ακτίνων X (Σχήμα 7.7γ) και τον Πίνακα 7.2, διαπιστώνεται ότι η εισαγωγή σε αναλογίες 1, 2, 3.5 και 5phr Nanofil 116 στην πολυσιλοξάνη δεν παρουσιάζει κορυφή. Το γεγονός αυτό είναι αναμενόμενο, δεδομένου της χαμηλής έντασης απορρόφησης του Nanofil 116 και της χαμηλής περιεκτικότητάς του στις παραπάνω αναλογίες νανοσυνθέτων. Οι μεγαλύτερες αναλογίες, 8 και 10phr, εμφανίζουν κορυφή, η οποία μετατοπίζεται ανεπαίσθητα σε μικρότερη γωνία και σε χαμηλότερη ένταση.

### 7.2.3 Νανοςύνθετα πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης υψηλού μοριακού βάρους (HMW PDMS)

Στο Σχήμα 7.8 και στον Πίνακα 7.3, προκύπτει ότι η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων στην πολυσιλοξάνη συμπύκνωσης υψηλού μοριακού βάρους οδηγεί την κορυφή περίθλασης σε χαμηλότερη γωνία και ένταση για όλες τις εξεταζόμενες αναλογίες τόσο του Cloisite 20A όσο και του Cloisite 30B. Η μικτή δομή που δημιουργείται, αποτελείται από εμφωλιασμένη/διεσπαρμένη δομή με μεγαλύτερο ποσοστό αυτό της εμφωλιασμένης δομής, λόγω της παρουσίας κορυφής περίθλασης σε όλες τις υπό εξέταση αναλογίες.



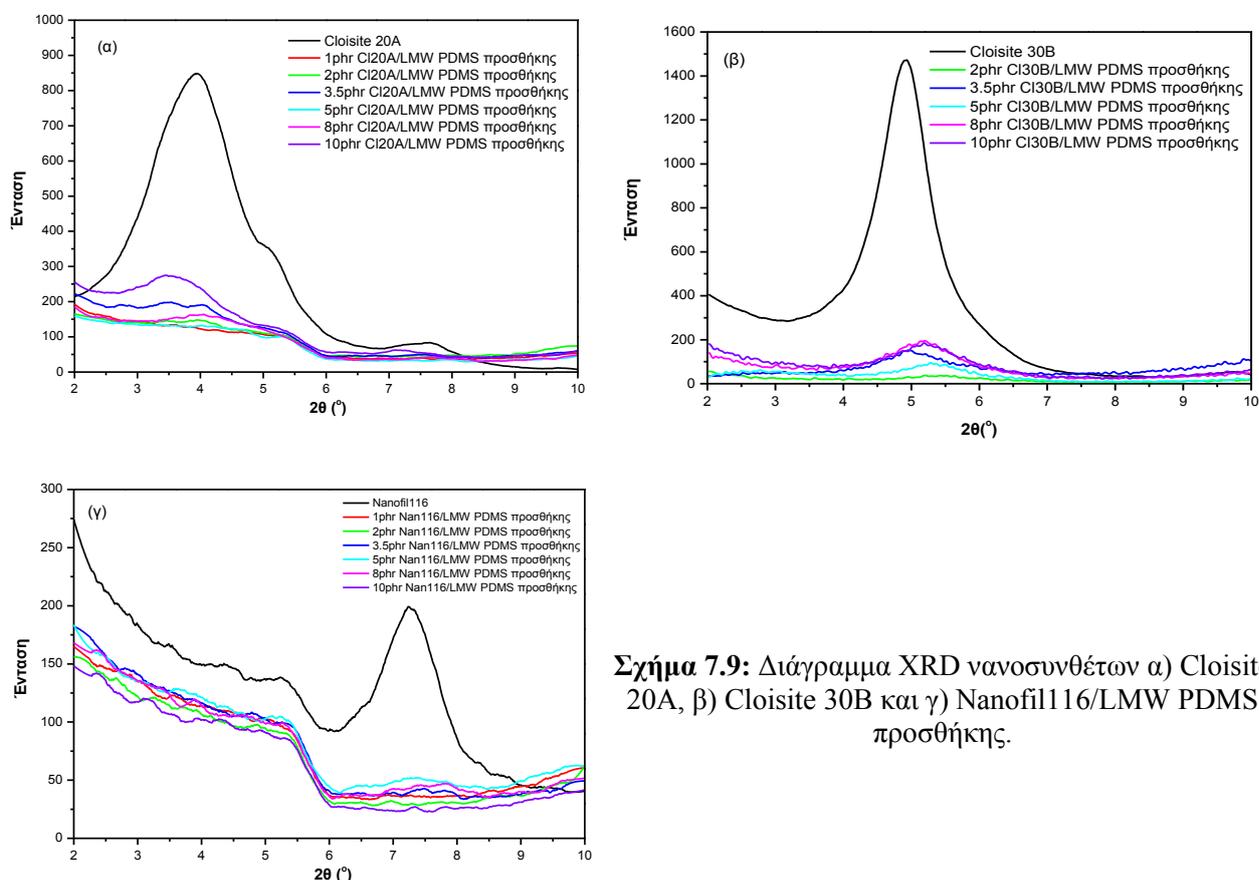
**Σχήμα 7.8:** Διάγραμμα XRD νανοσυνθέτων α) Cloisite 20A και β) Cloisite 30B/HMW PDMS συμπύκνωσης.

**Πίνακας 7.3:** Χαρακτηριστικά κορυφής XRD για τους εξεταζόμενους τύπους νανοσυνθέτων HMW PDMS συμπίκνωσης.

HMW PDMS (phr)	d (Å)		2θ (°)		Ένταση	
	C120A	C130B	C120A	C130B	C120A	C130B
1	-	17.82	-	4.95	-	74.94
2	-	17.09	-	5.18	-	107
3.5	28.03	17.13	3.15	5.16	178	69.3
5	30.56	17.07	2.89	5.17	156	121
8	28.25	17.08	3.13	5.17	130	120
10	27.63	17.95	3.20	4.92	190	243
OMMT	22.49	17.43	3.93	5.07	850	1470

### 7.2.4 Νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης προσθήκης χαμηλού μοριακού βάρους (LMW PDMS)

Τα σύνθετα της σιλικόνης προσθήκης χαμηλού μοριακού βάρους παρουσιάζουν διαφοροποιήσεις σε σύγκριση με τα αντίστοιχα σύνθετα της σιλικόνης συμπίκνωσης. Η εισαγωγή του Cloisite 20A και του Cloisite 30B στην μάζα του πολυμερούς, οδηγεί σε φάσματα με εμφανής κορυφές χαμηλότερης έντασης, ειδικότερα σε υψηλές αναλογίες. Πιο συγκεκριμένα, για αναλογίες 8 και 10phr Cloisite 20A και για αναλογίες 3.5, 5, 8, και 10phr Cloisite 30B, παρατηρούνται κορυφές σε χαμηλότερες γωνίες, γεγονός που οδηγεί σε πιθανή παρουσία μικτών δομών. Στα νανοσύνθετα Nanofil116/LMW PDMS προσθήκης, δεν διαπιστώνεται κορυφή περιθλασης σε καμία από τις υπό εξέταση περιεκτικότητες, λόγω της μικρής αρχικής έντασης της αργίλου.



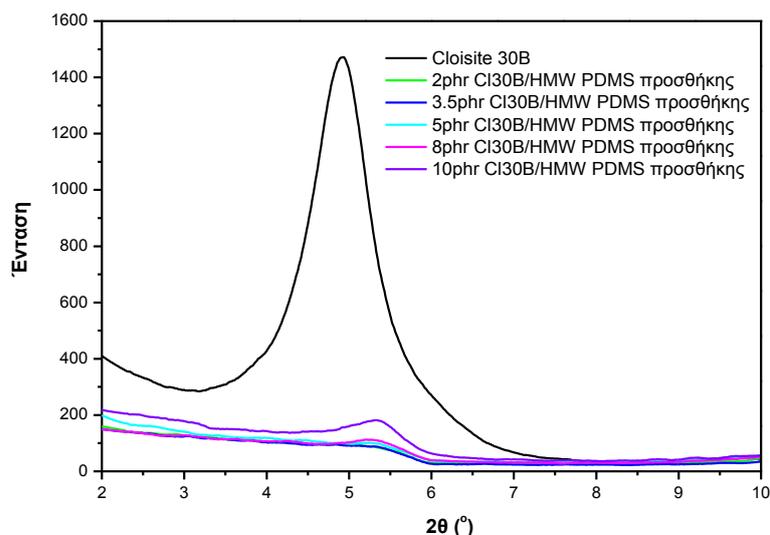
**Σχήμα 7.9:** Διάγραμμα XRD νανοσυνθέτων α) Cloisite 20A, β) Cloisite 30B και γ) Nanofil116/LMW PDMS προσθήκης.

**Πίνακας 7.4:** Χαρακτηριστικά κορυφής XRD για τους εξεταζόμενους τύπους νανοσυνθέτων LMW PDMS προσθήκης.

LMW PDMS (phr)	d (Å)			2θ (°)			Ένταση		
	CI20A	CI30B	Nan116	CI20A	CI30B	Nan116	CI20A	CI30B	Nan116
1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
2	–	–	–	–	–	–	–	–	–
3.5	–	17.80	–	–	4.96	–	–	152	–
5	–	16.66	–	–	5.17	–	–	95	–
8	22.16	17.07	–	3.98	5.30	–	22	195	–
10	26.13	17.00	–	3.38	5.15	–	26	185	–
MMT	22.49	17.43	11.82	3.93	5.07	7.48	850	1470	109

### 7.2.5 Νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης προσθήκης υψηλού μοριακού βάρους (HMW PDMS)

Από το Σχήμα 7.10 διαπιστώνεται σημαντική μείωση της έντασης της κορυφής σε όλες τις εξεταζόμενες αναλογίες, με ταυτόχρονη μετατόπιση προς υψηλότερες γωνίες. Η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων Cloisite 30B, δημιουργεί πιθανόν πλήρως διεσπαρμένες δομές για αναλογίες έως 3.5phr ενώ μικτές δομές δημιουργούνται για αναλογίες μεγαλύτερες των 5phr, με την παρουσία εμφωλιασμένης δομής να υπερτερεί έναντι της πλήρης διεσπαρμένης δομής. Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι, στην περίπτωση της πολυσιλοξάνης προσθήκης υψηλού μοριακού βάρους έχει γίνει αλλαγή στο σύστημα βουλκανισμού ώστε να ξεπεραστεί το πρόβλημα της μη ολοκλήρωσης του βουλκανισμού παρουσία του μέσου ενίσχυσης. Η αντίδραση βουλκανισμού προσθήκης είναι περισσότερο ευαίσθητη στη παρουσία ξένων σωμάτων (ακαθαρσίες, μέσο ενίσχυσης κλπ) συγκριτικά της αντίδρασης συμπίκνωσης, γεγονός που δυσχεραίνει την δημιουργία νανοσύνθετης δομής.

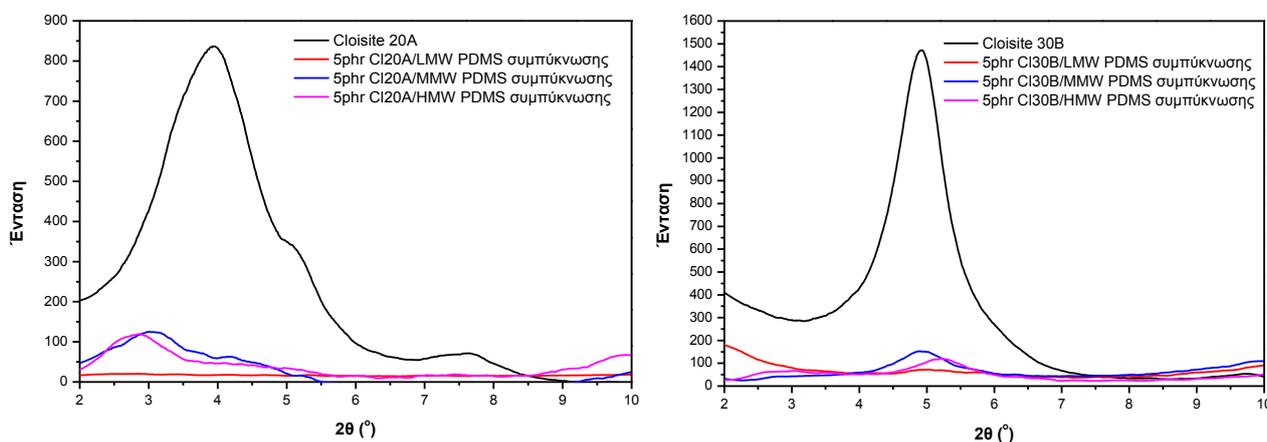
**Σχήμα 7.10:** Διάγραμμα XRD νανοσυνθέτων Cloisite 30B/HMW PDMS προσθήκης.

**Πίνακας 7.5:** Χαρακτηριστικά κορυφής XRD για νανοσύνθετα HMW PDMS προσθήκης.

HMW PDMS (phr)	d (Å)	2θ (°)	Ένταση
1phr	—	—	—
2phr	—	—	—
3.5phr	—	—	—
5phr	16.73	5.28	106
8phr	16.86	5.24	114
10phr	16.55	5.33	183
OMMT	17.43	5.07	1470

### 7.2.6 Σχολιασμός αποτελεσμάτων περίθλασης ακτίνων X (XRD)

Κατά την πειραματική διαδικασία, η τεχνική ανάμιξης και διασποράς του μέσου ενίσχυσης καθώς και το σύστημα βουλκανισμού που χρησιμοποιήθηκε και στα τρία επιμέρους μοριακά βάρη πολυσιλοξάνης ήταν η ίδια. Παρατηρώντας το Σχήμα 7.11, διαπιστώνεται πως το μοριακό βάρος της πολυσιλοξάνης αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για την προκύπτουσα δομή. Όσο αυξάνεται το μοριακό βάρος της πολυσιλοξάνης τόσο εντονότερη είναι η παρουσία και η ένταση της κορυφής περίθλασης. Συγκεκριμένα, και στους δύο εξεταζόμενους τύπους οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη, δεν διαπιστώνεται κορυφή περίθλασης για την πολυσιλοξάνη χαμηλού μοριακού βάρους, ενώ σημαντικά μετατοπισμένη προς χαμηλότερες γωνίες και χαμηλότερες εντάσεις εμφανίζεται η κορυφή περίθλασης της πολυσιλοξάνης μεσαίου και υψηλού μοριακού βάρους, αντίστοιχα.



**Σχήμα 7.11:** Συγκριτικό διάγραμμα XRD νανοσυνθέτων α) Cloisite 20A, και β) Cloisite 30B/PDMS συμπύκνωσης.

Η διασπορά των σωματιδίων στην μάζα του πολυμερούς επηρεάζεται και από το χρόνο που απαιτείται για να ολοκληρωθεί ο βουλκανισμός. Στα σύνθετα της πολυσιλοξάνης υψηλού μοριακού βάρους, διαπιστώθηκε η ταχύτερη ολοκλήρωση του βουλκανισμού, συγκριτικά όλων των υπολοίπων τύπων πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης. Συνεπώς πιθανόν να μην δόθηκε ο απαιτούμενος χρόνος για δημιουργία επιπλέον αλληλεπιδράσεων μεταξύ των πλακιδίων του μοντμοριλλονίτη και της πολυσιλοξάνης, ώστε να εισχωρήσουν περισσότερες πολυμερικές

αλυσίδες στα ενδιάμεσα στρώματα των φιλιδίων του μοντμοριλλονίτη και να οδηγήσουν στην αποστρωματοποίησή του.

Ένας ακόμη παράγοντας που φαίνεται να επηρεάζει την διασπορά των πλακιδίων είναι η συγκέντρωση των ακραίων ομάδων του κάθε τύπου πολυσιλοξάνης. Στην περίπτωση των πολυσιλοξάνων συμπύκνωσης, διαφορετική συγκέντρωση ακραίων πολικών υδροξυλομάδων εμπεριέχονται στην χαμηλού, μεσαίου και υψηλού μοριακού βάρους αντίστοιχα, με αποτέλεσμα να διαφοροποιείται το ποσοστό των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των αλυσίδων και του μέσου ενίσχυσης. Αντίστοιχα και στην πολυσιλοξάνη προσθήκης η συγκέντρωση των βινυλικών ομάδων είναι καθοριστικός παράγοντας για την διασπορά των νανοσωματιδίων. Επίσης το μοριακό βάρος επηρεάζει το ιξώδες του συστήματος της σιλικόνης καθώς και το χρόνο ολοκλήρωσης της αντίδρασης βουλκανισμού. Επομένως οι κινητικές συνθήκες του συστήματος και ο χρόνος δεν ευνοούν την πλήρη διασπορά σε σύγκριση με σιλικόνες συμπύκνωσης χαμηλότερου μοριακού βάρους. Στην περίπτωση των νανοσυνθέτων προσθήκης χαμηλού μοριακού βάρους, η αντίδραση βουλκανισμού ολοκληρωνόταν ταχύτητα με αποτέλεσμα να μην πραγματοποιούνται αλληλεπιδράσεις μεταξύ της πολυσιλοξάνης και του μέσου ενίσχυσης. Για το λόγο αυτό, διαπιστώνονται κορυφές περίθλασης σε αντίθεση με την αντίστοιχου μοριακού βάρους πολυσιλοξάνη συμπύκνωσης όπου δεν εμφανίζονται κορυφές. Το σύστημα βουλκανισμού που χρησιμοποιήθηκε στην πολυσιλοξάνη προσθήκης υψηλού μοριακού βάρους μείωσε την ταχύτητα βουλκανισμού με αποτέλεσμα να ευνοούνται οι αλληλεπιδράσεις, ειδικότερα στις χαμηλές αναλογίες. Συγκρίνοντάς την με την αντίστοιχου μοριακού βάρους πολυσιλοξάνη συμπύκνωσης, διαπιστώνεται καλύτερης έκτασης διασπορά σε όλες σχεδόν τις εξεταζόμενες αναλογίες.

Τα νανοσωματίδια του Cloisite 20A στην περιοχή των χαμηλών αναλογιών δεν δίνουν κορυφές περίθλασης, ενώ τα αντίστοιχα νανοςύνθετα του Cloisite 30B δίνουν μικρής έντασης κορυφές. Επομένως μπορεί να θεωρηθεί ότι το Cloisite 20A δίνει καλύτερες νανοδομές, γεγονός που συνδέεται με το μεγαλύτερο ποσοστό οργανικής τροποποίησης που περιέχει, συνεπώς και μεγαλύτερο διάκενο μεταξύ των πλακιδίων, με αποτέλεσμα να γίνεται ευκολότερα ο εμφωλιασμός και η αποφολίδωσή τους.

Σύμφωνα με τους Burnside και Giannelis<sup>[4]</sup>, για τις σιλικόνες συμπύκνωσης το μοριακό βάρος της πολυσιλοξάνης παίζει αρκετά σημαντικό ρόλο στην έκταση της διασποράς του μοντμοριλλονίτη. Όσο υψηλότερο είναι το μοριακό βάρος τόσο χαμηλότερα είναι τα επίπεδα της διασποράς. Σημαντικότερος παράγοντας φέρεται να είναι η συγκέντρωση των ακραίων ομάδων, και πιο συγκεκριμένα των ακραίων πολικών ομάδων. Με την αύξηση της συγκέντρωσης των ομάδων αυτών, όπως οι σιλανόλες και οι αμίνες η συμβατότητα ενισχύεται και συστήματα που σε άλλες περιπτώσεις δεν εμφανίζουν διασπορά, παρουσιάζουν εμφωλιασμένη δομή, σε αντίθεση με τις μη πολικές ομάδες, όπως τα βινύλια, όπου με την αύξηση της συγκέντρωσης δεν παρατηρήθηκε διαφοροποίηση στην λαμβανόμενη δομή του νανοσυνθέτου. Πρέπει να επισημανθεί ότι η εξέταση τέτοιων επιδράσεων έχει νόημα μόνο όταν ο δείκτης πολυδιασποράς PDI ( $=M_w/M_n$ ) είναι μικρότερος του 1.5, που ισχύει για τις συνήθεις πολυσιλοξάνες. Για μεγαλύτερο δείκτη πολυδιασποράς η συγκέντρωση των ακραίων ομάδων δεν αλλάζει σημαντικά σε συνάρτηση με το μοριακό βάρος. Σε περαιτέρω μελέτη, οι Burnside και Giannelis<sup>[4]</sup> παρασκεύασαν νανοςύνθετα από πολυσιλοξάνη χωρίς πολικές βινυλικές ή πυριτικές ακραίες ομάδες, ώστε να εξασφαλισθεί ότι αν υπάρχει συμβατότητα θα οφείλεται αποκλειστικά στον μοριακό σκελετό της σιλικόνης.

Οι Burnside και Giannelis<sup>[5, 6]</sup> διαπίστωσαν πως η νανοδομή που θα επιτευχθεί εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την οργανική τροποποίηση του μοντμοριλλονίτη. Η

ενσωμάτωση οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη σε πολυσιλοξάνη συμπύκνωσης, οδηγεί σε πλήρως διεσπαρμένη δομή, ενώ η εισαγωγή του σε μίγμα πολυσιλοξάνης-πολυδιφαινολιλοξάνης, οδήγησε σε μερικώς εμφωλιασμένη δομή. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ της οργανικής τροποποίησης και των αλυσίδων της πολυσιλοξάνης οδηγούν σε διάνοιξη των φιλιδίων, ενώ αντίθετα οι αλυσίδες του συμπολυμερούς ενσωματώνονται ενδιάμεσα των πλακιδίων, χωρίς ωστόσο να μπορούν να αποφολιδώσουν τα φιλίδια του μοντμοριλλονίτη.

Οι Kim et al. <sup>[1]</sup>, χρησιμοποίησαν ως μήτρα PDMS συμπύκνωσης και ως μέσο ενίσχυσης Cloisite 30B, και σύμφωνα με τα αποτελέσματα του XRD δεν διαπιστώθηκε κορυφή. Η συμπεριφορά αυτή απεδόθη στην πλήρη διασπορά του μέσου ενίσχυσης στην πολυσιλοξάνη, η οποία επιβεβαιώθηκε και από μετρήσεις μέσω της μικροσκοπίας TEM.

Σε αντίστοιχη εργασία των Lopez-Manchado και Arroyo <sup>[3]</sup>, διαπιστώθηκε πως η εισαγωγή του μη τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη σε μήτρα φυσικού ελαστικού οδηγούσε σε εμφανή κορυφή περίθλασης με πιθανή την δομή του μικροσυνθέτου, ενώ αντίθετα δεν διαπιστώθηκε κορυφή με την ενσωμάτωση οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη, οδηγώντας σε πλήρως διεσπαρμένη δομή.

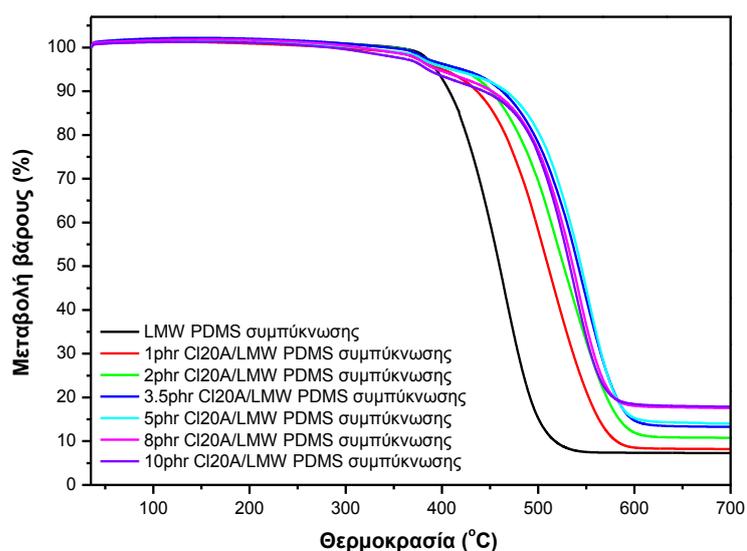
Σε ανάλογη εργασία των Carretero-Gonzalez et al. <sup>[7]</sup>, διαπιστώθηκε πως η εισαγωγή οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη σε μήτρα φυσικού ελαστικού, οδήγησε σε διεσπαρμένες δομές. Υποστηρίζεται πως η διάνοιξη και η ενσωμάτωση οφείλεται στην αλληλεπίδραση μεταξύ δραστικών ομάδων του μέσου βουλκανισμού, των επιταχυντών και των ενεργοποιητών τους καθώς και στην διαδικασία βουλκανισμού.

### 7.3 Θερμοβαρουμετρική ανάλυση (TGA)

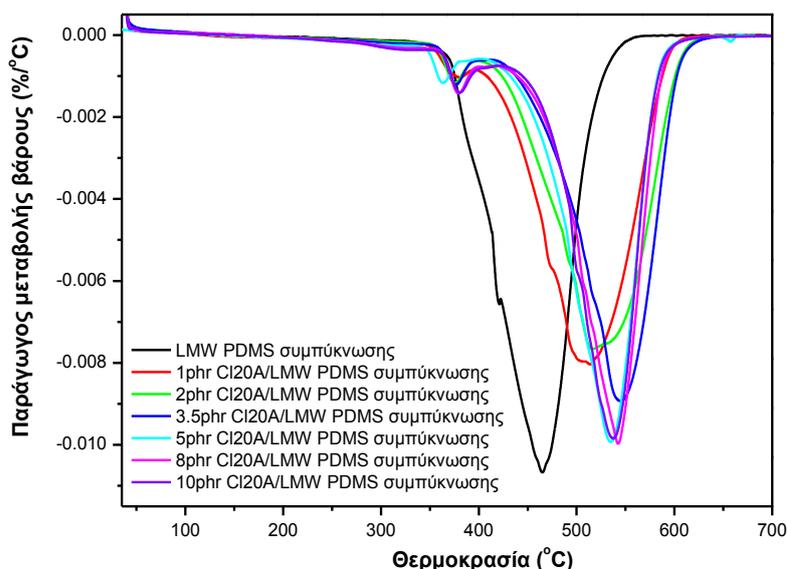
Η θερμοβαρουμετρική ανάλυση (TGA) εφαρμόστηκε για τη μελέτη της θερμικής διάσπασης και της θερμικής σταθερότητας της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης και των νανοσυνθέτων της. Κατά τη TG ανάλυση, το υπό εξέταση δείγμα θερμαίνεται σε ελεγχόμενες συνθήκες και καταγράφεται συνεχώς η μεταβολή του βάρους του συναρτήσει της θερμοκρασίας. Η τομή των εφαπτόμενων γραμμών στην καμπύλη βάρους στο σημείο πριν ξεκινήσει η αποδόμηση και στο σημείο μέγιστου ρυθμού ορίζει τη θερμοκρασία έναρξης αποδόμησης,  $T_{\text{onset}}$ . Κατόπιν, χαράσσεται η πρώτη παράγωγος της καμπύλης βάρους. Η φυσική σημασία της πρώτης παραγώγου είναι ο ρυθμός μεταβολής βάρους του δείγματος κατά τη θέρμανσή του. Το ακρότατο της καμπύλης αυτής αντιστοιχεί στη θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αποδόμησης,  $T_{\text{peak}}$  <sup>[8]</sup>. Πέραν του προσδιορισμού της θερμοκρασίας έναρξης και μέγιστου ρυθμού αποδόμησης, στόχος του πειράματος αυτού ήταν και η εύρεση του υπολείμματος της καύσης της καθαρής σιλικόνης, καθώς επίσης και των μεταβολών που επιφέρει στα παραπάνω μεγέθη η εισαγωγή διαφορετικών ποσοτήτων τροποποιημένου και μη ανόργανου μέσου ενίσχυσης. Η μέθοδος εφαρμόστηκε για τα εξεταζόμενα μέσα ενίσχυσης: μοντμοριλλονίτη (Cloisite 20A, Cloisite 30B, Nanofil 116), υδροξυαπατίτη και διοξείδιο του πυριτίου (Aerosil R972) σε περιεκτικότητες 1-10phr.

### 7.3.1 Νανოსύνθετα πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης χαμηλού μοριακού βάρους (LMW PDMS)

Η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων μοντμοριλλονίτη (Cloisite 20A και Cloisite 30B) στην πολυσιλοξάνη συμπύκνωσης, φαίνεται να οδηγεί σε σημαντική αύξηση της θερμοκρασίας έναρξης καθώς και της θερμοκρασίας μέγιστου ρυθμού θερμικής αποδόμησης σε όλες τις εξεταζόμενες αναλογίες. Η θερμική σταθερότητα των νανοσυνθέτων αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του MMT στο νανοσύνθετο μέχρι την αναλογία 8phr. Στην συνέχεια παρατηρείται καμπή στις εξεταζόμενες ιδιότητες, γεγονός που συνδέεται με τον περιορισμό στην αποτελεσματικότητα της διασποράς των πλακιδίων στη μάζα του ελαστομερούς, όπως διαπιστώθηκε και από τις μετρήσεις XRD. Επίσης, παρατηρείται αύξηση στο υπόλειμμα της καύσης που ξεπερνά την αναμενόμενη τιμή που προέρχεται από το ανόργανο μέρος του μοντμοριλλονίτη. Για τον υπολογισμό της επί τοις εκατό μεταβολής του υπολείμματος καύσης αφαιρέθηκε η ποσότητα του ανόργανου μοντμοριλλονίτη που παραμένει στο τέλος της καύσης. Θεωρητικά, αφαιρώντας την ποσότητα αυτή, εφόσον η οργανική τροποποίηση απομακρύνεται κατά την καύση, θα έπρεπε η μεταβολή ως προς την μη ενισχυμένη PDMS να είναι μηδενική. Συνεπώς, η παρατηρούμενη αύξηση του υπολείμματος που παρατηρείται υποδηλώνει ότι η εισαγωγή του μοντμοριλλονίτη προστατεύει κάποια οργανικά κομμάτια του πολυμερούς, δημιουργώντας σταθερότερες δομές.

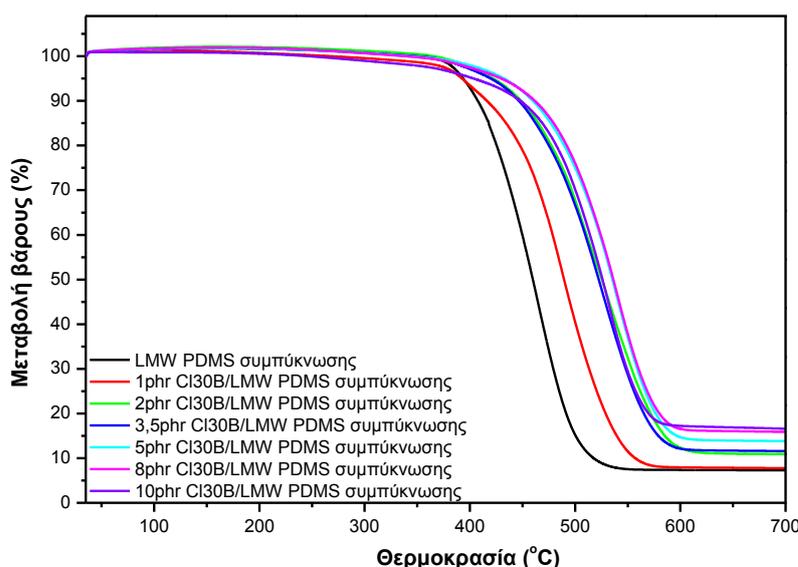


**Σχήμα 7.12:** Η μεταβολή του βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την δοκιμή TGA νανοσυνθέτων Cloisite 20A/LMW PDMS συμπύκνωσης.

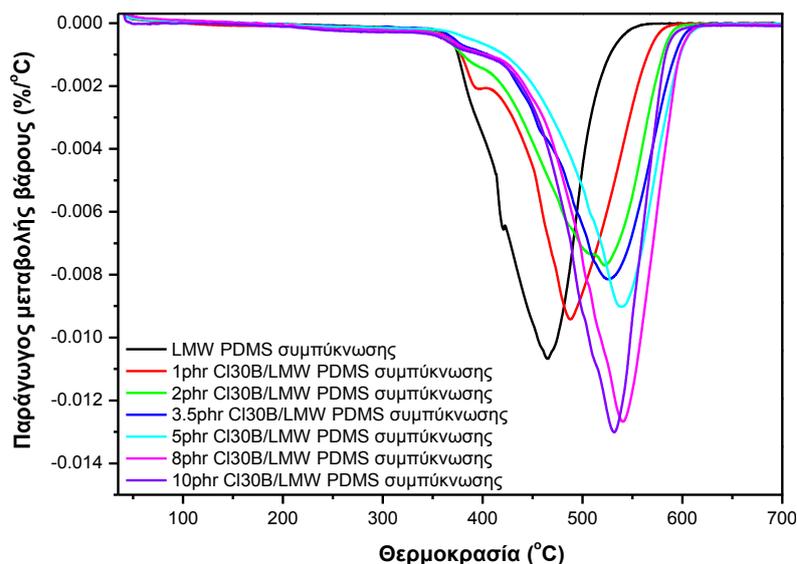


**Σχήμα 7.13:** Η παράγωγος της μεταβολής βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την δοκιμή TGA νανοσυνθέτων Cloisite 20A/LMW PDMS συμπύκνωσης.

Η ανάπτυξη αλληλεπιδράσεων μεταξύ των διεσπαρμένων αργιλικών πλακιδίων και των μορίων της πολυσιλοξάνης οδηγεί σε σταθερότερες χημικές δομές των οποίων η θερμική αποδόμηση είναι δυσκολότερη. Επίσης στις πολυμερικές αλυσίδες, που συμμετέχουν στις εμφωλιασμένες δομές των νανοσυνθέτων, αναπτύσσονται μηχανισμοί προστασίας που δυσχεραίνουν τη θερμική διάστασή τους. Η διασπορά των αποφολιδωμένων πλακιδίων του MMT δυσχεραίνει τη μεταφορά θερμότητας αλλά και τη διάχυση των προϊόντων της καύσης με πιθανή τη δημιουργία εξανθρακομαμάτων. Η δημιουργία μεγάλου ποσοστού πλήρους διασπαρμένης δομής, πιθανόν οδηγεί σε σταθερότερη δομή και με υψηλότερη θερμική αντοχή.



**Σχήμα 7.14:** Η μεταβολή του βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την δοκιμή TGA νανοσυνθέτων Cloisite 30B/LMW PDMS συμπύκνωσης.

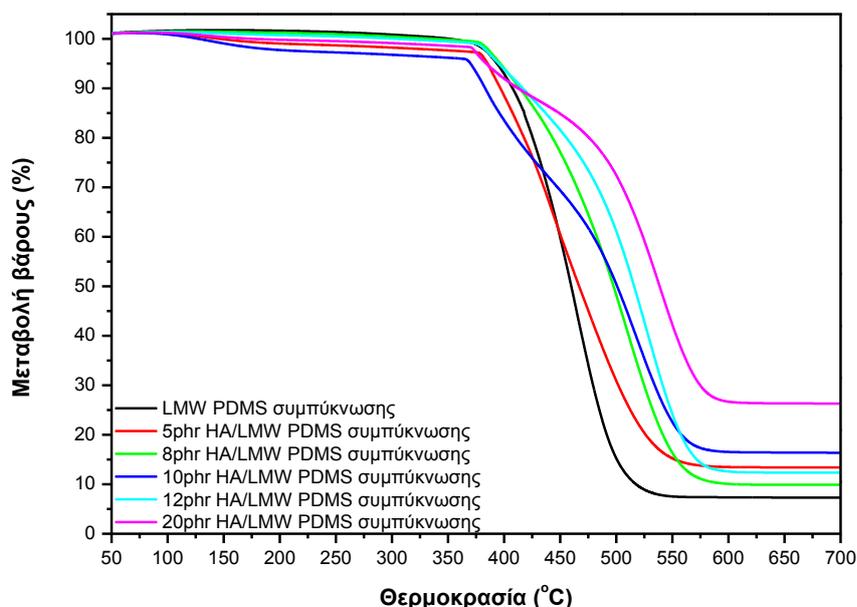


**Σχήμα 7.15:** Η παράγωγος της μεταβολής βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την δοκιμή TGA νανοσυνθέτων Cloisite 30B/LMW PDMS συμπίκνωσης.

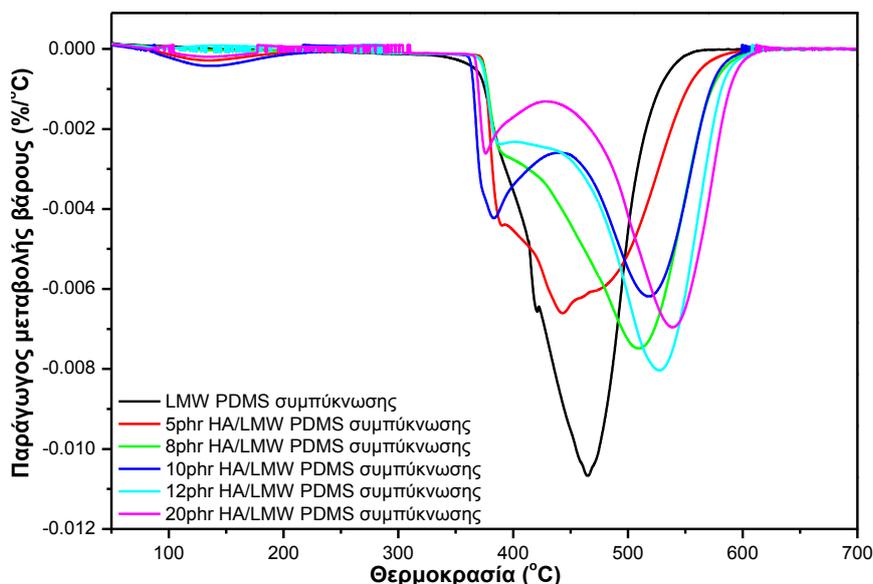
**Πίνακας 7.6:** Αποτελέσματα θερμοβαρυσμικής ανάλυσης για νανοσύνθετα Cloisite 20A και Cloisite 30B/LMW PDMS συμπίκνωσης.

LMW PDMS συμπύκνωσης	$T_{\text{onset}}$ (°C)	$T_{\text{peak}}$ (°C)	Υπόλειμμα (%)	Cloisite 20A			Cloisite 30B		
				$T_{\text{onset}}$ (°C)	$T_{\text{peak}}$ (°C)	Υπόλειμμα (%)	$T_{\text{onset}}$ (°C)	$T_{\text{peak}}$ (°C)	Υπόλειμμα (%)
0phr	415.0±1.3	465.5±0.8	6.98±0.46	415.0±1.3	465.5±0.8	6.98±0.46	415.0±1.3	465.5±0.8	6.98±0.46
1phr	445.6±2.1	512.6±2.8	8.51±1.14	440.0±1.7	489.1±0.5	8.29±0.74	440.0±1.7	489.1±0.5	8.29±0.74
2phr	465.4±1.4	524.4±1.6	8.63±1.08	454.6±1.8	524.3±0.8	10.40±0.76	454.6±1.8	524.3±0.8	10.40±0.76
3.5phr	489.5±0.9	547.2±1.4	13.40±0.16	465.9±0.3	525.1±1.1	11.71±0.16	465.9±0.3	525.1±1.1	11.71±0.16
5phr	490.2±1.1	541.3±1.7	13.04±1.40	485.3±3.5	540.9±3.4	14.18±0.51	485.3±3.5	540.9±3.4	14.18±0.51
8phr	489.9±0.9	543.7±0.6	17.12±0.63	493.6±3.0	537.8±3.9	17.71±0.52	493.6±3.0	537.8±3.9	17.71±0.52
10phr	485.0±0.3	538.3±0.1	18.27±0.55	477.9±2.6	533.7±2.5	16.55±0.07	477.9±2.6	533.7±2.5	16.55±0.07

Η εισαγωγή του υδροξυαπατίτη στην πολυσιλοξάνη χαμηλού μοριακού βάρους, φαίνεται να διαφοροποιεί το μηχανισμό θερμικής αποδόμησης του ελαστομερούς, όπου η αποδόμηση λαμβάνει χώρα σε δύο στάδια σε σύγκριση με τα νανοσύνθετα του μοντιμοριλλονίτη. Οι θερμοκρασίες έναρξης και μέγιστου ρυθμού αποδόμησης φαίνεται να ενισχύονται σε όλες τις εξεταζόμενες αναλογίες, σε σύγκριση με την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη, ωστόσο παρατηρούνται σημαντικές διακυμάνσεις των τιμών ανάλογα με την περιεκτικότητα σε υδροξυαπατίτη. Επίσης, από το Σχήμα 7.17, διαπιστώνεται σημαντική αύξηση του θερμοκρασιακού εύρους της καύσης, ειδικότερα σε υψηλές αναλογίες με μετατόπιση της θερμικής αποδόμησης της πολυσιλοξάνης στην περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών.

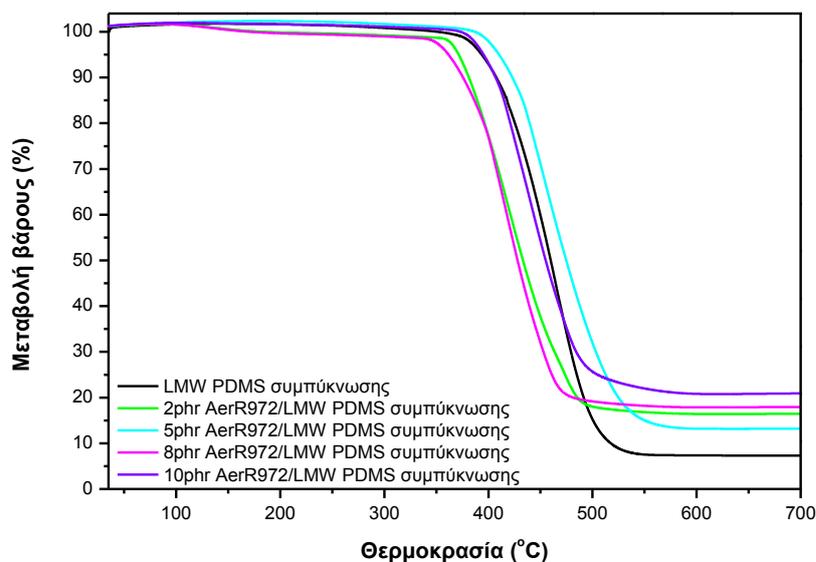


**Σχήμα 7.16:** Η μεταβολή του βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την δοκιμή TGA νανοσυνθέτων υδροξυαπατίτη/LMW PDMS συμπύκνωσης.

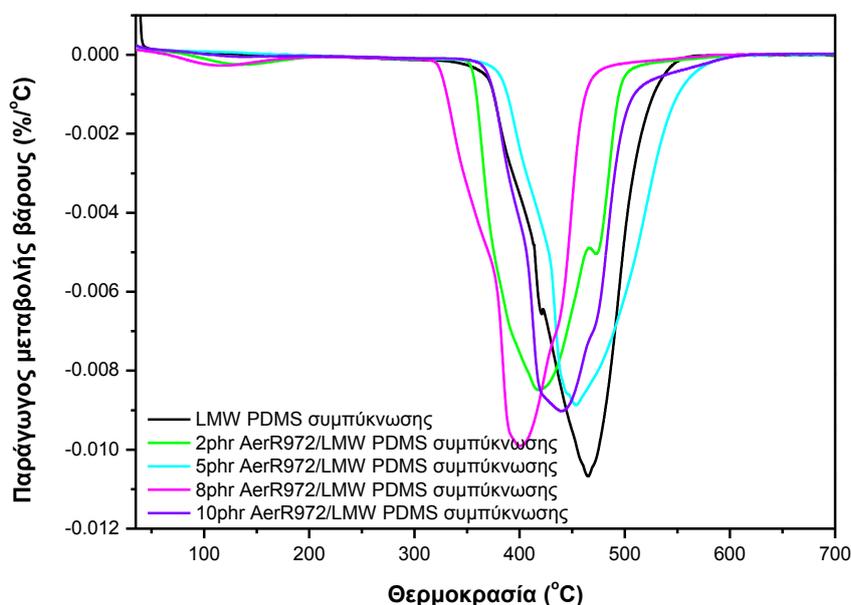


**Σχήμα 7.17:** Η παράγωγος της μεταβολής βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την δοκιμή TGA νανοσυνθέτων υδροξυαπατίτη/LMW PDMS συμπύκνωσης.

Από το Σχήμα 7.18, διαπιστώνεται πως η εισαγωγή των νανοσωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου, δεν ενισχύει καμία από τις εξεταζόμενες θερμοκρασίες σε όλες τις αναλογίες. Ωστόσο, το υπόλειμμα της καύσης αυξάνεται, με περαιτέρω αύξηση να παρατηρείται όσο αυξάνεται η αναλογία των νανοσωματιδίων στην ελαστομερική μήτρα. Τα σφαιρικά νανοσωματίδια του διοξειδίου του πυριτίου δεν εγκλείουν αλυσίδες του πολυμερούς, με αποτέλεσμα να μην παρατηρείται ανάλογη προστασία από την θερμότητα όπως διαπιστώθηκε στα νανοσύνθετα του μονιμοριλλονίτη. Επίσης είναι ευκολότερη η εξαγωγή των πηκτικών προϊόντων της καύσης λόγω του ευκολότερου μονοπατιού διάχυσης που δημιουργείται <sup>[7]</sup>.



Σχήμα 7.18: Η μεταβολή του βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την δοκιμή TGA ναοσυνθέτων Aerosil R972/LMW PDMS συμπύκνωσης.



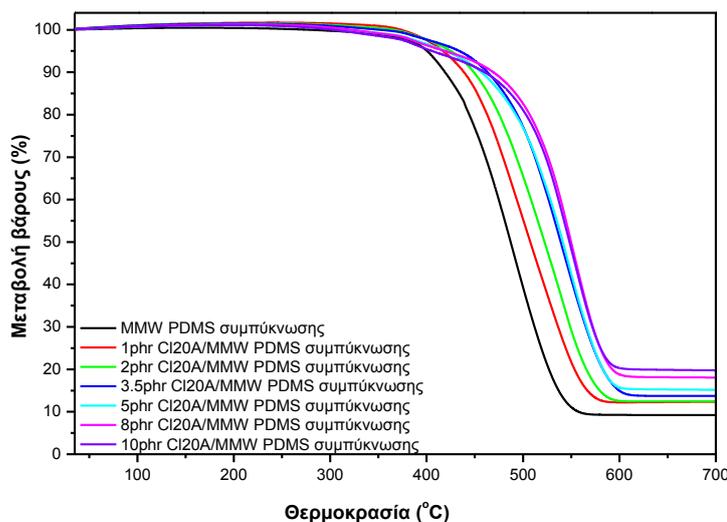
Σχήμα 7.19: Η παράγωγος της μεταβολής βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την δοκιμή TGA ναοσυνθέτων Aerosil R972/LMW PDMS συμπύκνωσης.

Πίνακας 7.7: Αποτελέσματα θερμοβαρουμετρικής ανάλυσης για ναοσύνθετα Υδροξυαπατίτη και Aerosil R972/LMW PDMS συμπύκνωσης.

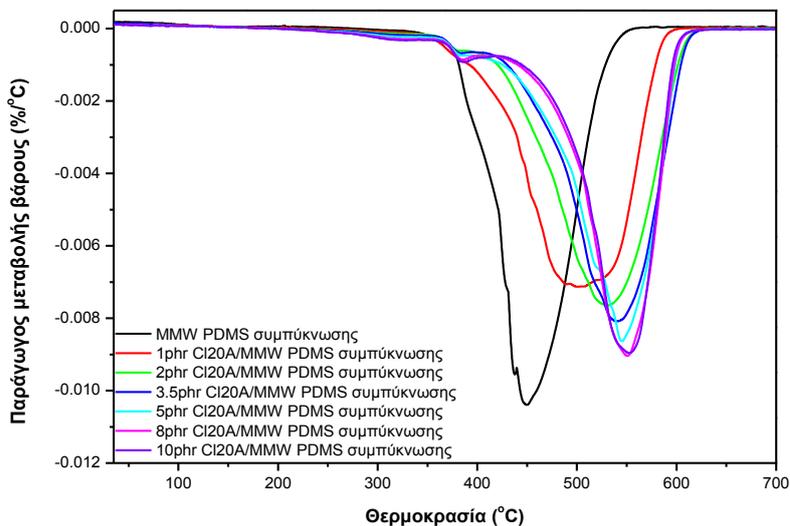
LMW PDMS	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>peak</sub> (°C)	Υπόλειμμα (%)	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>peak</sub> (°C)	Υπόλειμμα (%)
συμπ.	Υδροξυαπατίτης			AerR972		
0phr	415.0±1.3	465.5±0.8	6.98±0.46	415.0±1.3	465.5±0.8	6.98±0.46
2phr	-	-	-	375.8±0.9	422.2±0.2	14.34±2.97
5phr	446.3±1.3	523.9±3.2	11.61±1.25	419.2±0.5	459.4±1.0	12.91±0.38
8phr	437.9±0.7	516.8±2.3	8.11±1.50	381.7±0.4	420.7±0.4	15.59±0.99
10phr	433.4±1.1	528.0±1.4	13.81±0.63	409.7±1.8	456.9±2.9	17.30±2.51
12phr	460.0±0.4	532.3±0.7	12.39±0.04	-	-	-
20phr	471.6±0.6	544.8±1.0	26.29±0.03	-	-	-

## 7.3.2 Νανοςύνθετα πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης μεσαίου μοριακού βάρους (MMW PDMS)

Η θερμική αποδόμηση των νανοσυνθέτων Cloisite 20A και Cloisite 30B λαμβάνει χώρα σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες από αυτή της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης, όπως φαίνεται και από το Σχήμα 7.20 και 7.21. Από την επεξεργασία των φασμάτων TGA προκύπτουν τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.8, όπου διαπιστώνεται ότι η προσθήκη των νανοσωματιδίων επιφέρει αύξηση της θερμοκρασίας έναρξης και μέγιστου ρυθμού αποδόμησης, με περαιτέρω αύξηση να παρατηρείται όσο το ποσοστό σε μοντμοριλλονίτη αυξάνεται. Η αύξηση της θερμικής σταθερότητας διαπιστώνεται μέχρι την αναλογία 8phr Cloisite 20A και 8phr Cloisite 30B χωρίς να παρουσιάζει περαιτέρω βελτίωση. Τέλος, αύξηση διαπιστώνεται και στο υπόλειμμα της καύσης, καθώς αυξάνει η περιεκτικότητα σε μέσο ενίσχυσης.



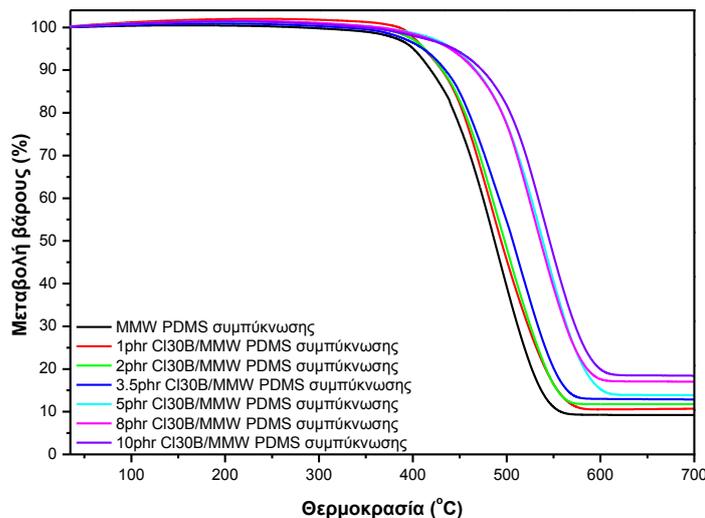
**Σχήμα 7.20:** Η μεταβολή του βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την δοκιμή TGA νανοσυνθέτων Cloisite 20A/MMW PDMS συμπύκνωσης.



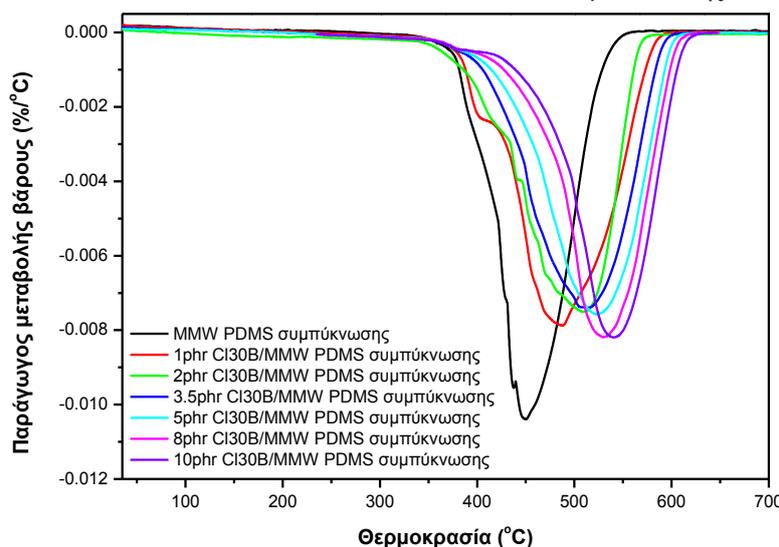
**Σχήμα 7.21:** Η παράγωγος της μεταβολής βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την δοκιμή TGA νανοσυνθέτων Cloisite 20A/MMW PDMS συμπύκνωσης.

Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενη ενότητα, οι αλυσίδες του πολυμερούς προστατεύονται από τα καλώς διεσπαρμένα φιλίδια του μοντμοριλλονίτη, τα οποία δυσχεραίνουν την εισαγωγή της θερμότητας στα εσωτερικά στρώματα του υλικού. Η καλή διασπορά των νανοσωματιδίων δυσχεραίνει επίσης και την εισαγωγή του οξυγόνου στα

εσωτερικά στρώματα του υλικού το οποίο είναι αναγκαίο για την θερμική αποδόμηση. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με την προστασία από την θερμότητα οδηγεί τα νανοσύνθετα σε σταθερότερες δομές θερμικής αποδόμησης.



Σχήμα 7.22: Η μεταβολή του βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την δοκιμή TGA νανοσυνθέτων Cloisite 30B/MMW PDMS συμπίκνωσης.

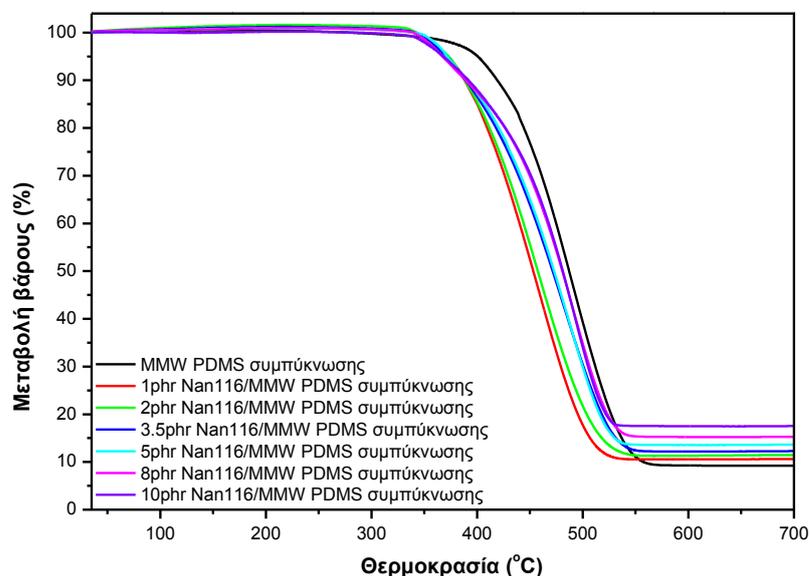


Σχήμα 7.23: Η παράγωγος της μεταβολής βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την δοκιμή TGA νανοσυνθέτων Cloisite 30B/MMW PDMS συμπίκνωσης.

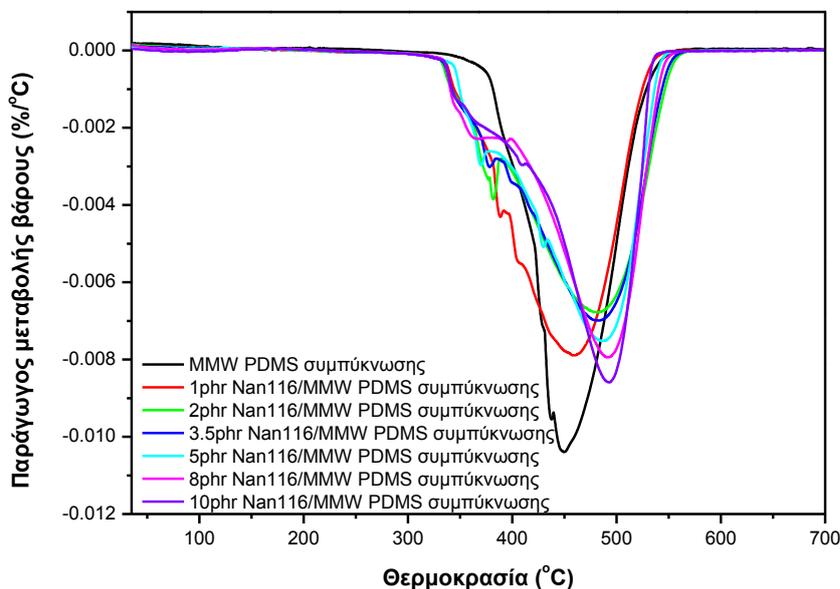
Πίνακας 7.8: Αποτελέσματα θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης για νανοσύνθετα Cloisite 20A και Cloisite 30B/MMW PDMS συμπίκνωσης.

MMW PDMS συμπύκνωσης	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>peak</sub> (°C)	Υπόλειμμα (%)	Cloisite 20A			Cloisite 30B		
				T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>peak</sub> (°C)	Υπόλειμμα (%)	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>peak</sub> (°C)	Υπόλειμμα (%)
0phr	420.0±0.3	455.4±0.9	9.45±0.33	420.0±0.3	455.4±0.9	9.45±0.33	420.0±0.3	455.4±0.9	9.45±0.33
1phr	440.4±2.6	522.2±2.1	12.10±3.84	434.7±2.6	491.2±1.8	10.39±0.38	434.7±2.6	491.2±1.8	10.39±0.38
2phr	464.6±1.4	530.0±3.7	12.42±0.65	436.2±0.4	506.9±1.3	12.14±0.51	436.2±0.4	506.9±1.3	12.14±0.51
3.5phr	480.0±1.3	543.1±1.1	13.83±0.14	446.7±1.3	513.2±2.3	12.92±0.04	446.7±1.3	513.2±2.3	12.92±0.04
5phr	485.1±1.0	550.0±4.3	15.03±0.13	459.8±2.1	523.7±2.6	13.92±0.27	459.8±2.1	523.7±2.6	13.92±0.27
8phr	498.9±1.1	551.9±0.7	18.04±0.06	476.7±0.4	531.5±0.7	17.27±1.54	476.7±0.4	531.5±0.7	17.27±1.54
10phr	485.5±1.5	536.6±1.6	20.07±0.04	468.5±0.5	507.1±1.5	18.53±0.37	468.5±0.5	507.1±1.5	18.53±0.37

Από τον Πίνακα 7.9 διαπιστώνεται μείωση στη θερμοκρασία έναρξης αποδόμησης σε όλες τις υπό εξέταση περιεκτικότητες του μη τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη (Nanofil 116), συγκριτικά με την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη, με μικρή αύξηση της θερμοκρασίας μέγιστου ρυθμού αποδόμησης για όλες τις υπό εξέταση αναλογίες. Τέλος, αύξηση παρατηρείται και στο υπόλειμμα της καύσης όσο η περιεκτικότητα σε μέσο ενίσχυσης αυξάνεται.



**Σχήμα 7.24:** Η μεταβολή του βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την δοκιμή TGA νανοσυνθέτων Nanofil116/MMW PDMS συμπύκνωσης.



**Σχήμα 7.25:** Η παράγωγος της μεταβολής βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την δοκιμή TGA νανοσυνθέτων Nanofil116/MMW PDMS συμπύκνωσης.

**Πίνακας 7.9:** Αποτελέσματα θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης για νανοσύνθετα Nanofil 116/MMW PDMS συμπύκνωσης.

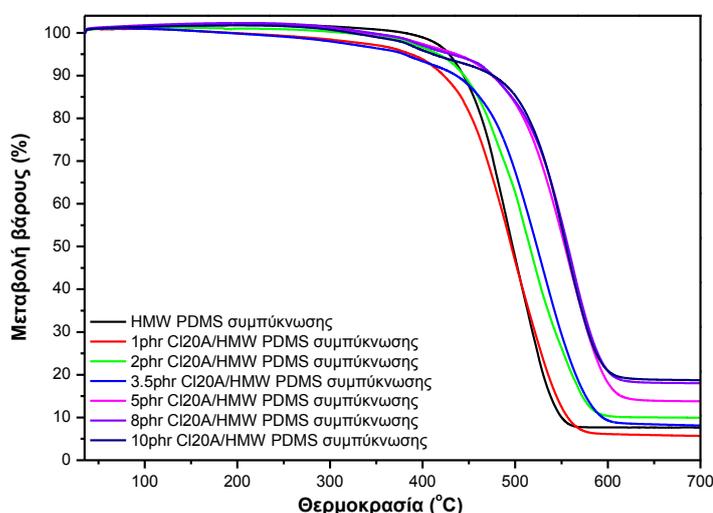
MMW PDMS συμπύκνωσης	$T_{\text{onset}}$ (°C)	$T_{\text{peak}}$ (°C)	Υπόλειμμα (%)
0phr	420.0±0.3	453.9±0.9	9.45±0.33
1phr	391.2±2.1	459.5±1.1	10.42±0.25
2phr	395.4±2.1	465.0±2.8	11.11±0.48
3.5phr	405.0±2.4	483.1±1.6	12.48±0.34
5phr	407.1±1.9	488.2±1.9	13.20±0.56
8phr	419.1±2.7	495.5±0.8	15.02±0.34
10phr	423.8±4.5	492.6±3.4	16.81±0.98

### 7.3.3 Νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης υψηλού μοριακού βάρους (HMW PDMS)

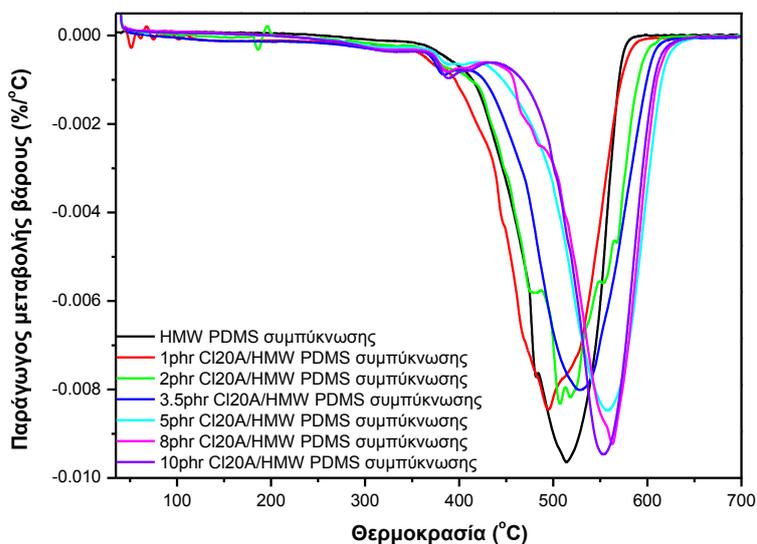
Από το Σχήμα 7.26 και από τον Πίνακα 7.10, φαίνεται ότι η εισαγωγή του Cloisite 20A βελτιώνει τη θερμοκρασία έναρξης και μέγιστου ρυθμού αποδόμησης σε όλες τις εξεταζόμενες αναλογίες. Και στην περίπτωση των νανοσυνθέτων Cloisite 20A διαπιστώνεται ενίσχυση στην θερμική σταθερότητα μέχρι την αναλογία 8phr, γεγονός που διαπιστώνεται σε όλα τα εξεταζόμενα συστήματα.

Παρατηρώντας τη θερμοκρασία έναρξης αποδόμησης των νανοσυνθέτων Cloisite 30B (Σχήμα 7.28 και 7.29), εξάγεται το συμπέρασμα ότι με την εισαγωγή μικρής ποσότητας μέσου ενίσχυσης (1 και 2phr) η θερμοκρασία είναι μικρότερη από αυτή που αντιστοιχεί στην μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη. Όμως, πέραν των συγκεντρώσεων αυτών, η αύξηση της περιεκτικότητας του Cloisite 30B οδηγεί στη δημιουργία συνθέτων με μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στην θερμική αποδόμηση, αυξάνοντας την εν λόγω θερμοκρασία. Η ίδια τάση ακολουθείται και στις τιμές που προκύπτουν για τη θερμοκρασία του μέγιστου αποδόμησης.

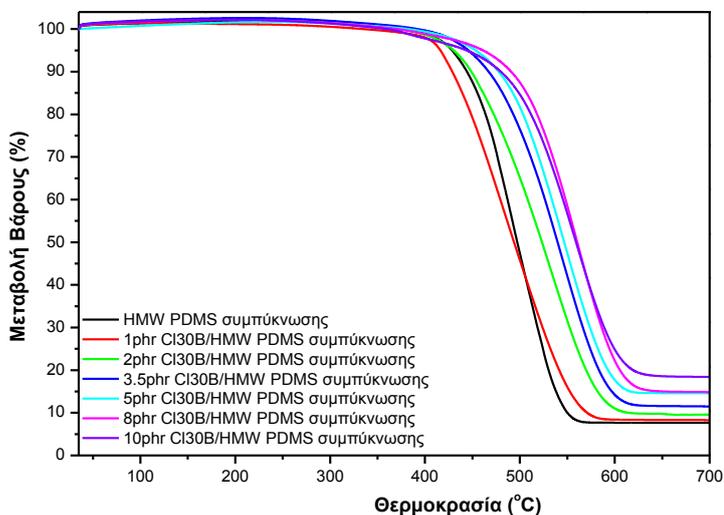
Όσον αφορά το υπόλειμμα της καύσης, φαίνεται να αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης και στους δύο τύπους μέσου ενίσχυσης.



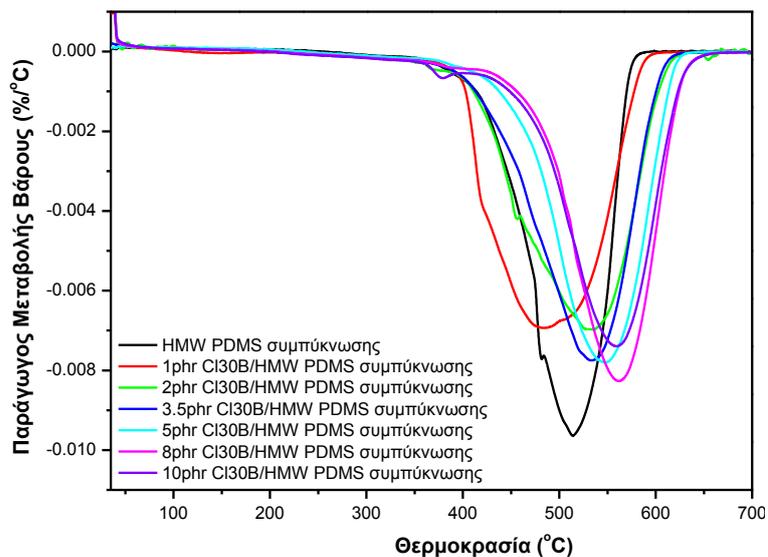
**Σχήμα 7.26:** Η μεταβολή του βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την δοκιμή TGA νανοσυνθέτων Cloisite 20A/HMW PDMS συμπύκνωσης.



Σχήμα 7.27: Η παράγωγος της μεταβολής βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την δοκιμή TGA νανოსυνθέτων Cloisite 20A/HMW PDMS συμπίκνωσης.



Σχήμα 7.28: Η μεταβολή του βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την δοκιμή TGA νανοςυνθέτων Cloisite 30B/HMW PDMS συμπίκνωσης.



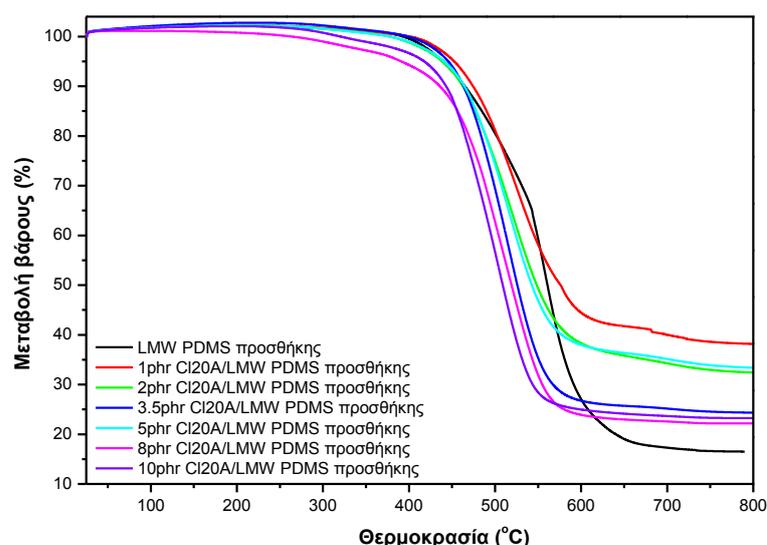
Σχήμα 7.29: Η παράγωγος της μεταβολής βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την δοκιμή TGA νανοςυνθέτων Cloisite 30B/HMW PDMS συμπίκνωσης.

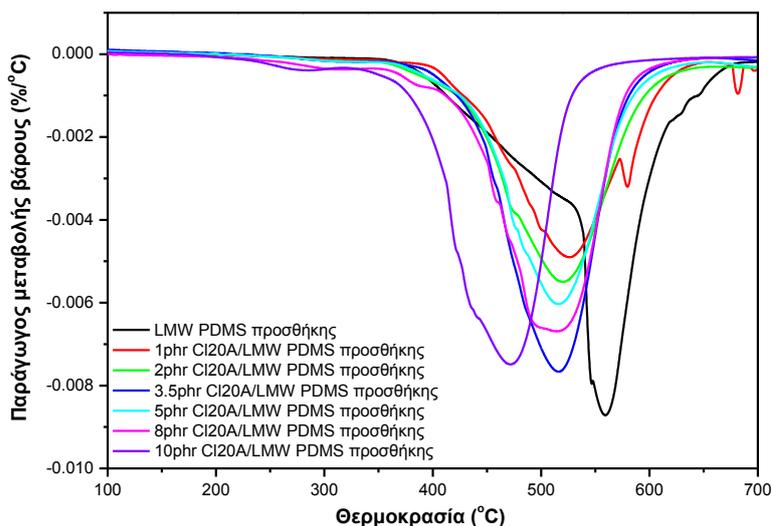
**Πίνακας 7.10:** Αποτελέσματα θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης για νανოსύνθετα HMW PDMS συμπύκνωσης.

HMW PDMS συμπύκνωσης	$T_{onset}$ (°C)	$T_{peak}$ (°C)	Υπόλειμμα (%)	Cloisite 20A			Cloisite 30B		
				$T_{onset}$ (°C)	$T_{peak}$ (°C)	Υπόλειμμα (%)	$T_{onset}$ (°C)	$T_{peak}$ (°C)	Υπόλειμμα (%)
0phr	452.9±0.7	506.0±0.9	7.61±0.08	452.9±0.7	506.0±0.9	7.61±0.08			
1phr	458.8±1.2	529.7±0.8	8.82±0.96	422.6±2.9	481.9±2.0	9.61±1.88			
2phr	461.8±0.2	521.4±1.8	9.65±0.43	436.6±1.6	507.0±0.1	10.94±0.79			
3.5phr	475.9±2.4	525.7±4.9	13.72±0.75	477.4±3.5	547.6±1.2	11.36±0.21			
5phr	476.8±1.3	540.8±1.7	13.80±0.82	477.3±3.0	545.7±3.1	14.46±0.23			
8phr	500.8±0.3	553.2±1.0	14.75±0.91	499.4±2.1	562.3±0.3	15.78±1.26			
10phr	504.8±0.4	552.1±1.8	18.52±0.30	492.6±2.7	556.9±3.2	18.54±0.17			

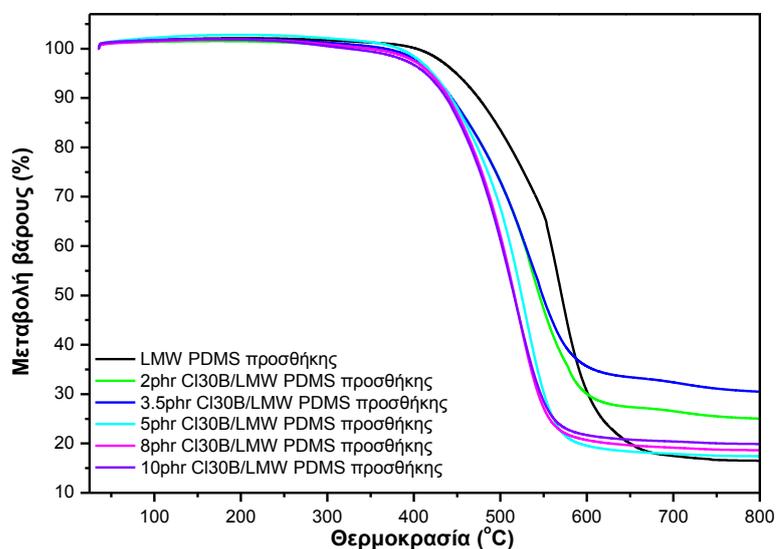
### 7.3.4 Νανοςύνθετα πολυσιλοξάνης προσθήκης χαμηλού μοριακού βάρους (LMW PDMS)

Από το Σχήμα 7.30-7.33 και από το Πίνακα 7.11, διαπιστώνεται μείωση της θερμικής σταθερότητας με την εισαγωγή των οργανικά τροποποιημένων νανοσωματιδίων (Cloisite 30B και Cloisite 20A). Μείωση της θερμοκρασίας έναρξης αποδόμησης και μείωση της θερμοκρασίας μέγιστου ρυθμού αποδόμησης διαπιστώθηκε σε όλες τις εξεταζόμενες αναλογίες, συγκριτικά με την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη. Μικρή αύξηση παρατηρήθηκε στο υπόλειμμα της καύσης σε όλες τις αναλογίες και των δύο τύπων μέσου ενίσχυσης. Από τη συγκριτική μελέτη της ενσωμάτωσης των δύο διαφορετικών τύπων μοντομοριλλονίτη, εξάγεται το συμπέρασμα πώς τα σύνθετα Cloisite 20A μειώνουν σε μεγαλύτερο βαθμό τις χαρακτηριστικές θερμοκρασίες που μελετώνται συγκριτικά των συνθέτων Cloisite 30B. Το γεγονός αυτό πιθανόν και σε αυτή την περίπτωση να οφείλεται στην δομή των συνθέτων και ειδικότερα στην διασπορά των νανοσωματιδίων που επετεύχθη κατά την διαδικασία της παρασκευής των δειγμάτων, καθώς και στις αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται με τις διαφορετικές οργανικές τροποποιήσεις του MMT.

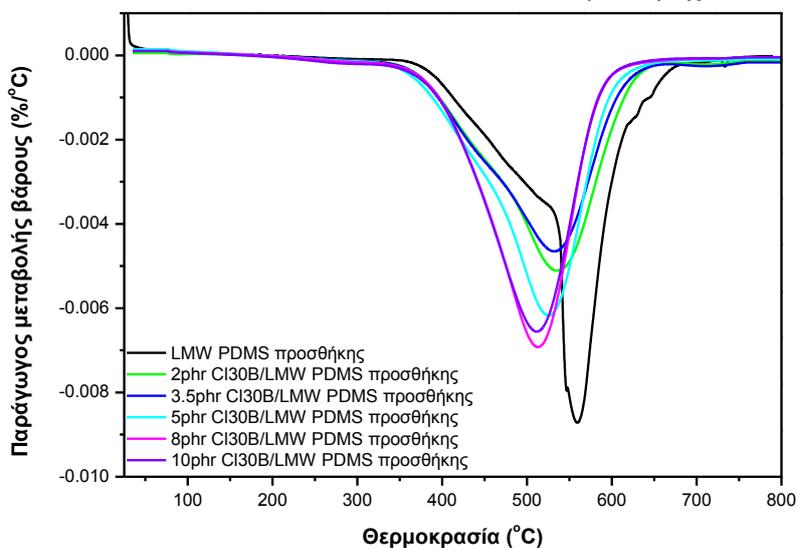
**Σχήμα 7.30:** Η μεταβολή του βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την δοκιμή TGA νανοσυνθέτων Cloisite 20A/LMW PDMS προσθήκης.



Σχήμα 7.31: Η παράγωγος της μεταβολής βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την δοκιμή TGA νανοσυνθέτων Cloisite 20A/LMW PDMS προσθήκης.



Σχήμα 7.32: Η μεταβολή του βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την δοκιμή TGA νανοσυνθέτων Cloisite 30B/LMW PDMS προσθήκης.

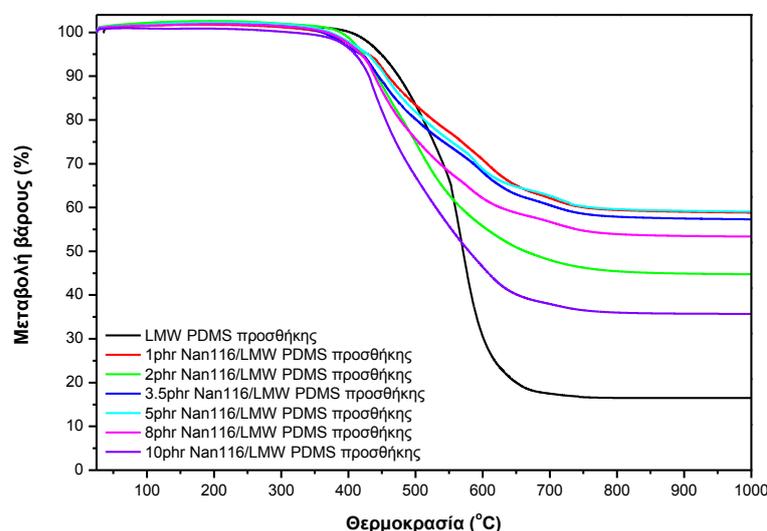


Σχήμα 7.33: Η παράγωγος της μεταβολής βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την δοκιμή TGA νανοσυνθέτων Cloisite 30B/LMW PDMS προσθήκης.

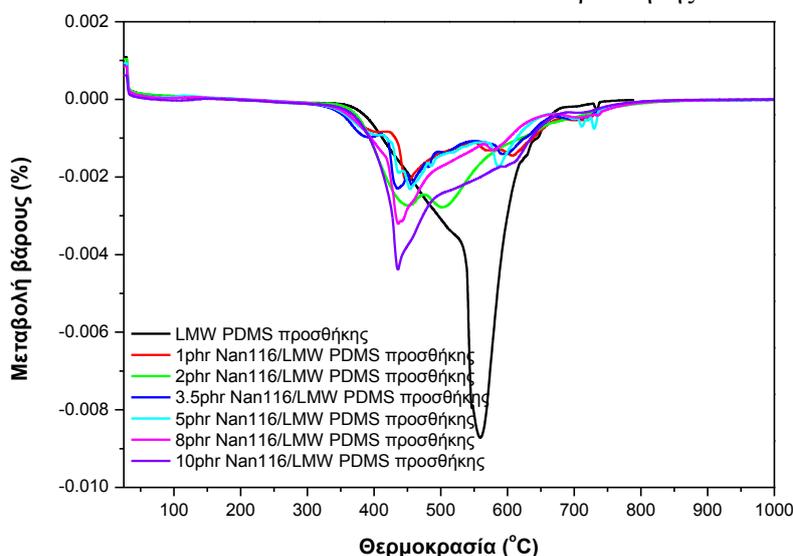
**Πίνακας 7.11:** Αποτελέσματα θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης για νανοσύνθετα Cloisite 20A και Cloisite 30B/LMW PDMS προσθήκης.

LMW PDMS προσθήκης	$T_{\text{onset}}$ (°C)	$T_{\text{peak}}$ (°C)	Υπόλειμμα (%)	Cloisite 20A		Cloisite 30B	
				$T_{\text{onset}}$ (°C)	$T_{\text{peak}}$ (°C)	Υπόλειμμα (%)	Υπόλειμμα (%)
0phr	528.6±0.3	567.5±0.7	19.83±0.42	528.6±0.3	567.5±0.7	19.83±0.42	
2phr	464.0±0.8	524.7±0.5	28.60±1.21	472.2±0.9	537.7±1.0	23.73±0.86	
3.5phr	461.1±0.3	519.5±0.3	22.12±0.34	470.9±1.0	532.6±0.2	30.97±0.59	
5phr	469.6±0.1	525.9±0.9	31.63±1.14	464.8±0.9	525.6±0.9	19.29±1.62	
8phr	451.5±0.5	514.7±0.1	20.38±1.13	456.6±1.1	515.1±1.8	19.76±1.54	
10phr	447.0±1.1	509.3±0.7	20.11±0.22	451.0±0.7	512.5±0.5	19.91±0.09	

Η εισαγωγή του μη τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη, φαίνεται επίσης να υποβαθμίζει την θερμοκρασία έναρξης αποδόμησης και την θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αποδόμησης, αυξάνει όμως το υπόλειμμα της καύσης. Από το Σχήμα 7.35, διαπιστώνεται επίσης αύξηση του θερμοκρασιακού εύρους της καύσης με αποτέλεσμα η αποδόμηση του υλικού να ολοκληρώνεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες συγκριτικά της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης.



**Σχήμα 7.34:** Η μεταβολή του βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την δοκιμή TGA νανοσυνθέτων Nanofil116/LMW PDMS προσθήκης.



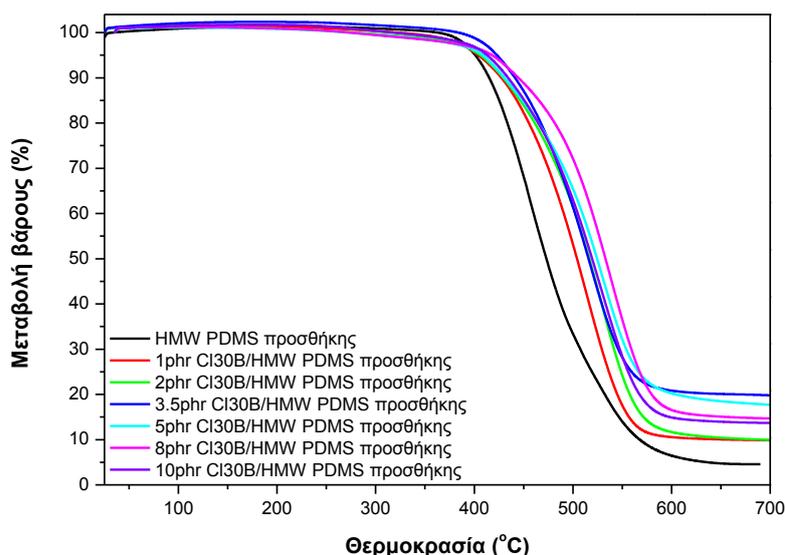
**Σχήμα 7.35:** Η παράγωγος της μεταβολής βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την δοκιμή TGA νανοσυνθέτων Nanofil116/LMW PDMS προσθήκης.

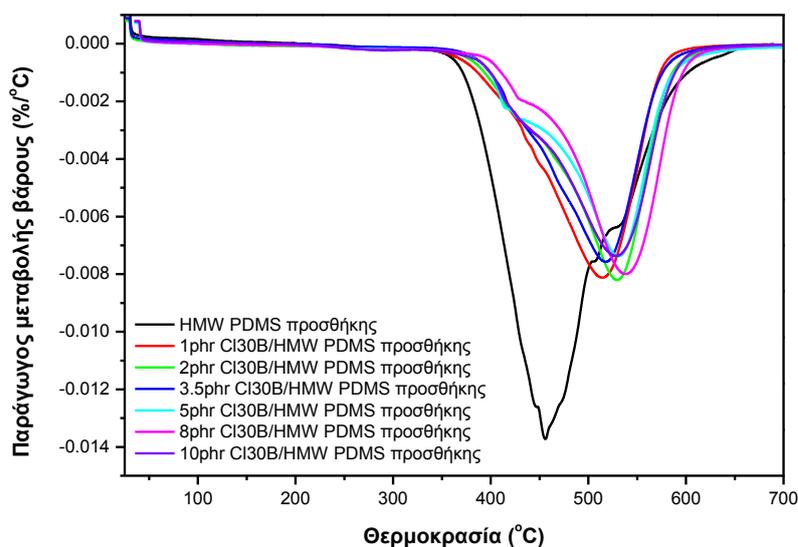
**Πίνακας 7.12:** Αποτελέσματα θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης για νανοσύνθετα Nan116/LMW PDMS προσθήκης.

LMW PDMS προσθήκης	$T_{\text{onset}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{\text{peak}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Υπόλειμμα (%)
0phr	528.6 $\pm$ 0.3	567.5 $\pm$ 0.7	19.83 $\pm$ 0.42
1phr	417.0 $\pm$ 1.3	455.1 $\pm$ 1.1	58.89 $\pm$ 1.54
2phr	409.9 $\pm$ 1.8	455.7 $\pm$ 1.5	44.80 $\pm$ 1.72
3.5phr	409.7 $\pm$ 0.3	428.5 $\pm$ 0.3	57.32 $\pm$ 0.34
5phr	411.9 $\pm$ 0.2	448.9 $\pm$ 0.6	59.05 $\pm$ 1.54
8phr	413.2 $\pm$ 1.5	440.4 $\pm$ 0.2	53.37 $\pm$ 1.19
10phr	416.7 $\pm$ 1.8	440.9 $\pm$ 0.3	51.76 $\pm$ 2.22

### 7.3.5 Νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης προσθήκης υψηλού μοριακού βάρους (HMW PDMS)

Η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων μοντμοριλλονίτη, οδηγεί σε βελτίωση της θερμικής σταθερότητας των νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης προσθήκης υψηλού μοριακού βάρους. Τόσο η θερμοκρασία έναρξης αποδόμησης όσο και η θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αποδόμησης αυξάνονται έναντι της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης προσθήκης. Η αύξηση των τιμών της θερμοκρασίας φθάνει μέχρι τα 8phr. Σε μεγαλύτερη συγκέντρωση πιθανόν τα συσσωματώματα του μέσου ενίσχυσης να υποβαθμίζουν την θερμική σταθερότητα και να οδηγούμαστε σε κορεσμό, ωστόσο και στην συγκέντρωση 10phr διαπιστώνονται υψηλότερες τιμές έναντι της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης προσθήκης. Το υπόλειμμα της καύσης αυξάνεται όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα του μέσου ενίσχυσης. Τέλος από το Σχήμα 7.37, διαπιστώνεται μείωση του θερμοκρασιακού εύρους της αποδόμησης σε όλες τις αναλογίες του Cloisite 30B, συγκριτικά του μη ενισχυμένου ελαστομερούς.

**Σχήμα 7.36:** Η μεταβολή του βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την δοκιμή TGA νανοσυνθέτων Cloisite 30B/HMW PDMS προσθήκης.



**Σχήμα 7.37:** Η παράγωγος της μεταβολής βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την δοκιμή TGA νανοσυνθέτων Cloisite 30B/HMW PDMS προσθήκης.

**Πίνακας 7.13:** Αποτελέσματα θερμοβαρυσμικής ανάλυσης για νανοσύνθετα Cloisite 30B/HMW PDMS προσθήκης.

HMW PDMS προσθήκης	$T_{\text{onset}}$ (°C)	$T_{\text{peak}}$ (°C)	Υπόλειμμα (%)
0phr	419.3±1.4	464.6±0.8	5.85±1.85
1phr	446.4±3.1	518.4±0.1	7.87±2.33
2phr	462.8±1.6	532.3±1.6	9.05±0.35
3.5phr	454.7±0.7	521.6±0.3	17.70±2.33
5phr	454.8±0.1	533.9±1.0	17.34±0.54
8phr	473.3±0.6	541.6±0.2	13.56±1.65
10phr	455.8±0.3	531.5±1.1	14.04±0.47

### 7.3.6 Κινητική ανάλυση της καύσης μέσω της θερμοβαρυσμικής ανάλυσης

Η κινητική της καύσης μπορεί να υπολογιστεί μέσω δυναμικών πειραμάτων θερμοβαρυσμικής ανάλυσης. Σε όλα τα μοντέλα της κινητικής ανάλυσης η μεταβολή της μετατροπής ως προς την θερμοκρασία είναι ευθέως ανάλογη με την μετατροπή της μεταβολής<sup>[9]</sup>:

$$\frac{da}{dt} = K(T) * f(a) \quad \text{εξ. 7.2}$$

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

$$K(T) = K_0 * \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad \text{εξ. 7.3}$$

όπου  $K_0$  είναι ο προεκθετικός παράγοντας,  $E_a$  η ενέργεια ενεργοποίησης και  $R$  η παγκόσμια σταθερά των αερίων. Στην περίπτωση της μη ισοθερμοκρασιακής μελέτης και υπό σταθερό ρυθμό μεταβολής της θερμοκρασίας η εξίσωση 7.2 μεταβάλλεται ως εξής:

$$\frac{da}{dT} = \frac{K_0}{\beta} * e^{-\frac{E_a}{RT}} f(a) \tag{εξ. 7.4}$$

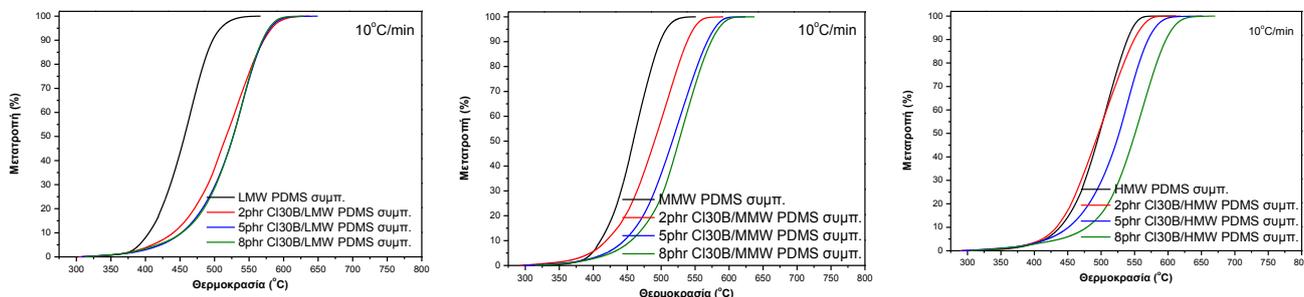
Χρησιμοποιώντας το μοντέλο της αυτοκαταλύομενης αντίδρασης <sup>[10]</sup> η εξίσωση μετατρέπεται σε:

$$\frac{da}{dt} = \left(\frac{1}{\beta}\right) \left(\frac{da}{dT}\right) = \frac{K_0}{\beta} * \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) * a^m * (1-a)^n \tag{εξ. 7.5}$$

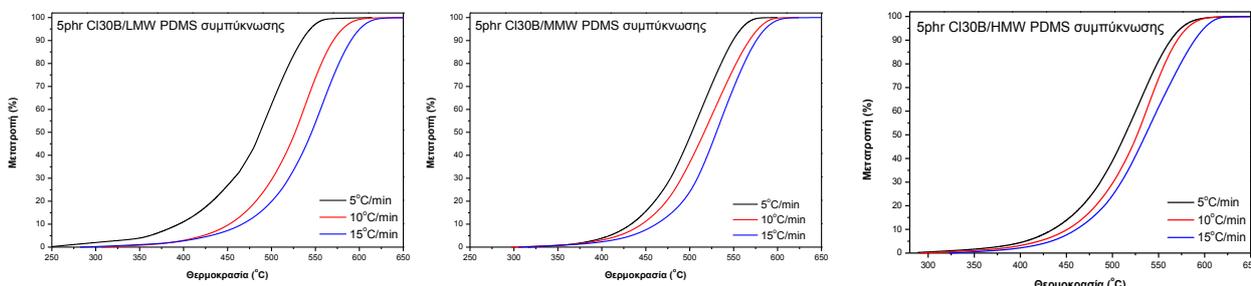
όπου  $\beta=dT/dt$  είναι ο ρυθμός θέρμανσης,  $T_{max}$  η θερμοκρασία όπου  $d(da/dt)/dt = 0$ . Η ενέργεια ενεργοποίησης μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση του Kissinger <sup>[11]</sup> ως εξής:

$$E_a = -\frac{R \left( d \ln \left( \frac{\beta}{T_{max}^2} \right) \right)}{\left( d \left( \frac{1}{T_{max}} \right) \right)} \tag{εξ. 7.6}$$

Διαφορετικά, η ενέργεια ενεργοποίησης προσδιορίζεται από την κλίση της γραφικής παράστασης του  $\ln(\beta/ T_{max}^2)$  ως προς  $1/ T_{max}$  <sup>[11]</sup>



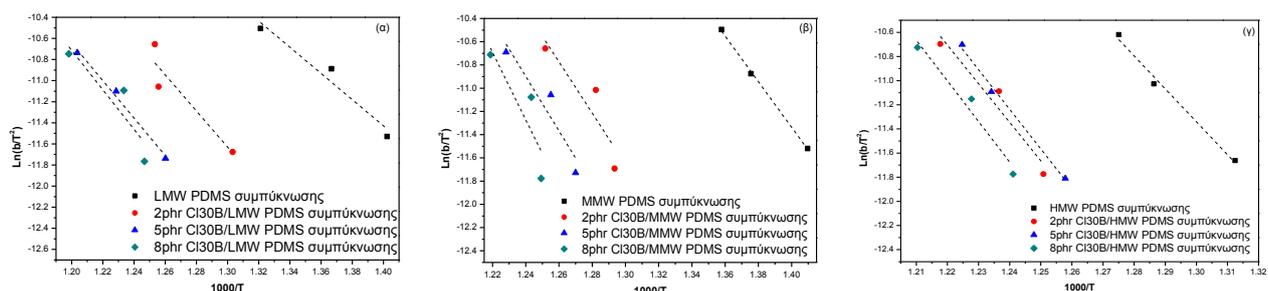
**Σχήμα 7.38:** Μη ισοθερμοκρασιακές καμπύλες μετατροπής – θερμοκρασίας, νανοσυνθέτων Cloisite 30B α)LMW, β)MMW και γ)HMW πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης.



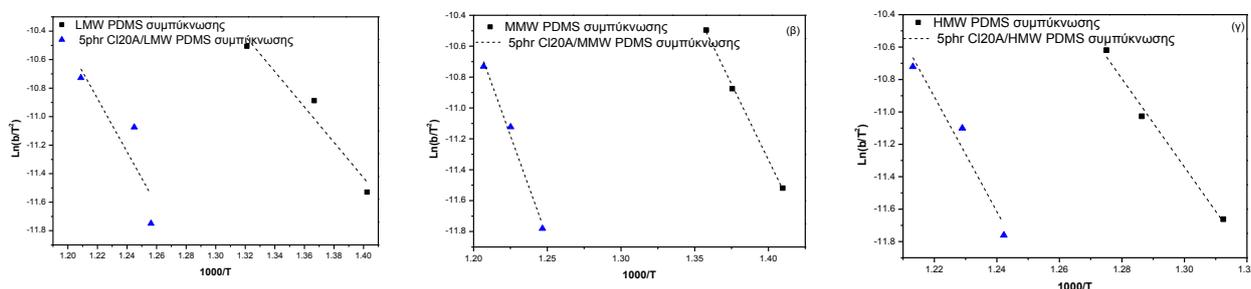
**Σχήμα 7.39:** Μη ισοθερμοκρασιακές καμπύλες μετατροπής – θερμοκρασίας, νανοσυνθέτων 5phr Cloisite 30B α)LMW, β)MMW και γ)HMW πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης σε τρεις διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης.

Για το προσδιορισμό της ενέργειας ενεργοποίησης της καύσης μέσω της μη ισοθερμοκρασιακής μελέτης, προσαρμόστηκε η εξίσωση του Kissinger. Ο υπολογισμός της

ενέργειας έγινε μέσω της κλίσης της  $\ln(\beta/T^2) - 1000/T$  <sup>[11]</sup>. (Σχήμα 7.40) Από την επεξεργασία των ευθειών προκύπτουν τα αποτελέσματα του Πίνακα 7.14, όπου διαπιστώνεται ότι η εισαγωγή και των δύο τύπων οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη στην μάζα της πολυσιλοξάνης οδηγεί σε σημαντική αύξηση της ενέργειας ενεργοποίησης σε όλες τις εξεταζόμενες αναλογίες. Σημαντικότερη αύξηση της ενέργειας παρατηρείται στα σύνθετα 5phr Cloisite 20A συγκριτικά των αντίστοιχων του Cloisite 30B, γεγονός που υποδηλώνει την μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα που προσδίδουν τα νανοσωματίδια του Cloisite 20A. Η διαφοροποίηση που παρατηρείται μεταξύ των δύο μέσων ενίσχυσης αποδίδεται στην καλύτερη διασπορά των νανοσωματιδίων του Cloisite 20A, όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα της περιθλάσης ακτίνων X, τα οποία δρουν προστατευτικά και μειώνουν το ρυθμό αποδόμησης.



**Σχήμα 7.40:** Υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης, νανοσυνθέτων Cloisite 30B/PDMS συμπύκνωσης, μέσω της εξίσωσης Kissinger.



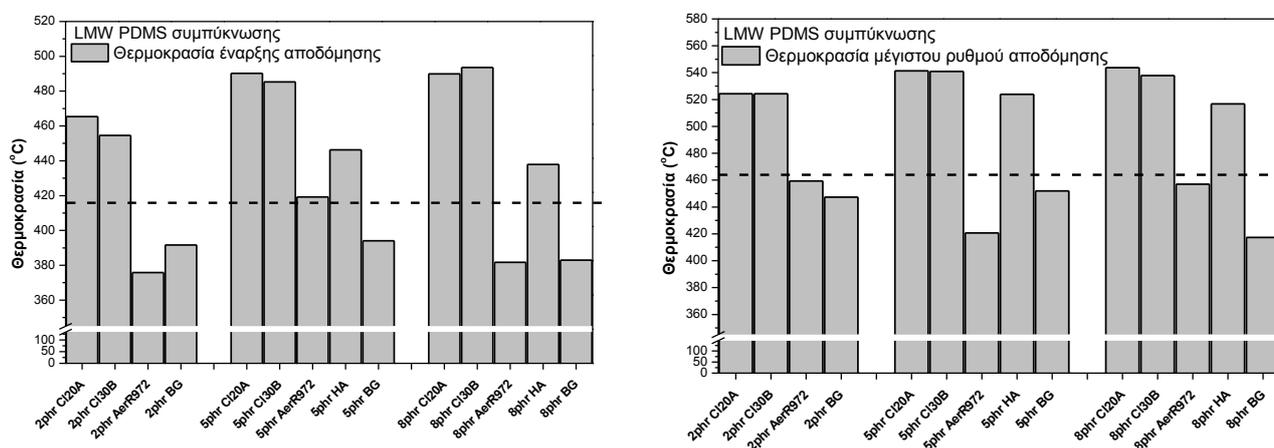
**Σχήμα 7.41:** Υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης, νανοσυνθέτων Cloisite 20A/PDMS συμπύκνωσης, μέσω της εξίσωσης Kissinger.

**Πίνακας 7.14:** Αποτελέσματα κινητικής ανάλυσης για νανοσύνθετα Cloisite 20A και Cloisite 30B PDMS συμπύκνωσης.

PDMS συμπύκνωσης	$E_a$ (kJ/mol)					
	LMW	MMW	HMW	LMW	MMW	HMW
	Cloisite 30B			Cloisite 20A		
0phr	103.22	163.19	226.68	103.22	163.19	226.68
2phr	142.23	183.31	265.47	-	-	-
5phr	147.64	194.96	272.66	155.19	220.27	294.07
8phr	155.74	240.29	279.67	-	-	-

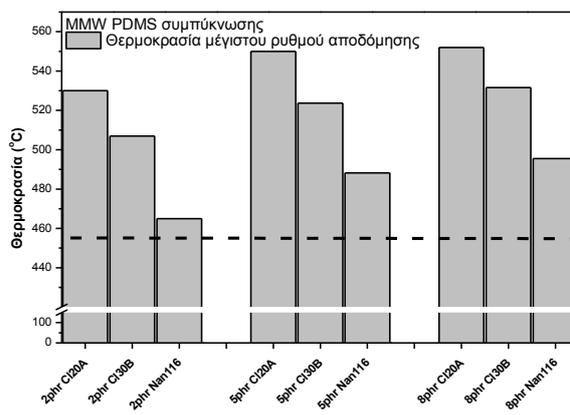
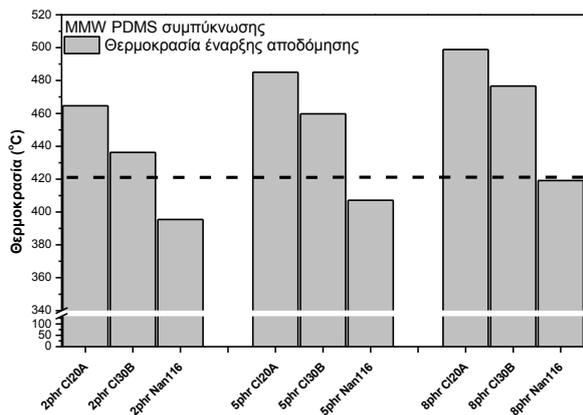
## 7.3.7 Σχολιασμός αποτελεσμάτων θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (TGA)

Από το Σχήμα 7.42 διαπιστώνεται πως η εισαγωγή των νανοσωματιδίων Cloisite 20A στις αναλογίες 2, και 5phr οδηγεί σε ελαφρώς υψηλότερες τιμές θερμοκρασίας έναρξης αποδόμησης, συγκριτικά των νανოსυνθέτων Cloisite 30B, ενώ σε αναλογία 8phr φαίνεται σχεδόν να εξισορροπούνται. Αντίθετα, η θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αποδόμησης δεν φαίνεται να επηρεάζεται από το διαφορετικό τύπο μοντμοριλλονίτη. Το γεγονός αυτό πιθανόν να οφείλεται στην καλή διασπορά και στην ισχυρή αλληλεπίδραση, που επιτεύχθηκε κατά την παραγωγή των νανοςυνθέτων, μεταξύ πλακιδίων και ελαστομερούς. Η εισαγωγή των νανοσωματιδίων του διοξειδίου του πυριτίου μείωσε τόσο τη θερμοκρασία έναρξης όσο και την θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αποδόμησης έναντι των νανοςυνθέτων μοντμοριλλονίτη. Η ενσωμάτωση του υδροξυαπατίτη βελτιώνει την θερμική σταθερότητα της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης με αύξηση των θερμοκρασιών έναρξης και μέγιστου ρυθμού αποδόμησης. Στην περίπτωση των νανοςυνθέτων βιοδραστικού γυαλιού, διαπιστώνεται σημαντική μείωση συγκριτικά με την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη, ανάλογη της συμπεριφοράς των νανοςυνθέτων διοξειδίου του πυριτίου.



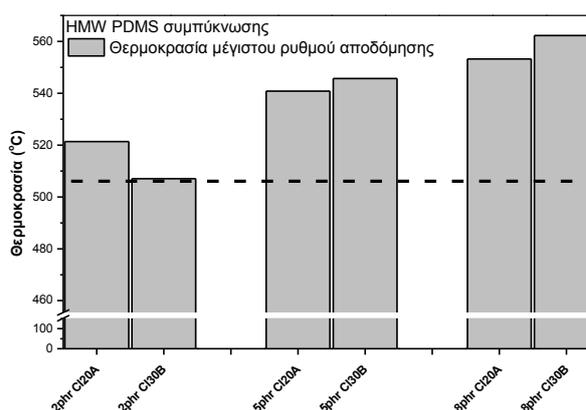
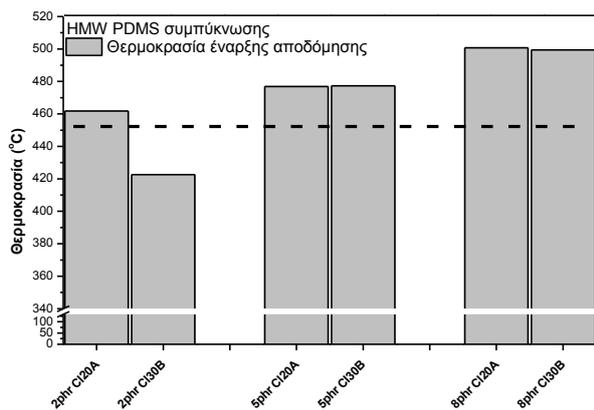
**Σχήμα 7.42:** Η επίδραση του μέσου ενίσχυσης στην α) θερμοκρασία έναρξης και β) θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αποδόμησης νανοςυνθέτων LMW PDMS συμπύκνωσης.

Συγκρίνοντας την επίδραση των δύο διαφορετικών τύπων οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη στα σύνθετα πολυσιλοξάνης μεσαίου μοριακού βάρους, διαπιστώνεται πως η εισαγωγή του Cloisite 20A οδηγεί σε υψηλότερες τιμές και των δύο υπό εξέταση θερμοκρασιών, συγκριτικά των νανοςυνθέτων Cloisite 30B. Η βελτίωση που παρατηρείται πιθανόν οφείλεται στην καλύτερη διασπορά των πλακιδίων Cloisite 20A συγκριτικά των πλακιδίων του Cloisite 30B, όπως διαπιστώθηκε και από τα αποτελέσματα της ανάλυσης με περίθλαση ακτίνων X. Η ενσωμάτωση του μη τροποποιημένου μέσου ενίσχυσης οδηγεί σε σημαντική μείωση των θερμοκρασιών έναρξης και μέγιστου ρυθμού αποδόμησης έναντι των οργανικά τροποποιημένων αργίλων. Σε αντίθεση με την καλή διασπορά που παρατηρήθηκε στα οργανικά τροποποιημένα μέσα ενίσχυσης, η παρουσία συσσωματωμάτων στην περίπτωση του Nanofil 116 οδηγεί σε υποβάθμιση της θερμικής σταθερότητας. Στην περίπτωση αυτή, τα νανοσωματίδια του MMT λειτουργούν ως κέντρα που συμβάλλουν στην ευκολότερη θερμική αποδόμηση της πολυσιλοξάνης.

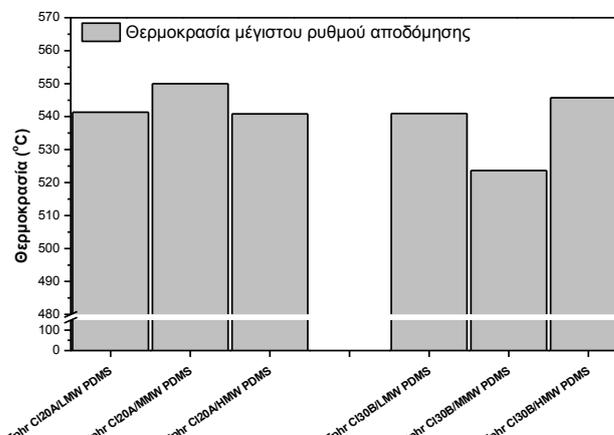
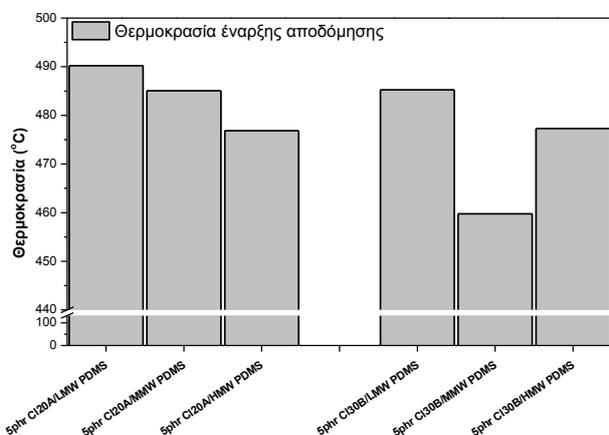


**Σχήμα 7.43:** Η επίδραση του μέσου ενίσχυσης στην α) θερμοκρασία έναρξης και β) θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αποδόμησης νανοσυνθέτων MMW PDMS συμπύκνωσης.

Από την συγκριτική μελέτη της επίδρασης των δύο τύπων οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη στην πολυσιλοξάνη συμπύκνωσης υψηλού μοριακού βάρους εξάγεται το συμπέρασμα πως η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων 2hr Cloisite 20A βελτιώνει σε μεγαλύτερο βαθμό την θερμική σταθερότητα του νανοσυνθέτου συγκριτικά των νανοσωματιδίων Cloisite 30B, φαινόμενο που σχεδόν εξισορροπείται σε μεγαλύτερες αναλογίες (8 και 10hr) τόσο στην θερμοκρασία έναρξης αποδόμησης όσο και στην θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αποδόμησης.



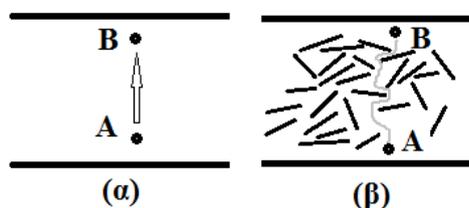
**Σχήμα 7.44:** Η επίδραση του μέσου ενίσχυσης στην α) θερμοκρασία έναρξης και β) θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αποδόμησης νανοσυνθέτων HMW PDMS συμπύκνωσης.



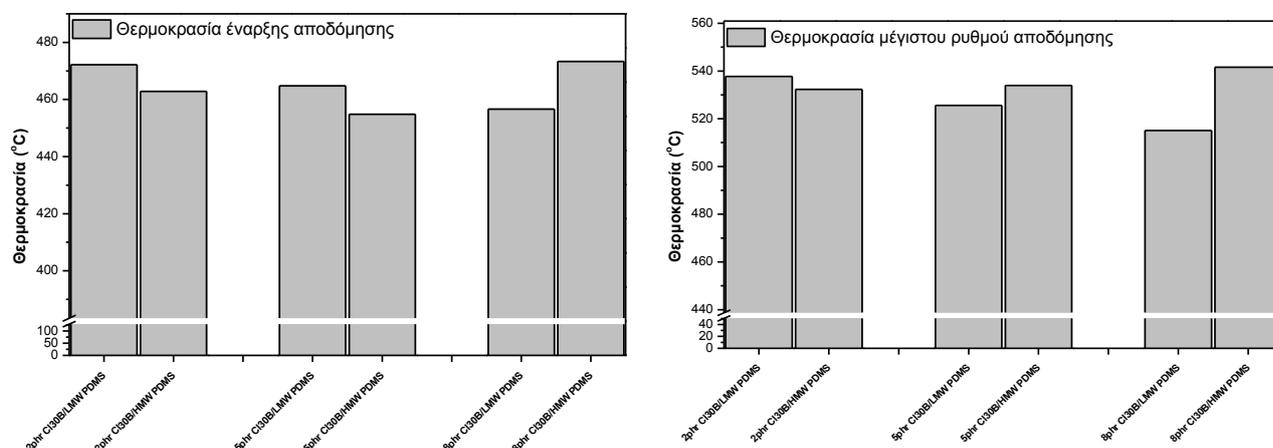
**Σχήμα 7.45:** Η επίδραση του μοριακού βάρους της πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης στην θερμοκρασία α) έναρξης και β) μέγιστου ρυθμού αποδόμησης νανοσυνθέτων 5hr C120A και C130B.

Συνοψίζοντας, συγκρίνοντας την επίδραση των διαφορετικών τύπων MMT στη θερμική σταθερότητα της πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης κατά τη θερμοβαρυμετρική ανάλυση σε αδρανές περιβάλλον, διαπιστώνεται ότι το Cloisite 20A σε σύγκριση με το Cloisite 30B, έχει καλύτερη συμπεριφορά σε χαμηλά ποσοστά ενίσχυσης (2phr) για όλα τα εξεταζόμενα μοριακά βάρη της πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης. Επίσης προσδίδει καλύτερη θερμική σταθερότητα σε όλες τις αναλογίες των νανοσυνθέτων του με πολυσιλοξάνη μεσαίου MB. Ο μη τροποποιημένος MMT (Nanofil 116) προσδίδει καλύτερη θερμική σταθερότητα, σε σχέση με την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη, σε υψηλές αναλογίες ενίσχυσης (8 phr) ενώ σε όλες τις περιπτώσεις υστερεί σε σχέση με τα αντίστοιχα νανοσύνθετα με οργανικά τροποποιημένους μοντμοριλλονίτες. Τα νανοσύνθετα του υδροξυαπατίτη παρουσιάζουν επίσης καλύτερη θερμική σταθερότητα σε σύγκριση με την καθαρή πολυσιλοξάνη, ενώ υποβάθμιση προσδίδουν τα νανοσωματίδια του τροποποιημένου επιφανειακά με διμεθυλ-διγλωροσιλάνιο διοξειδίου του πυριτίου (Aerosil R972).

Όπως αναφέρθηκε, το γεγονός αύξησης της θερμοκρασίας έναρξης και μέγιστου ρυθμού αποδόμησης στα νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης οφείλεται επίσης στην δυσκολία των πτητικών ουσιών της καύσης να εξέλθουν από το σύνθετο λόγω παρεμπόδισης από τα διεσπαρμένα φιλίδια του μέσου ενίσχυσης [7]. Στο Σχήμα 7.46, αποτυπώνεται η πορεία που ακολουθούν τα πτητικά προϊόντα καύσης σε μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη καθώς και σε νανοσύνθετο ορυκτής αργίλου. Τα προϊόντα καύσης της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης οδηγούνται κατευθείαν από το σημείο A στο σημείο B, ενώ αντίθετα η παρουσία των πλακιδίων μοντμοριλλονίτη δημιουργούν ένα δαιδαλώδες μονοπάτι διάχυσης όπου δυσχεραίνουν την έξοδο των προϊόντων, με αποτέλεσμα ο χρόνος που απαιτείται για την έξοδο στην περίπτωση των νανοσυνθέτων να είναι μεγαλύτερος συγκριτικά της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης.



Σχήμα 7.46: Μοντέλα διάχυσης των πτητικών προϊόντων καύσης α) μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη, β) νανοσύνθετο πολυσιλοξάνης.



Σχήμα 7.47: Η επίδραση του μοριακού βάρους στην α) θερμοκρασία έναρξης και β) θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αποδόμησης νανοσυνθέτων PDMS προσθήκης.

Η προσθήκη MMT σε συστήματα πολυσιλοξάνης προσθήκης δεν παρουσιάζει σαφή τάση ως προς τη συμπεριφορά κατά τη θερμική αποδόμηση σε αδρανές περιβάλλον αζώτου.

Νανοςύνθετα των εξεταζόμενων τύπων MMT, με και χωρίς οργανική τροποποίηση, με μήτρα σχετικά χαμηλού μοριακού βάρους πολυσιλοξάνη παρουσίασαν μείωση των θερμοκρασιών έναρξης και μέγιστου ρυθμού θερμικής αποδόμησης. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι τα νανοςύνθετα με MMT χωρίς οργανική τροποποίηση έδωσαν ιδιαίτερα υψηλές τιμές στο υπόλειμμα της καύσης παρά το γεγονός ότι το θερμοκρασιακό εύρος του πειράματος επεκτάθηκε από τους 700 στους 1000°C. Η συμπεριφορά αυτή υποδηλώνει ότι το μέσο αυτό δίνει άλλη πορεία στη θερμική αποδόμηση της πολυσιλοξάνης, δημιουργώντας «προστατευτικούς» μηχανισμούς και τέτοια προϊόντα που έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση του υπολείμματος.

Χρησιμοποιώντας το ίδιο μέσο ενίσχυσης (Cloisite 30B) σε πολυσιλοξάνη προσθήκης υψηλού μοριακού βάρους παρατηρείται ότι η θερμική σταθερότητα των νανοσυνθέτων βελτιώνεται. Στην περίπτωση αυτή έχει γίνει αλλαγή στο μέσο βουλκανισμού ώστε να ξεπεραστούν τα προβλήματα που παρουσιάζονται κατά το βουλκανισμό νανοσυνθέτων, λόγω της ευαισθησίας της αντίδρασης στην παρουσία ξένων σωμάτων (μέσο ενίσχυσης). Επομένως μπορούμε να θεωρήσουμε ότι η συμπεριφορά των νανοσυνθέτων μοντμοριλλονίτη κατά τη θερμική αποδόμηση σε αδρανές περιβάλλον δεν καθορίζεται μόνο από τον τύπο και το μοριακό βάρος της σιλικόνης αλλά ενδεχομένως και από το καταλυτικό σύστημα που έχει χρησιμοποιηθεί το οποίο συμμετέχει στη δομή του ελαστομερούς και συμβάλει στις αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται στο τελικό υβριδικό σύστημα.

Οι Wang et al. <sup>[12]</sup> μελετώντας τη θερμική αποδόμηση της μη ενισχυμένης σιλικόνης συμπίκνωσης που βουλκανίζεται σε θερμοκρασία δωματίου και των νανοσυνθέτων της με OMMT σε περιεκτικότητες 5, 10 και 20phr συμπεράναν αύξηση της θερμοκρασίας έναρξης και μέγιστου ρυθμού αποδόμησης για τις συγκεντρώσεις 5 και 10phr. Στην αναλογία 20phr, παρατήρησαν μείωση των δύο θερμοκρασιών. Η αρχική αύξηση και κατόπιν η μείωση αποδίδεται στην αύξηση της ποσότητας της οργανικής τροποποίησης του μέσου ενίσχυσης. Η θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αποδόμησης καθορίζεται από την ποσότητα σιλικόνης που έχει εισχωρήσει μέσα στα πυριτικά πλακίδια. Όσο περισσότερες αλυσίδες προστατεύονται από τα πλακίδια του OMMT, τόσο ανθεκτικότερο στην θερμική αποδόμηση γίνεται το δοκίμιο και αυξάνει η θερμοκρασία που παρουσιάζεται ο μέγιστος ρυθμός. Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη θερμική σταθερότητα των συνθέτων είναι τουλάχιστον δύο: i) Η εισαγωγή καλά διεσπαρμένου, οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη εμποδίζει τη μεταφορά θερμότητας και βελτιώνει με τον τρόπο αυτόν τη θερμική σταθερότητα των συνθέτων. Από την ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X διαπιστώθηκε ότι για τις αναλογίες 1, 2 και 3.5phr Cloisite 20A/PDMS επιτυγχάνεται πλήρως διεσπαρμένη δομή, εν αντιθέσει με τη εμφωλιασμένη δομή που παρατηρείται για τα νανοςύνθετα Cloisite 30B/PDMS στις ίδιες αναλογίες. Σε μεγαλύτερες αναλογίες, το Cloisite 30B δίνει πιο εμφωλιασμένες δομές από το Cloisite 20A. Ωστόσο, είναι πιθανό το Cloisite 20A να αλληλεπιδρά ισχυρότερα με τη μήτρα σιλικόνης. ii) Ο OMMT εμπεριέχει κάποια μικρά μόρια τα οποία απελευθερώνουν θερμότητα σε χαμηλή θερμοκρασία. Στην περίπτωση που υπάρχει μεγάλη ποσότητα από αυτά, ελαττώνεται η θερμική σταθερότητα των συνθέτων. Αυτό δικαιολογεί τη μείωση των δύο θερμοκρασιών στην περιεκτικότητα 10phr.

Στο ίδιο αποτέλεσμα κατέληξαν οι έρευνες των Yuan et al. <sup>[13]</sup> οι οποίοι μελέτησαν την επίδραση οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη σε φαινυλ-μεθυλ-πολυσιλοξάνη και για

συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 8phr, απέδωσαν την μείωση των θερμικών ιδιοτήτων στην αύξηση του ποσού των νανοσωματιδίων του οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη και στην ανομοιογενή διασπορά του.

Οι Burnside και Giannelis <sup>[7]</sup> διαπίστωσαν πως η εισαγωγή οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη (10% SO4682) βελτιώνει την θερμική σταθερότητα της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης, αυξάνοντας τις θερμοκρασίες έναρξης και μέγιστου ρυθμού αποδόμησης. Το γεγονός της αύξησης απεδόθη στην μειωμένη διαπερατότητα που προσδίδεται από τα νανοσωματίδια με αποτέλεσμα να παρεμποδίζεται η απομάκρυνση των πτητικών προϊόντων αποσύνθεσης <sup>[14, 15]</sup>.

Οι Wang et al. <sup>[16]</sup> σε μελέτη της θερμικής σταθερότητας νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης με οργανικά τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη διαπίστωσαν βελτίωση της θερμοκρασίας έναρξης και μέγιστου ρυθμού αποδόμησης, καθώς και αύξηση στο υπόλειμμα της καύσης. Το γεγονός απεδόθη σε δύο παράγοντες: α) στην αδρανοποίηση των ενεργών κέντρων των αλυσίδων του ελαστομερούς που αποδομούνται λόγω της φυσικής επαφής με τα φιλλίδια του μοντμοριλλονίτη, και β) στην αύξηση των φυσικών και χημικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των φιλλιδίων και της αλυσίδας του πολυμερούς που δημιουργούνται, προστατεύοντας το πολυμερές από την θερμική αποδόμηση <sup>[17]</sup>.

Μείωση της θερμικής σταθερότητας διαπιστώθηκε από τους Lewicki et al. <sup>[18]</sup> όπου νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης ενισχυμένα με οργανικά τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη παρουσίασαν μειωμένη τιμή θερμοκρασίας έναρξης αποδόμησης, ωστόσο διαπιστώθηκε μείωση του ρυθμού εξόδου των πτητικών ουσιών από την μάζα του νανοσυνθέτου.

Σε διαφορετική εργασία οι Wang et al. <sup>[19]</sup> διαπιστώθηκε πως η αύξηση της ποσότητας του οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη σε μήτρα πολυσιλοξάνης προσθήκης μειώνει το υπόλειμμα της καύσης, με της θερμοκρασίες έναρξης και μέγιστου ρυθμού αποδόμησης να παρουσιάζουν μια αρχική αύξηση και στην συνέχεια μείωση συγκριτικά του μη ενισχυμένου ελαστομερούς.

Μικρή αύξηση της θερμικής σταθερότητας διαπιστώθηκε και από τους Kim et al. <sup>[20]</sup>, όπου σύνθετα πολυσιλοξάνης προσθήκης (βουλκανισμός σε υψηλή θερμοκρασία) ενισχύθηκαν με τροποποιημένα και μη νανοσωματίδια μοντμοριλλονίτη. Από τα αποτελέσματα της μελέτης κατέληξαν πως η παράμετρος που βελτιώνει την θερμική σταθερότητα του νανοσυνθέτου είναι η διασπορά του μέσου ενίσχυσης στην μάζα του πολυμερούς. Τέλος σε υβριδικό σύνθετο πολυσιλοξάνης ενισχυμένο με οργανικά τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη και ινών άνθρακα διαπιστώθηκε μικρότερη θερμική σταθερότητα έναντι των συνθέτων OMMT/PDMS γεγονός που απεδόθη στην αύξηση της θερμικής επαφής από την παρουσία των ινών άνθρακα και στην ευκολότερη μετάδοση της θερμότητας.

Σε εργασία των Alexandru et al. <sup>[21]</sup> διαπιστώθηκε αύξηση της θερμοκρασίας έναρξης και μέγιστου ρυθμού αποδόμησης με την εισαγωγή σωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου με ταυτόχρονη αύξηση και του υπολείμματος της καύσης. Αντιστοίχως με προηγούμενες μελέτες, την αύξηση της θερμικής σταθερότητας την απέδωσαν στην δυσκολία των πτητικών προϊόντων της καύσης να εξέλθουν από το υλικό.

Σε εργασία των Patwardhan et al. <sup>[22]</sup>, η εισαγωγή βιολογικώς συντεθειμένου (bioinspired) διοξειδίου του πυριτίου σε πολυσιλοξάνη συμπύκνωσης δεν επηρέασε την θερμική σταθερότητα του παρθένου ελαστομερούς. Αύξηση διαπιστώθηκε στο υπόλειμμα καύσης λόγω του ανόργανου διοξειδίου του πυριτίου που παραμένει στο υλικό.

Μικρής τάξεως βελτίωση της θερμικής σταθερότητας διαπιστώθηκε με την εισαγωγή 10phr οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη σε φυσικό ελαστικό, όπου καταγράφηκε αύξηση της θερμοκρασίας μέγιστου ρυθμού αποδόμησης, ενώ αντίθετα με την ενσωμάτωση μη τροποποιημένου αργίλου δεν διαπιστώθηκε σημαντική μεταβολή των μελετώμενων θερμοκρασιών. Η βελτίωση απεδόθη στην προστασία των αλυσίδων από τα πλακίδια του μοντμοριλλονίτη, καθώς και από την δυσκολία των πτητικών ουσιών της καύσης να εξέλθουν από το νανοσύνθετο <sup>[3, 23]</sup>.

Οι Kim et al. <sup>[1]</sup>, μελέτησαν την θερμική σταθερότητα των νανοσυνθέτων οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης, μέσω πειραμάτων θερμοβαρυσμετρικής κινητικής ανάλυσης της καύσης. Από τα αποτελέσματα της μελέτης διαπιστώθηκε πως η εισαγωγή του Cloisite 30B οδηγεί σε αύξηση της ενέργειας ενεργοποίησης συγκριτικά του μη ενισχυμένου ελαστομερούς. Οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης που υπολογίστηκαν μέσω της εξίσωσης του Kissinger, είναι πολύ κοντά με αυτές που υπολογίστηκαν στην παρούσα διατριβή. Η βελτίωση της θερμικής σταθερότητας απεδόθη στις ακραίες υδροξυλικές ομάδες του Cloisite 30B οι οποίες πιθανόν να συμμετέχουν στην αντίδραση βουλκανισμού προσδίδοντας μεγαλύτερη θερμική αντοχή στο προκύπτον νανοσύνθετο.

Οι Deshpande και Rezac <sup>[9]</sup> υπολόγισαν την ενέργεια ενεργοποίησης πολύ(διμεθυλ)σιλοξάνης προσθήκης καθώς και πολύ(διμεθυλ-διφαινυλ)σιλοξάνης προσθήκης μέσω πειραμάτων θερμοβαρυσμετρικής κινητικής ανάλυσης. Από τα αποτελέσματα της μελέτης κατέληξαν στο ότι ο τύπος της πολυσιλοξάνης επηρεάζει την ενέργεια ενεργοποίησης, και συγκεκριμένα διαπιστώθηκε μείωση της τιμής για τα ελαστομερή που περιέχουν φαινυλικές ομάδες.

Σύμφωνα με τους Camino et al. <sup>[24]</sup> η ενέργεια ενεργοποίησης εξαρτάται και από το ρυθμό θέρμανσης κατά την διάρκεια της αποδόμησης. Σύμφωνα με τα αποτελέσματά τους οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης της σιλοξάνης που μελετήθηκε κυμαίνονται από 54kJ/mol έως 250kJ/mol, ανάλογα με το ρυθμό θέρμανσης. Σε μικρούς ρυθμούς θέρμανσης ο μηχανισμός αποδόμησης μπορεί να είναι κινητικά ελεγχόμενος με αποτέλεσμα οι τιμές της ενέργειας να είναι υψηλές. Όσο ο ρυθμός αυξάνεται, η σημασία επικεντρώνεται στην μεταφορά των πτητικών προϊόντων αποδόμησης από το εσωτερικό του υλικού προς τα έξω.

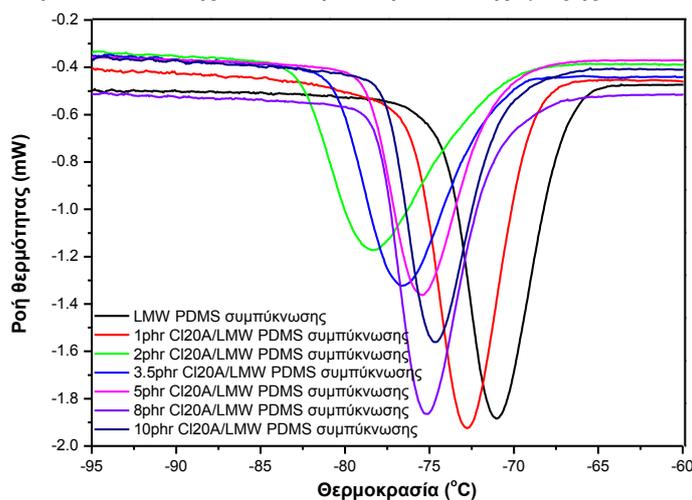
## 7.4 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) εφαρμόζεται για τον προσδιορισμό των θερμικών μεταπτώσεων των πολυμερών. Στην τεχνική DSC καταγράφεται η διαφορά ροής θερμότητας μεταξύ του υπό εξέταση δείγματος και της αναφοράς, καθώς το δείγμα και η αναφορά θερμαίνονται και/ή ψύχονται με γραμμικό τρόπο σε ενιαίο χώρο <sup>[8]</sup>. Στα γραφήματα τα οποία ελήφθησαν παρατηρείται η υαλώδης μετάπτωση ως βηματική αλλαγή στη γραμμή βάσης, η κρυστάλλωση ως εξώθερμη κορυφή και η τήξη ως ενδόθερμη κορυφή <sup>[8]</sup>. Από τα διαγράμματα αυτά είναι δυνατή η εύρεση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης  $T_g$ , της θερμοκρασίας μέγιστου ρυθμού κρυστάλλωσης  $T_c$ , της ενθαλπίας κρυστάλλωσης,  $\Delta H_c$ , της θερμοκρασίας μέγιστου ρυθμού τήξης,  $T_m$  και της ενθαλπίας τήξης,  $\Delta H_m$ .

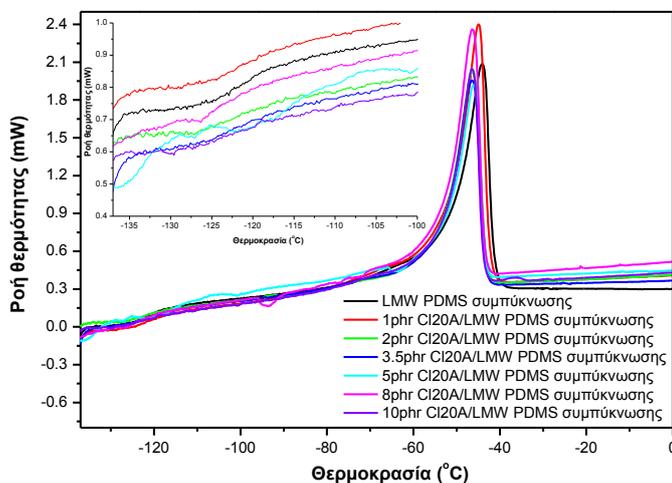
## 7.4.1 Νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης χαμηλού μοριακού βάρους (LMW PDMS)

Η ερμηνεία των μεταβολών της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης στα νανοσύνθετα, εξαρτάται από την δράση πολλών παραγόντων. Βασική παράμετρο αποτελεί η πυκνότητα του λαμβανόμενου πλέγματος μετά την ολοκλήρωση του βουλκανισμού. Η δημιουργία σχετικά πυκνού πλέγματος, οδηγεί σε περιορισμό της δυνατότητας κίνησης των πολυμερικών αλυσίδων που συνεπάγεται μετατόπιση του σημείου υαλώδους μετάπτωσης σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Παράλληλα, διαφοροποιήσεις παρουσιάζονται στις θερμοκρασίες και στις ενθαλπίες κρυστάλλωσης και τήξης.

Η εισαγωγή των οργανικά τροποποιημένων αργίλων, μετατοπίζει την καμπύλη «ψυχρής» κρυστάλλωσης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες συγκριτικά με την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη (Σχήμα 7.48), γεγονός που οδηγεί σε μείωση της θερμοκρασίας «ψυχρής» κρυστάλλωσης. Διαπιστώνεται επίσης μείωση και στο εμβαδό της μετάπτωσης, γεγονός που συνδέεται με την μείωση του ποσοστού κρυσταλλικότητας του ελαστομερούς. Από το Σχήμα 7.49 και από το Πίνακα 7.15 προκύπτει πως η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων και των δύο μέσων ενίσχυσης δεν μεταβάλλει σημαντικά τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και τη θερμοκρασία τήξης των νανοσυνθέτων. Ωστόσο διαπιστώνεται μικρή μείωση της ενθαλπίας τήξης συγκριτικά με την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη, φαινόμενο που συνδέεται με τη διαδικασία «ψυχρής» κρυστάλλωσης κατά την διάρκεια της ψύξης του υλικού.

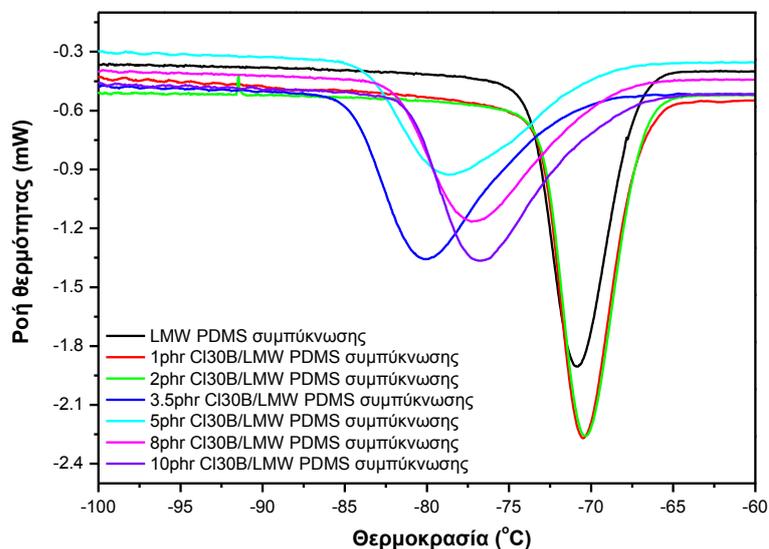


Σχήμα 7.48: Καμπύλες DSC νανοσυνθέτων Cloisite 20A/LMW PDMS συμπύκνωσης, κατά την ψύξη.

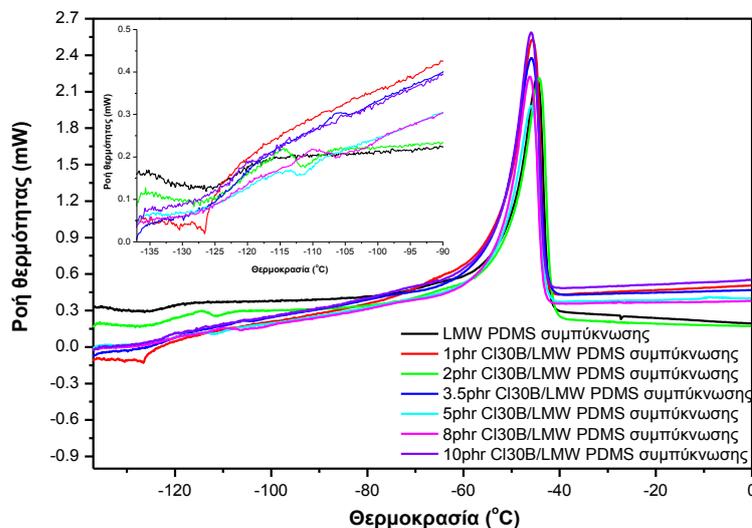


Σχήμα 7.49: Καμπύλες DSC νανοσυνθέτων Cloisite 20A/LMW PDMS συμπύκνωσης, κατά τη θέρμανση.

Τα νανοςύνθετα του Cloisite 20A παρουσιάζουν σαφή μείωση των τιμών των ενθαλπιών κρυστάλλωσης και τήξης, γεγονός που συνδέεται με τη μείωση του ποσοστού κρυσταλλικότητας του ελαστομερούς λόγω φαινομένων παρεμπόδισης από την ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων της αργίλου. Ανάλογη τάση, αλλά σε περιορισμένη έκταση, παρουσιάζουν τα νανοςύνθετα του Cloisite 30B. Στην περίπτωση αυτή παρατηρείται μείωση στην περιοχή των χαμηλών αναλογιών (1-5phr), η συμπεριφορά αυτή όμως αλλάζει για υψηλότερες αναλογίες (5-10phr) όπου οι τιμές των ενθαλπιών πλησιάζουν με αυτή της καθαρής σιλικόνης. Η συμπεριφορά αυτή συνδέεται με τον περιορισμό της διασποράς των νανοσωματιδίων και στην ικανότητα αποφολίδωσης των πλακιδίων της αργίλου για το Cloisite 30B στην περιοχή των υψηλότερων συγκεντρώσεων ενίσχυσης της PDMS, όπως διαπιστώθηκε με την τεχνική XRD. Επίσης πρέπει να ληφθούν υπόψη και οι αυξημένες αλληλεπιδράσεις που κάνουν αισθητή την παρουσία τους και ευνοούν την ανάπτυξη κρυσταλλικότητας σε υψηλότερα ποσοστά του μέσου αυτού ενίσχυσης, μεταξύ των υδροξυλικών ομάδων της οργανικής του τροποποίησης με αντίστοιχες ομάδες του συστήματος της πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης.



**Σχήμα 7.50:** Καμπύλες DSC νανοσυνθέτων Cloisite 30B/LMW PDMS συμπύκνωσης, κατά τη ψύξη.



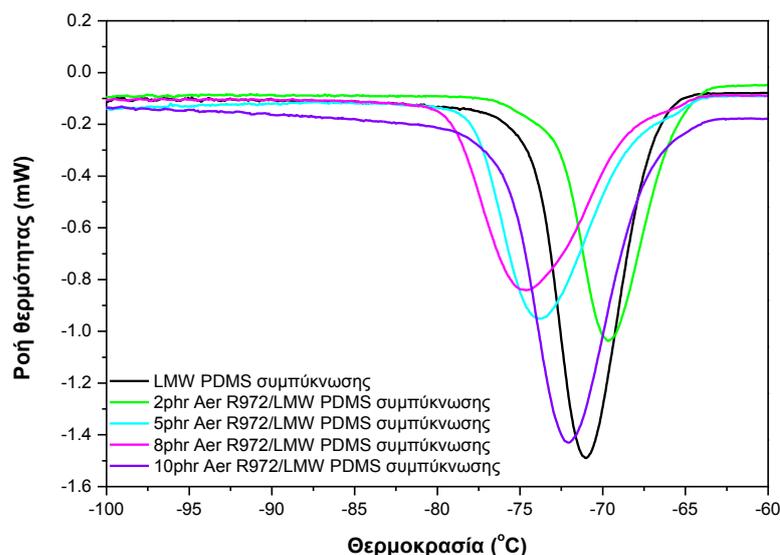
**Σχήμα 7.51:** Καμπύλες DSC νανοσυνθέτων Cloisite 30B/LMW PDMS συμπύκνωσης, κατά τη θέρμανση.

**Πίνακας 7.15:** Αποτελέσματα DSC για νανοσύνθετα Cloisite 20A και Cloisite 30B/LMW PDMS συμπύκνωσης.

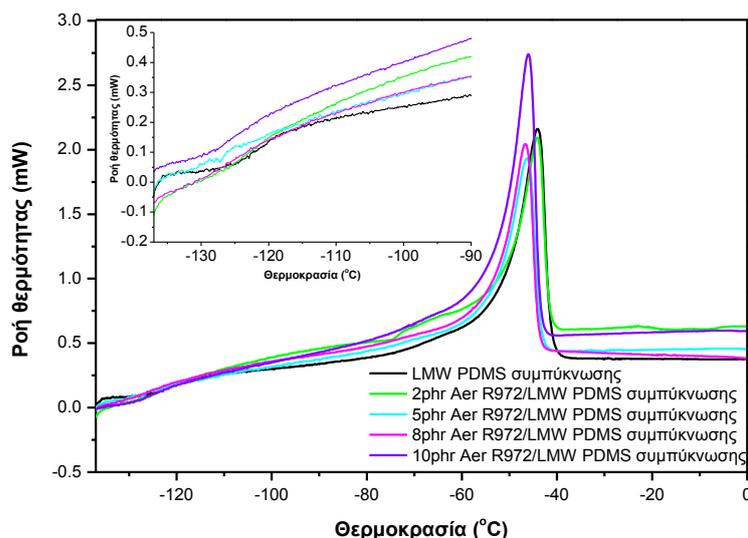
LMW PDMS συμπύκνωσης	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	Cloisite 20A			Cloisite 30B		
				$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)
0phr	-121.4±0.8	-70.9±0.1	-44.5±0.5	-121.4±0.8	-70.9±0.1	-44.5±0.5	-121.4±0.8	-70.9±0.1	-44.5±0.5
1phr	-121.4±0.1	-75.5±0.9	-45.7±1.0	-122.9±1.7	-70.6±0.5	-45.6±0.3	-122.9±1.7	-70.6±0.5	-45.6±0.3
2phr	-121.3±0.5	-78.5±0.2	-46.1±0.4	-119.7±0.7	-70.0±0.3	-45.0±0.9	-119.7±0.7	-70.0±0.3	-45.0±0.9
3.5phr	-117.6±1.8	-76.5±0.3	-46.6±0.1	-120.4±1.3	-78.7±1.4	-46.0±0.0	-120.4±1.3	-78.7±1.4	-46.0±0.0
5phr	-117.3±2.9	-75.6±0.3	-46.5±0.7	-121.8±0.2	-70.3±0.3	-44.3±0.4	-121.8±0.2	-70.3±0.3	-44.3±0.4
8phr	-121.5±0.2	-75.4±0.4	-46.8±0.5	-121.1±1.8	-77.5±0.4	-46.3±0.0	-121.1±1.8	-77.5±0.4	-46.3±0.0
10phr	-121.9±2.3	-74.6±0.2	-46.5±0.1	-123.4±1.7	-76.8±0.1	-45.7±0.4	-123.4±1.7	-76.8±0.1	-45.7±0.4

LMW PDMS συμπύκνωσης	$\Delta H_c$ (J/g)	$\Delta H_m$ (J/g)	Cloisite 20A		Cloisite 30B	
			$\Delta H_c$ (J/g)	$\Delta H_m$ (J/g)	$\Delta H_c$ (J/g)	$\Delta H_m$ (J/g)
0phr	26.37±1.61	27.56±0.28	26.37±1.61	27.56±0.28	26.37±1.61	27.56±0.28
1phr	21.99±0.79	21.72±0.65	22.30±1.54	21.96±0.78	22.30±1.54	21.96±0.78
2phr	22.67±0.40	19.31±1.31	24.23±2.56	24.75±0.42	24.23±2.56	24.75±0.42
3.5phr	22.62±0.60	22.49±2.16	22.44±0.24	23.47±0.88	22.44±0.24	23.47±0.88
5phr	23.10±0.98	21.54±2.38	26.88±0.53	27.39±0.04	26.88±0.53	27.39±0.04
8phr	22.44±0.46	21.22±0.98	25.90±1.28	24.81±0.22	25.90±1.28	24.81±0.22
10phr	22.48±1.06	20.63±2.16	26.62±0.32	25.00±1.03	26.62±0.32	25.00±1.03

Η εισαγωγή των τροποποιημένων νανοσωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου μειώνει τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης και τη θερμοκρασία τήξης, στην περιοχή των υψηλότερων αναλογιών (5-10phr). Σε συνέχεια των προηγούμενων αποτελεσμάτων και εδώ διαπιστώνεται σημαντική μείωση στο ποσοστό κρυσταλλικότητας συγκριτικά με την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη, χωρίς ωστόσο να διαφοροποιείται σημαντικά με την περαιτέρω προσθήκη του μέσου ενίσχυσης.



**Σχήμα 7.52:** Καμπύλες DSC νανοσυνθέτων Aerosil R972/LMW PDMS συμπύκνωσης, κατά την ψύξη.

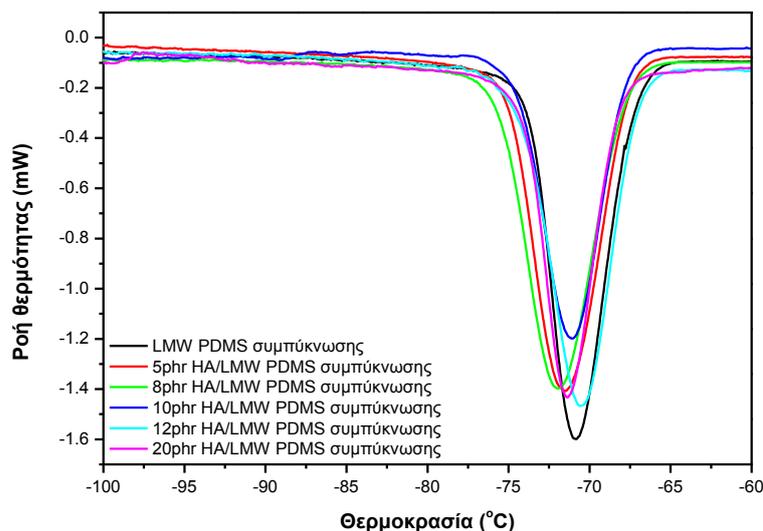


**Σχήμα 7.53:** Καμπύλες DSC νανοσυνθέτων Aerosil R972/LMW PDMS συμπύκνωσης, κατά τη θέρμανση.

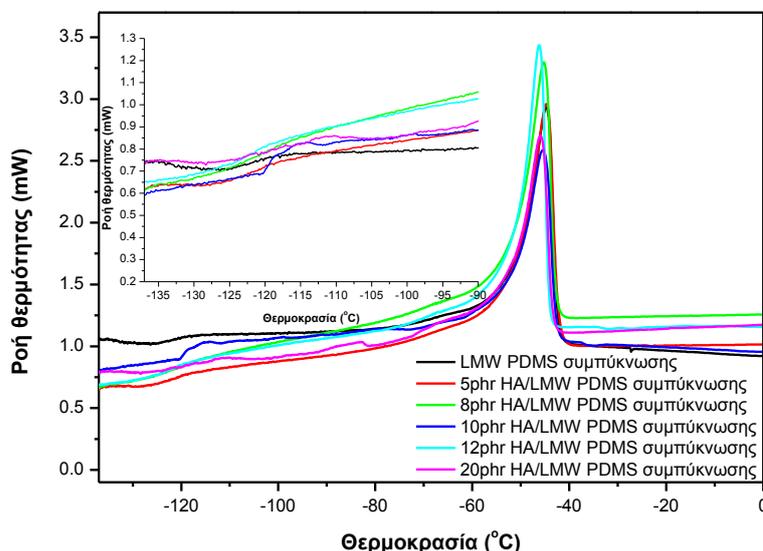
**Πίνακας 7.16:** Αποτελέσματα DSC για νανοσύνθετα Aerosil R972/LMW PDMS συμπύκνωσης.

LMW PDMS συμπύκνωσης	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$\Delta H_m$ (J/g)
Aerosil R972					
0phr	-121.4±0.8	-70.9±0.1	-44.5±0.5	26.37±1.61	27.56±0.28
2phr	-121.7±0.0	-69.7±0.0	-44.3±0.1	20.69±0.27	21.76±1.48
5phr	-125.2±1.2	-74.2±1.2	-46.1±0.3	20.80±0.72	20.81±0.27
8phr	-124.7±2.4	-74.1±0.8	-46.2±0.8	21.05±0.63	21.54±1.41
10phr	-126.1±0.3	-71.9±0.3	-46.6±0.8	21.97±0.40	21.85±0.10

Η εισαγωγή του υδροξυαπατίτη φαίνεται να μην διαφοροποιεί τις θερμοκρασίες κρυστάλλωσης και τήξης, όπως αυτές μεταβλήθηκαν με την εισαγωγή της αργίλου, ωστόσο και σε αυτή την περίπτωση παρατηρούνται διαφοροποιήσεις τόσο στην ενθαλπία κρυστάλλωσης όσο και στην ενθαλπία τήξης. Από το Πίνακα 7.17 φαίνεται πως τα νανοσωματίδια του υδροξυαπατίτη μειώνουν το ποσοστό κρυσταλλικότητας του υλικού συγκριτικά με την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη. Στο σημείο αυτό πρέπει να ληφθούν υπόψη και οι υψηλότερες συγκεντρώσεις υδροξυαπατίτη που χρησιμοποιήθηκαν στην προετοιμασία των αντίστοιχων νανοσυνθέτων με αποτέλεσμα τα νανοσωματίδια να συμμετέχουν καθοριστικά στη διαμόρφωση της συμπεριφοράς του ελαστομερούς.



Σχήμα 7.54: Καμπύλες DSC νανοσυνθέτων υδροξυαπατίτη/LMW PDMS συμπύκνωσης, κατά την ψύξη.



Σχήμα 7.55: Καμπύλες DSC νανοσυνθέτων υδροξυαπατίτη/LMW PDMS συμπύκνωσης, κατά τη θέρμανση.

Πίνακας 7.17: Αποτελέσματα DSC για νανοσύνθετα Υδροξυαπατίτη/LMW PDMS συμπύκνωσης.

LMW PDMS συμπύκνωσης	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)
Υδροξυαπατίτης					
0phr	-121.4±0.8	-70.9±0.1	-44.5±0.5	26.37±1.61	27.56±0.28
5phr	-122.0±0.8	-71.2±0.4	-44.6±0.1	22.19±1.21	22.23±0.44
8phr	-121.5±1.2	-71.5±0.6	-45.3±0.9	23.10±0.58	23.07±0.79
10phr	-120.9±0.6	-71.0±0.0	-45.8±0.4	19.57±1.87	19.54±1.88
12phr	-122.8±1.0	-70.9±0.4	-45.3±0.1	23.91±0.24	23.50±0.10
20phr	-120.1±1.0	-72.2±1.2	-45.7±0.4	21.45±0.29	20.43±0.48

Από την κανονικοποιημένη ενθαλπία τήξης, μπορεί πλέον να υπολογιστεί η κρυσταλλικότητα σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{100\%} (1 - \phi)} 100\% \quad \text{εξ. 7.7}$$

Όπου  $X_c$  : ο βαθμός κρυσταλλικότητας,

$\Delta H$  : η ενθαλπία τήξης των κρυσταλλικών περιοχών του δείγματος,

$\Delta H_{100\%}$  : η ενθαλπία τήξης της πλήρους κρυσταλλικής δομής (για την PDMS η τιμή που λαμβάνεται από την βιβλιογραφία είναι:  $\Delta H_{100\%} = 61.3 \text{ J/gr}^{[25]}$ ),

$\phi$ : η συγκέντρωση της αργίλου.

Η σχέση μεταξύ της θερμοκρασίας τήξης και του πάχους των κρυστάλλων δίνεται από την εξίσωση Thompson-Gibbs <sup>[12]</sup>:

$$T_m = T_m^0 \left( 1 - \frac{2\sigma_e}{l\Delta h} \right) \quad \text{εξ. 7.8}$$

Όπου  $T_m^0$  είναι η θεωρητική θερμοκρασία κρυστάλλωσης όπου το πάχος του κρυστάλλου ισούται με άπειρο,  $\sigma_e$  είναι η επιφανειακή ενέργεια,  $l$  το πάχος του κρυστάλλου και  $\Delta H$  η ενθαλπία τήξης.

Από τον Πίνακα 7.18 παρατηρείται πως η εισαγωγή του οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη μείωσε το ποσοστό κρυσταλλικότητας σε όλα τα συστήματα που μελετήθηκαν συγκριτικά με την μη ενισχυμένη μήτρα πολυσιλοξάνης, χωρίς ωστόσο να επηρεάζεται το μέγεθος των κρυστάλλων, όπως αυτό υπολογίζεται θεωρητικά. Η συμπεριφορά αυτή συνδέεται με το γεγονός ότι τα διεσπαρμένα στην πολυμερική μήτρα πλακίδια του μοντμοριλλονίτη δρουν παρεμποδιστικά στην ανάπτυξη κρυσταλλικότητας, περιορίζοντας την κινητικότητα των μακρομορίων του ελαστομερούς.

**Πίνακας 7.18:** Αποτελέσματα ποσοστού κρυσταλλικότητας και πάχους κρυστάλλων για νανοσύνθετα Cloisite 20A και Cloisite 30B/LMW PDMS συμπύκνωσης.

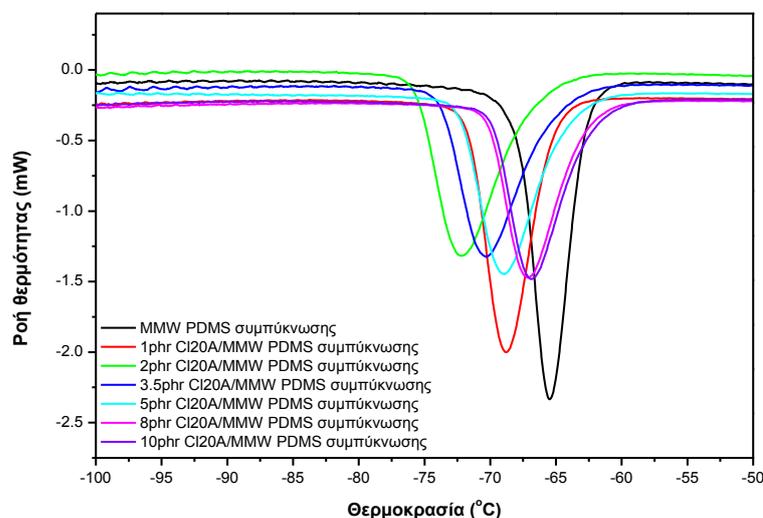
Περιεκτικότητα μέσου ενίσχυσης	LMW PDMS συμπύκνωσης			
	Cloisite 20A		Cloisite 30B	
	Κρυσταλλικότητα (%)	Πάχος Κρυστάλλων (nm)	Κρυσταλλικότητα (%)	Πάχος Κρυστάλλων (nm)
0phr	44.96	469	44.96	469
1phr	35.97	467	35.83	467
2phr	31.50	466	42.43	468
3.5phr	36.70	465	38.29	466
5phr	35.13	465	44.69	469
8phr	34.62	465	40.48	465
10phr	33.66	465	40.78	466

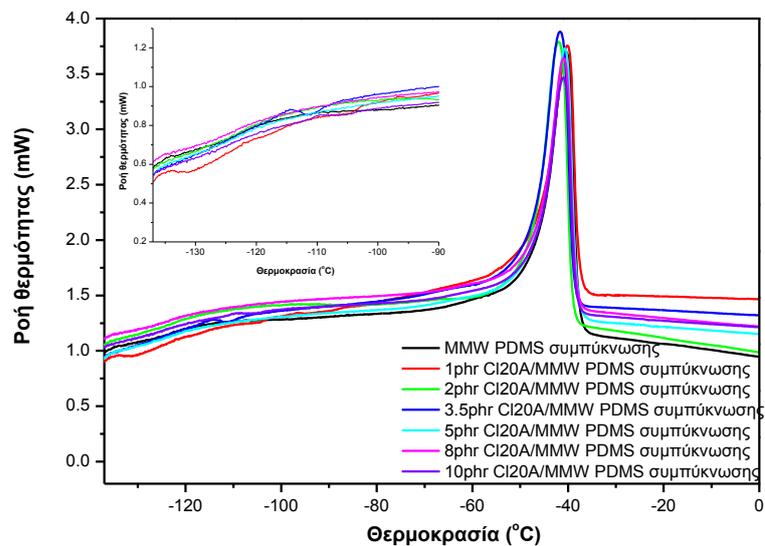
**Πίνακας 7.19:** Αποτελέσματα ποσοστού κρυσταλλικότητας και πάχους κρυστάλλων για νανοσύνθετα Υδροξυαπατίτη και Aerosil R972/LMW PDMS συμπύκνωσης.

Περιεκτικότητα μέσου ενίσχυσης	Υδροξυαπατίτης		Aerosil R972	
	Κρυσταλλικότητα (%)	Πάχος Κρυστάλλων (nm)	Κρυσταλλικότητα (%)	Πάχος Κρυστάλλων (nm)
0phr	44.96	469	44.96	469
1phr	-	-	-	-
2phr	-	-	35.86	469
3.5phr	-	-	-	-
5phr	36.27	468	35.01	466
8phr	37.64	461	36.86	466
10phr	31.89	466	37.63	465
12phr	38.34	467	-	-
20phr	33.32	467	-	-

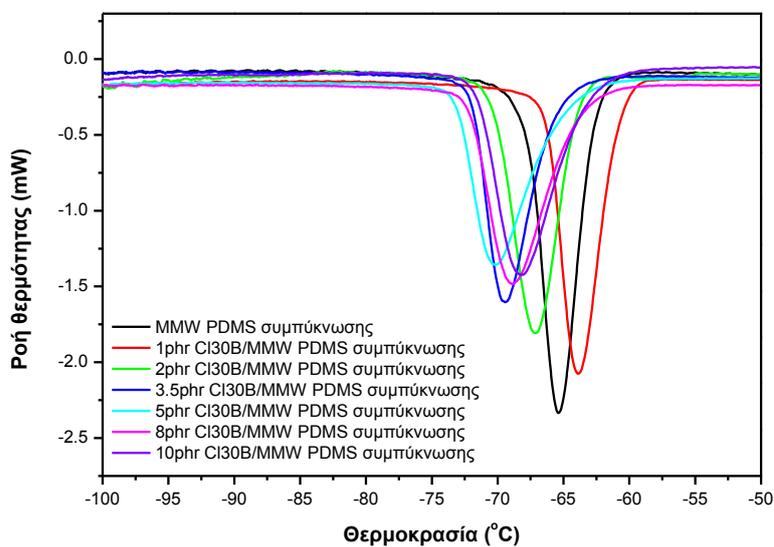
#### 7.4.2 Νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης μεσαίου μοριακού βάρους (MMW PDMS)

Από το Σχήμα 7.56-7.59 γίνεται φανερό ότι η εισαγωγή και των δύο τύπων οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη μετατοπίζει την κορυφή κρυστάλλωσης της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης προς τα αριστερά, σε όλες τις περιεκτικότητες, γεγονός που επιφέρει μείωση των τιμών της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης ( $T_c$ ). Η  $T_c$  ελαττώνεται, καθώς αυξάνει η περιεχόμενη ποσότητα του Cloisite 20A μέχρι τα 2phr και του Cloisite 30B μέχρι τα 3.5phr και στη συνέχεια αυξάνεται, και επανέρχεται περίπου στα επίπεδα της αντίστοιχης μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης. Παράλληλα, η ενθαλπία κρυστάλλωσης,  $\Delta H_c$  μειώνεται με αύξηση του ποσοστού και των δύο τύπων της τροποποιημένης αργίλου, γεγονός που υποδηλώνει την μείωση στο ποσοστό κρυσταλλικότητας του υλικού. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης,  $T_g$  των νανοσυνθέτων δε μεταβάλλεται αισθητά σε σχέση με αυτή της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης, ενώ μικρή τάση μείωσης διαπιστώνεται στη θερμοκρασία τήξης ( $T_m$ ) με την ενσωμάτωση του μέσου ενίσχυσης. Ίδια τάση ακολουθεί και η ενθαλπία τήξης,  $\Delta H_m$ , όπου μικρή μείωση διαπιστώνεται από τον Πίνακα 7.20.

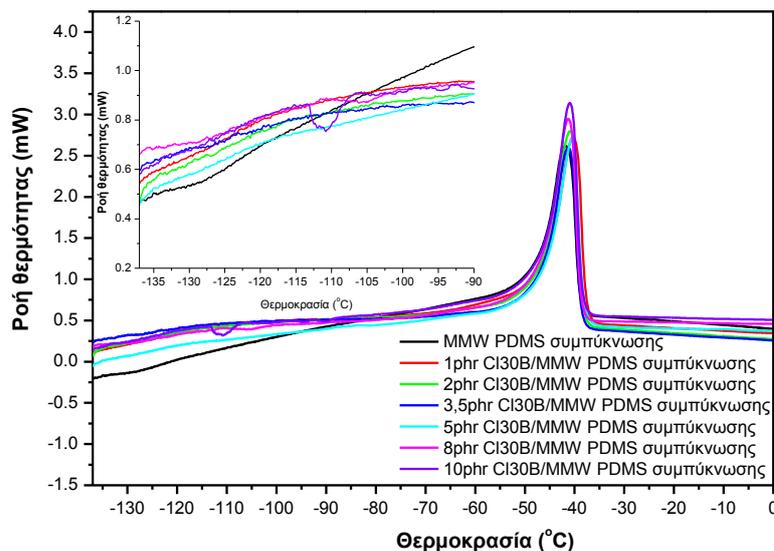
**Σχήμα 7.56:** Καμπύλες DSC νανοσυνθέτων Cloisite 20A/MMW PDMS συμπύκνωσης, κατά την ψύξη.



Σχήμα 7.57: Καμπύλες DSC νανοσυνθέτων Cloisite 20A/MMW PDMS συμπίκνωσης, κατά τη θέρμανση.



Σχήμα 7.58: Καμπύλες DSC νανοσυνθέτων Cloisite 30B/MMW PDMS συμπίκνωσης, κατά την ψύξη.



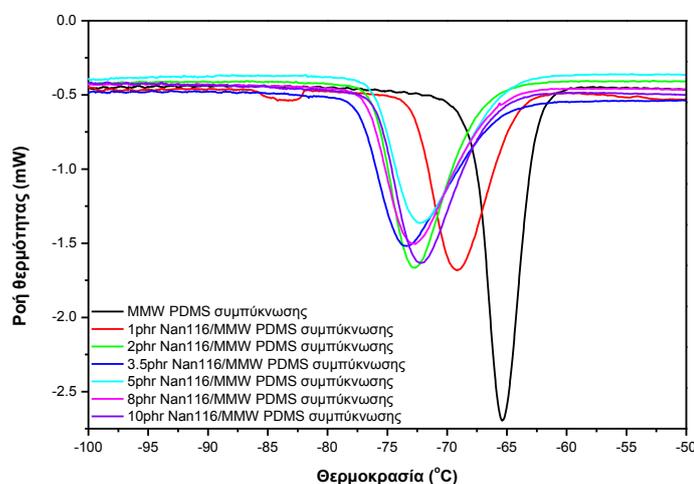
Σχήμα 7.59: Καμπύλες DSC νανοσυνθέτων Cloisite 30B/MMW PDMS συμπίκνωσης, κατά τη θέρμανση.

**Πίνακας 7.20:** Αποτελέσματα DSC για νανοσύνθετα Cloisite 20A και Cloisite 30B/MMW PDMS συμπίκνωσης.

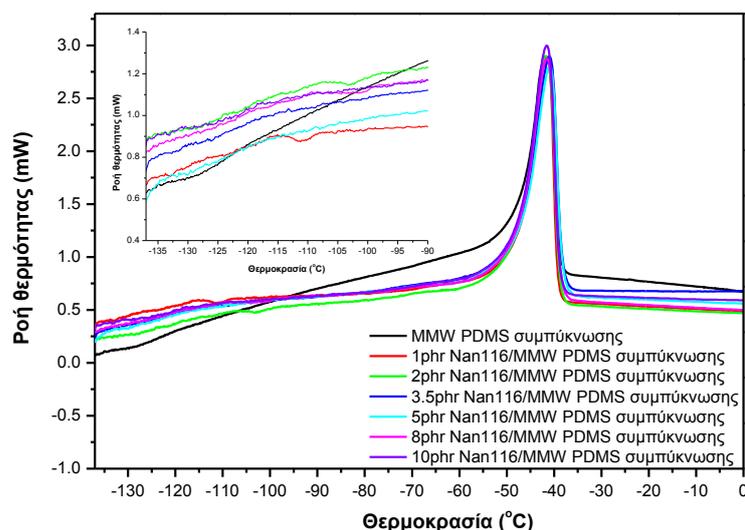
MMW PDMS συμπίκνωσης	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)
	Cloisite 20A			Cloisite 30B		
0phr	-123.4±0.6	-65.1±0.9	-46.9±0.3	-123.4±0.6	-65.1±0.9	-46.9±0.3
1phr	-122.7±1.5	-64.1±0.6	-47.1±0.0	-123.3±1.2	-60.9±0.2	-45.9±0.6
2phr	-122.2±0.3	-66.6±0.2	-48.0±0.2	-123.5±2.0	-63.1±1.1	-46.9±0.2
3.5phr	-122.0±1.5	-65.2±0.1	-47.5±0.3	-123.4±0.5	-65.6±0.1	-47.3±0.3
5phr	-122.1±1.2	-64.1±0.1	-47.3±0.3	-122.3±4.0	-65.2±0.1	-46.5±0.9
8phr	-122.0±2.2	-62.8±0.1	-46.9±0.2	-121.8±0.8	-63.6±0.5	-47.0±0.1
10phr	-123.3±2.1	-62.7±0.4	-46.4±0.9	-122.4±0.8	-63.1±0.3	-46.7±0.3

MMW PDMS συμπίκνωσης	$\Delta H_c$ (J/g)	$\Delta H_m$ (J/g)	$\Delta H_c$ (J/g)	$\Delta H_m$ (J/g)
	Cloisite 20A		Cloisite 30B	
0phr	25.47±0.64	26.41±0.35	25.47±0.64	26.41±0.35
1phr	23.72±0.50	25.22±0.04	24.40±0.71	25.39±0.07
2phr	23.71±0.30	26.58±0.27	23.80±0.69	24.96±0.01
3.5phr	23.74±1.41	25.76±0.57	23.28±0.32	24.42±0.10
5phr	23.97±0.51	27.41±1.56	22.72±0.16	23.47±0.16
8phr	24.11±0.44	27.64±0.11	22.72±0.58	22.96±0.81
10phr	24.11±1.00	27.21±1.25	21.67±0.79	23.60±1.35

Από τις μετρήσεις DSC σε νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης με μη τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη (Nanofil 116) παρατηρείται πως η κορυφή της καμπύλης «ψυχρής» κρυστάλλωσης μετατοπίζεται προς τα αριστερά, σε σχέση με αυτή της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης, για όλες τις εξεταζόμενες αναλογίες. Παράλληλα, η ενθαλπία κρυστάλλωσης και η ενθαλπία τήξης παρουσιάζονται σχεδόν αμετάβλητες σε όλες τις αναλογίες του μη τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη. Η θερμοκρασία ναλώδους μετάπτωσης και η θερμοκρασία τήξης των νανοσυνθέτων δεν διαφοροποιούνται συγκριτικά με την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη.



**Σχήμα 7.60:** Καμπύλες DSC νανοσυνθέτων Nanofil 116/MMW PDMS συμπίκνωσης, κατά την ψύξη.



Σχήμα 7.61: Καμπύλες DSC νανοσυνθέτων Nanofil116/MMW PDMS συμύκνωσης, κατά τη θέρμανση.

Πίνακας 7.21: Αποτελέσματα DSC για νανοσύνθετα Nanofil116/MMW PDMS συμύκνωσης.

MMW PDMS συμύκνωσης	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)
Nanofil 116					
0phr	-123.4±0.6	-62.1±0.9	-46.9±0.3	25.47±0.64	26.41±0.35
1phr	-122.1±0.5	-65.2±0.3	-47.9±0.3	26.29±1.29	26.79±0.96
2phr	-120.9±0.1	-67.1±0.8	-48.3±0.1	25.43±0.16	26.67±0.08
3.5phr	-122.5±0.7	-66.5±0.5	-48.1±0.3	26.20±2.31	25.49±0.63
5phr	-123.6±1.0	-66.2±0.3	-48.2±0.2	25.19±1.05	26.67±0.47
8phr	-121.5±0.5	-66.5±0.0	-48.2±0.3	25.28±0.45	26.54±0.16
10phr	-121.5±1.0	-66.8±0.3	-48.2±0.1	25.84±1.43	26.19±1.52

Μικρή μείωση του ποσοστού κρυσταλλικότητας διαπιστώθηκε στα σύνθετα μεσαίου μοριακού βάρους πολυσιλοξάνης με το συγκριτικά μη ενισχυμένο ελαστομερές, και για τους δύο τύπους οργανικά τροποποιημένου μοντιμοριλλονίτη. Η παρουσία του μοντιμοριλλονίτη φαίνεται να δυσχεραίνει την ανάπτυξη των κρυστάλλων λόγω περιορισμού στην κινητικότητα των αλυσίδων του πολυμερούς.

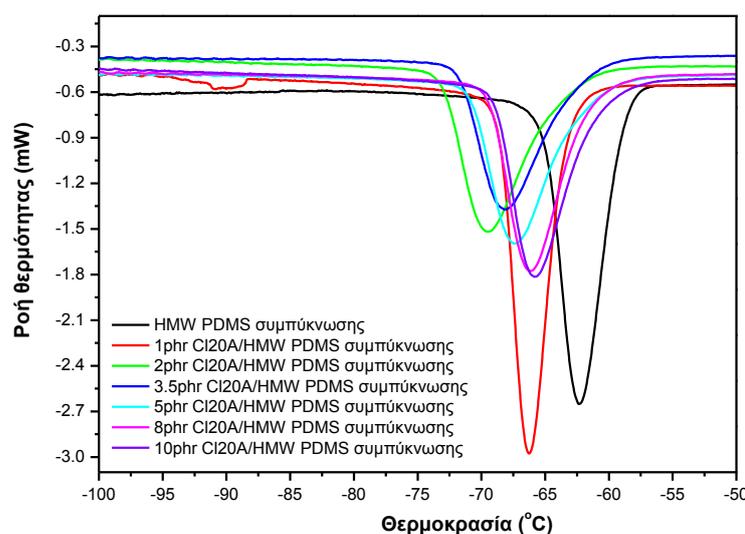
Πίνακας 7.22: Αποτελέσματα ποσοστού κρυσταλλικότητας και πάχους κρυστάλλων για νανοσύνθετα Cloisite 20A, Cloisite 30B και Nanofil 116/MMW PDMS συμύκνωσης.

Περιεκτικ ότητα μέσου ενίσχυσης	MMW PDMS συμύκνωσης					
	Cloisite 20A		Cloisite 30B		Nanofil 116	
	Κρυσταλ λικότητα (%)	Πάχος Κρυστάλλων (nm)	Κρυσταλ λικότητα (%)	Πάχος Κρυστάλλων (nm)	Κρυσταλ λικότητα (%)	Πάχος Κρυστάλλων (nm)
0phr	45.82	465	45.82	465	45.82	465
1phr	41.14	464	41.97	466	43.70	463
2phr	43.35	463	41.81	464	43.51	462
3.5phr	42.03	463	41.75	464	41.58	463
5phr	44.72	464	40.96	465	43.51	462
8phr	45.09	464	41.82	464	43.30	462
10phr	44.38	465	44.28	465	42.73	462

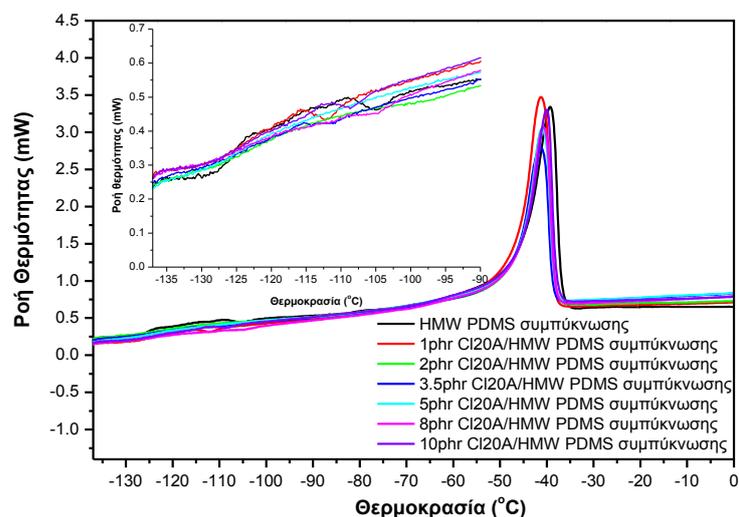
Το μέγεθος των αναπτυσσόμενων κρυσταλλιτών, που υπολογίστηκε από την εξίσωση 7.8 δεν φαίνεται να επηρεάζεται σημαντικά. Τέλος η μεγαλύτερη μείωση διαπιστώνεται στα νανοσύνθετα με μη τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη.

#### 7.4.3 Νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης υψηλού μοριακού βάρους (HMW PDMS)

Από τον Πίνακα 7.23, παρατηρείται μείωση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης με την εισαγωγή και των δύο μέσων ενίσχυσης, συγκριτικά της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης. Η ενθαλπία κρυστάλλωσης των νανοσυνθέτων Cloisite 20A και Cloisite 30B, παρουσιάζει μικρή μείωση στις τιμές της σχεδόν για όλες τις εξεταζόμενες αναλογίες. Η συμπεριφορά αυτή πιθανόν αποδίδεται στο γεγονός ότι τα πλακίδια του μοντμοριλλονίτη εισάγουν διαταραχές, περιορίζουν την κινητικότητα των αλυσίδων κατά συνέπεια το σχηματισμό των αναπτυσσόμενων κρυστάλλων, μέσα στο πλέγμα του ελαστομερούς. Οι μεταπτώσεις αυτές είναι σχετικά μικρές, γεγονός που δηλώνει ότι οι άμορφες περιοχές έχουν σχετικά περιορισμένη ικανότητα κίνησης, με δεδομένο ότι βρίσκονται εγκλωβισμένες μέσα στο αραιό πλέγμα του ελαστομερούς. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης φαίνεται να μειώνεται σε όλες τις εξεταζόμενες αναλογίες και στους δύο τύπους μέσου ενίσχυσης, γεγονός που πιθανόν να οφείλεται στην δημιουργία ατελειών στο πλέγμα του ελαστομερούς, λόγω της παρουσίας της ορυκτής αργίλου. Επίσης, η μεταβολή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης στα σύνθετα με οργανικά τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη, πιθανόν να επηρεάζεται από τη συμμετοχή της οργανικής τροποποίησης του εκάστοτε τύπου μοντμοριλλονίτη στο βουλκανισμό. Ένας ακόμη σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την μεταβολή της παρατηρούμενης μετάπτωσης, είναι ο βαθμός διασποράς που καθορίζει την δομή του λαμβανόμενου νανοσυνθέτου και εν συνεχεία οι αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στο πολυμερές και στον οργανικά τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη. Η δημιουργία ισχυρών αλληλεπιδράσεων αναμένεται να οδηγήσει σε αύξηση της  $T_g$  διότι στην περίπτωση αυτή τα μακρομόρια χρειάζονται περισσότερη ενέργεια για να μπορέσουν να κινήσουν κάποιο τμήμα τους.

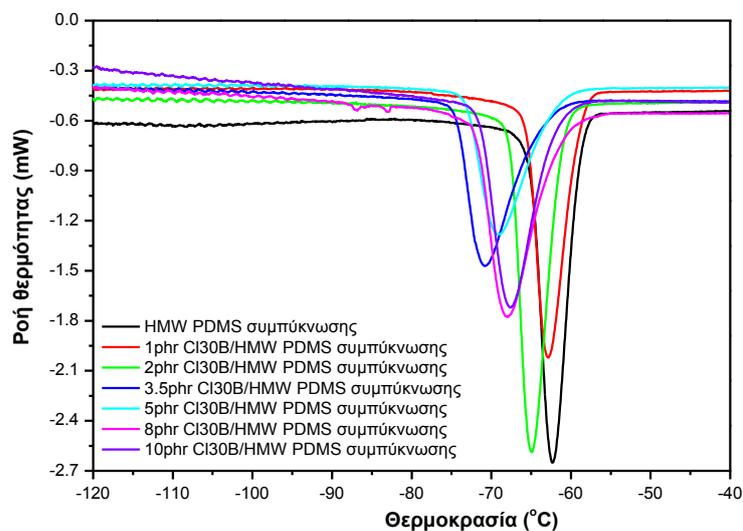


**Σχήμα 7.62:** Καμπύλες DSC νανοσυνθέτων Cloisite 20A/HMW PDMS συμπύκνωσης, κατά την ψύξη.

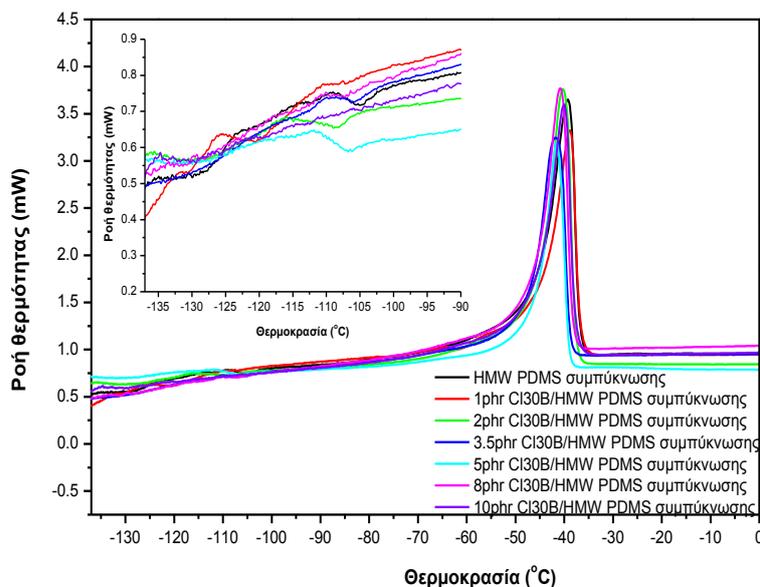


**Σχήμα 7.63:** Καμπύλες DSC νανοσυνθέτων Cloisite 20A/HMW PDMS συμπύκνωσης, κατά τη θέρμανση.

Από το Σχήμα 7.63 και 7.65 καθώς και από το Πίνακα 7.23, δεν διαπιστώνεται εμφανής μεταβολή στη θερμοκρασία καθώς και στην ενθαλπία τήξης. Όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη ενότητα, η θερμοκρασία τήξης διαμορφώνεται από την συνδυασμένη δράση παραγόντων που σε ορισμένες περιπτώσεις είναι αντικρουόμενοι. Όσον αφορά το βαθμό κρυσταλλικότητας, τα νανοσωματίδια του μοντμοριλλονίτη είναι δυνατό να λειτουργήσουν είτε ως πυρήνες κρυστάλλωσης, ευνοώντας την ανάπτυξη κρυσταλλικότητας, είτε ως διαταραχή, εμποδίζοντας την τακτική διάταξη των αλυσίδων με αποτέλεσμα την μείωσή της.



**Σχήμα 7.64:** Καμπύλες DSC νανοσυνθέτων Cloisite 30B/HMW PDMS συμπύκνωσης, κατά την ψύξη.



Σχήμα 7.65: Καμπύλες DSC νανοσυνθέτων Cloisite 30B/HMW PDMS συμπίκνωσης, κατά τη θέρμανση.

Πίνακας 7.23: Αποτελέσματα DSC για νανοσύνθετα Cloisite 20A και Cloisite 30B/HMW PDMS συμπίκνωσης.

HMW PDMS συμπύκνωσης	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_c$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_m$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_c$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_m$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
	Cloisite 20A			Cloisite 30B		
0phr	-120.8±0.5	-62.3±0.1	-39.8±1.0	-120.8±0.5	-62.3±0.1	-39.8±1.0
1phr	-121.6±1.2	-66.3±0.1	-40.8±0.7	-129.2±1.2	-62.7±0.2	-39.3±0.5
2phr	-121.5±1.0	-69.5±0.0	-40.8±0.4	-124.1±1.2	-65.3±0.5	-40.1±0.3
3.5phr	-120.8±0.6	-68.3±0.2	-41.2±0.3	-121.3±1.7	-70.8±0.2	-41.5±0.5
5phr	-126.1±0.8	-67.4±0.1	-41.0±0.1	-122.4±2.4	-69.8±0.7	-41.4±0.5
8phr	-121.1±1.3	-66.3±0.1	-40.7±0.2	-123.4±1.0	-68.3±0.5	-41.1±0.4
10phr	-123.1±2.1	-65.8±0.2	-40.4±0.4	-122.9±1.8	-67.5±0.2	-40.2±0.1

HMW PDMS συμπύκνωσης	$\Delta H_c$ (J/g)	$\Delta H_m$ (J/g)	$\Delta H_c$ (J/g)	$\Delta H_m$ (J/g)
	Cloisite 20A		Cloisite 30B	
0phr	27.99±0.21	29.72±0.48	27.99±0.21	29.72±0.48
1phr	26.13±0.13	25.23±0.54	26.32±2.05	26.73±0.51
2phr	26.27±0.19	26.70±0.91	28.95±0.51	28.27±1.51
3.5phr	25.49±0.60	25.58±0.60	26.48±0.25	26.51±0.13
5phr	26.17±0.16	25.55±0.12	26.06±2.54	26.54±2.88
8phr	26.60±0.55	26.57±0.40	27.49±0.76	26.81±0.09
10phr	27.06±0.25	28.11±0.76	26.74±0.50	26.47±0.91

Αντίστοιχα με τα αποτελέσματα της πολυσιλοξάνης χαμηλού και μεσαίου μοριακού βάρους, έτσι και στα σύνθετα υψηλού μοριακού βάρους, διαπιστώνεται μείωση του ποσοστού κρυσταλλικότητας σε όλες τις εξεταζόμενες αναλογίες και των δύο τύπων οργανικά

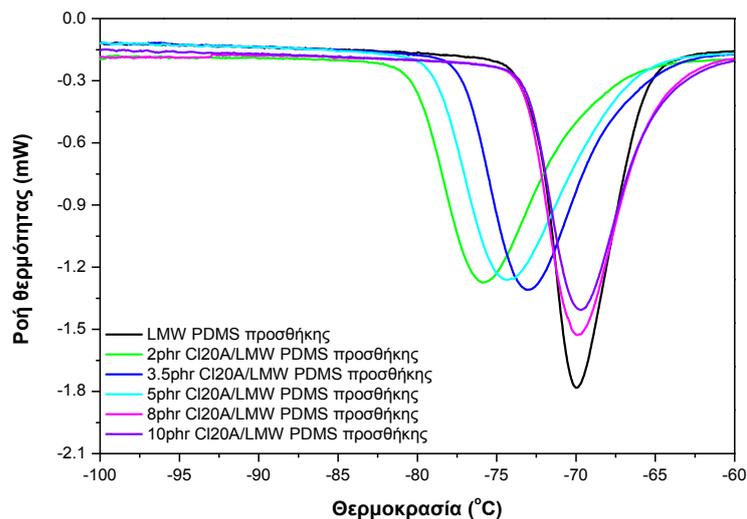
τροποποιημένου μοντιμοριλλονίτη. Το πάχος των κρυστάλλων, δεν φαίνεται να επηρεάζεται από το μέσο ενίσχυσης συγκριτικά της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης για όλες τις περιεκτικότητες σε μέσο ενίσχυσης.

**Πίνακας 7.24:** Αποτελέσματα ποσοστού κρυσταλλικότητας και πάχους κρυστάλλων για νανοσύνθετα Cloisite 20A και Cloisite 30B/HMW PDMS συμπύκνωσης.

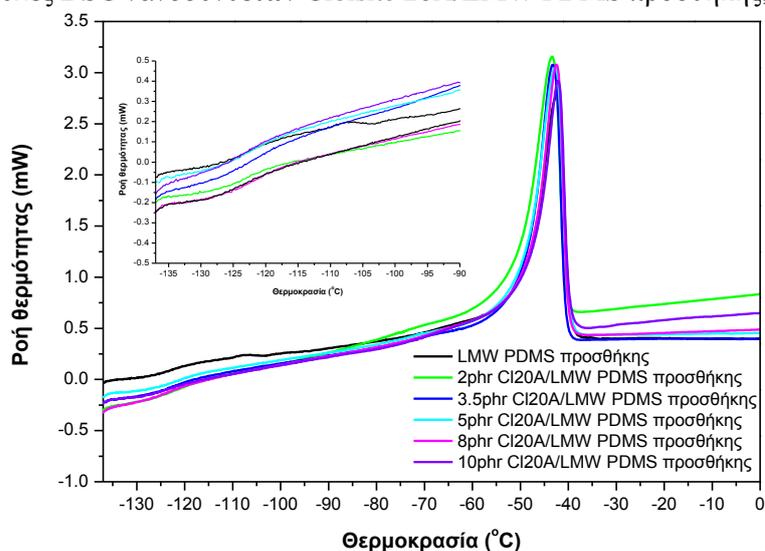
Περιεκτικότητα μέσου ενίσχυσης	HMW PDMS συμπύκνωσης			
	Cloisite 20A		Cloisite 30B	
	Κρυσταλλικότητα (%)	Πάχος Κρυστάλλων (nm)	Κρυσταλλικότητα (%)	Πάχος Κρυστάλλων (nm)
0phr	48.49	476	48.49	476
1phr	41.16	475	43.60	477
2phr	43.56	475	46.12	476
3.5phr	41.72	474	43.24	474
5phr	41.68	475	43.30	474
8phr	43.35	475	43.74	474
10phr	45.85	475	43.18	476

#### 7.4.4 Νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης προσθήκης χαμηλού μοριακού βάρους (LMW PDMS)

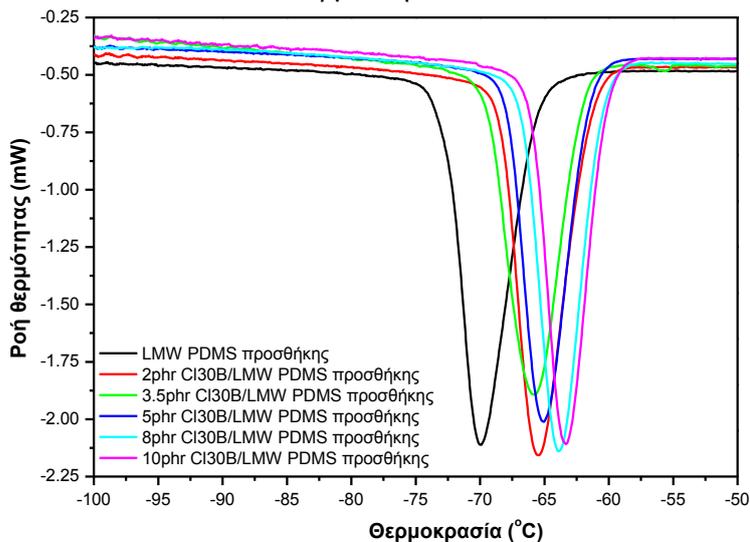
Από το Σχήμα 7.66, παρατηρείται πως η εισαγωγή του Cloisite 20A στην πολυσιλοξάνη προσθήκης μειώνει τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης, για ποσοστά ενίσχυσης 2-5phr ενώ σε μεγαλύτερες αναλογίες οι τιμές πλησιάζουν αυτές της μη ενισχυμένης σιλικόνης. Οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης και τήξης δεν φαίνεται να διαφοροποιούνται. Σημαντική διαφοροποίηση διαπιστώνεται στα νανοσύνθετα Cloisite 30B όπου η θερμοκρασία κρυστάλλωσης των νανοσυνθέτων αυξάνεται συγκριτικά με την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη, σε όλες τις εξεταζόμενες αναλογίες. Μικρή αύξηση διαπιστώνεται και στη θερμοκρασία τήξης των συνθέτων, ενώ η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης φαίνεται να μην επηρεάζεται. Τέλος οι ενθαλπίες κρυστάλλωσης και τήξης φαίνεται να μην επηρεάζονται από την εισαγωγή του Cloisite 20A. Για τα νανοσύνθετα του Cloisite 30B παρατηρείται αυξητική τάση των ενθαλπιών ιδιαίτερα στην περιοχή των υψηλότερων αναλογιών ενίσχυσης (8,10phr). Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί σε αυξημένες αλληλεπιδράσεις που πιθανά αναπτύσσονται με την παρουσία των πολικών ομάδων της οργανικής τροποποίησης του μέσου αυτού που οδηγούν σε σταθερότερες κρυσταλλικές δομές.



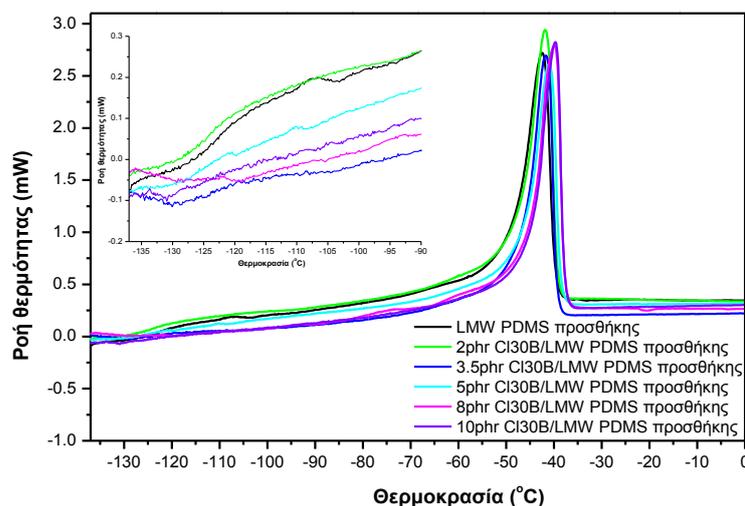
Σχήμα 7.66: Καμπύλες DSC νανοσυνθέτων Cloisite 20A/LMW PDMS προσθήκης, κατά την ψύξη.



Σχήμα 7.67: Καμπύλες DSC νανοσυνθέτων Cloisite 20A/LMW PDMS προσθήκης, κατά τη θέρμανση.



Σχήμα 7.68: Καμπύλες DSC νανοσυνθέτων Cloisite 30B/LMW PDMS προσθήκης, κατά την ψύξη.



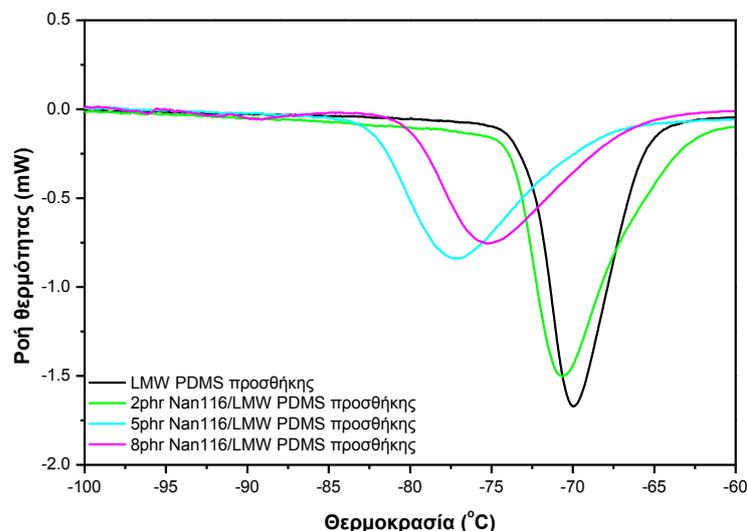
Σχήμα 7.69: Καμπύλες DSC νανοσυνθέτων Cloisite 30B/LMW PDMS προσθήκης, κατά τη θέρμανση.

Πίνακας 7.25: Αποτελέσματα DSC για νανοσύνθετα Cloisite 20A και Cloisite 30B/LMW PDMS προσθήκης.

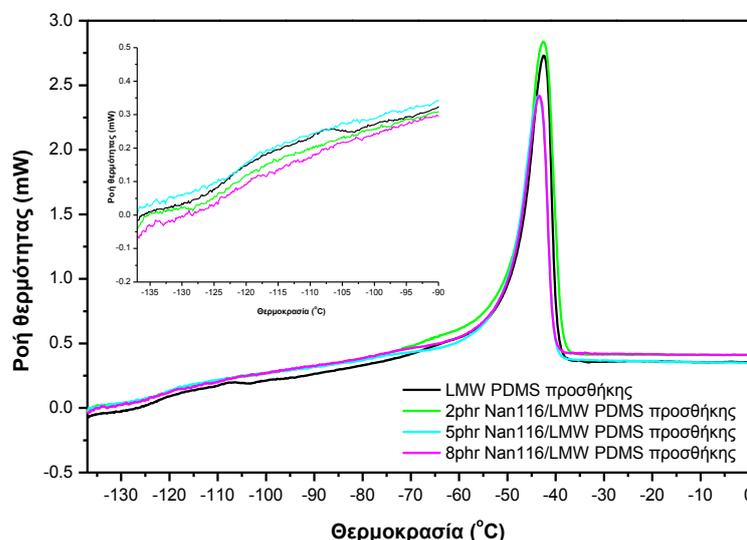
LMW PDMS προσθήκης	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)
	Cloisite 20A			Cloisite 30B		
0phr	-124.1±0.2	-69.8±0.2	-42.2±0.4	-124.1±0.2	-69.8±0.2	-42.2±0.4
2phr	-122.6±0.4	-75.8±0.1	-43.4±0.0	-124.1±0.4	-65.6±0.2	-41.2±1.0
3.5phr	-122.9±0.4	-73.1±0.1	-43.1±0.2	-122.5±0.1	-66.2±0.7	-41.7±0.1
5phr	-123.4±0.4	-74.6±0.3	-42.6±0.4	-125.3±0.6	-65.0±0.0	-40.9±0.3
8phr	-124.8±0.1	-69.6±0.5	-42.8±0.5	-122.1±0.8	-65.1±1.7	-40.1±0.2
10phr	-122.9±0.4	-69.7±0.1	-42.3±0.1	-127.0±2.1	-63.4±0.2	-39.9±0.2

LMW PDMS προσθήκης	$\Delta H_c$ (J/g)	$\Delta H_m$ (J/g)	$\Delta H_c$ (J/g)	$\Delta H_m$ (J/g)
	Cloisite 20A		Cloisite 30B	
0phr	25.99±0.49	26.78±0.11	25.99±0.49	26.78±0.11
2phr	26.31±0.18	24.45±1.20	26.99±1.19	27.39±1.62
3.5phr	26.79±0.32	26.12±0.62	27.76±0.88	27.55±0.86
5phr	27.58±0.54	24.96±0.07	27.81±0.22	28.13±0.67
8phr	24.80±1.76	25.52±0.33	29.33±1.09	29.45±0.54
10phr	25.95±0.08	24.83±0.07	30.10±1.71	29.84±1.44

Από το Σχήμα 7.70 και από το Πίνακα 7.26, παρατηρείται ότι η εισαγωγή του μη τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη, μειώνει τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης καθώς και το εμβαδό της καμπύλης, ενώ φαίνεται να διατηρούνται σταθερές οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης και τήξης.



Σχήμα 7.70: Καμπύλες DSC νανοσυνθέτων Nanofil 116/LMW PDMS προσθήκης, κατά την ψύξη.



Σχήμα 7.71: Καμπύλες DSC νανοσυνθέτων Nanofil 116/LMW PDMS προσθήκης, κατά τη θέρμανση.

Πίνακας 7.26: Αποτελέσματα ποσοστού κρυσταλλικότητας και πάχους κρυστάλλων για νανοσύνθετα Nanofil116/LMW PDMS προσθήκης.

LMW PDMS προσθήκης	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$\Delta H_m$ (J/g)
Nanofil 116					
0phr	-124.1±0.2	-69.8±0.2	-42.2±0.4	25.99±0.49	26.78±0.11
2phr	-123.2±0.1	-70.6±0.1	-42.6±0.1	25.45±0.13	26.43±0.05
5phr	-122.0±0.8	-77.1±0.2	-44.2±0.7	26.69±0.08	25.21±0.20
8phr	-123.3±1.1	-75.6±0.5	-43.4±0.0	27.09±0.07	26.47±1.29

Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 7.27, διαπιστώνεται μείωση στο ποσοστό κρυσταλλικότητας για τα σύνθετα Cloisite 20A και Nanofil 116, ενώ αύξηση διαπιστώνεται στα νανοσύνθετα Cloisite 30B. Σύμφωνα με τους Wang et al. [12], η διασπορά των στρωμάτων του μέσου ενίσχυσης στην πολυμερική μήτρα παρέχει πυρήνες κρυστάλλωσης, οι οποίοι προσφέρουν επιπλέον κρυσταλλικότητα. Συνεπώς η διαφοροποίηση στο ποσοστό κρυστάλλωσης πιθανόν προκύπτει από την διαφορετικής τάξεως διασπορά των

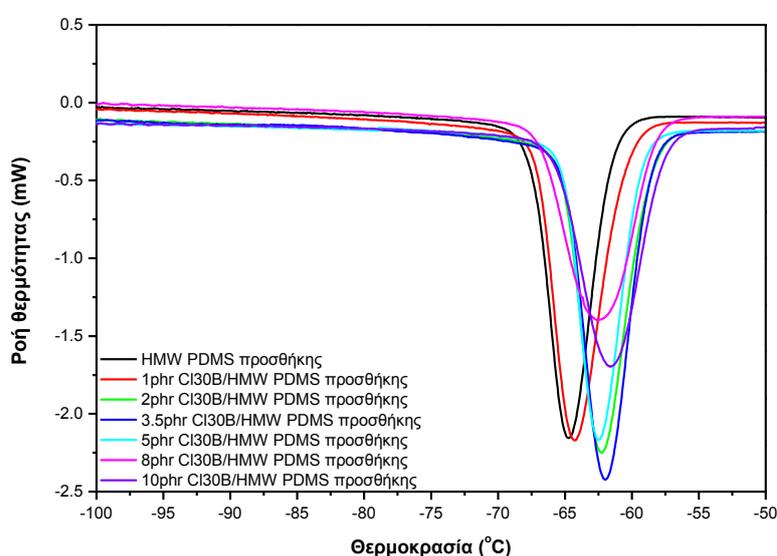
νανοσωματιδίων στην μάζα του πολυμερούς. Τέλος το πάχος των αναπτυσσόμενων κρυστάλλων δεν φαίνεται ούτε σε αυτή την περίπτωση να επηρεάζεται από το μέσο ενίσχυσης που χρησιμοποιείται κάθε φορά.

**Πίνακας 7.27:** Αποτελέσματα ποσοστού κρυσταλλικότητας και πάχους κρυστάλλων για νανοσύνθετα Cloisite 20A, Cloisite 30B και Nanofil116/LMW PDMS προσθήκης.

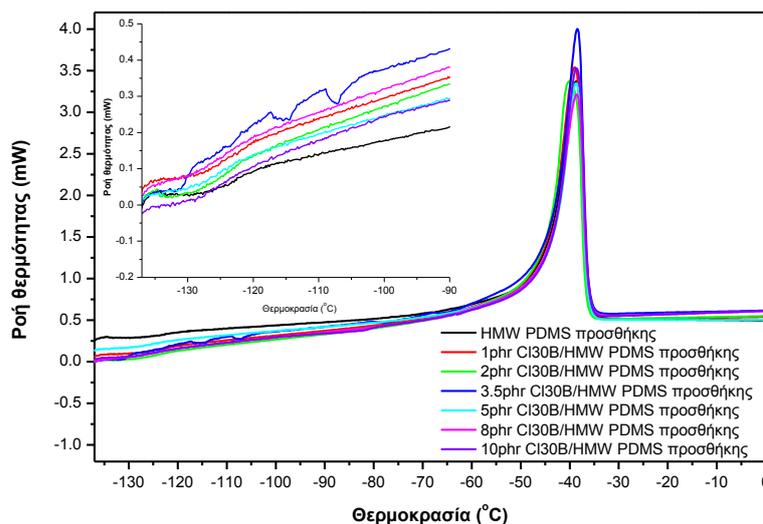
Περιεκτικ ότητα μέσου ενίσχυσης	LMW PDMS προσθήκης					
	Cloisite 20A		Cloisite 30B		Nanofil 116	
	Κρυσταλ λικότητα (%)	Πάχος Κρυστάλλων (nm)	Κρυσταλ λικότητα (%)	Πάχος Κρυστάλλων (nm)	Κρυσταλ λικότητα (%)	Πάχος Κρυστάλλων (nm)
0phr	43.68	472	43.68	472	43.68	472
2phr	39.89	470	44.68	474	43.12	472
3.5phr	42.61	471	44.95	473	-	-
5phr	40.72	472	45.89	475	41.12	468
8phr	41.64	471	48.05	476	43.19	470
10phr	40.52	472	48.68	476	-	-

#### 7.4.5 Νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης προσθήκης υψηλού μοριακού βάρους (HMW PDMS)

Από το Σχήμα 7.72, παρατηρείται πως η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων Cloisite 30B, δεν επηρεάζει καμία από τις εξεταζόμενες θερμοκρασίες, με μικρές διακυμάνσεις να παρατηρούνται στις ενθαλπίες κρυστάλλωσης και τήξης, χωρίς ωστόσο μεγάλες αποκλίσεις από την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη.



**Σχήμα 7.72:** Καμπύλες DSC νανοσυνθέτων Cloisite 30B/HMW PDMS προσθήκης, κατά την ψύξη.



**Σχήμα 7.73:** Καμπύλες DSC νανοσυνθέτων Cloisite 30B/HMW PDMS προσθήκης, κατά τη θέρμανση.

**Πίνακας 7.28:** Αποτελέσματα DSC για νανοσύνθετα Cloisite 30B/HMW PDMS προσθήκης.

HMW PDMS προσθήκης	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_c$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_m$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta H_c$ (J/g)	$\Delta H_m$ (J/g)
0phr	-125.1 $\pm$ 0.7	-64.7 $\pm$ 0.0	-39.0 $\pm$ 0.4	26.72 $\pm$ 2.48	26.29 $\pm$ 0.29
1phr	-124.8 $\pm$ 0.2	-64.1 $\pm$ 0.2	-39.7 $\pm$ 0.9	26.95 $\pm$ 0.22	28.21 $\pm$ 0.67
2phr	-122.8 $\pm$ 1.3	-62.3 $\pm$ 0.1	-39.4 $\pm$ 1.0	27.12 $\pm$ 0.54	28.22 $\pm$ 0.93
3.5phr	-127.6 $\pm$ 2.5	-61.6 $\pm$ 0.5	-38.5 $\pm$ 0.1	26.05 $\pm$ 0.19	26.43 $\pm$ 0.85
5phr	-126.3 $\pm$ 0.8	-62.0 $\pm$ 0.6	-39.1 $\pm$ 0.5	25.38 $\pm$ 0.30	28.02 $\pm$ 0.16
8phr	-122.1 $\pm$ 0.3	-62.2 $\pm$ 0.5	-39.4 $\pm$ 1.1	25.17 $\pm$ 0.60	26.34 $\pm$ 0.51
10phr	-125.4 $\pm$ 1.5	-61.6 $\pm$ 0.0	-38.6 $\pm$ 0.2	25.42 $\pm$ 1.48	25.12 $\pm$ 1.05

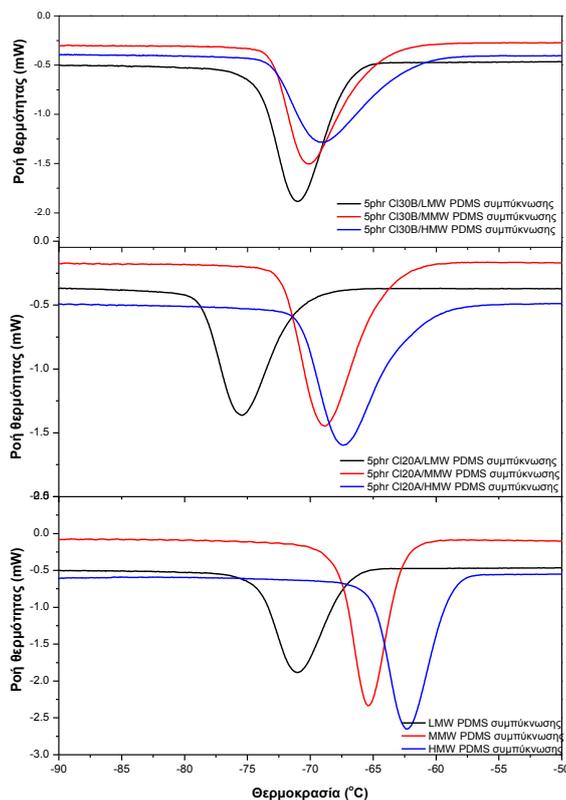
#### 7.4.6 Σχολιασμός αποτελεσμάτων διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC)

Από τον Πίνακα 7.29 και από το Σχήμα 7.74, διαπιστώνεται σαφής αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης με αύξηση του μοριακού βάρους της πολυσιλοξάνης για όλους τους τύπους μέσου ενίσχυσης. Όσο χαμηλότερο είναι το μοριακό βάρος, τόσο ευκολότερη είναι η διασπορά των νανοσωματιδίων, γεγονός που φαίνεται να επιδρά καθοριστικά στην κρυστάλλωση του υλικού. Στα συστήματα όπου διαπιστώθηκε μέσω της περίθλασης ακτίνων X πλήρης διασπορά (πολυσιλοξάνη χαμηλού μοριακού βάρους), τα νανοφιλίδια λειτουργούν ως πυρήνες κρυστάλλωσης με αποτέλεσμα να ευνοείται η κρυστάλλωση και να πραγματοποιείται σε χαμηλότερη θερμοκρασία έναντι των συστημάτων που διαπιστώθηκε σαφής κορυφή περίθλασης. Επίσης με την καλή διασπορά ευνοείται και η κινητικότητα των αλυσίδων με αποτέλεσμα να ενισχύεται σε μεγαλύτερο βαθμό η κρυστάλλωση του υλικού. Η θερμοκρασία τήξης δεν φαίνεται να επηρεάζεται σημαντικά από το μοριακό βάρος της πολυσιλοξάνης. Μικρή αύξηση της θερμοκρασία τήξης διαπιστώνεται στην πολυσιλοξάνη υψηλού μοριακού βάρους, όπου πιθανόν τμήματα αλυσίδων πολυμερούς έχουν εγκλωβιστεί ανάμεσα στα φιλίδια του ελαστομερούς, με αποτέλεσμα να δυσχεραίνεται η κινητικότητα κατά την τήξη. Στα συστήματα χαμηλού και μεσαίου μοριακού βάρους, η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων του Cloisite 20A, φαίνεται να ευνοεί την κρυστάλλωση οδηγώντας την σε

χαμηλότερη θερμοκρασία κρυστάλλωσης έναντι των νανοσωματιδίων του Cloisite 30B, ενώ στην πολυσιλοξάνη υψηλού μοριακού βάρους φαίνεται να εξισορροπείται. Αντίστοιχα με την κρυστάλλωση και στην τήξη διαπιστώνεται η ίδια συμπεριφορά, με μικρότερη βέβαια διαφορά των τιμών.

**Πίνακας 7.29:** Αποτελέσματα DSC νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης.

PDMS συμπύκνωσης	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$\Delta H_m$ (J/g)
LMW	-121.4±0.8	-70.9±0.1	-44.5±0.5	26.37±1.61	27.56±0.28
5phr CI20A/LMW	-117.3±2.9	-75.6±0.3	-46.5±0.7	23.10±0.98	21.54±2.38
5phr CI30B/LMW	-121.8±0.2	-71.3±0.3	-44.3±0.4	26.88±0.53	27.39±0.04
MMW	-123.4±0.6	-65.1±0.9	-46.9±0.3	25.47±0.64	26.41±0.35
5phr CI20A/MMW	-122.1±1.2	-70.1±0.1	-47.3±0.3	23.97±0.51	27.41±1.56
5phr CI30B/MMW	-122.3±4.0	-65.2±0.1	-46.5±0.9	22.72±0.16	23.47±0.16
HMW	-120.8±0.5	-62.3±0.1	-39.8±1.0	27.99±0.21	29.72±0.48
5phr CI20A/HMW	-126.1±0.8	-67.4±0.1	-41.0±0.1	26.17±0.16	25.55±0.12
5phr CI30B/HMW	-122.4±2.4	-69.8±0.7	-41.4±0.5	26.06±2.54	26.54±2.88



**Σχήμα 7.74:** Καμπύλες DSC μη ενισχυμένων και νανοσυνθέτων Cloisite 30B και Cloisite 20A πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης, κατά την ψύξη.

Οι Burnside και Giannelis <sup>[5]</sup>, προκειμένου να χαρακτηρίσουν τη φύση του δεσμευμένου πολυμερούς, (δηλαδή των αλυσίδων εκείνων που έχουν εγκλωβιστεί ανάμεσα στα αργιλικά πλακίδια και αλληλεπιδρούν ισχυρά με αυτά) εξασφάλισαν στοιχεία από υβρίδια πολυδιμεθυλοσιλοξάνης συμπύκνωσης υψηλού μοριακού βάρους με τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη στα οποία το μη δεσμευμένο πολυμερές έχει απομακρυνθεί. Τα δείγματα αυτά παρουσιάζουν μια διευρυμένη θερμοκρασία ναλώδους μετάπτωσης, σε θερμοκρασίες οι

οποίες είναι γενικά υψηλότερες από αυτές της μη ενισχυμένης PDMS συμπύκνωσης. Σε περιπτώσεις που έχει επιτευχθεί αποφολιδωμένη δομή και έτσι το πολυμερές δεν περιορίζεται ανάμεσα στα πυριτικά πλακίδια, η μετάπτωση εντοπίζεται και η  $T_g$  δεν μεταβάλλεται σημαντικά με αύξηση του περιεχομένου του μοντμοριλλονίτη, όπως παρατηρήθηκε στη συγκεκριμένη εργασία στα δοκίμια περιεκτικότητας μεγαλύτερης των 3.5 phr.

Οι Wang et al. <sup>[12]</sup> παρατήρησαν ότι το σημείο τήξης των νανοσυνθέτων σιλικόνης αυξάνεται με την εισαγωγή 5 και 10phr μέσου ενίσχυσης, ενώ ελαττώνεται με την προσθήκη 20 phr. Αυτό οφείλεται στο συνδυασμό τριών παραγόντων: i) Η κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων ελαττώνεται λόγω της ένταξής τους μεταξύ των φυλλιδίων του οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη και οδηγεί σε αύξηση της θερμοκρασίας τήξης. ii) Η διασπορά των στρωμάτων του μέσου ενίσχυσης στην πολυμερική μήτρα παρέχει πυρήνες κρυστάλλωσης, οι οποίοι προσφέρουν επιπλέον κρυσταλλικότητα. Η αύξηση του πάχους του κρυσταλλικού πλέγματος επιφέρει αύξηση του σημείου τήξης. iii) Η θερμοκρασία τήξης εξαρτάται από την πυκνότητα πλέγματος του συστήματος σιλικόνης/OMMT. Το μέσο διασταύρωσης δύναται να αντιδράσει τόσο με τη σιλικόνη, όσο και με την οργανική τροποποίηση, με επακόλουθο να παρατηρείται ανολοκλήρωτος βουλκανισμός, ο οποίος προκαλεί μείωση της  $T_m$ . Οι παράγοντες αυτοί φαίνεται να καθορίζουν τη συμπεριφορά της  $T_m$  και στα δικά μας πειράματα.

Οι δομές των νανοσυνθέτων, όπου η μετάπτωση δεν είναι αρκετά εμφανής, ώστε να μπορέσει να υπολογιστεί η αντίστοιχη θερμοκρασία, δείχνουν την ύπαρξη περιορισμένης δυνατότητας κίνησης των πολυμερικών αλυσίδων οι οποίες είναι εγκλωβισμένες ανάμεσα στα πλακίδια της αργίλου ή στο πλέγμα του ελαστομερούς <sup>[26]</sup>. Οι Fragiadakis και Pissis <sup>[27]</sup>, παρασκεύασαν νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης με νανοσωματίδια διοξειδίου του πυριτίου, όπου διαπίστωσαν ότι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης παραμένει πρακτικά αμετάβλητη με την προσθήκη του μέσου ενίσχυσης.

Κατά την θέρμανση πολυσιλοξάνης, έχει παρατηρηθεί από αρκετές ερευνητικές ομάδες, διπλή κορυφή τήξης <sup>[28, 29, 30, 31]</sup>. Οι Soutzidou et al. <sup>[31]</sup> διαπίστωσαν διπλή κορυφή, εκ των οποίων η μικρής ενθαλπίας πρώτη κορυφή οφείλεται σε τήξη και επανακρυστάλλωση μη σταθερών κρυστάλλων που έχουν δημιουργηθεί κατά την διάρκεια της ψύξης και το φαινόμενο αυτό παρατηρήθηκε σε επαναλαμβανόμενες μετρήσεις.

Οι Patwardhan et al. <sup>[22]</sup>, διαπίστωσαν μικρή εξάρτηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης με αύξηση της αναλογίας του διοξειδίου του πυριτίου σε σύνθετα πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης. Ωστόσο με αύξηση της περιεκτικότητας των νανοσωματιδίων διαπιστώθηκε μείωση της ενθαλπίας τήξης των νανοσυνθέτων, γεγονός που οδηγεί σε μείωση της κρυσταλλικότητας του υλικού.

Σε εργασία των Aranguren et al. <sup>[32]</sup>, η εισαγωγή διοξειδίου του πυριτίου σε πολυσιλοξάνη προσθήκης, οδήγησε σε μείωση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης του μη βουλκανισμένου ελαστομερούς, όσο η αναλογία αυξάνεται. Η συμπεριφορά αυτή απεδόθη σε πιθανές εσωτερικές τάσεις που προσδίδονται από το μέσο ενίσχυσης σε χαμηλές θερμοκρασίες, γεγονός που ενισχύεται όσο η αναλογία αυξάνεται.

Οι Yim et al. <sup>[33]</sup>, διαπίστωσαν μεταβολή στην θερμοκρασία κρυστάλλωσης ανάλογα με τον τύπο του διοξειδίου του πυριτίου που χρησιμοποιείται κάθε φορά. Η τροποποίηση του διοξειδίου του πυριτίου οδηγεί σε μεταβολή της διεπιφανειακής ενέργειας, με αποτέλεσμα να αυξάνονται οι αλληλεπιδράσεις, γεγονός που οδηγεί σε μείωση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης. Στην περίπτωση των μη τροποποιημένων σωματιδίων διαπιστώνεται αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης όσο αυξάνεται η ποσότητα του μέσου ενίσχυσης.

## 7.5 Συμπεράσματα

Για το χαρακτηρισμό της δομής των νανοσυνθέτων σιλικόνης συμπύκνωσης και προσθήκης, εφαρμόστηκε η ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X (XRD). Μέσω της ανάλυσης αυτής, δεν διαπιστώθηκε κορυφή περίθλασης που να προέρχεται από το μοντμοριλλονίτη για όλες τις εξεταζόμενες αναλογίες του Cloisite 20A/LMW PDMS συμπύκνωσης, ενώ μικρής έντασης κορυφή διαπιστώθηκε στις αναλογίες 8 και 10phr Cloisite 30B. Το γεγονός αυτό πιθανόν να οφείλεται στην καλή διασπορά που έχει επιτευχθεί και στους δύο τύπους συνθέτου, με την παρουσία των πλήρως διεσπαρμένων πλακιδίων να κυριαρχεί. Στα σύνθετα μεσαίου μοριακού βάρους δεν διαπιστώθηκε κορυφή για τις περιεκτικότητες 1, 2, 3.5 και 5phr Nanofil 116 εξαιτίας της χαμηλής έντασης απορρόφησης της ορυκτής αργίλου και του μικρού περιεχομένου της σε αυτά. Σε μεγαλύτερες αναλογίες, καταγράφεται μετατόπιση της κορυφής του Nanofil 116 σε χαμηλότερη ένταση, ανεπαίσθητη μείωση της γωνίας 2θ και αμελητέα αύξηση της απόστασης των πλακιδίων του. Για όλες τις εξεταζόμενες συγκεντρώσεις Cloisite 30B σε σιλικόνη, η κορυφή περίθλασης της αργίλου μεταπίπτει σε χαμηλότερη ένταση, η οποία ελαττώνεται, μειούμενης της περιεκτικότητας του και μεταπίπτει σε ελαφρώς μικρότερες γωνίες. Για τις αναλογίες 1, 2 και 3.5 phr Cloisite 20A, δεν παρατηρείται καμία κορυφή, γεγονός που αποδίδεται στην πλήρη διασπορά των φιλιδίων του μέσου ενίσχυσης στην πολυμερική μήτρα. Για τις περιεκτικότητες 5, 8 και 10phr Cloisite 20A, η κορυφή περίθλασης της αργίλου μεταβαίνει σε χαμηλότερες γωνίες και σε χαμηλότερη ένταση. Η μετατόπιση των κορυφών των δύο εξεταζόμενων εμπορικών τύπων μοντμοριλλονίτη (Cloisite 30B και 20A) σε μικρότερες γωνίες επηρεάζεται καθοριστικά από την οργανική τροποποίηση που φέρουν μέσω ιοντοεναλλαγής και η οποία τα καθιστά πιο οργανόφιλα, προκαλεί διάνοιξη των φιλιδίων του μέσου ενίσχυσης, με αποτέλεσμα την αύξηση του πάχους των διάκενων μεταξύ των αργιλικών πλακιδίων. Το γεγονός αυτό ευνοεί, με κατάλληλες συνθήκες ανάμειξης, την ένταξη των πολυμερικών αλυσίδων στο διάκενο των πλακιδίων του αργιλοπυριτικού μέσου ενίσχυσης και στη συνέχεια τη διασπορά τους στη μήτρα της πολυσιλοξάνης. Η διάνοιξη που επιτυγχάνεται για τα νανοςύνθετα 5, 8 και 10 phr Cloisite 20A/PDMS είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη των νανοσυνθέτων Cloisite 30B/PDMS, λαμβάνοντας υπόψη ότι το Cloisite 20A χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερο διάκενο. Από την άλλη πλευρά, τα νανοςύνθετα Cloisite 30B/PDMS στις αναλογίες αυτές παρουσιάζουν κορυφές μικρότερης έντασης, χαρακτηριστικό που συνδέεται με την ποσότητα των μη-διεσπαρμένων δομών της ορυκτής αργίλου. Η συμπεριφορά αυτή ενδεχομένως συνδέεται με τον το μειωμένο ρυθμό αύξησης του ιζώδους καθώς και με τον αυξημένο χρόνο βουλκανισμού που παρουσιάζουν τα νανοςύνθετα σε αυτή την περιοχή συγκεντρώσεων σε σχέση με αυτόν των νανοσυνθέτων Cloisite 20A/PDMS και Nanofil 116/PDMS. Επομένως, δίνεται περισσότερος χρόνος στις αλυσίδες πολυμερούς να εισχωρήσουν αποτελεσματικά μεταξύ των φιλιδίων του Cloisite 30B. Στα νανοςύνθετα πολυσιλοξάνης υψηλού μοριακού βάρους με οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη (Cloisite 30B και Cloisite 20A) διαπιστώθηκαν κορυφές χαμηλότερης έντασης και μετατοπισμένες σε μικρότερες γωνίες, δηλώνοντας την παρουσία εμφωλιασμένης και μερικώς αποφολιδομένης δομής. Σε υψηλές συγκεντρώσεις παρατηρήθηκε υψηλή ένταση, χωρίς μετατόπιση της κορυφής, γεγονός που υποδηλώνει την παρουσία συσσωματωμάτων και συνεπώς δομή μικροσυνθέτου. Στα σύνθετα πολυσιλοξάνης προσθήκης χαμηλού μοριακού βάρους και για αναλογίες 1 και 2phr Cloisite 30B και Cloisite 20A δεν διαπιστώθηκε κορυφή περίθλασης. Αντίθετα σε υψηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρήθηκε μικρότερης έντασης κορυφή με ταυτόχρονη μετατόπιση προς

τα αριστερά, φαινόμενο που όπως αναφέρθηκε οφείλεται στην εμφωλιασμένη δομή. Τέλος, καλή διασπορά διαπιστώθηκε για τα σύνθετα υψηλού μοριακού βάρους πολυσιλοξάνης προσθήκης ειδικότερα σε χαμηλές αναλογίες, με εμφάνιση της κορυφής για αναλογίες μεγαλύτερη των 5phr. Η λαμβανόμενη δομή του νανοσυνθέτου αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για τον προσδιορισμό των τελικών ιδιοτήτων των υβριδικών αυτών συστημάτων.

Για τη μελέτη της συμπεριφοράς της πολυσιλοξάνης και των νανοσυνθέτων της κατά τη θερμική αποδόμηση χρησιμοποιήθηκε η θερμοβαρουμετρική ανάλυση (TGA). Στα σύνθετα της πολυσιλοξάνης χαμηλού μοριακού βάρους συμπύκνωσης διαπιστώθηκε βελτίωση της θερμικής σταθερότητας με την εισαγωγή και των δύο τύπων οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη (Cloisite 20A, Cloisite 30B). Η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων του υδροξυαπατίτη, οδήγησε σε μείωση της έναρξης αποδόμησης, με μικρή αύξηση της θερμοκρασίας μέγιστου ρυθμού αποδόμησης. Το διοξείδιο του πυριτίου (Aerosil R972) επιφέρει μείωση των θερμοκρασιών έναρξης και μέγιστου ρυθμού αποδόμησης, αυξάνοντας σημαντικά το υπόλειμμα της καύσης. Η έναρξη της αποδόμησης των νανοσυνθέτων της πολυσιλοξάνης μεσαίου μοριακού βάρους με μη τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη (Nanofil 116) λαμβάνει χώρα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με αυτές της καθαρής σιλικόνης, για όλες τις εξεταζόμενες αναλογίες. Αντίθετα, τα νανοςύνθετα που ενισχύθηκαν με Cloisite 30B και 20A παρουσίασαν βελτίωση των θερμοκρασιών έναρξης και μέγιστου ρυθμού αποδόμησης, σε σύγκριση με αυτά της μη ενισχυμένης σιλικόνης για όλες τις εξεταζόμενες συγκεντρώσεις. Η αύξηση αυτή γίνεται εντονότερη με την αύξηση της ποσότητας των δύο οργανικά τροποποιημένων αργίλων μέχρι την αναλογία 8phr. Ανάλογα αποτελέσματα διαπιστώθηκαν και στα σύνθετα πολυσιλοξάνης υψηλού μοριακού βάρους, όπου η θερμική σταθερότητα αυξήθηκε σε όλες τις αναλογίες τόσο του Cloisite 20A όσο και του Cloisite 30B.

Τέλος, μείωση της θερμικής σταθερότητας διαπιστώθηκε σε όλους του τύπους του μέσου ενίσχυσης για τα σύνθετα χαμηλού μοριακού βάρους πολυσιλοξάνης προσθήκης. Ενίσχυση των θερμοκρασιών έναρξης και μέγιστου ρυθμού θερμικής αποδόμησης διαπιστώθηκε για τα νανοςύνθετα της υψηλού μοριακού βάρους πολυσιλοξάνης προσθήκης μέχρι 8phr ενίσχυση. Η συμπεριφορά κατά τη θερμική αποδόμησης καθορίζεται από την ποσότητα σιλικόνης που έχει εισχωρήσει ανάμεσα στα αργιλοπυριτικά πλακίδια. Όσο περισσότερες αλυσίδες προστατεύονται από τα πλακίδια του OMMT, τόσο ανθεκτικότερο στην θερμική αποδόμηση γίνεται το δοκίμιο και αυξάνει η θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού. Βασικοί παράγοντες που επηρεάζουν τη θερμική σταθερότητα των συνθέτων είναι: i) Η εισαγωγή καλά διεσπαρμένου, οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη εμποδίζει τη μεταφορά θερμότητας και βελτιώνει με τον τρόπο αυτόν τη θερμική σταθερότητα των συνθέτων. Από την ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X διαπιστώθηκε ότι για τις αναλογίες 1, 2 και 3.5phr Cloisite 20A/PDMS επιτυγχάνεται αποφολιδομένη δομή, εν αντιθέσει με τη μικτή εμφωλιασμένη/αποφολιδομένη δομή που παρατηρείται για τα νανοςύνθετα Cloisite 30B/PDMS στις ίδιες αναλογίες. Σε μεγαλύτερες αναλογίες, το Cloisite 20A επιφέρει μεγαλύτερη διάνοιξη των αργιλικών πλακιδίων. ii) Ο OMMT εμπεριέχει κάποια μικρά μόρια τα οποία απελευθερώνουν θερμότητα σε χαμηλή θερμοκρασία. Στην περίπτωση που υπάρχει μεγάλη ποσότητα από αυτά, ελαττώνεται η θερμική σταθερότητα των συνθέτων. Αυτό δικαιολογεί τη μείωση των δύο θερμοκρασιών στην περιεκτικότητα 10phr. Όσον αφορά το υπόλειμμα, παρατηρείται αύξηση, καθώς αυξάνεται η περιεχόμενη ποσότητα των ορυκτών αργίλων. Με βάση τα παραπάνω, το Cloisite 20A προσδίδει μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα στην πολυσιλοξάνη.

Από τα αποτελέσματα της κινητικής μελέτης της καύσης των νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης, διαπιστώθηκε σημαντική αύξηση της ενέργειας ενεργοποίησης, και η αύξηση αυτή γίνεται μεγαλύτερη, όσο αυξάνει το περιεχόμενο των νανοσωματιδίων στο ελαστομερές. Συγκρίνοντας την επίδραση του μοριακού βάρους της πολυσιλοξάνης, παρατηρείται αύξηση στην ενέργεια ενεργοποίησης σε όλες τις εξεταζόμενες αναλογίες όσο το μοριακό βάρος αυξάνεται. Επίσης, συγκρίνοντας τους δύο τύπους μέσου ενίσχυσης διαπιστώνεται μεγαλύτερη αύξηση στις τιμές των νανοσυνθέτων Cloisite 20A συγκριτικά των νανοσυνθέτων Cloisite 30B σε αναλογία 5phr.

Με τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC), μελετήθηκε η επίδραση της ενσωμάτωσης των νανοσωματιδίων της ορυκτής αργίλου στις θερμικές μεταπτώσεις της πολυσιλοξάνης. Παρατηρείται ότι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και τήξης παραμένουν σχεδόν σταθερές σε όλα τα εξεταζόμενα συστήματα, ενώ μικρή μείωση διαπιστώνεται στην θερμοκρασία «ψυχρής» κρυστάλλωσης. Μικρή φθίνουσα τάση παρουσιάζουν οι ενθαλπίες κρυστάλλωσης και τήξης των νανοσυνθέτων, σε σχέση με την καθαρή σιλικόνη, λόγω της διαταραχής που επέρχεται με την εισαγωγή των σωματιδίων του μέσου ενίσχυσης στο ελαστομερές.

## 7.6 Βιβλιογραφικές αναφορές

- [1] Kim E., Kim H., Jung S., Yoon J., Adhesion Properties and Thermal Degradation of Silicone Rubber. *Journal of Applied Polymer Science* 2007;103(5):2782-2787.
- [2] Kader M., Nah C. Influence of clay on the vulcanization kinetics of fluoroelastomer nanocomposites. *Polymer* 2004;45(7):2237-2247.
- [3] Lopez-Manchado M., Herrero B., Arroyo M., Preparation and characterization of organoclay nanocomposites based on natural rubber. *Polymer International* 2003;52(7), 1070-1077.
- [4] Schmidt D., Clement F., Giannelis E., On The Origins of Silicate Nanocomposites. *Advanced Functional Materials*, 2005;16(3), 417-425.
- [5] Burnside S., Giannelis E., Nanostructure and Properties of Polysiloxane-Layered Silicate Nanocomposites. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2000;38(12), 1595-1604.
- [6] Burnside S., Giannelis E., Synthesis and properties of new poly(dimethylsiloxane) nanocomposites. *Chem. Mater.*, 1995;7(9), 1597-1600.
- [7] Carretero-Gonzalez J., Retsos H., Verdejo R., Toki S., Hsiao B., Giannelis E., Lopez-Manchado M., Effect of nanoclay on natural rubber microstructure. *Macromolecules* 2008;41(18):6763-6772.
- [8] Παππά Α., Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης- Χρωματογραφικές, Θερμικές, Ηλεκτρομετρικές, Φασματομετρία μάζας. Εκδόσεις Ε.Μ.Π., 2004, σελ. 119, 123-4, 143, 148.
- [9] Deshpande G., Rezac M., Kinetic aspects of the thermal degradation of poly(dimethylsiloxane) and poly(dimethyl diphenyl siloxane). *Polymer Degradation and Stability* 2002;76(1), 17-24.
- [10] Balart R., Sanchez L., Lopez J., Jimenez A., Kinetic analysis of thermal degradation of recycled polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene mixtures from waste electric and electronic equipment. *Polymer Degradation and Stability* 2006;91(3), 527-534.
- [11] Zong R., Hu Y., Wang S., Song L., Thermogravimetric evaluation of PC/ABS/montmorillonite nanocomposite. *Polymer Degradation and Stability* 2004;83(3) 423-428.
- [12] Wang J., Chen Y., Jin Q., Preparation and Characteristics of a Novel Silicone Rubber Nanocomposite Based on Organophilic Montmorillonite. *High Performance Polymers*, 2006;18(3) 325-340.
- [13] Yuan X., Li X., Zhu E., Hu J., Cao S., Sheng W., Synthesis and properties of silicone/montmorillonite nanocomposites by in-situ intercalative polymerization. *Carbohydrate Polymers* 2010;79(2) 373-379.

- [14] Grassie N., Macfarlane I., The thermal degradation of polysiloxanes—I. Poly(dimethylsiloxane). *European Polymer Journal* 1978;14(11), 875-884.
- [15] Yano K, Usuki A., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O. Synthesis and properties of polyimide–clay hybrid. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 1993;31(10), 2493-2498.
- [16] Wang S., Long C., Wang X., Li Q., Qi Z., Synthesis and Properties of Silicone Rubber/Organomontmorillonite Hybrid Nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science* 1998;69(8), 1557-1561.
- [17] Alexandre M., Dubois P., Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering* 2000;28(1-2), 1-63.
- [18] Lewicki J., Liggat J., Patel M., The thermal degradation behaviour of polydimethylsiloxane/montmorillonite nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 2009;94(9), 1548-1557.
- [19] Wang J., Chen Y., Jin Q., Organic Montmorillonite as a Substitute for Aerosilica in Addition-Type Liquid Silicone Rubber Systems. *Macromolecular Chemistry and Physics* 2005;206(24), 2512-2520.
- [20] Kim E., Kim E., Shim J., Yoon J., Thermal stability and ablation properties of silicone rubber composites. *Journal of Applied Polymer Science* 2008;110(2), 1263-1270.
- [21] Alexandru M., Cazacu M., Vlad S, Iacomi F., Polydimethylsiloxane–silica composites. influence of the silica on the morphology and the surface, thermal, mechanical properties. *High Performance Polymers* 2009;21(4), 379-392.
- [22] Patwardhan S., Taori V., Hassan M., Agashe N., Franklin J., Beaucage G., Mark J, Clarson S., An investigation of the properties of poly(dimethylsiloxane)-bioinspired silica hybrids. *European Polymer Journal* 2006;42(1), 167-178.
- [23] Chen G., Liu S., Chen S., Qi Z., FTIR Spectra, Thermal Properties, and Dispersibility of a Polystyrene/Montmorillonite Nanocomposite. *Macromolecular Chemistry and Physics* 2001;202(7), 1189-1193.
- [24] Camino G., Lomakin S., Lazzari M., Polydimethylsiloxane thermal degradation Part 1. Kinetic aspects. *Polymer* 2001;42(6), 2395-2402.
- [25] Kuo A., Polydimethylsiloxane. *Polymer Data Handbook*, J. E. Mark, Ed., Oxford University Press, Oxford 1999.
- [26] Ajayan P., Schadler L., Braun P., *Glass Transition and Relaxation Behavior. Nanocomposite Science and Technology*, 2003.
- [27] Fragiadakis D., Pissis P., Glass transition and segmental dynamics in poly(dimethylsiloxane)/silica nanocomposites studied by various techniques. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2007;353(47-51), 4344–4352.

- [28] Smith L., Anderson D., Vibrational spectra of  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ ,  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ ,  $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ ,  $(\text{Me}_2\text{SiO})_3$ ,  $(\text{Me}_2\text{SiO})_4$ ,  $(\text{Me}_2\text{SiO})_x$ , and their deuterated analogs. *Applied Spectroscopy*, 1984;38(6), 822-834.
- [29] Warrick E., Crystallinity and orientation in silicone rubber. II. Physical measurements. *Journal of Polymer Science*, 1958;27(115), 19-38.
- [30] Helmer J., Polmanteer K., Supercooling of polydimethylsiloxane. *Journal of Applied Polymer Science*, 1969;13(10), 2113-2118.
- [31] Soutzidou M., Panas A., Viras K., Differential scanning calorimetry (DSC) and Raman spectroscopy study of poly(dimethylsiloxane). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1998;36(15), 2805-2810.
- [32] Aranguren M., Crystallization of polydimethylsiloxane: effect of silica filler and curing. *Polymer*, 1998;39(20), 4897-4903.
- [33] Yim A., St. Pierre L., The effect of interfacial energy on heterogeneous nucleation in the crystallization of polydimethylsiloxane. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, 1970;8(4), 241-245.



---

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8<sup>ο</sup>

### ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΠΟΛΥΣΙΛΟΞΑΝΗΣ ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗΣ ΚΑΙ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ

---

#### 8.1 Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο παρατίθενται τα αποτελέσματα της έρευνας με ενδιαφέρον στην επίδραση ανόργανων νανοσωματιδίων στις μηχανικές ιδιότητες των νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης και προσθήκης. Σκοπός του κεφαλαίου αυτού είναι να μελετηθούν κρίσιμες μηχανικές ιδιότητες και να συσχετισθούν με την δομή του βουλκανισμένου ελαστομερούς, που μελετήθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο.

Χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικές μήτρες πολυσιλοξάνης με ακραίες υδροξυλικές ομάδες (πολυσιλοξάνη συμπύκνωσης), χαμηλού, μεσαίου και υψηλού μοριακού βάρους αντίστοιχα (LMW, MMW, HMW), μία μήτρα πολυσιλοξάνης προσθήκης χαμηλού και μια υψηλότερου μοριακού βάρους. Τα νανοσωματίδια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν δύο τύποι οργανικά τροποποιημένου μοντιμοριλλονίτη με οργανική τροποποίηση του διαιθυλ-τεταρτοταγούς αμμωνίου με υδρογονωμένη αλειφατική αλυσίδα (Cloisite 20A) και μεθυλ, διαιθυλολ-τεταρτοταγούς αμμωνίου με αλειφατική αλυσίδα (Cloisite 30B), ένας μη τροποποιημένος (Nanofil 116), νανοσωματίδια υδροξυαπατίτη (HA), σωματίδια βιοδραστικής ύαλου και τέλος τροποποιημένα νανοσωματίδια διοξειδίου του πυριτίου με διμεθυλ-διγλωροσιλάνιο (Aerosil R972).

Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν οι μηχανικές ιδιότητες των νανοσυνθέτων με πειράματα αντοχής σε εφελκυσμό και αντοχής σε σχισμό. Στην συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση του μέσου ενίσχυσης, καθώς και η επίδραση της αναλογίας του στην επιφανειακή σκληρότητα των νανοσυνθέτων. Από την προσαρμογή του τροποποιημένου μοντέλου Halpin-Tsai στα αποτελέσματα του μέτρου ελαστικότητας έγινε εκτίμηση της διασποράς των νανοσωματιδίων στη μάζα του ελαστομερούς. Τέλος μελετήθηκε η πυκνότητα πλέγματος με την βοήθεια της διόγκωσης σε τολουένιο.

## 8.2 Δοκιμή εφελκυσμού

### 8.2.1 Νανοςύνθετα πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης χαμηλού μοριακού βάρους (LMW PDMS)

Η εισαγωγή των δύο οργανικά τροποποιημένων τύπων μοντιμοριλλονίτη φαίνεται να δρα ενισχυτικά στην αντοχή σε εφελκυσμό του ελαστομερούς για όλες τις εξεταζόμενες αναλογίες συγκριτικά με την καθαρή πολυσιλοξάνη (Πίνακας 8.1-8.3). Η ενσωμάτωση του Cloisite 20A στο ελαστομερές φαίνεται να ενισχύει σε μεγαλύτερο βαθμό την αντοχή σε εφελκυσμό συγκριτικά των αντίστοιχων νανοσυνθέτων Cloisite 30B, γεγονός που πιθανόν οφείλεται στην ισχυρότερη αλληλεπίδραση που δημιουργείται μεταξύ της μήτρας και των νανοπλακιδίων, είτε μέσω δεσμών υδρογόνου, είτε μέσω της φυσικής δέσμευσης των νανοσωματιδίων από την μήτρα πολυσιλοξάνης, είτε μέσω χημικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των αλυσίδων του πολυμερούς και των νανοσωματιδίων. Η συμπεριφορά αυτή συνδέεται με τη δομή του πλέγματος που αναπτύσσεται κατά το βουλκανισμό του κάθε συστήματος. Στην περίπτωση των νανοσυνθέτων του Cloisite 30B έχει εντοπισθεί από τα αποτελέσματα του Κεφαλαίου 5 η ανάπτυξη παρεμποδιστικών μηχανισμών που ενδεχομένως επηρεάζουν την πυκνότητα του πλέγματος και δεν επιτρέπουν την ανάλογη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων. Επίσης, το διάκενο μεταξύ των πλακιδίων των νανοσωματιδίων του Cloisite 20A είναι μεγαλύτερο από το αντίστοιχο του Cloisite 30B, με αποτέλεσμα την καλύτερη διασπορά των νανοσωματιδίων του Cloisite 20A, όπως διαπιστώθηκε και από την περίθλαση ακτίνων X, και επομένως η αυξημένη διεπιφάνεια να ενισχύει περαιτέρω τις αλληλεπιδράσεις. Η αυξημένη διεπιφάνεια οδηγεί σε αποτελεσματικότερη ενίσχυση του ελαστομερούς.

**Πίνακας 8.1:** Αποτελέσματα αντοχής σε εφελκυσμό νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης χαμηλού μοριακού βάρους.

LMW PDMS συμπύκνωσης	Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)				Βιοδραστική ύαλος
	Cl20A	Cl30B	Aerosil R972	Υδροξυαπατίτης	
0phr				0.32±0.06	
1phr	0.59±0.09	0.53±0.06	-	-	-
2phr	0.77±0.10	0.48±0.11	0.47±0.05	-	0.54±0.06
3.5phr	0.93±0.08	0.48±0.08	-	-	-
5phr	0.92±0.09	0.53±0.08	0.63±0.04	0.34±0.06	0.70±0.04
8phr	1.36±0.07	0.62±0.15	1.15±0.07	0.45±0.11	0.82±0.02
10phr	1.69±0.09	0.61±0.15	-	0.42±0.03	-
12phr	-	-	-	0.70±0.05	-
20phr	-	-	-	0.55±0.08	-

**Πίνακας 8.2:** Αποτελέσματα μέτρου ελαστικότητας νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης συμπίκνωσης χαμηλού μοριακού βάρους.

LMW PDMS συμπύκνωσης	Μέτρο ελαστικότητας (MPa)				Βιοδραστική ύαλος
	CI20A	CI30B	Aerosil R972	Υδροξυαπατίτης	
0phr				1.27±0.12	
1phr	1.48±0.13	1.33±0.13	-	-	-
2phr	1.51±0.06	1.40±0.17	1.32±0.05	-	1.13±0.09
3.5phr	1.59±0.09	1.41±0.14	-	-	-
5phr	1.79±0.07	1.51±0.09	1.48±0.06	1.30±0.10	1.27±0.08
8phr	1.98±0.04	1.58±0.09	2.10±0.02	1.39±0.11	1.27±0.04
10phr	2.23±0.10	1.82±0.09	-	1.28±0.05	-
12phr	-	-	-	1.51±0.07	-
20phr	-	-	-	1.64±0.18	-

Επομένως και στις μηχανικές ιδιότητες η συμπεριφορά των συνθέτων εξαρτάται τόσο από την συγκέντρωση του μοντμοριλλονίτη σε συνδυασμό με καλή διασπορά. Η εισαγωγή του Cloisite 30B βελτιώνει τις ιδιότητες κυρίως στην περιοχή των χαμηλών αναλογιών, φθάνοντας σε μια μέγιστη τιμή για αναλογία 8phr. Αντίθετα η αύξηση της περιεκτικότητας σε Cloisite 20A, βελτιώνει αναλογικά τις εξεταζόμενες ιδιότητες ακόμη και στις υψηλές αναλογίες.

**Πίνακας 8.3:** Αποτελέσματα παραμόρφωσης στην θραύση νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης συμπίκνωσης χαμηλού μοριακού βάρους.

LMW PDMS συμπύκνωσης	Παραμόρφωση στην θραύση (%)				Βιοδραστική ύαλος
	CI20A	CI30B	Aerosil R972	Υδροξυαπατίτης	
0phr				35.90±9.53	
1phr	63.57±20.32	56.16±11.27	-	-	-
2phr	79.57±14.13	54.50±15.19	56.42±1.90	-	102.69±10.87
3.5phr	85.71±12.00	51.20±12.72	-	-	-
5phr	70.72±17.96	54.45±8.96	67.49±14.25	50.85±13.12	97.08±8.80
8phr	86.72±15.84	58.37±18.72	71.15±7.97	60.04±16.80	101.12±5.18
10phr	97.03±7.94	50.55±15.89	-	67.16±9.97	-
12phr	-	-	-	89.48±10.72	-
20phr	-	-	-	77.97±15.49	-

Μικρής τάξεως βελτίωση της αντοχής σε εφελκυσμό παρατηρήθηκε με την ενσωμάτωση του τροποποιημένου διοξειδίου του πυριτίου (Aerosil R972) (Πίνακας 8.1-8.3). Η αντοχή σε εφελκυσμό η παραμόρφωση στη θραύση καθώς και το μέτρο ελαστικότητας αυξάνονται συγκριτικά με την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη. Τα νανοσωματίδια του υδροξυαπατίτη δεν επιφέρουν σημαντική ενίσχυση στην περιοχή των χαμηλών αναλογιών που χρησιμοποιούνται στα νανοσύνθετα. Σε υψηλές συγκεντρώσεις επιφέρει βελτίωση των ιδιοτήτων κατά τη δοκιμή σε εφελκυσμό οι οποίες παραμένουν σε χαμηλότερα επίπεδα από τα νανοσύνθετα ορυκτής αργίλου με μικρότερο ποσοστό ενίσχυσης. Αύξηση της αντοχής σε εφελκυσμό διαπιστώνεται με την εισαγωγή του βιοδραστικού γυαλιού, ενώ το μέτρο ελαστικότητας δεν φαίνεται να επηρεάζεται συγκριτικά με την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη. Συγκρίνοντας τους εξεταζόμενους τύπους μέσου ενίσχυσης διαπιστώνεται πως τα

νανοσύνθετα Cloisite 20A ενισχύουν σε μεγαλύτερο βαθμό τις ιδιότητες της πολυσιλοξάνης, ακολουθούν τα νανοσύνθετα βιοδραστικού γυαλιού, στην συνέχεια τα νανοσύνθετα Aerosil R972, τα νανοσύνθετα Cloisite 30B και τέλος τα νανοσύνθετα του υδροξυαπατίτη. Επίσης όλα τα νανοσύνθετα παρουσίασαν αύξηση της επιμήκυνσης στην θραύση.

### 8.2.2 Νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης μεσαίου μοριακού βάρους (MMW PDMS)

Παρόμοια αποτελέσματα διαπιστώθηκαν και στην πολυσιλοξάνη μεσαίου μοριακού βάρους όπου και εδώ η ενσωμάτωση όλων των τύπων μοντμοριλλονίτη οδήγησε σε βελτίωση της αντοχής σε εφελκυσμό. Η εισαγωγή του Cloisite 20A φαίνεται και σε αυτή την περίπτωση να βελτιώνει σε μεγαλύτερο βαθμό τις ιδιότητες της πολυσιλοξάνης, συγκριτικά των υπολοίπων μέσων ενίσχυσης. Πρέπει ωστόσο να σημειωθεί πως η αντοχή σε εφελκυσμό επηρεάζεται από το μοριακό βάρος της πολυσιλοξάνης, με διαφορετικό τρόπο για κάθε τύπο μέσου ενίσχυσης που χρησιμοποιείται.

Με βάση τους Πίνακες 8.3 και 8.5, συμπεραίνεται ότι καλύτερες μηχανικές ιδιότητες στα νανοσύνθετα της MMW PDMS προσφέρει το Cloisite 20A, έπειτα το Cloisite 30B και τέλος το Nanofil 116. Ειδικότερα, οι τροποποιημένες οργανικά άργιλοι βελτιώνουν όλες τις υπό μελέτη μηχανικές ιδιότητες, ενώ το Nanofil 116 κυρίως την επιμήκυνση στη θραύση. Η διαφορετική ενίσχυση ερμηνεύεται από τη διαφορετική δομή νανοσυνθέτου που λαμβάνεται από κάθε τύπο μέσου ενίσχυσης με βάση την παρουσία και τον τύπο της οργανικής τροποποίησης, που οδηγούν σε διαφορετικές αλληλεπιδράσεις με τη μήτρα σιλικόνης. Τα νανοσωματίδια Cloisite 20A και 30B περιέχουν οργανική τροποποίηση, η οποία αυξάνει την απόσταση μεταξύ των φιλιδίων του μοντμοριλλονίτη και μεταβάλλει τον υδρόφιλο χαρακτήρα της επιφάνειας των στρωμάτων της αργίλου σε περισσότερο υδρόφοβο <sup>[1]</sup>. Με τον τρόπο αυτό βελτιώνεται η συμβατότητα μεταξύ του μέσου ενίσχυσης και του ελαστομερούς <sup>[2, 3]</sup>. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, οι αλυσίδες του ελαστομερούς μπορούν να διαχυθούν ευχερέστερα μεταξύ των φιλιδίων κατά το στάδιο της ανάμιξης με χρήση υπερήχων, αυξάνοντας περαιτέρω την μεταξύ τους απόσταση <sup>[1, 2]</sup>. Τα νανοσωματίδια του Cloisite 20A φαίνεται να αλληλεπιδρούν ισχυρότερα με τις πολυμερικές αλυσίδες της πολυσιλοξάνης συγκριτικά των νανοσωματιδίων του Cloisite 30B. Αυτό, ενδεχομένως, να οφείλεται στις καλύτερα διεσπαρμένες δομές που επιτεύχθηκαν στα νανοσύνθετα Cloisite 20A, σύμφωνα με την ανάλυση περίθλασης ακτίνων X. Οι δομές αυτές παρέχουν μεγαλύτερη διεπιφάνεια αλληλεπίδρασης μεταξύ της σιλικόνης και του μέσου ενίσχυσης. Επιπρόσθετα, οι βελτιωμένες ιδιότητες που χαρακτηρίζουν τα νανοσύνθετα του μέσου αυτού μπορούν να αποδοθούν στο ότι στα νανοσύνθετα του Cloisite 20A, το ελαστομερές εμφανίζει μεγαλύτερη πυκνότητα πλέγματος, ακολουθούν τα νανοσύνθετα του Cloisite 30B και ο μη τροποποιημένος μοντμοριλλονίτης (Nanofil 116).

**Πίνακας 8.4:** Αποτελέσματα αντοχής σε εφελκυσμό και μέτρου ελαστικότητας νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης μεσαίου μοριακού βάρους.

MMW PDMS συμπύκνωσης	Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)			Μέτρο ελαστικότητας (MPa)		
	CI20A	CI30B	Nanofil116	CI20A	CI30B	Nanofil116
0phr		0.35±0.05		1.03±0.16		
1phr	0.53±0.05	0.44±0.04	0.46±0.04	1.02±0.07	1.01±0.14	1.02±0.13
2phr	0.71±0.08	0.66±0.07	0.51±0.01	1.09±0.15	1.04±0.08	1.09±0.09
3.5phr	0.90±0.07	0.69±0.09	0.51±0.06	1.13±0.09	1.08±0.03	0.95±0.06
5phr	1.11±0.04	0.66±0.16	0.61±0.10	1.14±0.16	1.25±0.08	1.10±0.15
8phr	1.29±0.06	0.97±0.12	0.65±0.14	1.27±0.18	1.11±0.09	0.99±0.05
10phr	1.49±0.06	0.88±0.23	0.71±0.10	1.40±0.08	1.23±0.13	1.03±0.04

**Πίνακας 8.5:** Αποτελέσματα παραμόρφωσης στην θραύση νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης μεσαίου μοριακού βάρους.

MMW PDMS συμπύκνωσης	Παραμόρφωση στην θραύση (%)		
	CI20A	CI30B	Nanofil116
0phr		50.99±17.31	
1phr	111.77±16.88	102.98±20.03	93.86±7.89
2phr	154.78±22.87	135.23±29.97	107.43±1.94
3.5phr	176.86±13.73	139.53±18.09	97.75±16.49
5phr	183.84±12.74	149.99±41.70	126.10±25.50
8phr	200.33±5.20	186.31±23.15	133.60±37.10
10phr	218.56±11.28	171.19±44.01	145.90±22.30

### 8.2.3 Νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης υψηλού μοριακού βάρους (HMW PDMS)

Από τους Πίνακες 8.6 και 8.7 φαίνεται πως η εισαγωγή και των δύο τύπων μέσου ενίσχυσης βελτιώνει τις εξεταζόμενες ιδιότητες της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης. Η βελτίωση και σε αυτή την περίπτωση αποδίδεται στις καλώς διεσπαρμένες δομές που επιτεύχθηκαν με αποτέλεσμα τη βελτίωση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ του μέσου ενίσχυσης και του ελαστομερούς. Διαπιστώνεται και στο σύστημα αυτό πως η ενσωμάτωση του Cloisite 20A βελτιώνει σε μεγαλύτερο βαθμό τις μηχανικές ιδιότητες συγκριτικά των νανοσυνθέτων του Cloisite 30B. Αυξανόμενη της ποσότητας και των δύο τύπων μοντομοριλλονίτη η αντοχή, το μέτρο ελαστικότητας και η επιμήκυνση στη θραύση, αυξάνονται. Εξάιρεση αποτελεί το νανοσύνθετο συγκέντρωσης 10phr του οποίου η αντοχή και το μέτρο ελαστικότητας είναι μειωμένα. Όπως διαπιστώθηκε κατά την ανάλυση XRD, η δομή του δοκιμίου των 10phr αντιστοιχούσε πιθανόν σε δομή μικροσυνθέτου και η διασπορά στη συγκεκριμένη συγκέντρωση ήταν αρκετά μικρότερη σε σχέση με τα υπόλοιπα δοκίμια. Η συμπεριφορά αυτή συνδέεται με το υψηλότερο μοριακό βάρος και το υψηλότερο ιξώδες που έχει ο τύπος αυτός της πολυσιλοξάνης με αποτέλεσμα να κάνει πιο ευαίσθητο το σύστημα κατά την ανάμειξη στη μεταβολή της συγκέντρωσης των ανόργανων νανοσωματιδίων του μέσου ενίσχυσης. Ο μικρότερος βαθμός διασποράς και η ανομοιογένεια μέσα στο σύνθετο (συσσωματώματα), οδηγεί σε αύξηση των ατελειών του πλέγματος και κατ' επέκταση υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων. Επομένως, η αναλογία των 8phr αποτελεί σημείο καμπής για τις ιδιότητες σε εφελκυσμό των νανοσυνθέτων της εξεταζόμενης πολυσιλοξάνης.

**Πίνακας 8.6:** Αποτελέσματα αντοχής σε εφελκυσμό και μέτρου ελαστικότητας νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης συμπίκνωσης υψηλού μοριακού βάρους.

HMW PDMS συμπύκνωσης	Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)		Μέτρο ελαστικότητας (MPa)	
	CI20A	CI30B	CI20A	CI30B
0phr	0.40±0.04		0.96±0.10	
1phr	0.44±0.07	0.43±0.05	0.96±0.16	1.03±0.07
2phr	0.56±0.05	0.46±0.04	1.18±0.07	1.11±0.11
3.5phr	0.62±0.06	0.66±0.08	1.04±0.21	1.08±0.08
5phr	0.68±0.08	0.83±0.02	1.07±0.04	1.30±0.09
8phr	1.12±0.08	1.08±0.09	1.40±0.21	1.27±0.08
10phr	1.08±0.26	0.83±0.08	1.43±0.06	1.11±0.09

**Πίνακας 8.7:** Αποτελέσματα παραμόρφωσης στην θραύση νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης συμπίκνωσης υψηλού μοριακού βάρους.

HMW PDMS συμπύκνωσης	Παραμόρφωση στην θραύση (%)	
	CI20A	CI30B
0phr	80.84±17.16	
1phr	101.65±21.27	93.21±9.21
2phr	128.35±21.81	110.48±12.16
3.5phr	128.66±18.65	143.35±16.62
5phr	124.45±17.03	164.22±5.69
8phr	177.88±20.55	175.25±23.81
10phr	146.95±38.64	139.11±20.77

#### 8.2.4 Νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης προσθήκης χαμηλού μοριακού βάρους (LMW PDMS)

Σύμφωνα με τους Πίνακες 8.8 και 8.9, διαπιστώνεται πως η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων του Cloisite 20A ενίσχυσε, την αντοχή σε εφελκυσμό, το μέτρο ελαστικότητας και την παραμόρφωση στην θραύση σε όλες τις εξεταζόμενες αναλογίες. Στα νανοσύνθετα Cloisite 30B διαπιστώνεται αύξηση των τιμών της παραμόρφωσης στην θραύση και της αντοχής σε εφελκυσμό. Τέλος η εισαγωγή των νανοσωματιδίων μη τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη (Nanofil 116) προσδίδουν μικρή βελτίωση στις υπό εξέταση μηχανικές ιδιότητες.

**Πίνακας 8.8:** Αποτελέσματα αντοχής σε εφελκυσμό και μέτρου ελαστικότητας νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης προσθήκης χαμηλού μοριακού βάρους.

LMW PDMS προσθήκης	Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)			Μέτρο ελαστικότητας (MPa)		
	CI20A	CI30B	Nanofil116	CI20A	CI30B	Nanofil116
0phr	0.36±0.02			0.79±0.09		
1phr	0.46±0.01	-	0.38±0.07	0.96±0.06	-	1.03±0.04
2phr	0.47±0.06	0.41±0.04	0.38±0.04	0.96±0.08	0.87±0.08	0.95±0.03
3.5phr	0.45±0.04	0.43±0.03	0.35±0.05	0.95±0.06	1.13±0.05	0.93±0.08
5phr	0.46±0.02	0.43±0.04	0.41±0.02	0.99±0.07	1.10±0.07	0.99±0.07
8phr	0.56±0.06	0.44±0.06	0.43±0.06	1.13±0.04	1.11±0.05	1.13±0.04
10phr	0.65±0.07	0.47±0.05	0.43±0.01	1.22±0.06	1.18±0.08	1.01±0.08

**Πίνακας 8.9:** Αποτελέσματα παραμόρφωσης στην θραύση νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης προσθήκης χαμηλού μοριακού βάρους.

LMW PDMS προσθήκης	Παραμόρφωση στην θραύση (%)		
	CI20A	CI30B	Nanofil116
0phr		33.90±7.08	
1phr	84.77±4.88	-	73.66±2.63
2phr	79.81±12.01	110.46±9.32	76.78±6.54
3.5phr	94.78±13.01	148.23±11.32	62.75±4.44
5phr	88.41±3.35	154.79±3.74	61.68±2.35
8phr	97.32±0.52	170.23±8.31	60.27±0.52
10phr	108.36±9.72	190.82±9.36	73.28±3.74

### 8.2.5 Νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης προσθήκης υψηλού μοριακού βάρους (HMW PDMS)

Η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων Cloisite 30B φαίνεται να μην επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητες όπου όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα του Πίνακα 8.10, διαπιστώνεται μικρή αύξηση της αντοχής σε εφελκυσμό, τάση μείωσης του μέτρου ελαστικότητας και σημαντική αύξηση της παραμόρφωσης στην θραύση. Η εισαγωγή του Cloisite 30B φαίνεται να επηρεάζει την πορεία βουλκανισμού του υλικού. Συγκεκριμένα το πλέγμα που δημιουργείται είναι αραιότερο στα νανοσύνθετα συγκριτικά με την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη, όπως διαπιστώθηκε από τα αποτελέσματα της διόγκωσης σε τολουένιο. Το αποτέλεσμα αυτό οδηγεί σε μεγαλύτερες επιμηκύνσεις με ταυτόχρονη μείωση του μέτρου ελαστικότητας. Η ευαισθησία που παρουσιάζουν οι σιλικόνες προσθήκης, στην παρουσία ξένων σωμάτων, κατά το βουλκανισμό τους με μηχανισμό ελευθέρων ριζών κάνει πιο σύνθετο το σχεδιασμό των αντίστοιχων νανοσυνθέτων τους. Η ενισχυτική ικανότητα των νανοσωματιδίων υποβαθμίζεται λόγω του ατελούς βουλκανισμού των σιλικονών προσθήκης λόγω δέσμευσης κάποιας ποσότητας του καταλύτη που χρησιμοποιείται στο βουλκανισμό.

**Πίνακας 8.10:** Αποτελέσματα αντοχής σε εφελκυσμό νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης προσθήκης υψηλού μοριακού βάρους.

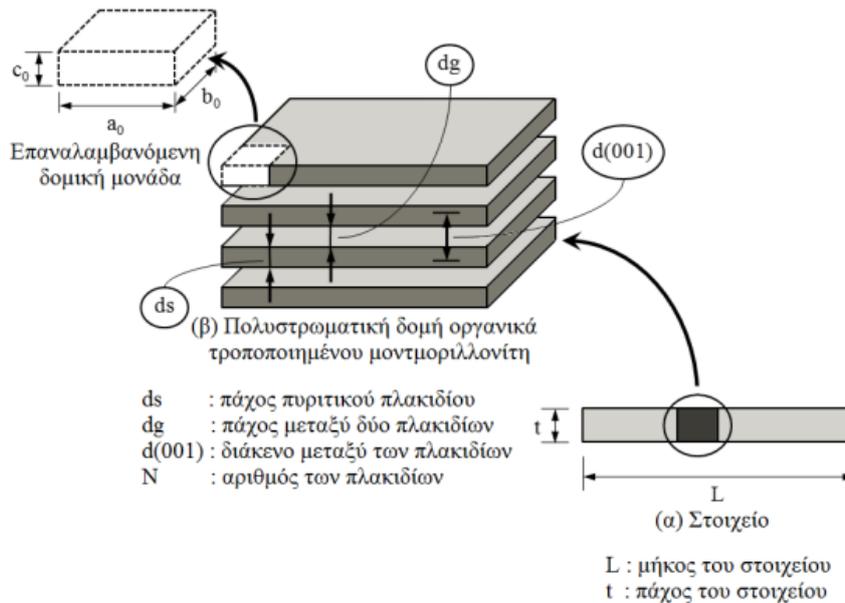
Cloisite 30B/HMW PDMS προσθήκης	Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	Μέτρο ελαστικότητας (MPa)	Παραμόρφωση στην θραύση (%)
0phr	0.35±0.02	0.73±0.05	84.95±8.11
1phr	0.38±0.01	0.64±0.05	154.82±4.53
2phr	0.43±0.05	0.60±0.06	192.39±25.03
3.5phr	0.45±0.04	0.65±0.05	236.13±31.76
5phr	0.51±0.03	0.72±0.06	216.86±21.31
8phr	0.37±0.07	0.43±0.12	276.18±45.06
10phr	0.43±0.04	0.55±0.13	263.08±27.12

### 8.2.6 Εφαρμογή του μικρομηχανικού μοντέλου HALPIN – TSAI

Στα αποτελέσματα του μέτρου ελαστικότητας των νανοσυνθέτων μοντμοριλλονίτη έγινε προσαρμογή του μοντέλου Halpin-Tsai<sup>[4]</sup>, λαμβάνοντας υπόψη τη δημιουργία μικτών δομών (εμφωλιασμένες και πλήρως διεσπαρμένες δομές). Σύμφωνα με το συγκεκριμένο

μοντέλο, είναι εφικτή η πρόβλεψη της διασποράς των αργιλικών πλακιδίων στη μάζα του πολυμερούς, εάν είναι γνωστό το μέτρο ελαστικότητας του νανοσυνθέτου. Επίσης, μπορεί να πραγματοποιηθεί και η αντίστροφη διαδικασία, γνωρίζοντας, δηλαδή, τη δομή του υλικού είναι δυνατό να προβλεφθεί το μέτρο ελαστικότητας του. Πιο αναλυτικά, μέσω των σχέσεων του μοντέλου είναι δυνατό να εκτιμηθεί μια μέση τιμή του αριθμού των κρυσταλλικών επιπέδων της ορυκτής αργίλου που δεν έχουν αποφωλιδοθεί κατά την παρασκευή νανοσυνθέτων.

Η δομή ενός εμφωλιασμένου αργιλικού σωματιδίου παρουσιάζεται στο Σχήμα 8.1. Χάριν απλοποίησης, η εσωτερική δομή της εμφωλιασμένης φάσης της ενίσχυσης εξιδανικεύεται σε ένα πολυστρωματικό μέσο που περιέχει  $N$  μεμονωμένα, πυριτικά πλακίδια, καθένα από τα οποία έχει εμβαδόν  $A$ , ενεργό πάχος  $d_s$  και μάζα  $M$ . Μεταξύ των πλακιδίων υπάρχει ομοιόμορφο διάκενο, πάχους  $d_{(001)}$ . Ο διαχωρισμός των συνεχόμενων πλακιδίων προκαλεί το λεγόμενο διάκενο, που περιλαμβάνει τόσο επιφανειοδραστικές ουσίες, όσο και πολυμερικές αλυσίδες που έχουν εισχωρήσει ανάμεσα στα πυριτικά πλακίδια κατά τη διάρκεια των σταδίων της σύνθεσης και της επεξεργασίας. Το πάχος του στοιχείου συμβολίζεται με  $t$  και το μήκος του με  $L$ .



Σχήμα 8.1: Η δομή της ορυκτής αργίλου [5].

Πιο αναλυτικά το διαμήκες μέτρο ελαστικότητας του νανοσυνθέτου,  $E_{11}$  υπολογίζεται από τον τύπο [5]:

$$\frac{E_{11}}{E_m} = \frac{1 + 2(L/t)f_p\eta}{1 - f_p\eta} \quad \text{εξ. 8.1}$$

όπου

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

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

$f_p$ : το κλάσμα όγκου του στοιχείου.

Ο λόγος των διαστάσεων του στοιχείου  $L/t$  δίνεται από τη σχέση [5]:

$$\frac{L}{t} = \frac{L}{(N-1)d_{(001)} + d_s} \quad \text{εξ. 8.2}$$

όπου

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

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

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

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

Το κλάσμα όγκου του στοιχείου,  $f_p$  υπολογίζεται από την εξίσωση <sup>[5]</sup>:

$$f_p \cong \left( \frac{\rho_m}{\rho_{\text{silicate}}} \frac{1}{\chi} \right) W_c \quad \text{εξ. 8.3}$$

όπου

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

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

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

$\chi$ : το κλάσμα όγκου των πυριτικών πλακιδίων στο στοιχείο το οποίο δίνεται από τον τύπο <sup>[5]</sup>:

$$\chi = \frac{V_{\text{silicate}}}{V_p} = \frac{Nd_s}{(N-1)d_{(001)} + d_s} \quad \text{εξ. 8.4}$$

Το  $\eta$  δίνεται από τον τύπο <sup>[5]</sup>:

$$\eta = \frac{(E_p/E_m) - 1}{(E_p/E_m) + 2(L/t)} \quad \text{εξ. 8.5}$$

όπου

$E_p$ : το μέτρο ελαστικότητας του στοιχείου για το οποίο ισχύει <sup>[5]</sup>:

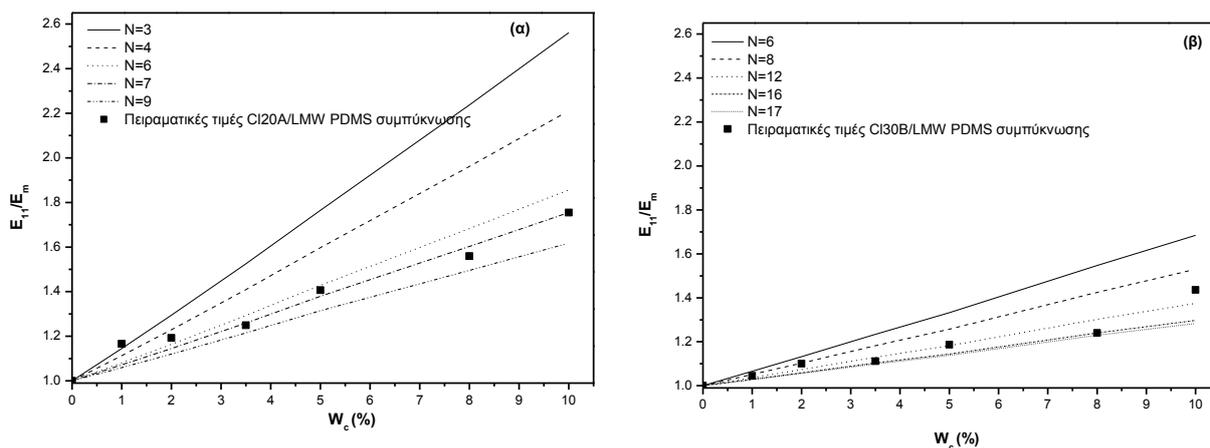
$$\frac{E_p}{E_m} = \frac{Nd_s E_{\text{silicate}}}{t E_m} \quad \text{εξ. 8.6}$$

όπου

$E_{\text{silicate}}$ : το μέτρο ελαστικότητας ενός αργιλικού πλακιδίου, το οποίο ισούται με 178 GPa <sup>[5, 6]</sup>.

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

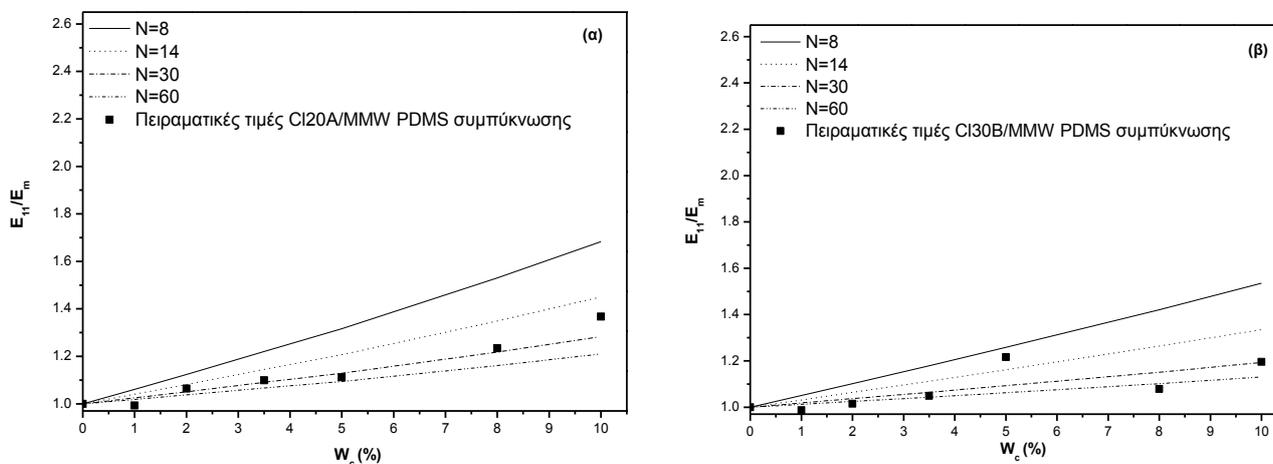
Σύμφωνα με το μοντέλο της μικρομηχανικής και από το Σχήμα 8.2, διαπιστώνεται πως η εισαγωγή μικρής ποσότητας Cloisite 20A στην πολυσιλοξάνη συμπίκνωσης οδηγεί σε μικρό αριθμό πυριτικών πλακιδίων  $N$ , ενώ με περαιτέρω αύξηση διαπιστώνεται αύξηση των τιμών του  $N$ . Η παρατήρηση αυτή είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων  $X$ , όπου στις υψηλές αναλογίες διαπιστώθηκε εμφανής κορυφή, συνεπώς και συσσωματώματα αργιλικών πλακιδίων του εκάστοτε μέσου ενίσχυσης.

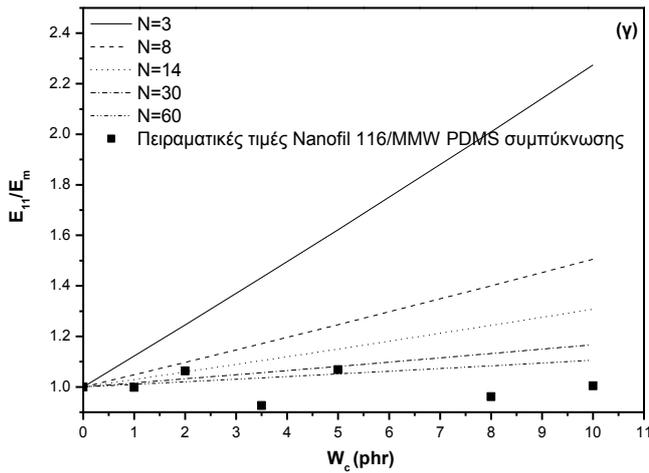


**Σχήμα 8.2:** Θεωρητικές καμπύλες του μοντέλου Halpin-Tsai για το κανονικοποιημένο μέτρο ελαστικότητας των νανοσυνθέτων α) Cloisite 20A και β) Cloisite 30B/LMW PDMS συμπύκνωσης, καθώς και οι πειραματικές τους τιμές.

Συγκρίνοντας τα δύο μέσα ενίσχυσης διαπιστώνεται ότι τα νανοσύνθετα Cloisite 20A δίνουν μικρότερες τιμές του N, συνεπώς επιτυγχάνεται καλύτερη διασπορά των αργιλικών πλακιδίων στην μάζα του πολυμερούς, για αυτό τον τύπο μοντιμοριλλονίτη.

Από το Σχήμα 8.3 δεν διαπιστώνεται καλής έκτασης διασπορά των αργιλικών επιπέδων, μιας και οι τιμές του N είναι υψηλές ακόμα και στις μικρές αναλογίες του οργανικά τροποποιημένου μοντιμοριλλονίτη. Τα νανοσύνθετα με Cloisite 20A φαίνεται και σε αυτή την περίπτωση να υπερτερούν δημιουργώντας δομές χαμηλότερου N των νανοσυνθέτων Cloisite 30B. Αντίθετα η εισαγωγή του μη τροποποιημένου μοντιμοριλλονίτη στη μάζα του πολυμερούς φαίνεται να δημιουργεί πολλά συσσωματώματα με αποτέλεσμα ακόμα και την υποβάθμιση του μέτρου ελαστικότητας σε ορισμένες αναλογίες. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει την πολύ μικρής έκτασης διασπορά, η οποία δημιουργεί δομές συμβατικού συνθέτου με ιδιότητες πολύ κατώτερες από τις αναμενόμενες ενός νανοσυνθέτου. Για το Nanofil 116 καλύτερη διασπορά επιτυγχάνεται στην αναλογία 2 phr (N=14), για το Cloisite 30B στα 5 phr (N≈8) και για το Cloisite 20A στα 10 phr (N≈14). Το N αντιστοιχεί στις δομές που έχουν διαμορφωθεί κατά πλειοψηφία, χωρίς να αποκλείει το σχηματισμό δομών με μικρότερο ή μεγαλύτερο αριθμό πυριτικών πλακιδίων σε στοιβάξη.

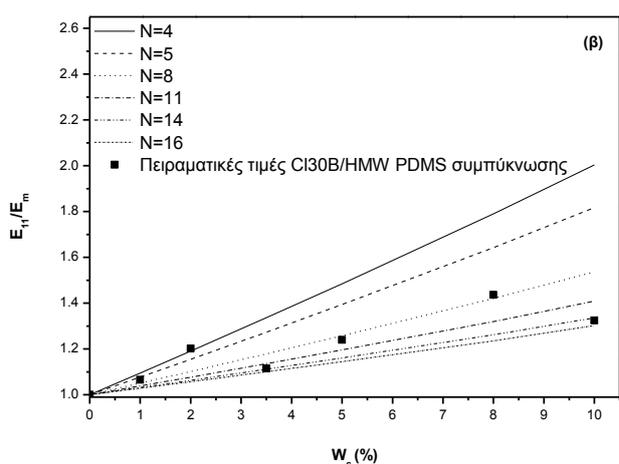
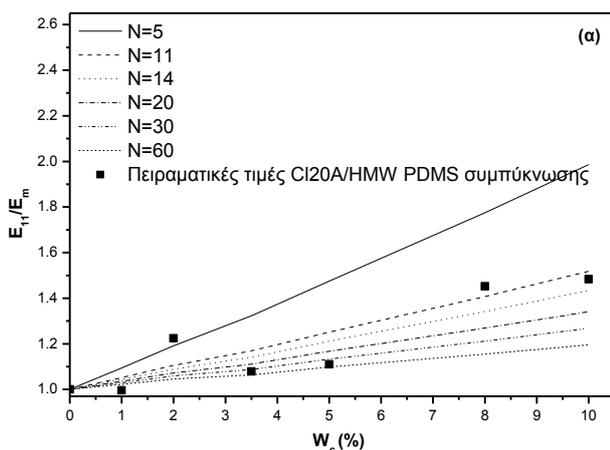




**Σχήμα 8.3:** Θεωρητικές καμπύλες του μοντέλου Halpin-Tsai για το κανονικοποιημένο μέτρο ελαστικότητας των νανοσυνθέτων α) Cloisite 20A, β) Cloisite 30B και γ) Nanofil 116/MMW PDMS συμπύκνωσης, καθώς και οι πειραματικές τους τιμές.

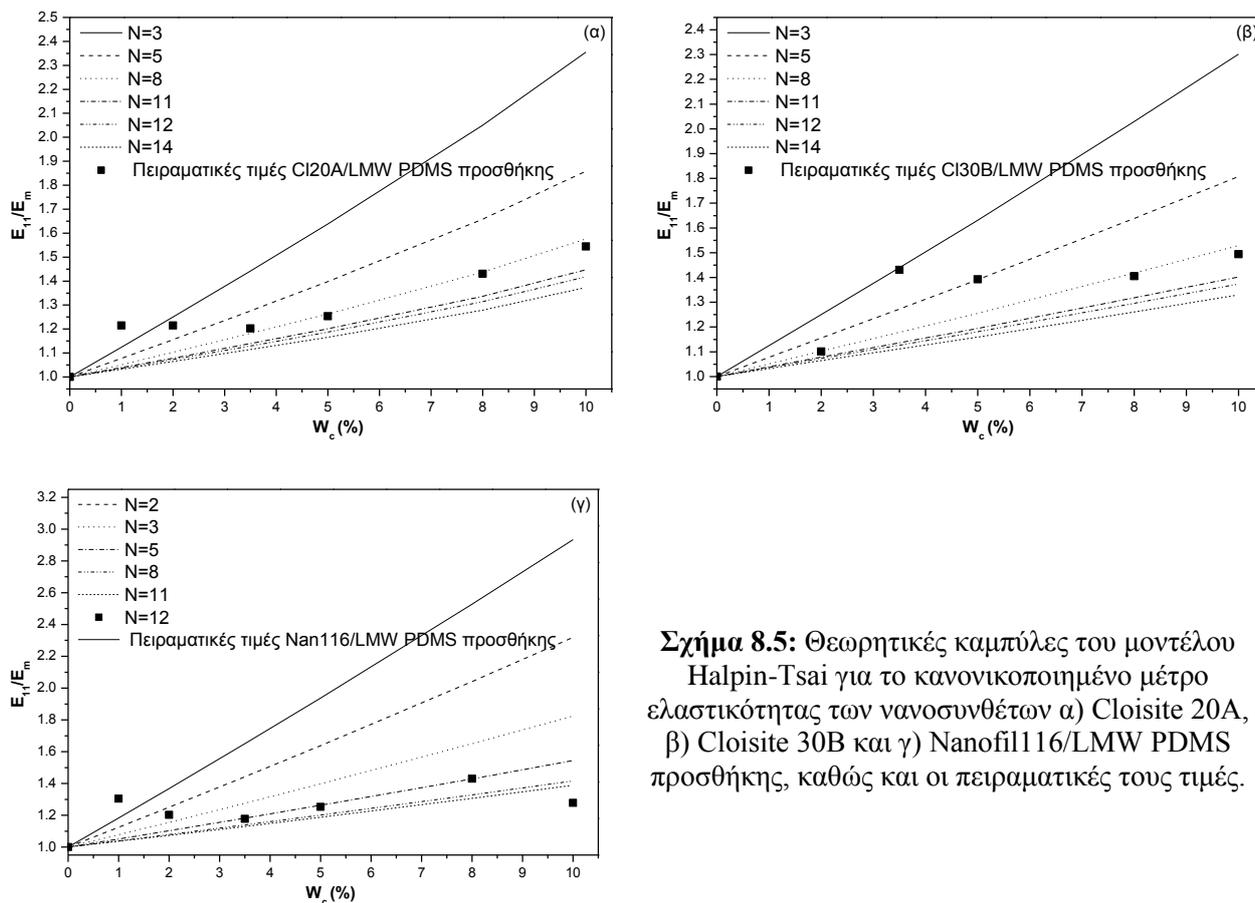
Αντίστοιχα με τα νανοσύνθετα MMW, τα σύνθετα HMW PDMS συμπύκνωσης παρουσιάζουν υψηλές τιμές  $N$ , λόγω της δομής μικροσυνθέτου που επικρατεί στις υψηλές αναλογίες. Σε αυτή την περίπτωση τα σύνθετα Cloisite 30B παρουσιάζουν καλύτερες τιμές  $N$  συγκριτικά των συνθέτων Cloisite 20A, γεγονός που και εδώ επαληθεύεται από τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων X.

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



**Σχήμα 8.4:** Θεωρητικές καμπύλες του μοντέλου Halpin-Tsai για το κανονικοποιημένο μέτρο ελαστικότητας των νανοσυνθέτων α) Cloisite 20A και β) Cloisite 30B/HMW PDMS συμπύκνωσης, καθώς και οι πειραματικές τους τιμές.

Από το Σχήμα 8.5, διαπιστώνεται πως όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα του μέσου ενίσχυσης τόσο αυξάνεται η τιμή του  $N$ . Παρατηρώντας τα τρία συστήματα, διαπιστώνεται πως η ενσωμάτωση του μη τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη οδηγεί στις υψηλότερες τιμές του  $N$  σε όλες τις εξεταζόμενες αναλογίες, συγκριτικά των άλλων δύο συστημάτων. Για αναλογίες 1 και 2phr, φαίνεται η διασπορά των νανοσωματιδίων Cloisite 20A να είναι μεγαλύτερη των αντίστοιχων του Cloisite 30B, ενώ για αναλογίες 3.5 και 5phr, παρατηρείται αντιστροφή του φαινομένου. Τέλος, για αναλογίες 8 και 10phr, δεν παρατηρείται διαφορά μεταξύ των δύο οργανικά τροποποιημένων τύπων μοντμοριλλονίτη.



**Σχήμα 8.5:** Θεωρητικές καμπύλες του μοντέλου Halpin-Tsai για το κανονικοποιημένο μέτρο ελαστικότητας των νανοσυνθέτων α) Cloisite 20A, β) Cloisite 30B και γ) Nanofil 116/LMW PDMS προσθήκης, καθώς και οι πειραματικές τους τιμές.

### 8.3 Μέτρηση επιφανειακής σκληρότητας

Από τους Πίνακες 8.11-8.12, διαπιστώνεται πως η εισαγωγή όλων των εξεταζόμενων μέσων ενίσχυσης οδηγεί σε αύξηση της επιφανειακής σκληρότητας της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης του εκάστοτε συστήματος. Παρατηρείται επίσης, πως η αύξηση της συγκέντρωσης των νανοσωματιδίων οδηγεί σε περαιτέρω ενίσχυση της τιμής, σε όλα τα υπό εξέταση μοριακά βάρη των σιλικονών συμπίκνωσης. Από τη συγκριτική μελέτη μεταξύ των νανοσωματιδίων που ενσωματώνονται στην πολυσιλοξάνη χαμηλού μοριακού βάρους, φαίνεται πως η σημαντικότερη αύξηση στην τιμή της σκληρότητας επιτυγχάνεται στα νανοςύνθετα με Cloisite 20A ακολουθούν τα νανοςύνθετα με Cloisite 30B, στην συνέχεια τα νανοςύνθετα διοξειδίου του πυριτίου. Τέλος, τα νανοςύνθετα με υδροξυαπατίτη παρουσιάζουν μικρή μείωση των τιμών της σκληρότητας σε σχέση με το καθαρό ελαστομερές, συμπεριφορά που συνδέεται με τα χαρακτηριστικά του μέσου αυτού.

**Πίνακας 8.11:** Αποτελέσματα επιφανειακής σκληρότητας νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης συμπίκνωσης χαμηλού μοριακού βάρους.

LMW PDMS συμπύκνωσης	Σκληρότητα (Shore A)				Βιοδραστική ύαλος
	CI20A	CI30B	Aerosil R972	Υδροξυαπατίτης	
0phr	49.6±1.3				
2phr	52.3±1.6	50.8±1.4	46.2±1.3	-	35.9±1.6
5phr	55.1±1.9	54.1±1.8	52.0±0.8	40.9±1.7	41.0±1.1
8phr	59.2±1.9	58.4±1.2	56.0±1.0	43.5±1.6	43.1±1.5
10phr	62.3±0.9	58.0±1.6	-	42.8±1.3	-

Η ενσωμάτωση του Cloisite 20A, ενισχύει σε μεγαλύτερο βαθμό την πολυσιλοξάνη μεσαίου και υψηλού μοριακού βάρους, συγκριτικά των νανοσωματιδίων Cloisite 30B, ενώ τα μη τροποποιημένα νανοσωματίδια δεν φαίνεται να ενισχύουν σε σημαντικό βαθμό την σκληρότητα της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης μεσαίου μοριακού βάρους και ειδικότερα στις χαμηλές αναλογίες. Η εισαγωγή των νανοσωματιδίων Cloisite 20A στην πολυσιλοξάνη συμπίκνωσης υψηλότερου μοριακού βάρους, οδηγεί στην μεγαλύτερη ποσοστιαία αύξηση της τιμής της σκληρότητας, συγκριτικά με την αντίστοιχη μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη, έναντι των πολυσιλοξάνων χαμηλού και μεσαίου μοριακού βάρους.

**Πίνακας 8.12:** Αποτελέσματα επιφανειακής σκληρότητας νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης συμπίκνωσης μεσαίου και υψηλού μοριακού βάρους.

PDMS συμπύκνωσης	Σκληρότητα (Shore A)				
	CI20A	CI30B	Nan116	CI20A	CI30B
	MMW			HMW	
0phr	45.7±1.9			39.1±1.2	
2phr	49.2±2.1	47.7±1.2	45.9±1.3	43.2±1.4	41.6±1.7
5phr	51.1±0.7	50.5±1.1	47.3±0.8	46.5±1.8	44.2±1.6
8phr	53.3±1.1	52.1±2.0	49.2±1.7	47.6±1.6	47.0±1.8
10phr	58.3±1.3	52.7±1.1	50.3±0.9	53.1±2.2	44.8±1.8

Συγκρίνοντας την επίδραση του μοριακού βάρους διαπιστώνεται μείωση της σκληρότητας όσο αυξάνεται το μοριακό βάρος, φαινόμενο που μεταφέρεται και στα αντίστοιχης περιεκτικότητας νανοσύνθετα. Τα νανοσύνθετα χαμηλού μοριακού βάρους δημιουργούν πυκνότερο πλέγμα λόγω της μεγαλύτερης συγκέντρωσης ακραίων υδροξυλομάδων που διαθέτουν, με αποτέλεσμα να δημιουργείται πυκνότερο πλέγμα και σκληρότερη επιφάνεια συγκριτικά των υπολοίπων πολυσιλοξάνων.

Σημαντική αύξηση διαπιστώνεται και στα νανοσύνθετα της πολυσιλοξάνης προσθήκης όπου και σε αυτή την περίπτωση η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων Cloisite 20A, οδηγεί στην μεγαλύτερη ενίσχυση, συγκριτικά των υπολοίπων μέσων ενίσχυσης. Μελετώντας την επίδραση του μοριακού βάρους, διαπιστώνεται πως η πολυσιλοξάνη χαμηλού μοριακού βάρους παρουσιάζει υψηλότερες τιμές συγκριτικά με την αντίστοιχη υψηλού μοριακού βάρους, γεγονός που επιβεβαιώνει την σημασία της πυκνότητας του πλέγματος στην ιδιότητα της σκληρότητας.

**Πίνακας 8.13:** Αποτελέσματα επιφανειακής σκληρότητας νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης προσθήκης χαμηλού και υψηλού μοριακού βάρους.

PDMS προσθήκης	Hardness (Shore A)			
	CI20A	CI30B	Nan116	CI30B
	LMW			HMW
0phr	35.7±0.7			35.3±1.2
2phr	41.0±0.4	36.2±0.7	37.8±1.3	36.2±0.7
5phr	43.1±0.9	37.4±0.3	43.8±1.5	37.4±0.3
8phr	43.8±0.7	38.1±1.8	47.3±1.0	38.1±1.8
10phr	45.2±1.3	38.5±0.8	45.0±0.8	38.5±0.8

#### 8.4 Αντοχή σε σχισμό

Ο σχισμός όπως και η σκληρότητα, είναι μια κρίσιμη δοκιμή κατάλληλη για την πρόβλεψη της ανταπόκρισης των ελαστομερών πολυσιλοξάνης σε βιοϊατρικές εφαρμογές, όπου αναπτύσσονται όμοιες φορτίσεις. Όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 8.14, η εισαγωγή και των δύο μέσων ενίσχυσης βελτιώνει την αντοχή σε σχισμό σε όλες τις εξεταζόμενες αναλογίες και σε όλα τα εξεταζόμενα μοριακά βάρη συγκριτικά με την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη. Στα σύνθετα του Cloisite 20A όσο αυξάνεται το μοριακό βάρος της πολυσιλοξάνης τόσο η αντοχή σε σχισμό μειώνεται. Η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων Cloisite 30B φαίνεται να διατηρεί σε κάποιες αναλογίες την τάση μείωσης της αντοχής όπως και στα σύνθετα Cloisite 20A, διαπιστώνονται όμως κάποιες διαφοροποιήσεις στις αναλογίες 8 και 10phr όπου τα σύνθετα μεσαίου μοριακού βάρους ενισχύουν σε μεγαλύτερο βαθμό την αντοχή σε σχισμό, συγκριτικά με τις υπόλοιπες πολυσιλοξάνες. Η διαφορά των τιμών μεταξύ των νανοσυνθέτων Cloisite 20A και Cloisite 30B, πιθανόν να οφείλεται στις καλύτερες νανοδομές που διαπιστώθηκαν στα σύνθετα Cloisite 20A, με αποτέλεσμα η διασπορά των νανοπλακιδίων να ενισχύει σε μεγαλύτερο βαθμό την αντοχή σε σχισμό. Αντιστοίχως, αυξανόμενου του μοριακού βάρους η διασπορά των νανοπλακιδίων φάνηκε να περιορίζεται με αποτέλεσμα η αντοχή σε σχισμό να παρουσιάζει μικρότερες τιμές.

Η εισαγωγή των τροποποιημένων νανοσωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου με διμεθυλ-διγλωροσιλάνιο (Aerosil R972), αυξάνει την αντοχή σε σχισμό συγκριτικά με την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη. Σημαντική είναι η επίδραση σε υψηλότερες αναλογίες, όπου οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ του μέσου ενίσχυσης και των αλυσίδων του ελαστομερούς, ενισχύονται. Στα σύνθετα χαμηλού μοριακού βάρους η ενσωμάτωση του υδροξυαπατίτη, φαίνεται να μειώνει σημαντικά την αντοχή σε σχισμό σε όλες τις εξεταζόμενες αναλογίες. Η παρουσία συσσωματωμάτων στην μάζα του ελαστομερούς οδηγεί σε πρόωρη αστοχία του υλικού με αποτέλεσμα να μειώνεται η αντοχή του συγκριτικά με την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη. Αύξηση των τιμών της αντοχής σε σχισμό διαπιστώθηκε και στα σύνθετα βιοδραστικού γυαλιού πολυσιλοξάνης χαμηλού μοριακού βάρους, ειδικότερα σε υψηλές αναλογίες συγκριτικά με τη μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη.

**Πίνακας 8.14:** Αποτελέσματα αντοχής σε σχισμό νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης.

PDMS συμπύκνωσης	Αντοχή σε σχισμό (Nt/mm)				
	LMW				
	CI20A	CI30B	Aerosil R972	Υδροξυαπατίτης	Βιοδραστική ύαλος
0phr	0.114±0.017				
1phr	0.204±0.025	0.151±0.009	-	-	-
2phr	0.212±0.019	0.199±0.021	0.110±0.007	-	0.112±0.008
3.5phr	0.253±0.024	0.193±0.015	-	-	-
5phr	0.274±0.071	0.261±0.007	0.122±0.005	0.103±0.003	0.147±0.028
8phr	0.336±0.032	0.236±0.066	0.155±0.018	0.059±0.005	0.183±0.012
10phr	0.281±0.029	0.249±0.006	-	0.089±0.006	-

PDMS συμπύκνωσης	Αντοχή σε σχισμό (Nt/mm)			
	MMW		HMW	
	CI20A	CI30B	CI20A	CI30B
0phr	0.106±0.017		0.102±0.014	
1phr	0.195±0.018	0.197±0.008	0.151±0.025	0.131±0.011
2phr	0.230±0.015	0.172±0.017	0.165±0.024	0.150±0.015
3.5phr	0.214±0.012	0.145±0.013	0.219±0.017	0.156±0.018
5phr	0.252±0.010	0.175±0.027	0.238±0.037	0.167±0.013
8phr	0.322±0.005	0.299±0.079	0.268±0.024	0.201±0.021
10phr	0.250±0.017	0.318±0.024	0.264±0.019	0.192±0.034

## 8.5 Διόγκωση σε τολουένιο

Προκειμένου να μελετηθούν οι ιδιότητες πλέγματος των ελαστομερών σιλικόνης, και ειδικότερα η επίδραση των ανόργανων νανοσωματιδίων του μέσου ενίσχυσης στη διαμόρφωσή του, έγιναν πειράματα διόγκωσης σε τολουένιο σε θερμοκρασία δωματίου. Η διόγκωση υπολογίζεται από το λόγο της διαφοράς της αρχικής μάζας του νανοσυνθέτου από την αντίστοιχη σε χρόνο  $t$  προς την αρχική μάζα.

Για τον υπολογισμό του μοριακού βάρους μεταξύ δύο σταυροδεσμών ( $M_c$ ), χρησιμοποιείται η σχέση των Flory – Huggins <sup>[7]</sup>:

$$\frac{\rho_p}{M_c} = - \frac{[\ln(1-u_2) + u_2 + \chi u_2^2]}{v_1(u_2^{1/3} - \frac{u_2}{2})} \quad \text{εξ. 7.7}$$

όπου

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

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

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

$\chi$ : η παράμετρος αλληλεπίδρασης του Flory για το σύστημα πολυμερές – διαλύτης

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

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

και με την παραδοχή ότι δεν υπάρχουν ατέλειες πλέγματος.

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

$$\chi = \chi_1 + \chi_2 u_2 \quad \text{εξ. 7.8}$$

όπου

$$\chi_1 = 0.48,$$

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

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

$$u_2 = \frac{V_o}{V} = \frac{M_p / \rho_p}{(M_p / \rho_p) + (M_s / \rho_s)} \quad \text{εξ. 7.9}$$

όπου

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

$\rho_p$ : η πυκνότητα του πολυμερούς,

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

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

Είναι προφανές ότι:

$M_s$  = μάζα διογκωμένου πολυμερούς στην κατάσταση ισορροπίας – μάζα πολυμερούς πριν από τη διόγκωση.

Για τον υπολογισμό, από τον εφελκυσμό, του μοριακού βάρους ανάμεσα στις συνδέσεις διασταύρωσης,  $M_c$ , χρησιμοποιείται η σχέση:

$$E = \frac{3RT\rho}{M_c} \quad \text{εξ. 7.10}$$

όπου

E: το μέτρο ελαστικότητας (MPa)

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

T = 293 K

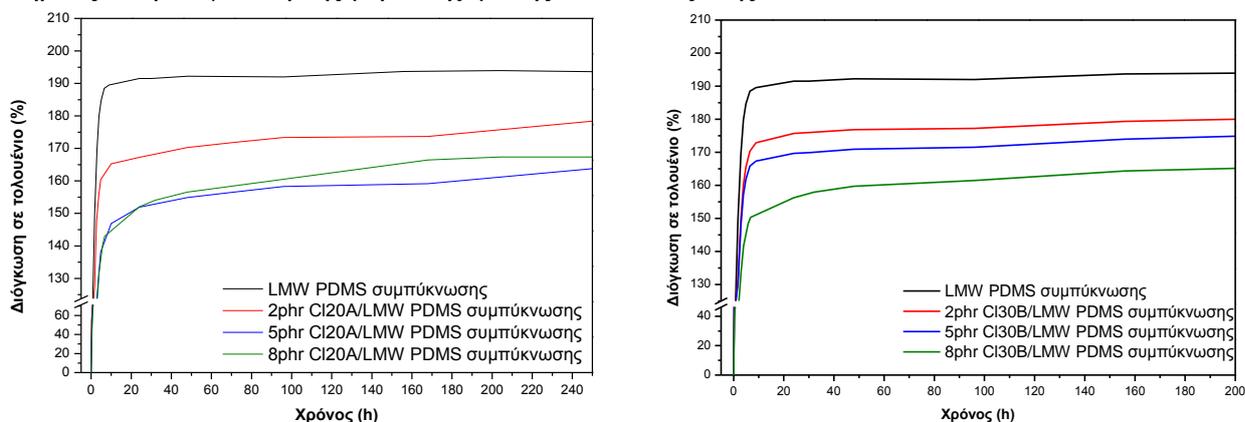
$\rho$ : η πυκνότητα της πολυσυλοζάνης

$M_c$ : το μέσο μοριακό βάρος των μακροαλύσεων μεταξύ σταυροδεσμών.

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

## 8.5.1 Νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης χαμηλού μοριακού βάρους (LMW PDMS)

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 8.6-8.8, η εισαγωγή όλων των τύπων του μέσου ενίσχυσης επηρεάζει τη διόγκωση της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης.

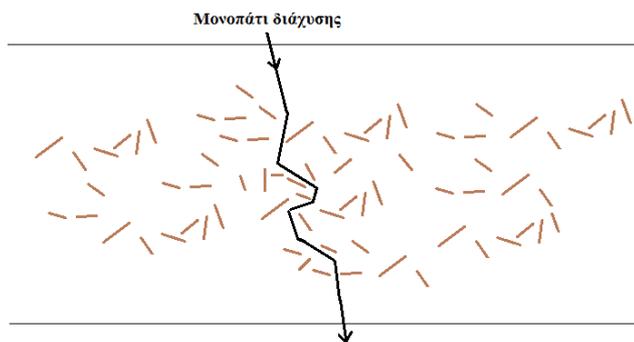


Σχήμα 8.6: Διόγκωση σε τολουένιο των νανοσυνθέτων α) Cloisite 20A και β) Cloisite 30B/LMW PDMS συμπύκνωσης.

Πίνακας 8.15: Αποτελέσματα πυκνότητας πλέγματος από τη διόγκωση σε τολουένιο νανοσυνθέτων LMW PDMS συμπύκνωσης.

LMW PDMS συμπύκνωσης	Διόγκωση (% κ.β.)				
	CI20A	CI30B	Aerosil R972	Υδροξύ απατίτης	Βιοδραστικό γυαλί
0phr	196.45±0.40				
2phr	173.69±0.62	185.57±0.92	176.53±0.27	-	195.97±0.93
5phr	159.15±0.87	182.40±0.37	161.13±0.20	187.40±0.34	186.19±0.57
8phr	156.57±1.07	166.13±0.95	146.42±0.38	178.66±0.38	175.59±0.96
<b>M<sub>c</sub> (g/mol) (Διόγκωση)</b>					
	CI20A	CI30B	Aerosil R972	Υδροξύ απατίτης	Βιοδραστικό γυαλί
0phr	5565±21				
2phr	4762±44	5070±62	4542±72	-	5554±47
5phr	4163±116	4833±13	3817±32	5178±76	5026±29
8phr	3896±20	4366±56	3180±44	4872±45	4496±47
<b>M<sub>c</sub> (g/mol) (Μέτρο ελαστικότητας)</b>					
	CI20A	CI30B	Aerosil R972	Υδροξύ απατίτης	Βιοδραστικό γυαλί
0phr	5611±257				
2phr	4706±266	5097±887	5398±212	-	6305±212
5phr	4030±221	4728±399	4814±341	5481±311	5610±137
8phr	3599±103	4510±364	3393±261	5126±241	5610±103

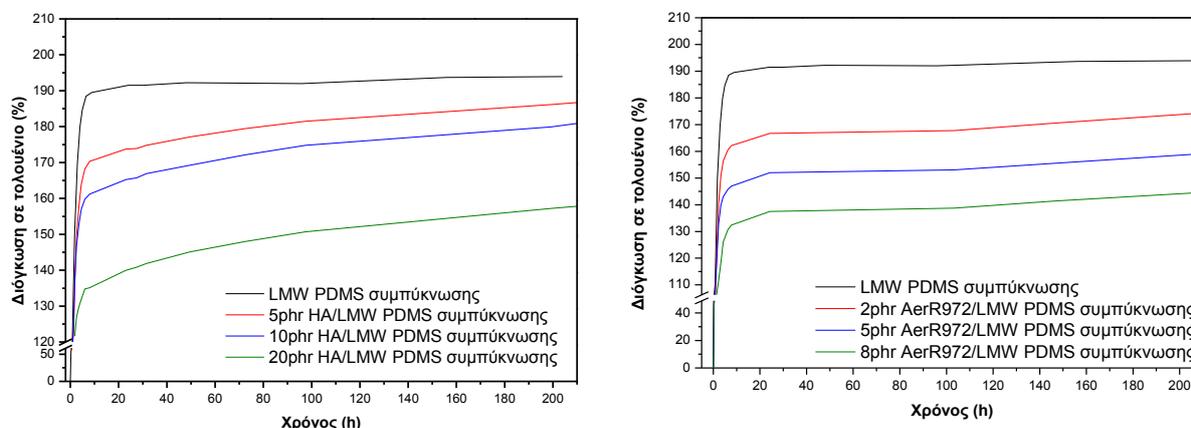
Με την παρουσία των νανοπλακιδίων το «δαιδαλώδες» της διαδρομής που πρέπει να ακολουθήσουν τα μόρια του διαλύτη προκειμένου να εισχωρήσουν μέσα στο δοκίμιο, αυξάνεται.



**Σχήμα 8.7:** Σχηματική αναπαράσταση του μονοπατιού διάχυσης.

Ταυτόχρονα, τόσο οι φυσικές όσο και οι χημικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αλυσίδων του πολυμερούς με τα νανοσωματίδια ενισχύουν περαιτέρω την δυσκολία του διαλύτη να εισέλθει εσωτερικά του νανოსυνθέτου. Επίσης, διαπιστώνεται σε όλα τα υπό μελέτη συστήματα, μικρότερη διόγκωση σε τολουένιο όσο η περιεκτικότητα σε μέσο ενίσχυσης αυξάνεται. Συγκρίνοντας του δύο διαφορετικούς τύπους οργανικά τροποποιημένου μοντιμοριλλονίτη, συμπεραίνεται πως τα σύνθετα Cloisite 20A παρουσιάζουν ελαφρώς μικρότερο ποσοστό διόγκωσης στην ισορροπία σε όλες τις εξεταζόμενες αναλογίες. Από τον υπολογισμό του μοριακού βάρους μεταξύ διαδοχικών σταυροδεσμών, φαίνεται τα νανοσύνθετα του Cloisite 20A να δημιουργούν πυκνότερο πλέγμα συγκριτικά των νανοσυνθέτων Cloisite 30B. Το γεγονός αυτό συνδέεται και με την καλύτερη διασπορά που διαπιστώθηκε στα σύνθετα με μέσο ενίσχυσης το Cloisite 20A, όπου πιθανόν να οδηγεί σε αυξημένες αλληλεπιδράσεις μεταξύ μέσου ενίσχυσης και της ελαστομερικής μήτρας που αντιστοιχούν στη δημιουργία διασταυρωμένων συνδέσεων μεταξύ των μακρομορίων.

Η συσχέτιση μεταξύ των τιμών του  $M_c$  που υπολογίζονται με τις δύο διαφορετικές μεθόδους οδηγεί στον εντοπισμό αποκλίσεων. Οι αποκλίσεις αυτές είναι δικαιολογημένες καθώς οι υπολογιζόμενες τιμές του  $M_c$  έχουν προέλθει μετά από κάποιες παραδοχές. Ειδικότερα, η θεωρία της στατιστικής μηχανικής της ελαστοελαστικότητας θεωρεί τέλει το πλέγμα του ελαστομερούς που δημιουργείται κατά το βουλκανισμό, το οποίο είναι δύσκολο να επιτευχθεί πειραματικά. Παρόλα αυτά και με τους δύο τρόπους προσδιορισμού καταγράφεται μείωση του  $M_c$ , όσο η περιεκτικότητα αυξάνεται, και επομένως αύξηση της πυκνότητας πλέγματος των νανοσυνθέτων σε σχέση με την αντίστοιχη της μη ενισχυμένης σιλικόνης.

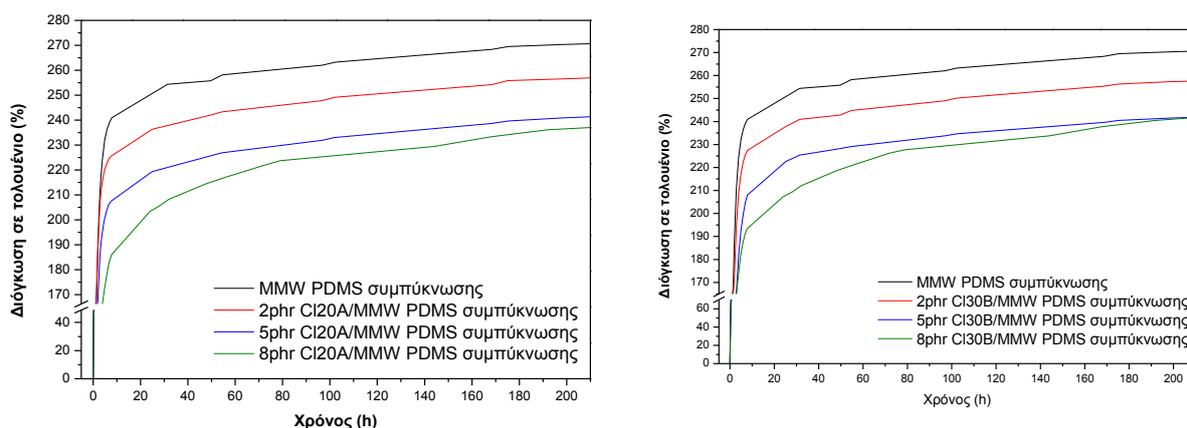


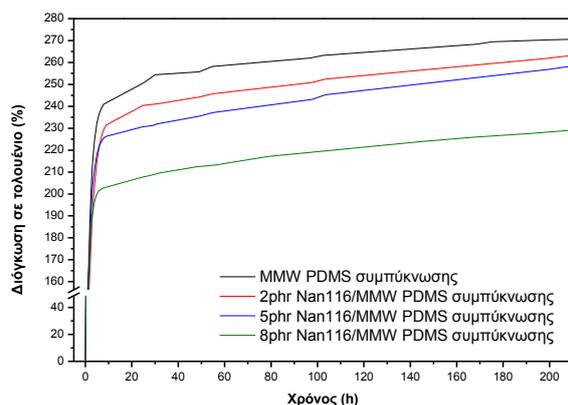
**Σχήμα 8.8:** Διόγκωση σε τολουένιο των νανοσυνθέτων α) Υδροξυαπατίτη και β) Aerosil R972/LMW PDMS συμπύκνωσης.

Η ενσωμάτωση του υδροξυαπατίτη και του βιοδραστικού γυαλιού στην πολυσιλοξάνη χαμηλού μοριακού βάρους οδηγεί σε μείωση της διόγκωσης. Τα νανοσωματίδια και των δύο ασβεστούχων μέσων ενίσχυσης αυξάνουν το δαιδαλώδες της διαδρομής, με αποτέλεσμα η εισαγωγή του διαλύτη στο εσωτερικό του υλικού να δυσχεραίνεται. Επιπροσθέτως, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ του ενισχυτικού και των αλυσίδων του ελαστομερούς οδηγούν σε περαιτέρω μείωση. Ομοίως, η εισαγωγή του τροποποιημένου διοξειδίου του πυριτίου στο ελαστομερές οδηγεί σε σημαντική μείωση του ποσοστού διόγκωσης. Από τις τιμές του Πίνακα 8.15, συμπεραίνεται ότι η ενσωμάτωση του τροποποιημένου διοξειδίου του πυριτίου οδηγεί σε πυκνότερο πλέγμα έναντι των συνθέτων του υδροξυαπατίτη, γεγονός που πιθανόν να οφείλεται στην μεγαλύτερης έκτασης αλληλεπίδραση των νανοσωματιδίων ( $\text{SiO}_2$ ) με τις αλυσίδες του ελαστομερούς.

### 8.5.2 Νανοςύνθετα πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης μεσαίου μοριακού βάρους (MMW PDMS)

Από το Σχήμα 8.9, φαίνεται ότι η εισαγωγή των μη τροποποιημένων νανοσωματιδίων μοντμοριλλονίτη (Nanofil 116) να οδηγεί στο σχηματισμό αραιότερων δομών πλέγματος, συγκρινόμενο με τους άλλους δύο τύπους αργίλου. Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενη ενότητα, η οργανική τροποποίηση συμβάλλει στην αποτελεσματικότερη διάνοιξη των φιλιδίων της αργίλου και επιτρέπει την ενσωμάτωση των πολυμερικών αλύσεων μεταξύ αυτών. Η αυξημένη διεπιφάνεια μεταξύ της μήτρας και της αργίλου ενδεχομένως να συμβάλλει στην ανάπτυξη αλληλεπιδράσεων μήτρας/μέσου ενίσχυσης. Συγκρίνοντας τις δύο οργανικά τροποποιημένες αργίλους, συμπεραίνεται πως και σε αυτή την περίπτωση η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων του Cloisite 20A οδηγεί σε ελαφρώς πυκνότερο πλέγμα συγκριτικά των νανოსυνθέτων Cloisite 30B. Πρωτική τάση διαπιστώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας και στον υπολογισμό του  $M_c$  μέσω της θεωρίας βασισμένης στη στατιστική μηχανική της ελαστοελαστικότητας, οδηγώντας ωστόσο σε διαφορετικές τιμές από τον υπολογισμό μέσω της διόγκωσης.





**Σχήμα 8.9:** Διόγκωση σε τολουένιο των νανοσυνθέτων α) Cloisite 20A, β) Cloisite 30B και γ) Nanofil116/MMW PDMS συμπύκνωσης.

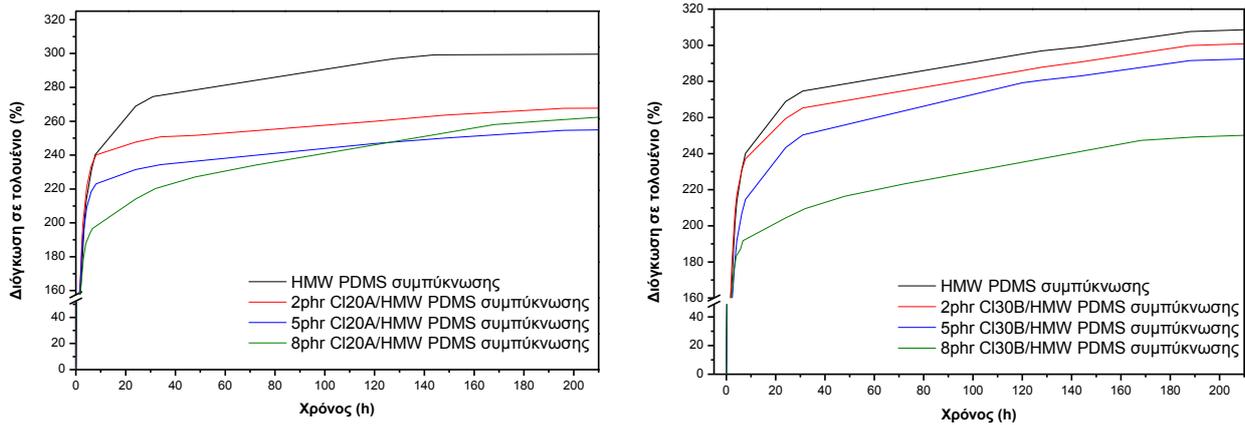
**Πίνακας 8.16:** Αποτελέσματα πυκνότητας πλέγματος από τη διόγκωση σε τολουένιο νανοσυνθέτων Cloisite20A, Cloisite 30B και Nanofil116/MMW PDMS συμπύκνωσης.

MMW PDMS συμπ.	Διόγκωση (% κ.β.)			$M_c$ (g/mol) (Διόγκωση)			$M_c$ (g/mol) (Μέτρο ελαστικότητας)		
	CI20A	CI30B	Nan116	CI20A	CI30B	Nan116	CI20A	CI30B	Nan116
0phr		282.41±0.99			10970±71			6945±155	
2phr	249.13±1.96	269.12±2.45	264.90±2.44	8855±130	9839±133	9848±179	6523±296	6845±750	6531±136
5phr	233.00±1.83	252.73±1.74	260.31±1.54	8033±118	8730±111	9763±164	6245±348	5709±518	6501±114
8phr	229.45±1.70	245.80±1.80	230.42±0.19	6691±192	7745±219	6829±130	5628±147	5452±254	6917±213

### 8.5.3 Νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης υψηλού μοριακού βάρους (HMW PDMS)

Παρατηρώντας το Σχήμα 8.10, διαπιστώνεται μείωση του ποσοστού της διόγκωσης των νανοσυνθέτων και στους δύο τύπους οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη. Ανάλογη μείωση όσο η αναλογία σε μέσο ενίσχυσης αυξάνεται διαπιστώνεται και στις τιμές του  $M_c$ . Η τάση του Cloisite 20A να δημιουργεί πυκνότερο πλέγμα συγκριτικά των νανοσυνθέτων Cloisite 30B, παραμένει.

Εκτός όμως από τις αλληλεπιδράσεις με τις αλυσίδες του πολυμερούς, τα νανοσωματίδια του OMMT είναι δυνατό να επηρεάσουν την πυκνότητα του πλέγματος που παραλαμβάνεται κατά τον βουλκανισμό. Ενδέχεται η παρουσία του μοντμοριλλονίτη να προκαλεί αναδιάταξη των πολυμερικών αλυσίδων ευνοώντας κατ' αυτόν τον τρόπο την ανάπτυξη επιπλέον σταυροδεσμών. Υπάρχει όμως περίπτωση, κάποια ποσότητα του μέσου διασταύρωσης να καταναλώνεται από τον μοντμοριλλονίτη, λόγω φυσικής ή χημικής αλληλεπίδρασης με την οργανική του τροποποίηση, οπότε η διαθέσιμη ποσότητα για τη ανάπτυξη σταυροδεσμών να μειώνεται με αποτέλεσμα τη δημιουργία χαλαρότερου πλέγματος. Το γεγονός αυτό ευνοεί τη διάχυση του τολουενίου μέσα στην μάζα του νανοσυνθέτου. Συμπερασματικά, η διττή λειτουργία του τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη είναι υπεύθυνη για πιθανόν αποκλίσεις από την αναμενόμενη συμπεριφορά και δείχνει την μεγάλη ευαισθησία και την πολυπλοκότητα των συστημάτων αυτών.



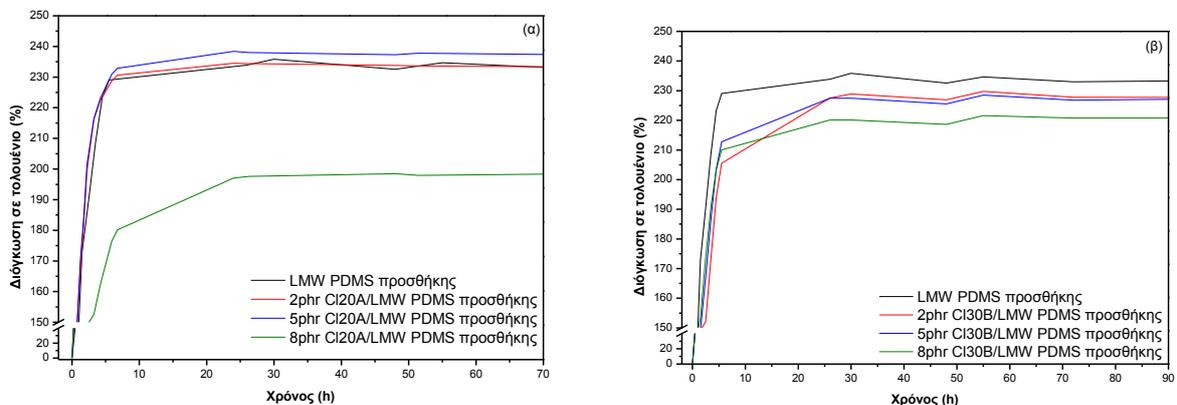
Σχήμα 8.10: Διόγκωση σε τολουένιο των νανοσυνθέτων α) Cloisite 20A και β) Cloisite 30B/HMW PDMS συμπύκνωσης.

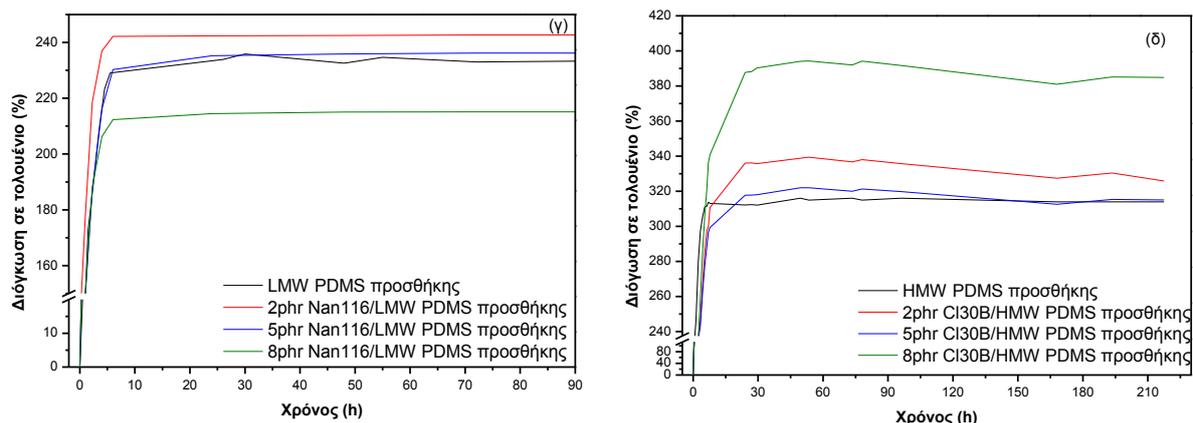
Πίνακας 8.17: Αποτελέσματα πυκνότητας πλέγματος από τη διόγκωση σε τολουένιο νανοσυνθέτων Cloisite 20A και Cloisite 30B/HMW PDMS συμπύκνωσης.

HMW PDMS συμπ.	Διόγκωση (% κ.β.)		M <sub>c</sub> (g/mol) (Διόγκωση)		M <sub>c</sub> (g/mol) (Μέτρο ελαστικότητας)	
	Cl20A	Cl30B	Cl20A	Cl30B	Cl20A	Cl30B
0phr	307.64±2.74		12850±125		7391±1105	
2phr	267.60±1.89	299.86±1.96	10880±190	12251±542	6377±508	6148±574
5phr	254.68±2.19	291.49±1.85	10232±269	11647±893	6336±353	5963±479
8phr	251.12±1.52	247.24±4.53	10122±781	10063±450	5090±105	5611±502

### 8.5.4 Νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης προσθήκης

Η ενσωμάτωση μικρής ποσότητας (2 και 5phr) μέσου ενίσχυσης φαίνεται να μη μεταβάλλει σε μεγάλο βαθμό το ποσοστό διόγκωσης της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης προσθήκης χαμηλού μοριακού βάρους, συνεπώς δεν διαπιστώνεται σημαντική διαφοροποίηση στο πλέγμα που δημιουργείται κατά το βουλκανισμό του ελαστομερούς. Αντίθετα, σε υψηλότερες αναλογίες (8phr Cl20A, Cl30B και Nan116) διαπιστώνεται μείωση του ποσοστού διόγκωσης.





**Σχήμα 8.11:** Διόγκωση σε τολουένιο των νανοσυνθέτων α) Cloisite 20A, β) Cloisite 30B, γ) Nanofil 116/LMW PDMS προσθήκης και δ) Cloisite 30B/HMW PDMS προσθήκης.

**Πίνακας 8.18:** Αποτελέσματα πυκνότητας πλέγματος από τη διόγκωση σε τολουένιο νανοσυνθέτων Cloisite 20A, Cloisite 30B και γ) Nanofil 116/LMW PDMS προσθήκης.

LMW PDMS προσθ.	Διόγκωση (% κ.β.)			$M_c$ (g/mol) (Διόγκωση)			$M_c$ (g/mol) (Μέτρο ελαστικότητας)		
	CI20A	CI30B	Nan116	CI20A	CI30B	Nan116	CI20A	CI30B	Nan116
0phr	233.40±0.52			7652±32			9019±55		
2phr	233.38±1.22	227.74±0.57	242.69±1.07	7771±64	7258±34	7869±65	7422±131	8190±345	7500±246
5phr	237.37±0.77	227.16±0.78	236.18±1.38	7975±47	7211±47	7873±13	7197±338	6478±561	7197±234
8phr	198.34±1.07	220.75±0.52	215.12±1.44	6221±44	6833±23	6610±82	6306±147	6419±431	6305±123

**Πίνακας 8.19:** Αποτελέσματα πυκνότητας πλέγματος από τη διόγκωση σε τολουένιο νανοσυνθέτων Cloisite 30B/HMW PDMS προσθήκης.

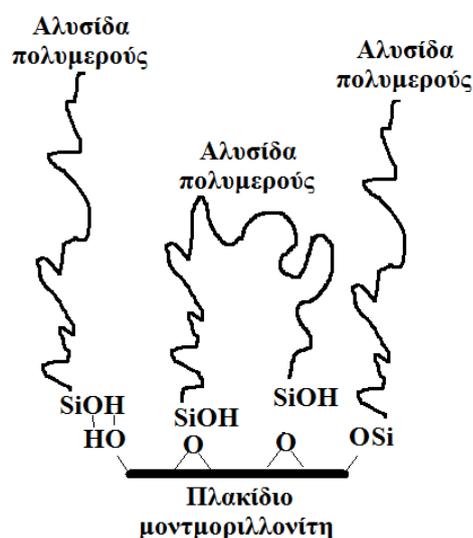
HMW PDMS προσθήκης	Διόγκωση (% κ.β.)	$M_c$ (g/mol) (Διόγκωση)	$M_c$ (g/mol) (Μέτρο ελαστικότητας)
Cloisite 30B			
0phr	316.01±0.70	13370±53	9760±142
2phr	325.89±0.22	14272±76	11875±242
5phr	315.09±0.15	16420±37	9896±213
8phr	384.89±0.82	22552±44	16570±178

Η ενσωμάτωση του Cloisite 30B στην πολυσιλοξάνη προσθήκης υψηλού μοριακού βάρους οδηγεί σε αύξηση της διόγκωσης συγκριτικά του αντίστοιχου συστήματος χαμηλού μοριακού βάρους (Σχήμα 8.11δ), συνεπώς το πλέγμα που δημιουργείται είναι αραιότερο συγκριτικά με την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη. Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενο κεφάλαιο, στην συγκεκριμένη πολυσιλοξάνη επιλέχθηκε διαφορετικός καταλύτης [Tetrabutylammonium hexachloroplatinate(IV)] από αυτόν στην περίπτωση της πολυσιλοξάνης προσθήκης χαμηλού μοριακού βάρους (Platinum-divinyltetramethyldisiloxane complex), λόγω της μεγαλύτερης ευαισθησίας που παρουσιάστηκε και της αναστολής του βουλκανισμού. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ του

μοντμοριλλονίτη, της ελαστομερικής μήτρας και του νέου συστήματος βουλκανισμού πιθανόν επηρεάζει το πλέγμα του νανοσυνθέτου που δημιουργείται, οδηγώντας σε αραιότερες δομές.

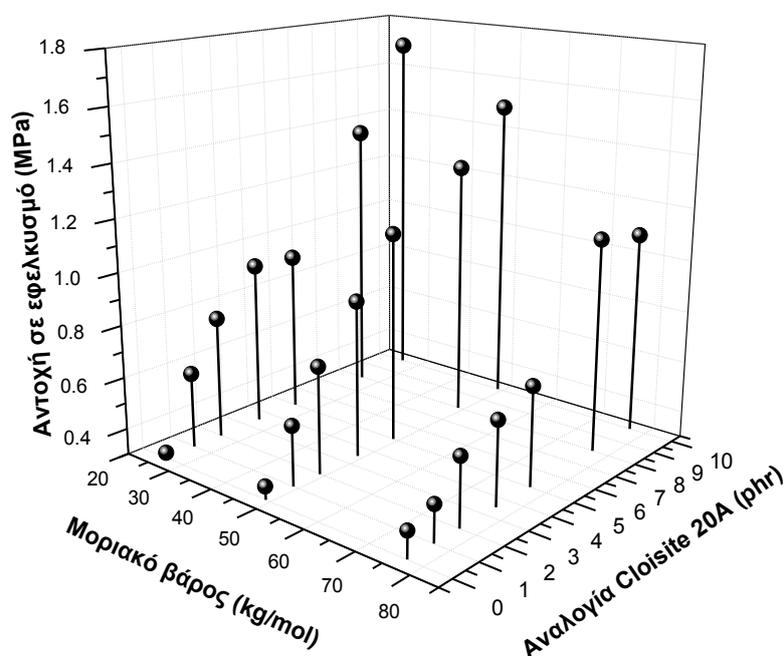
## 8.6 Σχολιασμός μηχανικών ιδιοτήτων νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης – συσχέτιση με δομή πλέγματος

Από τα Σχήματα 8.13 και 8.14, διαπιστώνεται ότι όσο αυξάνεται το μοριακό βάρος της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης, τόσο αυξάνεται η τιμή της αντοχής σε εφελκυσμό. Η εισαγωγή των νανοσωματιδίων του Cloisite 20A, φαίνεται να αντιστρέφει την συμπεριφορά αυτή, ενισχύοντας σε μεγαλύτερο βαθμό τα μικρότερα μοριακά βάρη. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του XRD, η διασπορά των νανοσωματιδίων του Cloisite 20A, ενοείται όσο μικρότερο είναι το μοριακό βάρος της πολυσιλοξάνης, με αποτέλεσμα τα αργιλικά πλακίδια να αλληλεπιδρούν σε μεγαλύτερο βαθμό με τις χαμηλότερου μοριακού βάρους αλυσίδες, οδηγώντας την αντοχή σε εφελκυσμό σε υψηλότερες τιμές. Η εισαγωγή του Cloisite 30B, και ειδικότερα σε υψηλές αναλογίες, ενισχύει σε μεγαλύτερο βαθμό την αντοχή σε εφελκυσμό όσο το μοριακό βάρος αυξάνεται. Το γεγονός αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα πως η οργανική τροποποίηση του μοντμοριλλονίτη αποτελεί σημαντικό παράγοντα για τις τελικές ιδιότητες του υλικού. Στην περίπτωση των νανοσυνθέτων Cloisite 20A, το διάκενο που δημιουργείται από την οργανική τροποποίηση είναι μεγαλύτερο με αποτέλεσμα να ευνοούνται σε μεγαλύτερο βαθμό οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ του μέσου ενίσχυσης και του ελαστομερούς. Τέλος, λόγω της αυξημένης συγκέντρωσης των υδροξυλομάδων της πολυσιλοξάνης χαμηλού μοριακού βάρους και της οργανικής τροποποίησης του Cloisite 30B, ευνοούνται σε μεγαλύτερο βαθμό ασθενείς δεσμοί υδρογόνου, με αποτέλεσμα η αντοχή σε εφελκυσμό να μειώνεται. Συγκρίνοντας και τους δύο τύπους μοντμοριλλονίτη, διαπιστώνεται πως το σύστημα 10phr C120A/LMW PDMS συμπύκνωσης εμφανίζει την υψηλότερη ενίσχυση της αντοχής σε εφελκυσμό συγκριτικά με όλα τα υπόλοιπα συστήματα που μελετήθηκαν.

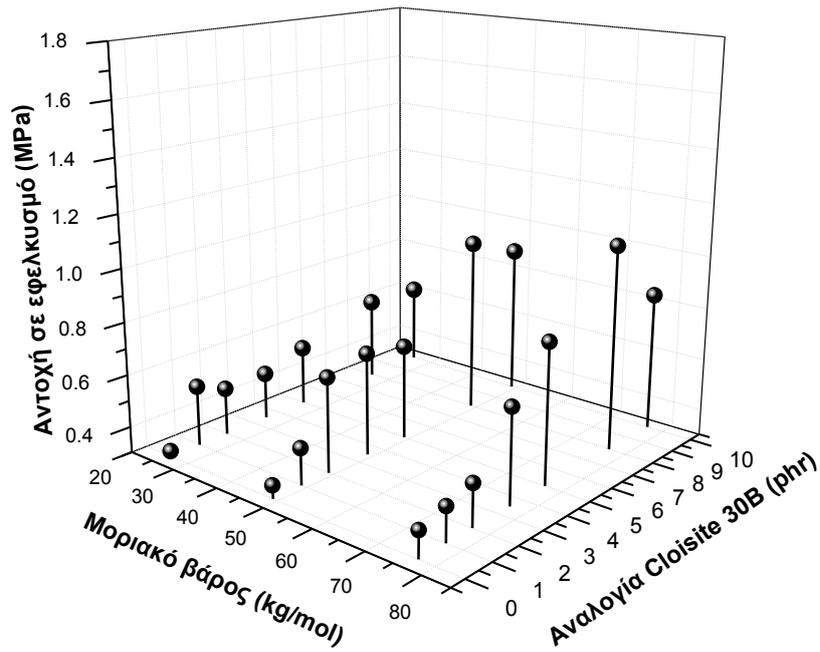


**Σχήμα 8.12:** Αλληλεπιδράσεις μεταξύ των υδροξυλίων που βρίσκονται στα άκρα των πλακιδίων και των αλυσίδων της αλυσίδας του πολυμερούς <sup>[8]</sup>.

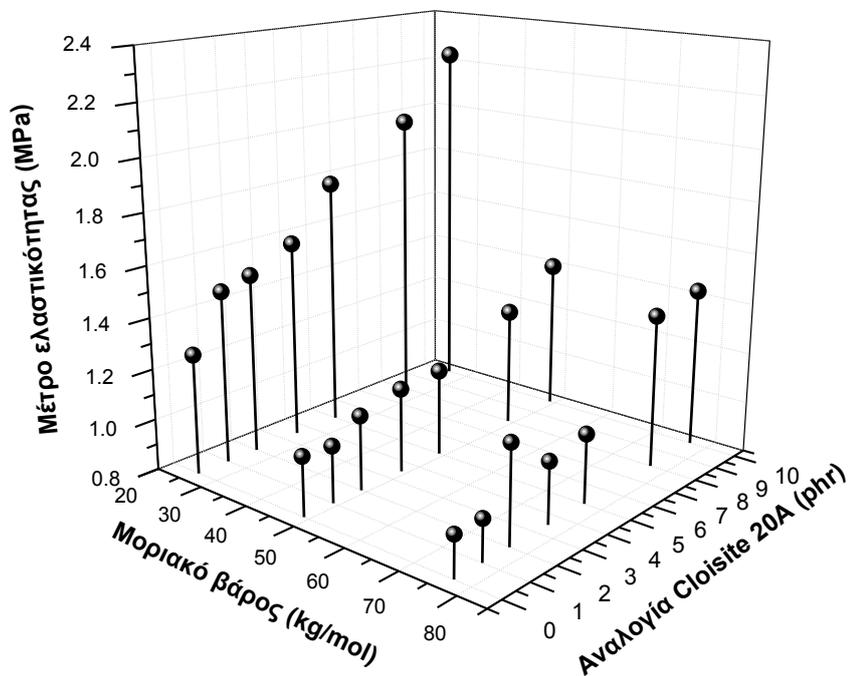
Το μέτρο ελαστικότητας φαίνεται να ενισχύεται στα μικρότερα μοριακά βάρη τόσο για τα σύνθετα Cloisite 20A όσο και για τα σύνθετα Cloisite 30B. Η συμπεριφορά αυτή πιθανόν να οφείλεται στο πυκνότερο πλέγμα που δημιουργείται από τα νανοσύνθετα χαμηλού μοριακού βάρους, λόγω της υψηλότερης συγκέντρωσης των ακραίων ομάδων που συμμετέχουν στο βουλκανισμό, συγκριτικά των νανοσυνθέτων μεσαίου και υψηλότερου μοριακού βάρους. Συγκρίνοντας τους δύο τύπους οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη, διαπιστώνεται και σε αυτή την περίπτωση πως η εισαγωγή 10phr CI20A στην πολυσιλοξάνη χαμηλού μοριακού βάρους προσδίδει την υψηλότερη τιμή στο μέτρο ελαστικότητας. Η παραμόρφωση στη θραύση φαίνεται να αυξάνεται στα νανοσύνθετα υψηλού μοριακού βάρους, γεγονός αναμενόμενο και οφείλεται στη δράση των νανοσωματιδίων στη δομή του ελαστομερούς. Παρατηρώντας τα Σχήματα 8.13-8.18, παρατηρούνται αποκλίσεις από τη συμπεριφορά που προαναφέρθηκε και συνδέεται με διαφοροποιήσεις στην ομοιογένεια της διασποράς του μέσου ενίσχυσης στην μάζα του ελαστομερούς και κατά συνέπεια στις αλληλεπιδράσεις οι οποίες επηρεάζουν την πυκνότητα του πλέγματος.



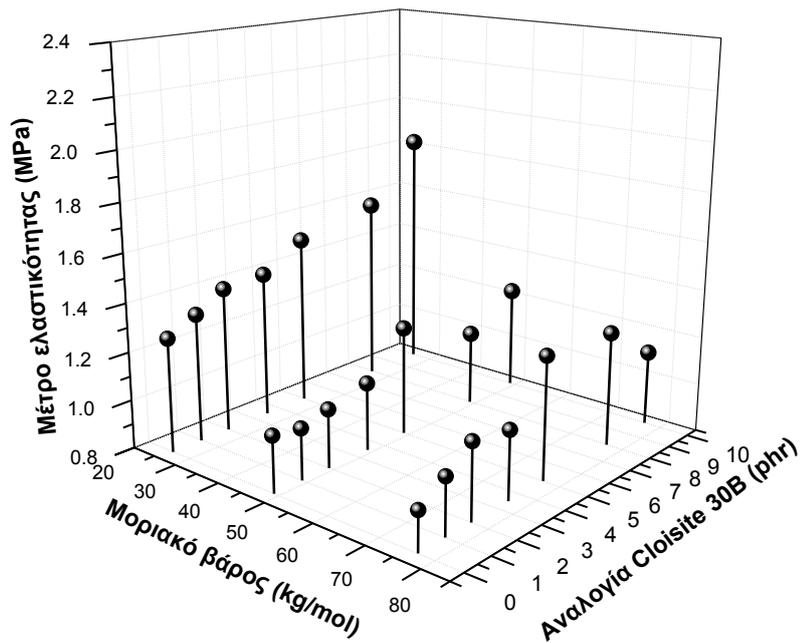
**Σχήμα 8.13:** Συγκριτικό διάγραμμα αντοχής σε εφελκυσμό νανοσυνθέτων Cloisite 20A/PDMS συμπύκνωσης.



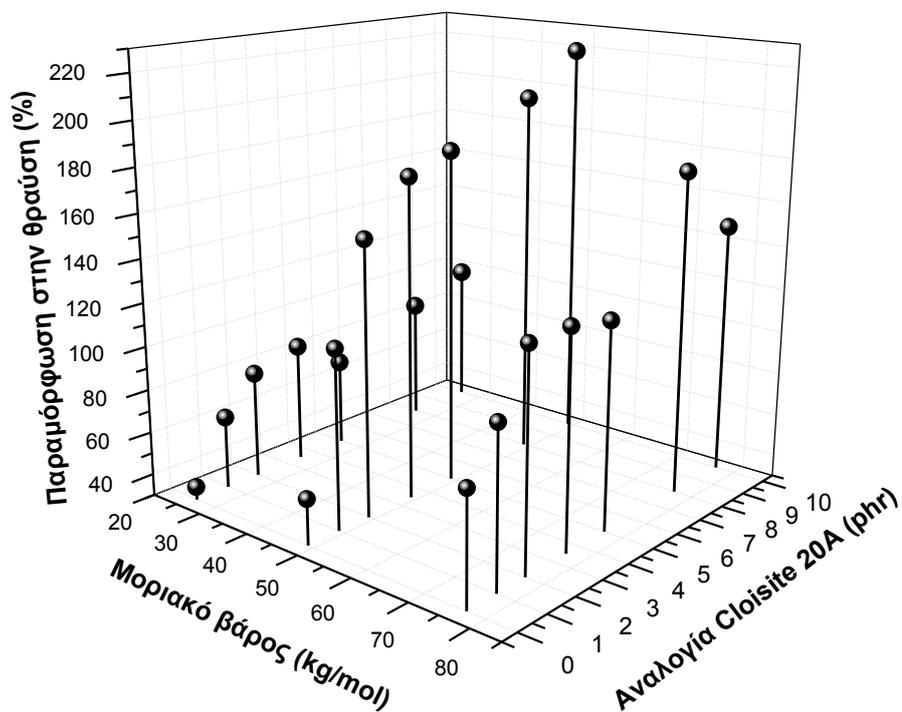
Σχήμα 8.14: Συγκριτικό διάγραμμα αντοχής σε εφελκυσμό νανοσυνθέτων Cloisite 30B/PDMS συμπύκνωσης.



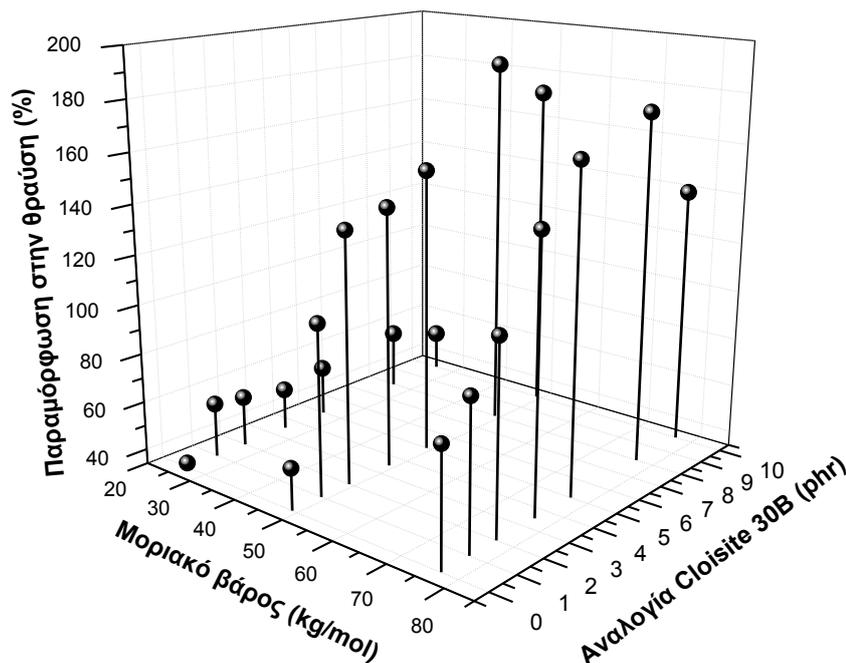
Σχήμα 8.15: Συγκριτικό διάγραμμα μέτρου ελαστικότητας νανοσυνθέτων Cloisite 20A/PDMS συμπύκνωσης.



Σχήμα 8.16: Συγκριτικό διάγραμμα μέτρου ελαστικότητας νανοσυνθέτων Cloisite 30B/PDMS συμπύκνωσης.



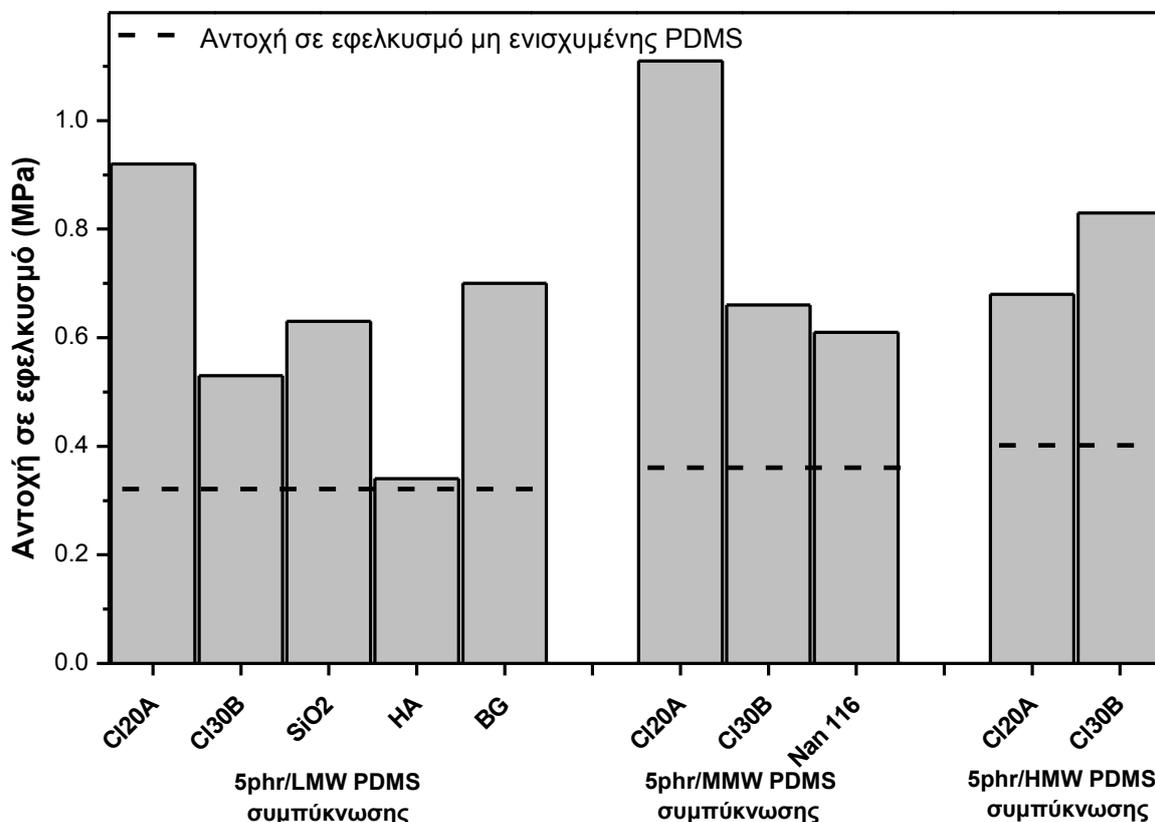
Σχήμα 8.17: Συγκριτικό διάγραμμα παραμόρφωσης στην θραύση νανοσυνθέτων Cloisite 20A/PDMS συμπύκνωσης.



**Σχήμα 8.18:** Συγκριτικό διάγραμμα παραμόρφωσης στην θραύση νανოსυνθέτων Cloisite 30B/PDMS συμπύκνωσης.

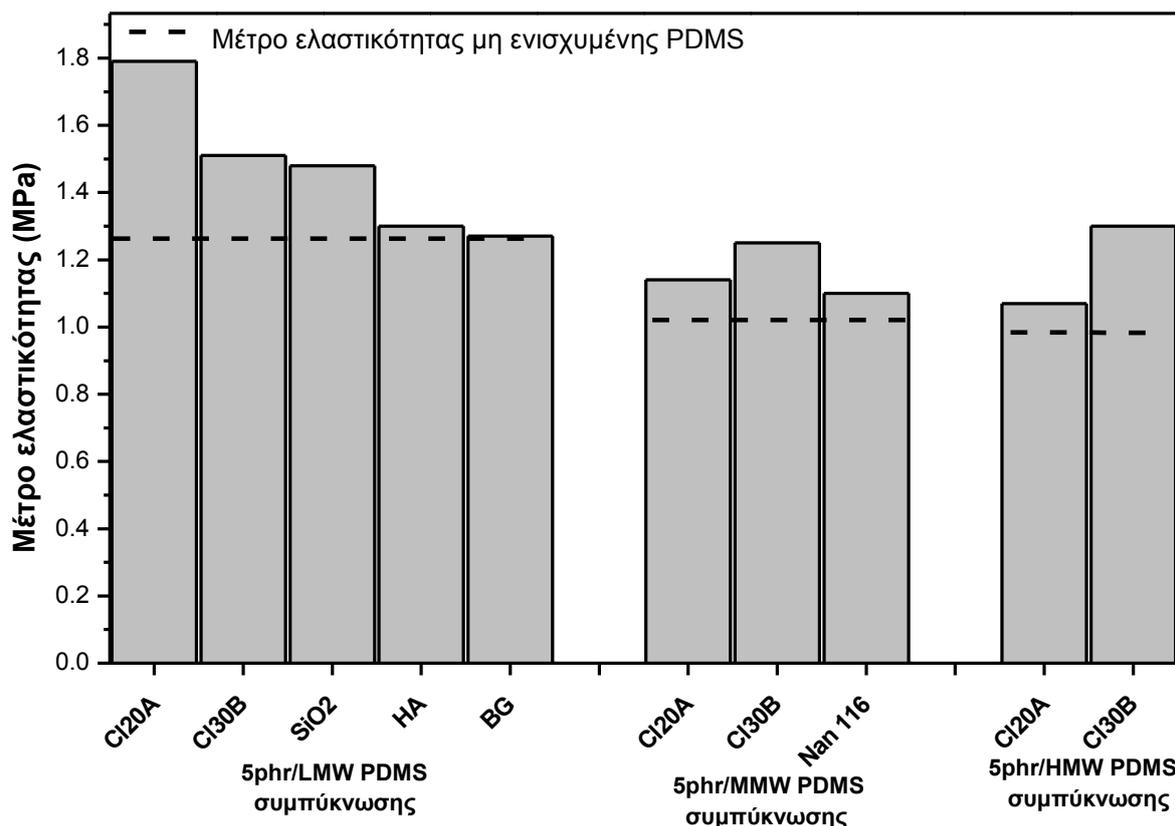
Στο Σχήμα 8.19, αποτυπώνεται η επίδραση του τύπου ενίσχυσης στην αντοχή σε εφελκυσμό, όλων των συστημάτων πολυσιλοξάνης που μελετήθηκαν, για σταθερή συγκέντρωση του μέσου ενίσχυσης. Η εισαγωγή του Cloisite 20A στην πολυσιλοξάνη χαμηλού μοριακού βάρους, ενισχύει σε μεγαλύτερο βαθμό την αντοχή σε εφελκυσμό, ακολουθούν τα τροποποιημένα νανοσωματίδια διοξειδίου του πυριτίου, στη συνέχεια τα νανοσωματίδια του Cloisite 30B και τέλος ο υδροξυαπατίτης. Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται στην καλύτερη διασπορά του Cloisite 20A, έναντι των υπολοίπων μέσων ενίσχυσης, όπου πιθανόν η πλήρως διεσπαρμένη δομή που δημιουργείται ευνοεί στο μέγιστο τις αλληλεπιδράσεις, με άμεση συνέπεια την αύξηση της αντοχής σε εφελκυσμό. Η μειωμένη μηχανική αντοχή που παρουσιάζουν τα σύνθετα του υδροξυαπατίτη, είναι σε συμφωνία και με τη δομή που διαπιστώθηκε μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης. Όπως αναφέρθηκε, η παρουσία των συσσωματωμάτων δημιουργεί ατέλειες στην δομή του υλικού, με αποτέλεσμα η αστοχία και η θραύση να επέρχονται σε χαμηλότερες φορτίσεις. Αντίθετα, καλύτερη διασπορά διαπιστώθηκε στα σύνθετα τροποποιημένου διοξειδίου του πυριτίου, όπου ευνοούνται τόσο οι φυσικές όσο και οι χημικές αλληλεπιδράσεις, οδηγώντας σε σημαντική αύξηση της αντοχής σε εφελκυσμό. Η ενσωμάτωση του βιοδραστικού γυαλιού οδηγεί σε σημαντική αύξηση της αντοχής σε εφελκυσμό, συμπεριφορά που αποδίδεται στην αυξημένη αλληλεπίδραση του μέσου με τις αλυσίδες του ελατομερούς. Ομοίως και στα νανοσύνθετα μεσαίου μοριακού βάρους, διαπιστώνεται πως η ενσωμάτωση του Cloisite 20A, υπερτερεί έναντι των νανοσωματιδίων του Cloisite 30B. Αντιθέτως, η εισαγωγή του μη τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη, ενισχύει σε μικρότερο βαθμό την αντοχή σε εφελκυσμό, λόγω της μη ικανοποιητικής διασποράς των αργιλοπυριτικών φιλιδίων στην μάζα του ελαστομερούς. Στην πολυσιλοξάνη υψηλότερου μοριακού βάρους, διαπιστώνεται ότι η συμπεριφορά των τροποποιημένων μοντμοριλλονιτών αντιστρέφεται, με την αντοχή σε εφελκυσμό να ενισχύεται με την παρουσία των νανοσωματιδίων του Cloisite 30B. Όπως

αναφέρθηκε και σε προηγούμενη ενότητα, η διασπορά και των δύο ενισχυτικών στην μάζα του ελαστομερούς οδήγησε σε εμφανή κορυφή περιθλάσης, με αποτέλεσμα η διασπορά και στις δύο περιπτώσεις να μην ήταν ικανοποιητική. Ως εκ τούτου, η παρουσία μικτής δομής, με πλήρως και μερικώς εμφωλιασμένα νανοσωματίδια, δυσχεραίνει τις αλληλεπιδράσεις των αλυσίδων με τα νανοσωματίδια του Cloisite 20A, υποβαθμίζοντας την αντοχή σε εφελκυσμό.



**Σχήμα 8.19:** Αντοχή σε εφελκυσμό νανοσυνθέτων LMW, MMW, HMW PDMS συμπύκνωσης.

Σημαντική επίδραση φαίνεται να έχει ο τύπος του μέσου ενίσχυσης και στην τιμή του μέτρου ελαστικότητας των νανοσυνθέτων. Η ενσωμάτωση του Cloisite 20A, βελτιώνει σε μεγαλύτερο βαθμό το μέτρο ελαστικότητας της πολυσιλοξάνης χαμηλού μοριακού βάρους, ακολουθούν με παραπλήσιες τιμές τα νανοσωματίδια του Cloisite 30B και του τροποποιημένου διοξειδίου του πυριτίου και τέλος ο υδροξυαπατίτης και το βιοδραστικό γυαλί με τιμή παραπλήσια της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης. Στην πολυσιλοξάνη μεσαίου μοριακού βάρους διαπιστώνεται μια μικρή αύξηση της τιμής του συνθέτου 5phr Cloisite 30B, και ακολουθούν τα σύνθετα Cloisite 20A και Nanofil 116 με παραπλήσιες τιμές. Τέλος, στην πολυσιλοξάνη υψηλότερου μοριακού βάρους η ενσωμάτωση του Cloisite 30B, ενισχύει σε μεγαλύτερο βαθμό το μέτρο ελαστικότητας έναντι του Cloisite 20A. Η διασπορά και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ του μέσου ενίσχυσης και του ελαστομερούς, φαίνεται να παίζουν σημαντικό ρόλο και στην ιδιότητα του μέτρου ελαστικότητας.

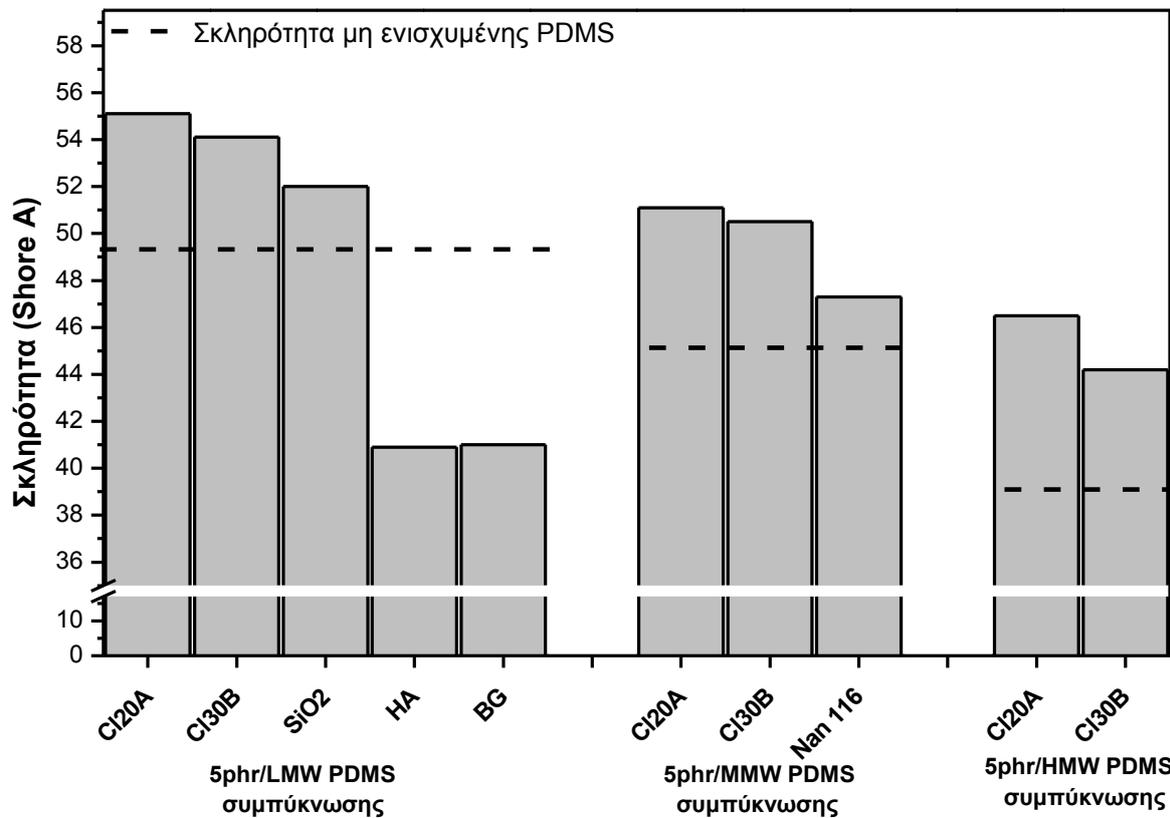


Σχήμα 8.20: Μέτρο ελαστικότητας νανοσυνθέτων LMW, MMW, HMW PDMS συμπύκνωσης.

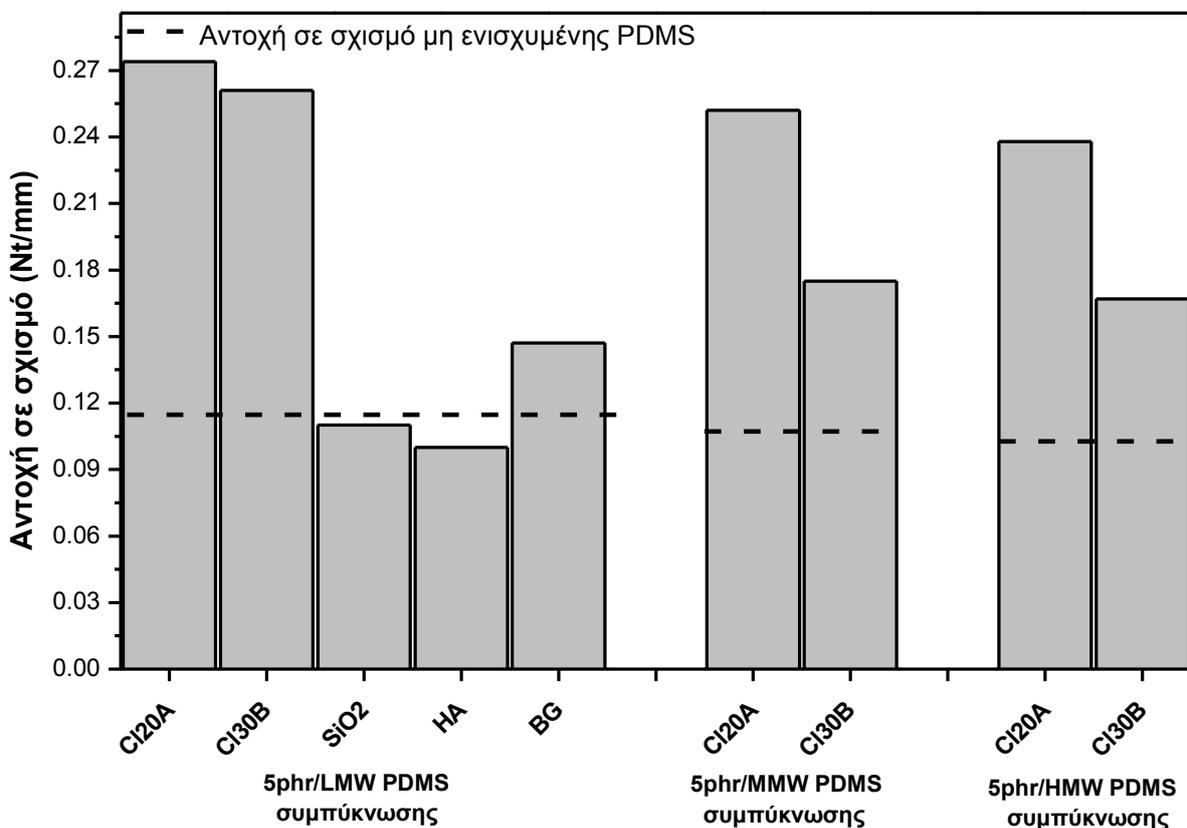
Από το Σχήμα 8.21, διαπιστώνεται πως η εισαγωγή του Cloisite 20A βελτιώνει σε μεγαλύτερο βαθμό τη σκληρότητα της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης χαμηλού μοριακού βάρους, ακολουθούν τα νανοσωματίδια του Cloisite 30B, τα σύνθετα τροποποιημένου διοξειδίου του πυριτίου και τέλος τα σύνθετα υδροξυαπατίτη και βιοδραστικού γυαλιού. Ανάλογη συμπεριφορά διαπιστώνεται και στην μεσαίου και υψηλότερου μοριακού βάρους πολυσιλοξάνη, όπου η ενσωμάτωση του Cloisite 20A, ενισχύει σε μεγαλύτερο βαθμό την τιμή της επιφανειακής σκληρότητας. Συγκρίνοντας τους τρεις τύπους πολυσιλοξάνης, διαπιστώνεται πως όσο το μοριακό βάρος της ελαστομερικής μήτρας αυξάνεται τόσο μειώνεται η επιφανειακή σκληρότητα της μη ενισχυμένης αλλά και των αντίστοιχων νανοσυνθέτων της.

Η εισαγωγή των οργανικά τροποποιημένων αργίλων (Cloisite 20A, Cloisite 30B) οδηγεί σε σημαντική αύξηση της αντοχής σε σχισμό με παραπλήσιες τιμές, ενώ η ενσωμάτωση του διοξειδίου του πυριτίου και του υδροξυαπατίτη, δεν φαίνεται να επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό της τιμή της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης χαμηλού μοριακού βάρους. Η παρουσία συσσωματωμάτων υδροξυαπατίτη, όπως διαπιστώθηκε από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, οδηγεί σε πρόωρη αστοχία με μικρότερη τιμή αντοχής σε σχισμό ακόμη και από την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη. Μικρή αύξηση διαπιστώθηκε στα σύνθετα βιοδραστικού γυαλιού, συγκριτικά των αντίστοιχων του υδροξυαπατίτη και του διοξειδίου του πυριτίου. Στην πολυσιλοξάνη μεσαίου και υψηλότερου μοριακού βάρους, διαπιστώνεται σημαντικότερη βελτίωση της αντοχής σε σχισμό με την εισαγωγή των νανοσωματιδίων του Cloisite 20A, με τη διασπορά του μέσου ενίσχυσης να δρα καθοριστικά και στην αντοχή σε σχισμό. Τέλος συγκρίνοντας τους τρεις τύπους πολυσιλοξάνης, διαπιστώνεται πως όσο το μοριακό βάρος της μήτρας αυξάνεται τόσο μειώνεται η αντοχή σε σχισμό του υλικού.

Συνοψίζοντας, η μεγαλύτερη βελτίωση των υπό μελέτη μηχανικών ιδιοτήτων διαπιστώθηκε στην πολυσιλοξάνη συμπύκνωσης χαμηλού μοριακού βάρους ενισχυμένη με νανοδομημένα Cloisite 20A, και ιδιαίτερα στην περιοχή των υψηλών αναλογιών (5-10phr).

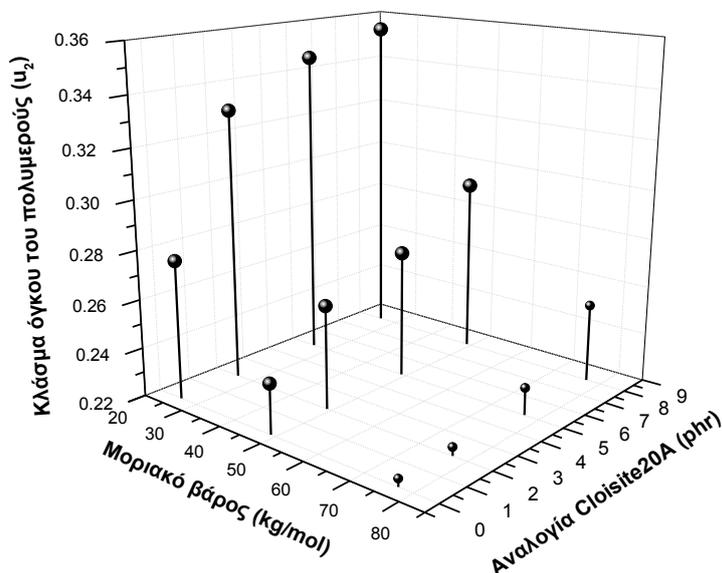


Σχήμα 8.21: Επιφανειακή σκληρότητα νανοδομημένων LMW, MMW, HMW PDMS συμπύκνωσης.

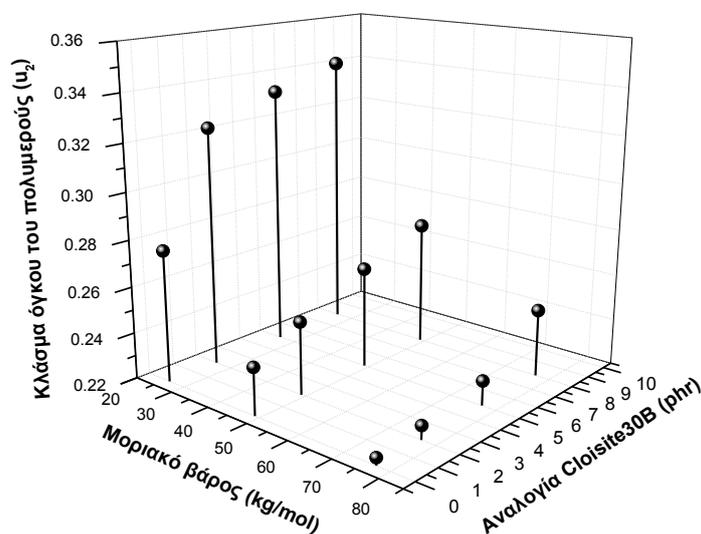


Σχήμα 8.22: Αντοχή σε σχισμό νανοδομημένων LMW, MMW, HMW PDMS συμπύκνωσης.

Από το Σχήμα 8.23 και 8.24, διαπιστώνεται πως όσο αυξάνεται το μοριακό βάρος της πολυσιλοξάνης τόσο μειώνεται το κλάσμα όγκου του πολυμερούς ( $u_2$ ) στο διογκωμένο νανοσύνθετο. Τα σύνθετα χαμηλού μοριακού βάρους (Cloisite 20A, Cloisite 30B) δημιουργούν πυκνότερο πλέγμα σε σύγκριση με τα σύνθετα μεσαίου και υψηλότερου μοριακού βάρους, αντίστοιχα, γεγονός αναμενόμενο λόγω της μεγαλύτερης συγκέντρωσης ακραίων υδροξυλομάδων της αλυσίδας που συμμετέχουν στην αντίδραση.



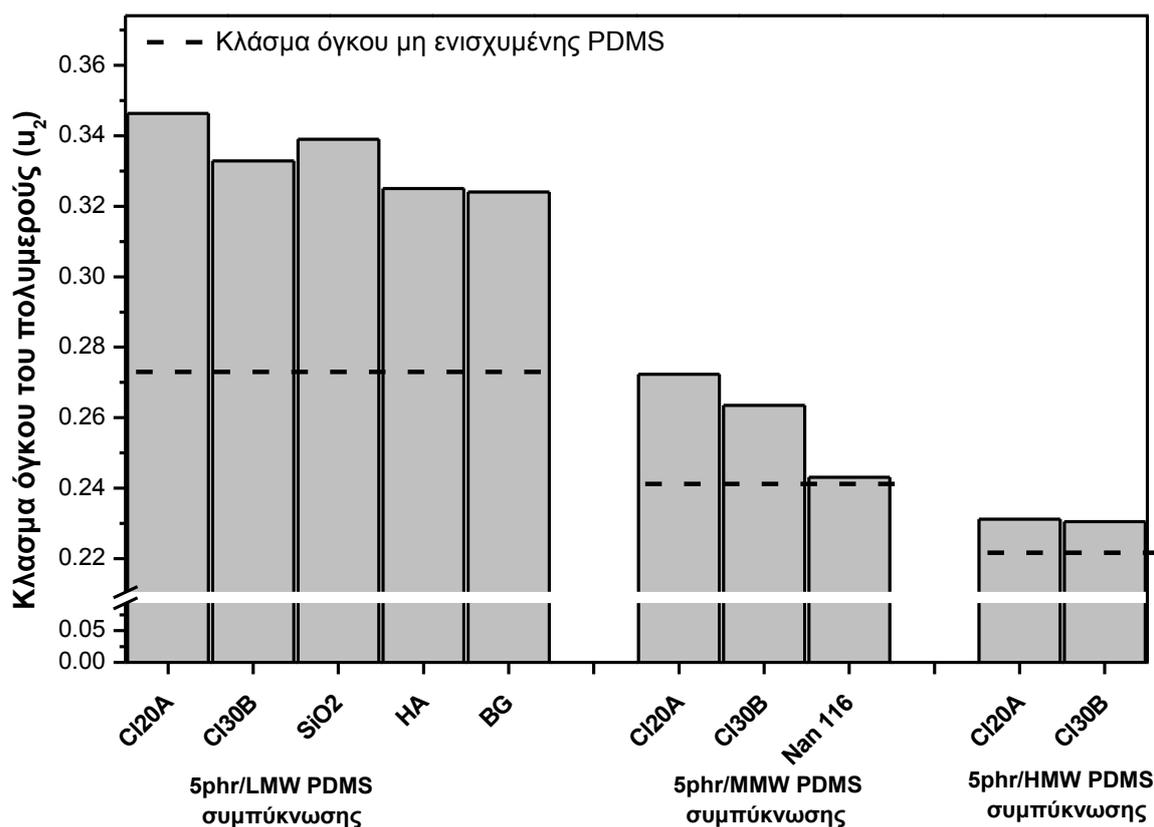
**Σχήμα 8.23:** Υπολογισμός του κλάσματος όγκου του πολυμερούς στην ισορροπία νανοσυνθέτων Cloisite 20A/PDMS συμπύκνωσης.



**Σχήμα 8.24:** Υπολογισμός του κλάσματος όγκου του πολυμερούς στην ισορροπία νανοσυνθέτων Cloisite 30B/PDMS συμπύκνωσης.

Στα σύνθετα πολυσιλοξάνης χαμηλού μοριακού βάρους, το πυκνότερο πλέγμα, με μικρές διαφοροποιήσεις, λαμβάνεται με την ενσωμάτωση του Cloisite 20A, ακολουθούν τα σύνθετα του τροποποιημένου διοξειδίου του πυριτίου, τα σύνθετα του Cloisite 30B και τέλος τα σύνθετα με υδροξυαπατίτη και βιοδραστικό γυαλί. Η τροποποίηση που φέρουν τα νανοσωματίδια φαίνεται να δρα καθοριστικά στην πυκνότητα του πλέγματος. Το αυξημένο

διάκενο που δημιουργείται από την οργανική τροποποίηση του Cloisite 20A, ευνοεί την εισχώρηση των αλυσίδων πολυσιλοξάνης, ειδικότερα αλυσίδων με μικρότερο μοριακό βάρος, συνεπώς και στην ανάπτυξη φυσικών και χημικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των συστατικών του νανοσυνθέτου. Ομοίως και στην πολυσιλοξάνη μεσαίου μοριακού βάρους, η εισαγωγή του Cloisite 20A, δημιουργεί πυκνότερο πλέγμα έναντι των νανοσωματιδίων Cloisite 30B και Nanofil 116. Η εισαγωγή του μη τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη, φαίνεται να μην επηρεάζει σημαντικά την πυκνότητα του πλέγματος, λόγω της ασθενούς αλληλεπίδρασης με της αλυσίδες του πολυμερούς. Η παρουσία συσσωματωμάτων από τα νανοσωματίδια του υδροξυαπατίτη και του βιοδραστικού γυαλιού στην πολυσιλοξάνη χαμηλού μοριακού βάρους και από τα νανοσωματίδια του μη τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη στην πολυσιλοξάνη μεσαίου μοριακού βάρους, οδηγεί σε μείωση του δαιδαλώδους διαδρομής που πρέπει να ακολουθήσει ο διαλύτης, οδηγώντας σε υψηλότερες τιμές διόγκωσης, συνεπώς και στην παρουσία αραιότερου πλέγματος. Στην υψηλότερου μοριακού βάρους σιλκόνη, δεν διαπιστώνεται σημαντική διαφοροποίηση μεταξύ των οργανικά τροποποιημένων μοντμοριλλονιτών. Συνοψίζοντας, η διασπορά του μέσου ενίσχυσης στην μήτρα πολυσιλοξάνης, καθώς και η τροποποίηση του μέσου ενίσχυσης φαίνεται να αποτελούν καθοριστικό παράγοντα στην πυκνότητα του πλέγματος του τελικού υλικού.



Σχήμα 8.25: Κλάσμα όγκου νανοσυνθέτων LMW, MMW, HMW PDMS συμπύκνωσης.

Οι Wang et al.<sup>[9]</sup> μελέτησαν τις ιδιότητες νανοσυνθέτων ελαστομερών σιλκόνης με οργανικά τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη (OMMT) σε θερμοκρασία δωματίου και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η προσθήκη 10phr οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη προσδίδει καλύτερες φυσικές και μηχανικές ιδιότητες εξαιτίας της διασποράς του και της επακόλουθης, σε κλίμακα νάνο, επιρροής του στο σύστημα. Ειδικότερα, η αντοχή σε εφελκυσμό και η επιμήκυνση στη θραύση των νανοσυνθέτων

σιλικόνης/OMMT αυξάνονται σε σχέση με αυτά της καθαρής σιλικόνης. Για την αντοχή σε εφελκυσμό, η αύξηση αυτή είναι ιδιαίτερα σημαντική, καθώς η περιεκτικότητα του μέσου ενίσχυσης αυξάνει από 0 σε 10phr, ενώ σε μεγαλύτερες περιεκτικότητες παρατηρείται μείωση. Η προσθήκη 10phr οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη έχει σαν συνέπεια τον τετραπλασιασμό της αντοχής σε εφελκυσμό της καθαρής σιλικόνης. Στην ίδια αναλογία παρατηρείται και η μέγιστη επιμήκυνση σε θραύση.

Οι Takeuchi και Cohen παρασκεύασαν ελαστομερή και νανοσύνθετα OMMT/πολυδιμεθυλοσιλοξάνης με ακραίες υδροξυλικές και με ακραίες βινυλικές ομάδες, παρόμοιου μοριακού βάρους. Για τα μη ενισχυμένα ελαστομερή, διαπίστωσαν ότι προκειμένου να διαμορφωθούν τέλεια πλέγματα με βελτιωμένο μέτρο ελαστικότητας και μικρότερη διόγκωση σε τολουένιο απαιτείται η προσθήκη μεγαλύτερων ποσοτήτων μέσου διασταύρωσης, από αυτές που χρησιμοποιούνται συνήθως. Για τα ελαστομερή των νανοσυνθέτων OMMT/PDMS, παρατήρησαν ότι ενίσχυση του μέτρου ελαστικότητας και ελάττωση της διόγκωσης επιτυγχάνεται μόνο για τα πλέγματα με ατέλειες που έχουν σχηματιστεί από αλυσίδες με ακραίες υδροξυλικές ομάδες, αλλά όχι από αλυσίδες με ακραίες βινυλικές ομάδες. Αυτό υποδεικνύει ότι η ενίσχυση σε αυτά τα ελαστομερή οφείλεται στις αλληλεπιδράσεις των ακραίων υδροξυλικών ομάδων με την ορυκτή άργιλο. Το μέτρο ελαστικότητας τέλειων πλεγμάτων δεν ενισχύεται με την προσθήκη μέσου ενίσχυσης <sup>[8]</sup>.

Οι Schmidt et al. παρασκεύασαν δοκίμια σιλικόνης συμπύκνωσης σε διάφορα μοριακά βάρη και κατέληξαν στο ότι για τις σιλικόνες συμπύκνωσης το μοριακό βάρος της πολυσιλοξάνης παίζει αρκετά σημαντικό ρόλο στο βαθμό διασποράς του μοντμοριλλονίτη, συνεπώς και στις τελικές ιδιότητες. Με υψηλότερο μοριακό βάρος τα επίπεδα διασποράς είναι χαμηλότερα. Πιο σημαντικός παράγοντας φαίνεται να είναι η συγκέντρωση των ακραίων ομάδων και συγκεκριμένα των πολικών ακραίων ομάδων, όπου με αύξηση της συγκέντρωσης των ομάδων αυτών, όπως είναι οι σιλανόλες και οι αμίνες, η συμβατότητα ενισχύεται και συστήματα που σε άλλη περίπτωση δεν εμφανίζουν διασπορά, παρουσιάζουν εμφωλιασμένη δομή, σε αντίθεση με τις μη πολικές ομάδες, όπως τα βινύλια και τα υδρίδια. Η διασπορά του μέσου ενίσχυσης σε πολυσιλοξάνη προσθήκης δεν επιτεύχθηκε, ανεξάρτητα του μέσου ενίσχυσης ή του μοριακού βάρους της σιλικόνης που χρησιμοποιήθηκε <sup>[10]</sup>. Σε άλλη εργασία, οι Schmidt και Giannelis συμπέραναν ότι οι αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στους δεσμούς σιλοξάνης των αλυσίδων PDMS και στις σιλανόλες που παρίστανται στα άκρα των στρωμάτων του μοντμοριλλονίτη διαδραματίζουν πιο σημαντικό ρόλο στην ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων απ' ότι ο βαθμός διασποράς <sup>[11]</sup>.

Οι Simon et al. <sup>[12]</sup> μελέτησαν τις μηχανικές ιδιότητες νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης με δύο διαφορετικούς τύπους μέσου ενίσχυσης, όπου από τα αποτελέσματα της μελέτης τους δεν διαπιστώθηκε εμφανής βελτίωση της αντοχής σε εφελκυσμό καθώς και της παραμόρφωσης στην θραύση.

Οι Kim et al. <sup>[13]</sup> μελέτησαν την εισαγωγή οργανικά και μη οργανικά τροποποιημένων νανοσωματιδίων μοντμοριλλονίτη σε πολυσιλοξάνη προσθήκης, και διαπίστωσαν βελτίωση της αντοχής σε εφελκυσμό καθώς και βελτίωση της παραμόρφωσης στην θραύση. Επίσης, κατέληξαν στο συμπέρασμα πως σε χαμηλές φορτίσεις η οργανική τροποποίηση βοηθά στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ του μέσου ενίσχυσης και της αλυσίδας του πολυμερούς, αλλά και των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των πλακιδίων του μέσου ενίσχυσης.

Ανάλογη αύξηση των μηχανικών ιδιοτήτων παρατηρήθηκε με την εισαγωγή τροποποιημένων και μη σωματιδίων SiO<sub>2</sub> <sup>[14]</sup>. Η ενσωμάτωση των μη τροποποιημένων σωματιδίων οδήγησε σε υψηλότερες τιμές του μέτρου ελαστικότητας συγκριτικά των

συνθέτων με τροποποιημένα σωματίδια, γεγονός που οφείλεται στην υψηλότερη συγκέντρωση των δραστικών ομάδων οι όποιες αλληλεπιδρούν με την μήτρα πολυσιλοξάνης. Επίσης, μικρή βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων διαπιστώθηκε και κατά την εισαγωγή οργανικά τροποποιημένων νανοσωματιδίων μοντμοριλλονίτη.

Οι Wen et al. <sup>[15]</sup>, παρασκεύασαν μικροσύνθετα και νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης προσθήκης, ενσωματώνοντας νανοσωματίδια υδροξυαπατίτη. Από τα αποτελέσματα της μελέτης τους, διαπιστώθηκε αύξηση της αντοχής σε εφελκυσμό έως την αναλογία 40%, ενώ για μεγαλύτερες αναλογίες παρατηρήθηκε μείωση της τιμής. Μείωση διαπιστώθηκε και στην παραμόρφωση στη θραύση καθώς η αναλογία του μέσου ενίσχυσης αυξάνεται. Συγκρίνοντας τις δύο διαφορετικές δομές (μικρο- και νανοσύνθετη δομή), διαπιστώνεται σημαντικότερη αύξηση των μηχανικών ιδιοτήτων με την εισαγωγή των νανοσωματιδίων σε νανοκλίμακα, το οποίο απεδόθη στην καλύτερης έκτασης διασπορά αλλά και στη μεγαλύτερης έκτασης αλληλεπίδραση μεταξύ των νανοσωματιδίων με το ελαστομερές.

Σε αντίστοιχη εργασία οι Schmidt et al. <sup>[11]</sup> διαπίστωσαν πως αυξανόμενου του μοριακού βάρους της πολυσιλοξάνης παρατηρείται μείωση στην αντοχή σε σχισμό, ανεξάρτητα από τη διασπορά του μέσου ενίσχυσης. Αυτό υποδηλώνει τη σημασία των αλληλεπιδράσεων μεταξύ μήτρας και μέσου ενίσχυσης, που προφανώς σχετίζονται με την αναλογία των ακραίων ομάδων της πολυσιλοξάνης.

Οι Burnside & Giannelis <sup>[16]</sup> διαπίστωσαν σημαντική μείωση στην αύξηση του βάρους λόγω της προσρόφησης του τολουενίου σε διασπαρμένες δομές αργιλοπυριτικών νανοσυνθέτων της PDMS σε σύγκριση με τα εμφολιασμένα ή τα μη συμβατά υβριδικά συστήματα. Αυτή η συμπεριφορά αποδόθηκε στο σχηματισμό ενός «δεσμευμένου πολυμερούς», δηλαδή πολυμερούς με ισχυρή συνάφεια προς το μέσο ενίσχυσης, το οποίο άλλοτε συγκρατείται με φυσικούς και άλλοτε με χημικούς δεσμούς. Σε πρόσφατη εργασία τους διαπίστωσαν ότι η συμπεριφορά κατά τη διόγκωση της σιλικόνης καθορίζεται από την ποσότητα του «δεσμευμένου πολυμερούς» στο νανοσύνθετο και όχι από τον αυξημένο αριθμό των διασταυρούμενων συνδέσεων στο πλέγμα του ελαστομερούς <sup>[17]</sup>. Οι Takeuchi & Cohen <sup>[18]</sup> μελέτησαν νανοσύνθετα MMT/PDMS και διαπίστωσαν βελτιωμένες τιμές στο μέτρο ελαστικότητας και μικρότερη διόγκωση σε «καλούς» διαλύτες. Τα αποτελέσματά τους επιβεβαιώνουν ότι η ενίσχυση αυτών των ελαστομερών αποδίδεται στην «αγκίστρωση» των ακραίων υδροξυλικών ομάδων στην ορυκτή άργιλο, γεγονός που μειώνει θεαματικά την ποσότητα του διαλυτού κλάσματος και δεσμεύει τις ελεύθερες ακραίες αλυσίδες.

Παρόμοια αποτελέσματα έδωσαν και οι έρευνες των Kaneko και Yoshida <sup>[18]</sup> οι οποίοι μελέτησαν σύνθετα πολυσιλοξάνης με οργανικά τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη και απέδωσαν τα αποτελέσματα αυτά στην παρουσία των κατιόντων αλκυλ-αμμωνίου της οργανικής τροποποίησης, που αναστέλλουν το σχηματισμό σταυροδεσμών κατά τον βουλκανισμό. Η συμπεριφορά αυτή δεν είναι συνηθισμένη, μπορεί όμως να αποδοθεί σε προσρόφηση των ελεύθερων ριζών του καταλύτη στην επιφάνεια του OMMT.

Οι Lopez – Manchado et al. παρατήρησαν ελαφριά μείωση στην πυκνότητα σταυροδεσμών του φυσικού ελαστικού με την προσθήκη  $\text{Na}^+$  - μπετονίτη σε σχέση με την αντίστοιχη του καθαρού ελαστομερούς. Αντίθετα, κατέγραψαν αύξηση της πυκνότητας με την εισαγωγή της οργανικά τροποποιημένης άργιλου <sup>[2]</sup>. Ομοίως, οι Kader και Nah κατά τη μελέτη του ενισχυμένου με Na-MMT φθωροελαστομερούς διαπίστωσαν ότι αυτό διογκωνόταν σε μεγαλύτερο βαθμό σε σύγκριση με το μη ενισχυμένο FKM και το ενισχυμένο με νανοσωματίδια Cloisite 15A, γεγονός που υποδείκνυε μικρότερο αριθμό σταυροδεσμών <sup>[1]</sup>.

## 8.7 Συμπεράσματα

Προκειμένου να μελετηθούν οι μηχανικές ιδιότητες των νανοσυνθέτων σιλικόνης, διεξήχθησαν δοκιμές εφελκυσμού. Από τα αποτελέσματα της μελέτης γίνεται φανερό ότι η προσθήκη όλων των μέσων ενίσχυσης στη σιλικόνη χαμηλού μοριακού βάρους επιφέρει βελτίωση της αντοχής σε εφελκυσμό και της επιμήκυνσης στη θραύση σε σύγκριση με την αντίστοιχη καθαρή σιλικόνη, για όλες τις υπό εξέταση περιεκτικότητες, με τις τιμές των μηχανικών ιδιοτήτων να αυξάνονται, αυξανόμενης της περιεχομένης ποσότητας του μέσου ενίσχυσης στο ελαστομερές. Η εισαγωγή των νανοσωματιδίων του Cloisite 20A φαίνεται να βελτιώνει σε μεγαλύτερο βαθμό την αντοχή σε εφελκυσμό, ακολουθούν τα νανοσύνθετα του διοξειδίου του πυριτίου (Aerosil R972), στη συνέχεια τα σύνθετα του Cloisite 30B και τέλος τα νανοσύνθετα με υδροξυαπατίτη. Η παρουσία συσσωματωμάτων στα σύνθετα υδροξυαπατίτη οδηγεί σε μειωμένες μηχανικές ιδιότητες. Η ενσωμάτωση του Cloisite 20A στην πολυσιλοξάνη μεσαίου μοριακού βάρους προσφέρει μεγαλύτερη αντοχή και επιμήκυνση στη θραύση έναντι των αντίστοιχων νανοσυνθέτων Cloisite 30B και Nanofil 116. Οι οργανικά τροποποιημένες άργιλοι βελτιώνουν όλες τις υπό μελέτη μηχανικές ιδιότητες των νανοσυνθέτων, ενώ ο μη τροποποιημένος μοντμοριλλονίτης (Nanofil 116) αυξάνει την επιμήκυνση στη θραύση. Η διαφοροποίηση στη συμπεριφορά κατά τη δοκιμή σε εφελκυσμό αποδίδεται στη διαφορετική σύσταση των μέσων ενίσχυσης και κατ' επέκταση στη διαφορετική αλληλεπίδρασή τους με τη σιλικόνη. Σύμφωνα με το XRD, για το Cloisite 20A, στις περιεκτικότητες 1, 2 και 3.5 phr έχει επιτευχθεί αποφολίδωση των πλακιδίων και για τις 5, 8 και 10 phr η διάνοιξη αυτή είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη των Cloisite 30B. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, το Cloisite 20A φαίνεται να αλληλεπιδρά ισχυρότερα με τις πολυμερικές αλυσίδες της σιλικόνης εν συγκρίσει με το Cloisite 30B. Επιπρόσθετα, οι βελτιωμένες ιδιότητες που χαρακτηρίζουν τα νανοσύνθετα Cloisite 20A/PDMS, ιδιαίτερα για το μέτρο ελαστικότητας, μπορούν να αποδοθούν στο ότι το Cloisite 20A εμφανίζει μεγαλύτερη πυκνότητα πλέγματος από τα άλλα δύο μέσα, ακολουθεί το 30B και έπειτα το Nanofil 116. Ομοίως, η εισαγωγή και των δύο διαφορετικών ενισχυτικών στην πολυσιλοξάνη υψηλού μοριακού βάρους, ενίσχυσε όλες τις εξεταζόμενες ιδιότητες. Τα νανοσύνθετα Cloisite 20A, ενισχύουν σε μεγαλύτερο βαθμό συγκριτικά των αντιστοιχών Cloisite 30B. Η βελτίωση των ιδιοτήτων διαπιστώθηκε μέχρι την αναλογία 8phr. Για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις (10phr) περιορίζεται η ικανότητα διασποράς και διάνοιξης των πλακιδίων του OMMT, όπως διαπιστώθηκε με την τεχνική XRD, και επομένως μειώνεται η ενισχυτική ικανότητα που επιφέρει στο ελαστομερές της σιλικόνης. Μικρής τάξεως αύξηση διαπιστώθηκε στις ιδιότητες των νανοσυνθέτων LMW PDMS προσθήκης. Η εισαγωγή του Cloisite 20A, φαίνεται και σε αυτή την περίπτωση να βελτιώνει σε μεγαλύτερο βαθμό των άλλων δύο τύπων μοντμοριλλονίτη, την αντοχή σε εφελκυσμό και την παραμόρφωση στη θραύση. Τέλος, το μέτρο ελαστικότητας δεν παρουσιάζει σημαντική διαφοροποίηση σε κανένα από τα υπό μελέτη συστήματα. Στα σύνθετα προσθήκης υψηλού μοριακού βάρους διαπιστώθηκε αύξηση μόνο στην παραμόρφωση στην θραύση, ενώ η αντοχή σε εφελκυσμό και το μέτρο ελαστικότητας παραμένουν σχεδόν ανεπηρέαστα συγκριτικά με την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη.

Η ενσωμάτωση των οργανικά τροποποιημένων μοντμοριλλονιτών ενίσχυσε την τιμή της επιφανειακής σκληρότητας των υλικών σε όλες τις εξεταζόμενες πολυσιλοξάνες. Στην πολυσιλοξάνη χαμηλού μοριακού βάρους η μεγαλύτερη ενίσχυση διαπιστώθηκε στα νανοσύνθετα Cloisite 20A, ακολουθούν τα σύνθετα Cloisite 30B, τα σύνθετα

τροποποιημένου διοξειδίου του πυριτίου και τέλος τα σύνθετα υδροξυαπατίτη. Στα νανοσύνθετα μεσαίου μοριακού βάρους η ενσωμάτωση της μη τροποποιημένης αργίλου οδήγησε σε μικρή αύξηση της σκληρότητας, ειδικότερα σε υψηλές αναλογίες. Η υψηλότερη ενίσχυση στην πολυσιλοξάνη μεσαίου και υψηλού μοριακού βάρους διαπιστώθηκε με την ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων του Cloisite 20A, με τα νανοσύνθετα Cloisite 30B να ακολουθούν. Τέλος η μεγαλύτερης έκτασης ενίσχυση της οργανικά τροποποιημένης αργίλου Cloisite 20A, διατηρείται και στην πολυσιλοξάνης προσθήκης χαμηλού μοριακού βάρους, με τα σύνθετα Cloisite 30B να παρουσιάζουν μικρότερη βελτίωση. Η ενσωμάτωση του Cloisite 30B στην πολυσιλοξάνη προσθήκης υψηλού μοριακού βάρους δεν φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά την τιμή της σκληρότητας του παρθένου ελαστομερούς.

Από τα αποτελέσματα της αντοχής σε σχισμό των νανοσυνθέτων διαπιστώθηκε, σημαντική ενίσχυση με την εισαγωγή και των δύο οργανικά τροποποιημένων αργίλων. Το Cloisite 20A οδήγησε σε υψηλότερες τιμές τις αντοχής συγκριτικά των νανοσωματιδίων Cloisite 30B, σε όλες τις εξεταζόμενες πολυσιλοξάνες. Υψηλότερες τιμές της αντοχής διαπιστώθηκαν στα σύνθετα χαμηλού μοριακού βάρους, ακολουθούν τα σύνθετα μεσαίου και τέλος τα σύνθετα υψηλού μοριακού βάρους. Οι υψηλότερες τιμές που παρατηρούνται στα μικρότερα μοριακά βάρη, οφείλονται στην δημιουργία πυκνότερου πλέγματος λόγω της υψηλότερης συγκέντρωσης ακραίων υδροξυλικών ομάδων. Τέλος, δεν παρουσιάστηκε σημαντική βελτίωση της αντοχής σε σχισμό για τα σύνθετα υδροξυαπατίτη και τροποποιημένου διοξειδίου του πυριτίου.

Προκειμένου να προσδιοριστεί η πυκνότητα του λαμβανομένου πλέγματος της καθαρής σιλικόνης και των νανοσυνθέτων της και να συσχετισθεί με τις ιδιότητες που μετρήθηκαν, πραγματοποιήθηκαν πειράματα διόγκωσης σε τολουένιο σε θερμοκρασία δωματίου. Η διόγκωση της πολυσιλοξάνης και των νανοσυνθέτων είναι απότομη τις πρώτες ώρες, αλλά σύντομα φθάνει σε «πλατώ». Σε όλους τους τύπους πολυσιλοξάνης καθώς και με την εισαγωγή όλων των τύπων μέσου ενίσχυσης, διαπιστώθηκε μείωση στο ποσοστό της διόγκωσης, και η μείωση αυτή γίνεται μεγαλύτερη, όσο αυξάνει το περιεχόμενο των νανοσωματιδίων στην πολυσιλοξάνη. Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται στην αντίσταση που επιφέρουν τα νανοσωματίδια στο μηχανισμό της μεταφοράς μάζας με διάχυση στα νανοσύνθετα της πολυσιλοξάνης. Η αύξηση της ποσότητας του μέσου ενίσχυσης στην PDMS σε συνδυασμό με την αποτελεσματική διασπορά του, συνεπάγεται αύξηση της διεπιφάνειας μεταξύ των νανοσωματιδίων και της σιλικόνης, γεγονός που αυξάνει την πιθανότητα για την ανάπτυξη φυσικοχημικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των συστατικών του νανοσυνθέτου και οδηγεί στο σχηματισμό μεγαλύτερου αριθμού σταυροδεσμών, αυξάνοντας με τον τρόπο αυτόν την πυκνότητα πλέγματος του ελαστομερούς και την αντίστασή του στη διείδυση του διαλύτη. Στα σύνθετα πολυσιλοξάνης χαμηλού μοριακού βάρους, διαπιστώνεται σημαντικότερη μείωση του ποσοστού διόγκωσης για τα σύνθετα Cloisite 20A συγκριτικά των νανοσυνθέτων Cloisite 30B, συνεπώς και δημιουργία πυκνότερου πλέγματος. Η εισαγωγή των νανοσωματιδίων υδροξυαπατίτη και βιοδραστικού γυαλιού επηρεάζει το πλέγμα της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης, σε μικρότερο βαθμό των αντίστοιχων ορυκτών αργίλων. Τα νανοσωματίδια του τροποποιημένου διοξειδίου του πυριτίου (Aerosil R972), οδηγούν σε σημαντική μείωση του ποσοστού διόγκωσης, σε επίπεδο ανάλογο των νανοσυνθέτων Cloisite 20A. Τα αποτελέσματα της διόγκωσης είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των μηχανικών ιδιοτήτων, όπου τα συστήματα της πολυσιλοξάνης χαμηλού μοριακού βάρους που ενισχύθηκαν με Cloisite 20A έδωσαν μικρότερη διόγκωση και παρουσίασαν την καλύτερη συμπεριφορά στις εξεταζόμενες θερμομηχανικές ιδιότητες. Τα σύνθετα με το διοξείδιο του

πυριτίου που αποτελεί κλασικό μέσο ενίσχυσης των σιλικονών παρουσιάζουν αυξημένες μηχανικές ιδιότητες συγκριτικά με την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνης, μικρότερες όμως από τις αντίστοιχες του οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη με οργανική τροποποίηση του διαιθυλ-τεταρτοταγούς αμμωνίου με υδρογονωμένη αλειφατική αλυσίδα (Cloisite 20A). Η ενσωμάτωση του υδροξυαπατίτη και του βιοδραστικού γυαλιού, που προστίθεται με έμφαση στην βελτίωση της βιοσυμβατότητας παρουσίασε μικρότερη διόγκωση με μειωμένες μηχανικές ιδιότητες, λόγω των συσσωματωμάτων που διαπιστώθηκαν από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης. Στα σύνθετα πολυσιλοξάνης μεσαίου μοριακού βάρους, διαπιστώνεται πως τα νανοσωματίδια με μη τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη (Nanofil 116) οδηγούν στο σχηματισμό αραιότερων δομών, συγκρινόμενο με τις άλλες δύο αργίλους. Το γεγονός αυτό ενδέχεται να οφείλεται στην οργανική τροποποίηση που φέρουν τα άλλα δύο μέσα ενίσχυσης. Η αυξημένη διεπιφάνεια, όπως προαναφέρθηκε, συμβάλλει στην ανάπτυξη αλληλεπιδράσεων μεταξύ του μέσου ενίσχυσης και του συστήματος της σιλικόνης. Συγκρίνοντας τις δύο οργανικά τροποποιημένες αργίλους, συμπεραίνεται ότι το Cloisite 30B οδηγεί στη διαμόρφωση αραιότερων δομών πλέγματος σε σχέση με το Cloisite 20A. Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται στις διαφορές που έχουν τα δύο αυτά μέσα ενίσχυσης στον τύπο και στο ποσοστό οργανικής τροποποίησης. Το μεγαλύτερο ποσοστό οργανικής τροποποίησης του Cloisite 20A σε σχέση με το Cloisite 30B, οδηγεί σε μεγαλύτερο διάκενο μεταξύ των πλακιδίων της τροποποιημένης αργίλου και επομένως κάνει ευχερέστερη την αποφολίδωσή τους. Ομοίως και στα σύνθετα υψηλού μοριακού βάρους, η ενσωμάτωση και των δύο οργανικά τροποποιημένων αργίλων οδηγεί σε πυκνότερο πλέγμα, και μείωση του ποσοστού διόγκωσης. Και σε αυτή την περίπτωση η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων του Cloisite 20A, οδηγεί σε πυκνότερη δομή πλέγματος συγκριτικά των νανοσυνθέτων Cloisite 30B. Στα σύνθετα πολυσιλοξάνης προσθήκης χαμηλού μοριακού βάρους, διαπιστώθηκε πως η εισαγωγή μικρής ποσότητας (2 και 5phr) δεν φαίνεται να διαφοροποιεί το ποσοστό διόγκωσης, συνεπώς και την πυκνότητα του πλέγματος της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης. Για το σύστημα αυτό είχε παρατηρηθεί υστέρηση στην αντίδραση βουλκανισμού, γεγονός που υποδηλώνει την ανάπτυξη μηχανισμών που παρεμποδίζουν την ομαλή ανάπτυξη του πλέγματος για το υβριδικό αυτό σύστημα. Αντίθετα, σε υψηλότερες αναλογίες (8phr CI20A, CI30B και Nan116) διαπιστώνεται μείωση του ποσοστού διόγκωσης και δημιουργία πυκνότερου πλέγματος. Αντίθετα η ενσωμάτωση του Cloisite 30B στην πολυσιλοξάνη προσθήκης υψηλού μοριακού βάρους οδηγεί σε αντιστροφή του φαινομένου και δημιουργία αραιότερου πλέγματος από τα νανοσύνθετα.

## 8.8 Βιβλιογραφικές αναφορές

- [1] Kader M., Nah C. Influence of clay on the vulcanization kinetics of fluoroelastomer nanocomposites. *Polymer* 2004;45(7):2237-2247.
- [2] Lopez-Manchado M., Herrero B., Arroyo M., Preparation and characterization of organoclay nanocomposites based on natural rubber. *Polymer International* 2003;52(7), 1070-1077.
- [3] Lopez-Manchado M., Arroyo M., Herrero B., Biagiotti J., Vulcanization Kinetics of Natural Rubber – Organoclay Nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003;89(1), 1-15.
- [4] Halpin C., Kardos L. The Halpin-Tsai Equations: A Review, *Polymer Engineering and Science*, 1976;16(5), 344-352.
- [5] Sheng N., Boyce M., Parks D., Rutledge G., Abes J., Cohen R., Multiscale micromechanical modeling of polymer/clay nanocomposites and the effective clay particle. *Polymer* 2004;45(2), 487-506.
- [6] Anthoulis G., Kontou E., Micromechanical behaviour of particulate polymer nanocomposites, *Polymer*, 2008;49(7), 1934-1942.
- [7] Flory P., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell Univ. Press, 9th Ed., 1975, p. 579.
- [8] Takeuchi H., Cohen C., Reinforcement of Poly(dimethylsiloxane) Elastomers by Chain-End Anchoring to Clay Particles. *Macromolecules*, 1999;32(20), 6792-6799.
- [9] Wang J., Chen Y., Jin Q., Preparation and Characteristics of a Novel Silicone Rubber Nanocomposite Based on Organophilic Montmorillonite. *High Performance Polymers*, 2006;18(3) 325-340.
- [10] Schmidt D., Clement F., Giannelis E., On The Origins of Silicate Nanocomposites. *Advanced Functional Materials*, 2005;16(3), 417-425.
- [11] Schmidt D., Giannelis E., Silicate Dispersion and Mechanical Reinforcement in Polysiloxane/Layered Silicate Nanocomposites, *Chem. Mater.* 2010;22(1), 167-174.
- [12] Simon M., Stafford K., Ou D., Nanoclay Reinforcement of Liquid Silicone Rubber. *J Inorg Organomet Polym* 2008;18(3), 364-373.
- [13] Kim E., Shim J., Jung S., Joo J., Yoon J., Lee S., Influence of clay modification on the reinforcement of vinyl-terminated polydimethylsiloxane networks. *Polymer International* 2010;59(4), 479-485.
- [14] Bokobza L., Elastomeric composites. I. Silicone composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004;93(5), 2095-2104.
- [15] Wen J., Li Y., Zuo Y., Zhou G., Li J., Jiang L., Xub W., Preparation and characterization of nano-hydroxyapatite/silicone rubber composite. *Materials Letters* 2008;62(19), 3307-3309.

[16] Burnside S., Giannelis E., Synthesis and properties of new poly(dimethylsiloxane) nanocomposites. *Chem. Mater.*, 1995;7(9), 1597-1600.

[17] Burnside S., Giannelis E., Nanostructure and Properties of Polysiloxane-Layered Silicate Nanocomposites. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2000;38(12), 1595-1604.

[18] Kaneko M., Yoshida I., Effect of Natural and Organically Modified Montmorillonite Clays on the Properties of Polydimethylsiloxane Rubber, *Journal of Applied Polymer Science*, 2008;108(4), 2587-2596.



---

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9<sup>ο</sup>

### ΒΙΟΙΑΤΡΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΠΟΛΥΣΙΛΟΞΑΝΗΣ ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗΣ ΚΑΙ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ

---

#### 9.1 Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο παρατίθενται τα αποτελέσματα της έρευνας με ενδιαφέρον στις βιοϊατρικές εφαρμογές των νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης και προσθήκης. Σκοπός του συγκεκριμένου κεφαλαίου είναι η διερεύνηση του κατάλληλου συστήματος για την εκάστοτε βιοϊατρική εφαρμογή, καθώς επίσης και η μελέτη των ιδιαιτέρων κατά περίπτωση παραμέτρων που μπορούν να επηρεάσουν τη συμπεριφορά του υλικού. Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκε α) η επίδραση της επιταχυνόμενης γήρανσης στις ιδιότητες πολυσιλοξάνων, β) η αποδέσμευση φαρμακευτικής ουσίας από σύστημα μήτρας πολυσιλοξάνης και νανοσυνθέτων αυτής, γ) η εναπόθεση υδροξυαπατίτη στην επιφάνεια των υλικών μετά από σε διάλυμα προσομοίωσης υγρών ανθρώπινου σώματος (Simulated Body Fluid), και τέλος δ) η βιοσυμβατότητα των νανοσυνθέτων μέσω κυτταροκαλλιέργειών από ινοβλάστες και οστεοβλάστες.

Ως μήτρες, χρησιμοποιήθηκαν τρεις τύποι πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης διαφορετικού μοριακού βάρους, χαμηλού, μεσαίου και υψηλότερου αντίστοιχα (LMW, MMW, HMW PDMS), καθώς και μια πολυσιλοξάνη βουλκανισμού προσθήκης. Τα νανοσωματίδια που ενσωματώθηκαν ήταν δύο τύποι οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη με οργανική τροποποίηση του διαιθυλ-τεταρτοταγούς αμμωνίου με υδρογονωμένη αλειφατική αλυσίδα (Cloisite 20A) και μεθυλ, διαιθυλολ-τεταρτοταγούς αμμωνίου με αλειφατική αλυσίδα (Cloisite 30B), νανοσωματίδια υδροξυαπατίτη (HA) και τέλος τροποποιημένα νανοσωματίδια διοξειδίου του πυριτίου με διμεθυλ-διχλωροσιλάνιο (Aerosil R972).

Κατά την επιταχυνόμενη γήρανση, δοκίμια της σιλικόνης συμπύκνωσης υποβλήθηκαν σε επαναλαμβανόμενους κύκλους έκθεσης σε UV ακτινοβολία και υγρασία για διάστημα 400 ωρών. Ειδικότερα μελετήθηκε η αλλαγή της χημικής δομής του υλικού με τη βοήθεια της υπέρυθρης φασματομετρίας με μετασχηματισμό Fourier, η μεταβολή στο χρώμα των δοκιμίων βαμμένων με κίτρινη και πράσινη χρωστική, η συμπεριφορά τους σε εφελκυσμό και η μεταβολή της πυκνότητας πλέγματος μέσω της διόγκωσης σε τολουένιο. Τέλος εξετάστηκε η μεταβολή των θερμικών μεταπτώσεων μέσω της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης και της θερμοβαρυστρικής ανάλυσης πριν και μετά την έκθεση σε γήρανση.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η αποδέσμευση της μετρονιδαζόλης από συστήματα μήτρας πολυσιλοξάνης και νανοσυνθέτων αυτής σε τρία περιβάλλοντα μέσα: α) απιονισμένο νερό και β) σε δύο ρυθμιστικά διαλύματα με pH 5.4 και 7.4 σε θερμοκρασία 37°C, προκειμένου να προσομοιωθούν οι συνθήκες που επικρατούν μέσα στον ανθρώπινο οργανισμό.

Μελετήθηκε επίσης η εναπόθεση υδροξυαπατίτη στην επιφάνεια του υλικού, μετά από την εμβάπτιση σε διάλυμα προσομοίωσης υγρών ανθρώπινου σώματος (SBF). Η επιφάνεια μελετήθηκε μέσω της υπέρυθρης φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό Fourier, της περίθλασης ακτίνων X και μέσω του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης.

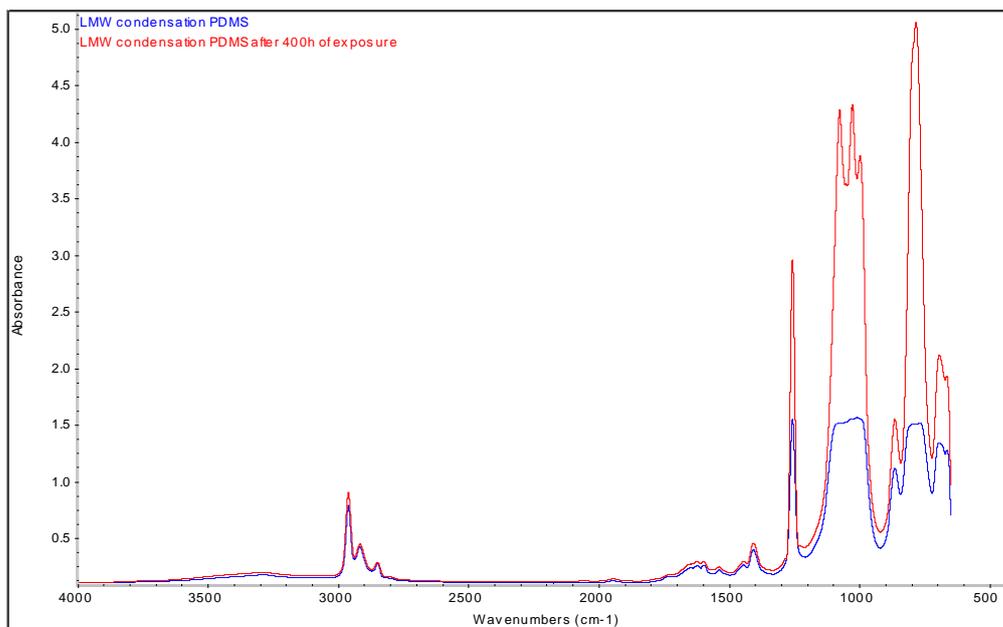
Τέλος ο έλεγχος της βιωσιμότητας των κυττάρων (νεοπλαστική σειρά ινοβλαστών 3T3, και νεοπλαστική σειρά οστεοβλαστών MG 63) έγινε με την ποσοτικοποίηση των ενεργών μιτοχονδρίων στα μελετούμενα κύτταρα (MTT assay) και με την μελέτη της μορφολογίας των κυττάρων με οπτικό μικροσκόπιο.

## 9.2 Μελέτη της επιταχυνόμενης γήρανσης νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης

### 9.2.1 Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό FOURIER

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ο ρόλος των μετρήσεων με την τεχνική της φασματομετρίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier, γίνεται για την μελέτη χημικών τροποποιήσεων που πιθανόν λαμβάνουν χώρα κατά την διάρκεια επιταχυνόμενης γήρανσης στο ελαστομερές. Φάσματα από ελαστομερή πολυσιλοξάνης καθώς και από νανοσύνθετα αυτής που έχουν υποστεί γήρανση με έκθεση σε επαναλαμβανόμενους κύκλους UV ακτινοβολίας, υγρασίας και θερμοκρασίας, συγκρίνονται με αντίστοιχα παρθένα και μελετώνται πιθανές νέες κορυφές ή η αλλαγή του εμβαδού των ήδη υπάρχουσών κορυφών.

Μετά την έκθεση των δοκιμίων σε επιταχυνόμενη γήρανση, δεν διαπιστώνονται διαφορετικές κορυφές τόσο στα φάσματα της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης όσο και στο νανοσύνθετο 2phr Cloisite 30B/PDMS συμπύκνωσης, διαπιστώνεται όμως μεταβολή στο εμβαδόν των ήδη υπάρχουσών κορυφών. Η αύξηση που παρατηρείται στο εμβαδόν της κορυφής  $900-1200\text{ cm}^{-1}$ , πιθανόν οφείλεται σε περαιτέρω διασταυρώσεις που πραγματοποιούνται κατά την έκθεση στο περιβάλλον γήρανσης με αποτέλεσμα να αυξάνονται οι δεσμοί Si – O – Si <sup>[1]</sup>. Συγκρίνοντας την επίδραση της γήρανσης μεταξύ της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης και του αντίστοιχου νανοσύνθετου, διαπιστώνεται πως η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων στην μήτρα, οδηγεί σε μικρότερη μεταβολή του εμβαδού, συνεπώς και σε λιγότερους δεσμούς Si – O – Si μετά το πέρας του πειράματος. Έτσι τα νανοσωματίδια φαίνεται να παρέχουν προστατευτική δράση στην πολυσιλοξάνη, με αποτέλεσμα να μην παρατηρείται μεταβολή στην χημική δομή και εν συνεχεία μεταβολή στις ιδιότητες του υλικού.



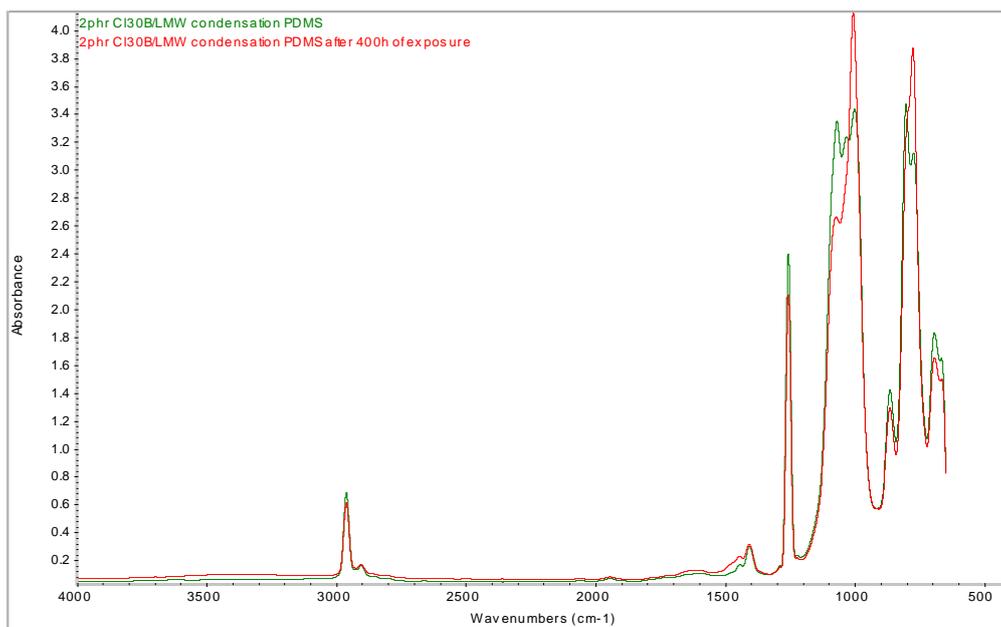
**Σχήμα 9.1:** Φάσμα FTIR-ATR της μη ενισχυμένης PDMS συμπύκνωσης πριν και μετά την έκθεση σε επιταχυνόμενη γήρανση.

Σε αντίστοιχη μελέτη των Virlogeux et al. <sup>[2]</sup>, οι οποίοι μελέτησαν την επίδραση της επιταχυνόμενης γήρανσης (5000h) σε ελαστομερές πολυσιλοξάνης (υψηλής θερμοκρασίας

βουλκανισμός με χρήση υπεροξειδίων) μέσω της φασματοσκοπίας υπερέθρου με μετασχηματισμό Fourier, δεν διαπιστώθηκε προϊόν από αλληλεπίδραση με το οξυγόνο κατά τη διάρκεια της έκθεσης στην ακτινοβολία, το οποίο οδηγούσε σε μεταβολή στη δομή του. Ωστόσο, διαπιστώθηκαν περαιτέρω διασταυρώσεις στο πλέγμα του υλικού ακόμη και εν απουσία του μέσου διασταύρωσης. Το αποτέλεσμα αυτό απεδόθη σε πιθανόν ακαθαρσίες του υλικού ή σε διπλούς δεσμούς που προϋπήρχαν στο υλικό από την παραγωγική διαδικασία, με αποτέλεσμα να δρουν ως ενεργά κέντρα για περαιτέρω βουλκανισμό.

Η επίδραση της περιβαλλοντικής γήρανσης σε πολυσιλοξάνες προσθήκης μελετήθηκε και από τους Leslie et al. [3], όπου οι διαφορές που διαπιστώθηκαν μέσω της τεχνικής FTIR μεταξύ των υλικών που έχουν υποστεί γήρανση και των παρθένων, απεδόθησαν σε ανταγωνιστικούς μηχανισμούς όπου περαιτέρω βουλκανισμός και οξείδωση συνυπάρχουν.

Οι Chaudhry και Billingham [4] μελέτησαν την επίδραση της μακροχρόνιας αποθήκευσης μιας τυπικής, μια διογκώσιμης και μιας ενισχυμένης με σωματίδια διοξειδίου του πυριτίου πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης, σε περιβάλλον αέρα και σε αδρανείς συνθήκες θερμοκρασίας έως 200°C. Από τα αποτελέσματα της μελέτης τους μέσω της τεχνικής FTIR, δεν διαπιστώθηκε καμία μεταβολή στην χημική δομή, εκτός από την εξαφάνιση κορυφών που οφείλονται στον καταλύτη και στον αντίστοιχο διαλύτη του.



**Σχήμα 9.2:** Φάσμα FTIR-ATR ναοσυνθέτου 2phr Cloisite 30B/PDMS συμπύκνωσης πριν και μετά την έκθεση σε επιταχυνόμενη γήρανση.

### 9.2.2 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)

Οι θερμικές μεταπτώσεις των παρθένων υλικών και αυτών που έχουν υποστεί γήρανση μελετήθηκαν μέσω της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης. Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 9.1, διαπιστώνεται πως η έκθεση σε περιβάλλον επιταχυνόμενης γήρανσης δεν επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τις τιμές των θερμοκρασιών τήξης και κρυστάλλωσης της ενισχυμένης και μη πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης. Η ενσωμάτωση των ναοσσωματιδίων Cloisite 30B, φαίνεται να αυξάνει τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, πιθανόν λόγω του περιορισμού της κινητικότητας των αλυσίδων κατά τον βουλκανισμό ή της μείωσης του

ελεύθερου όγκου <sup>[5]</sup>. Ενδιαφέρον παρουσιάζεται στην μείωση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης του νανοσυνθέτου μετά την έκθεση σε περιβάλλον γήρανσης, όπου πιθανόν οφείλεται στην αλλαγή της δομής που προκαλείται από την ακτινοβολία όπως για παράδειγμα ο σχισμός των αλυσίδων. Από τα αποτελέσματα του ίδιου πίνακα, διαπιστώνεται μείωση των τιμών της ενθαλπίας τήξης μετά την έκθεση σε γήρανση τόσο για την μη ενισχυμένη όσο και για την ενισχυμένη πολυσιλοξάνη. Το φαινόμενο αυτό πιθανόν οφείλεται και στον σχισμό των αλυσίδων και στην αλλοίωση της κρυσταλλικής δομής του ελαστομερούς αλλά και στον περαιτέρω βουλκανισμό που μπορεί να πραγματοποιείται με αποτέλεσμα να παρεμποδίζεται η κρυσταλλική διαμόρφωση του υλικού.

**Πίνακας 9.1:** Αποτελέσματα DSC μη ενισχυμένης και νανοσυνθέτου Cloisite 30B/PDMS συμπίκνωσης πριν και μετά την έκθεση σε συνθήκες επιταχυνόμενης γήρανσης.

	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$\Delta H_m$ (J/g)
LMW PDMS συμπίκνωσης	-121.4±0.8	-70.9±0.1	-44.5±0.5	26.37±1.61	27.56±0.28
LMW PDMS συμπίκνωσης μετά από 400h έκθεσης	-119.6±3.1	-70.9±0.1	-45.1±0.7	25.59±1.57	25.03±1.23
2phr CI30B/ LMW PDMS συμπύκνωσης	-119.7±0.7	-70.1±0.2	-44.5±0.3	25.03±0.86	26.18±0.42
2phr CI30B/ LMW PDMS συμπύκνωσης μετά από 400h έκθεσης	-121.3±0.9	-72.0±0.3	-44.9±0.3	23.79±1.18	25.10±1.85

Οι Delor-Jestin et al. <sup>[6]</sup>, κατέγραψαν την μεταβολή της κρυσταλλικότητας της πολυσιλοξάνης κατά τη διάρκεια της έκθεσης σε γήρανση μέσω της τεχνικής DSC. Από τα αποτελέσματα της μελέτης σε δοκίμια με υψηλή κρυσταλλικότητα (50%) διαπιστώθηκε μείωση της κρυσταλλικότητας και απεδόθη σε επιπλέον σταυροδεσμούς που δημιουργήθηκαν. Αντίθετα σε δοκίμια χαμηλής κρυσταλλικότητας (15-20%) διαπιστώθηκε αύξηση της κρυσταλλικότητας πιθανόν λόγω του σχισμού αλυσίδων από την έκθεση στο περιβάλλον γήρανσης.

Σύμφωνα με τους Stevenson et al. <sup>[7]</sup>, παρατηρήθηκε αύξηση της πυκνότητας πλέγματος του ελαστομερούς μετά από έκθεση σε ακτινοβολία ηλεκτρονίων. Το φαινόμενο αυτό έγινε εντονότερο με την παρουσία σωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου στην μάζα του ελαστομερούς, λόγω των περαιτέρω αλληλεπιδράσεων και δεσμών μεταξύ της μήτρα και του μέσου ενίσχυσης. Η αύξηση της πυκνότητας πλέγματος οδηγεί σε μείωση της κρυσταλλικότητας. Επίσης διαπιστώθηκε αύξηση του εύρους της μεταβολής της υαλώδους μετάπτωσης λόγω της μεγαλύτερης ποσότητας άμορφης φάσης που προέρχεται από την μείωση της κρυσταλλικότητας. Η μείωση της θερμοκρασίας τήξης που καταγράφεται μετά την ακτινοβολία οφείλεται στην μείωση του πάχους των κρυστάλλων που δημιουργούνται λόγω των επιπλέον σταυροδεσμών που δημιουργούνται.

### 9.2.3 Θερμοβαρυσμετρική ανάλυση (TGA)

Η επίδραση της επιταχυνόμενης γήρανσης στη θερμική σταθερότητα των υλικών μελετήθηκε μέσω της θερμοβαρυσμετρικής ανάλυσης. Όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενη ενότητα η θερμοκρασία έναρξης και μέγιστου ρυθμού αποδόμησης βελτιώνεται με την

εισαγωγή του Cloisite 30B στην πολυσιλοξάνη συμπύκνωσης. Από Πίνακα 9.2, παρατηρείται ότι για την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη υποβαθμίζεται σε μεγαλύτερο ποσοστό η θερμοκρασία έναρξης αποδόμησης και ιδιαίτερα η θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αποδόμησης, συγκριτικά με το αντίστοιχο νανοσύνθετό της. Το υπόλειμμα καύσης μετά την έκθεση σε περιβάλλον γήρανσης μειώνεται και στις δύο περιπτώσεις συγκριτικά με το υπόλειμμα των παρθένων υλικών. Οι μειώσεις που παρατηρήθηκαν πιθανόν οφείλονται σε αλλαγές της δομής κατά την διάρκεια της γήρανσης και ειδικότερα στην οξείδωση και στο σχισμό των αλυσίδων που κάνουν το υλικό πιο ευπαθές. Από τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier, δεν διαπιστώθηκαν νέες ομάδες όπου περιέχουν προϊόντα από την οξείδωση του υλικού με αποτέλεσμα η μείωση να οφείλεται κυρίως από σχισμό αλυσίδων κατά την διάρκεια του κύκλου της ακτινοβολίας UV της επιταχυνόμενης γήρανσης.

**Πίνακας 9.2:** Αποτελέσματα TGA μη ενισχυμένης και νανοσυνθέτου Cloisite 30B/PDMS συμπύκνωσης πριν και μετά την έκθεση σε επιταχυνόμενη γήρανση.

	<b>T<sub>onset</sub></b> (°C)	<b>T<sub>peak</sub></b> (°C)	<b>Υπόλειμμα</b> (%)
LMW PDMS συμπύκνωσης	415.0±1.3	465.5±0.8	6.98±0.46
LMW PDMS συμπύκνωσης μετά από 400h έκθεσης	402.6±0.1	433.9±8.6	4.23±0.91
2phr C130B/ LMW PDMS συμπύκνωσης	454.6±1.8	524.3±0.8	10.40±0.76
2phr C130B/ LMW PDMS συμπύκνωσης μετά από 400h έκθεσης	446.2±0.9	516.8±1.6	9.48±0.86

Οι Ding και Liu <sup>[8]</sup>, μελέτησαν την επίδραση της γήρανσης πολυσιλοξάνης σε συνθήκες υπεριώδους ακτινοβολίας καθώς και υψηλής θερμοκρασίας (80°C). Από τα αποτελέσματα της μελέτης τους κατέληξαν στο συμπέρασμα πως η καμπύλη της μεταβολής βάρους ως προς τη θερμοκρασία οδηγείται σε υψηλότερες θερμοκρασίες με αποτέλεσμα να βελτιώνεται η θερμική σταθερότητα του υλικού. Το φαινόμενο της ενίσχυσης απεδόθη στον περαιτέρω βουλκανισμό που πραγματοποιείται αυξάνοντας το μοριακό βάρος των αλυσίδων καθώς και στην απομάκρυνση των μικρών μορίων ή την ενσωμάτωσή τους στις αλυσίδες του ελαστομερούς.

Οι Lewicki et al. <sup>[9]</sup> μελέτησαν την επίδραση της επιταχυνόμενης γήρανσης σε κορεσμένο περιβάλλον υγρασίας. Από τα αποτελέσματα της μελέτης διαπιστώθηκε αύξηση της θερμοκρασίας έναρξης αποδόμησης για την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη, ενώ αντίθετα δεν διαπιστώθηκε τόσο μεγάλη αύξηση στο νανοσύνθετο Cloisite 30B/PDMS.

Η ενσωμάτωση πολυεδρικών ολιγομερικών σιλοναμινοσοξανών διοξειδίου του πυριτίου ως μέσο ενίσχυσης σε πολυσιλοξάνη, οδηγεί σε βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων του υλικού, υποβαθμίζει όμως την θερμική σταθερότητα του νανοσυνθέτου <sup>[7]</sup>.

### 9.2.4 Χρωματομετρία

Μετά την ολοκλήρωση των μετρήσεων των χρωματικών συντεταγμένων  $L^*$ ,  $a^*$  και  $b^*$  για κάθε δείγμα υπολογίστηκε η χρωματική διαφορά  $\Delta E^*$  του κάθε δείγματος που έχει υποβληθεί σε τεχνητή γήρανση και έγινε σύγκριση με τα δοκίμια αναφοράς. Για τον υπολογισμό του  $\Delta E^*$  χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση:

$$\Delta E^* = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2} \quad \text{εξ. 9.1}$$

- Αρχικά κατασκευάστηκε ο πίνακας που περιέχει τις τιμές  $L^*$ ,  $a^*$  και  $b^*$  για κάθε δοκίμιο ξεχωριστά,
- Στη συνέχεια υπολογίζονται οι χρωματικές διαφορές  $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$  και  $\Delta L^*$  για τα δοκίμια που έχουν υποστεί γήρανση και δημιουργούνται διαγράμματα  $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$  και  $\Delta L^*$  σε συνάρτηση με το χρόνο. Όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο οι συντεταγμένες  $a^*$ ,  $b^*$  και  $L^*$  αντιπροσωπεύουν τη θέση μεταξύ κόκκινου/πορφυρού και πράσινου, τη θέση μεταξύ κίτρινου και μπλε και τη φωτεινότητα του χρώματος αντίστοιχα.

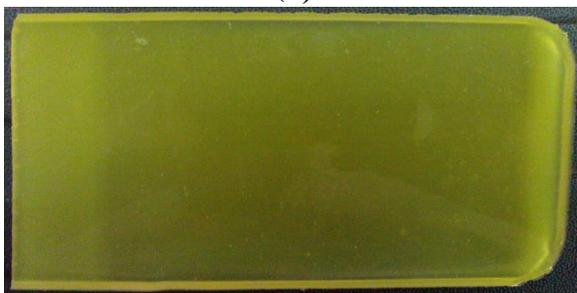
Από τα Σχήματα 9.3-9.4 διαπιστώνεται πως όσο αυξάνεται ο χρόνος έκθεσης του δοκιμίου στις συνθήκες της επιταχυνόμενης γήρανσης το δοκίμιο της βαμμένης με κίτρινο χρώμα PDMS γίνεται πιο διαφανές και χάνεται ο κίτρινος χρωματισμός, μέχρι που στις 286 ώρες έκθεσης γίνεται σχεδόν διάφανο. Το δοκίμιο του ναοσυνθέτου της PDMS που έχει χρωματιστεί με την ίδια κίτρινη χρωστική ουσία δείχνει μεγαλύτερη σταθερότητα ως προς το χρόνο έκθεσης. Παρόλα αυτά και στην περίπτωση αυτή χάνεται σταδιακά ο κίτρινος χρωματισμός. Η αδιαφάνεια του δοκιμίου αυτού ενδεχομένως να συνδέεται με το γαλακτερό χρώμα που προσδίδει στο δοκίμιο η ενσωμάτωση του OMMT.



(α)



(α')



(β)



(β')



(γ)



(γ')



(δ)



(δ')



(ε)



(ε')

**Σχήμα 9.3:** Δοκίμια εκτεθειμένα σε επιταχυνόμενη γήρανση μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης για α) 32h, β) 78h, γ) 161h, δ) 286h, και ε) 400h.

**Σχήμα 9.4:** Δοκίμια εκτεθειμένα σε επιταχυνόμενη γήρανση νανοσυνθέτων 2phr CI30B/PDMS για α') 32h, β') 78h, γ') 161h, δ') 286h, και ε') 400h.

Από τα Σχήματα 9.5-9.6, διαπιστώνεται πως τα μη ενισχυμένα ελαστομερή με την πράσινη χρωστική αποχρωματίζονται από τις πρώτες κιόλας ώρες έκθεσης. Η απότομη μεταβολή του πράσινου χρώματος για την μη-ενισχυμένη σιλικόνη επέρχεται μετά το σημείο αυτό και γίνεται μέγιστη στις 300 ώρες έκθεσης, όπου το ΔΕ αποκτά την τιμή 60. Το χρώμα του νανοσύνθετου 2phr OMMT/PDMS συμπύκνωσης μετά το χρόνο έκθεσης των 100 ωρών σχεδόν σταθεροποιείται και λαμβάνει μέγιστη διαφορά του συνολικού χρώματος την τιμή 25.



(α)



(α')



(β)



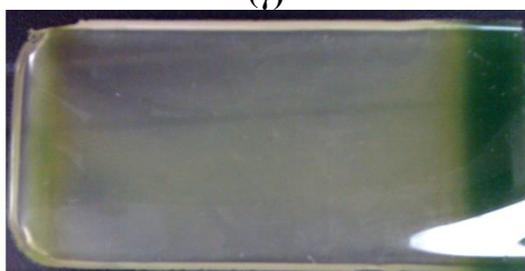
(β')



(γ)



(γ')



(δ)



(δ')



(ε)



(ε')

**Σχήμα 9.5:** Δοκίμια εκτεθειμένα σε επιταχυνόμενη γήρανση μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης για α) 32h, β) 78h, γ) 161h, δ) 286h, και ε) 400h.

**Σχήμα 9.6:** Δοκίμια εκτεθειμένα σε επιταχυνόμενη γήρανση νανοσυνθέτων 2phr CI30B/PDMS για α') 32h, β') 78h, γ') 161h, δ') 286h, και ε') 400h.

Η χρωματική σταθερότητα της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης αποτυπώνεται στα Σχήματα 9.8-9.11, μέσω των χρωματικών παραμέτρων σε συνάρτηση με το χρόνο. Η ελάχιστη τιμή  $\Delta E$  η οποία είναι οπτικά ανιχνεύσιμη είναι της τάξης των δύο μονάδων <sup>[10]</sup>. Από τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης διαπιστώνεται πως τα μη ενισχυμένα ελαστομερή που δεν έχουν χρωστική ουσία δεν παρουσιάζουν χρωματική διαφορά μετά την έκθεση σε περιβάλλον επιταχυνόμενης γήρανσης. (Σχήμα 9.8) Μικρές χρωματικές διαφορές έχουν διαπιστωθεί σε παρθένα ελαστομερή (A-2186) τα οποία ήταν αποθηκευμένα σε σκοτεινό μέρος για 45 ημέρες, και η μεταβολή αυτή απεδόθη ως αποτέλεσμα περαιτέρω βουλκανισμού που μπορεί να πραγματοποιείται ή από παράπλευρες αντιδράσεις μεταξύ του καταλύτη και προσμίξεων που μπορεί να συνυπάρχουν στο ελαστομερές <sup>[11,12]</sup>. Αντίθετα, μη

ενισχυμένα ελαστομερή που ενσωματώθηκε κίτρινη και πράσινη χρωστική παρουσιάζουν σημαντικό αποχρωματισμό ( $\Delta E > 2.0$ ) από τις πρώτες κιόλας ώρες έκθεσης στην επιταχυνόμενη γήρανση. Η ενσωμάτωση μικρής ποσότητας οργανικά τροποποιημένου μοντοριλλονίτη (2phr Cloisite 30B) μεταβάλλει τη διάφανη μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη σε μια «γαλακτερή» απόχρωση, όπου παραμένει και μετά την ολοκλήρωση της γήρανσης (Σχήμα 9.7).

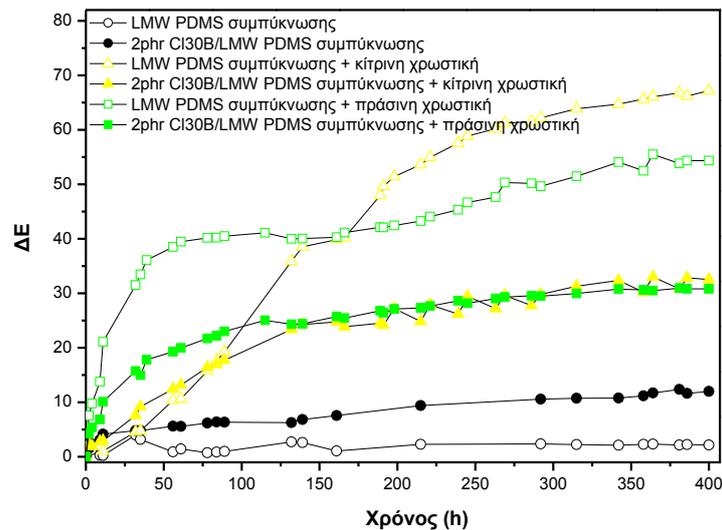


**Σχήμα 9.7:** 2phr Cloisite 30B/PDMS συμπύκνωσης.

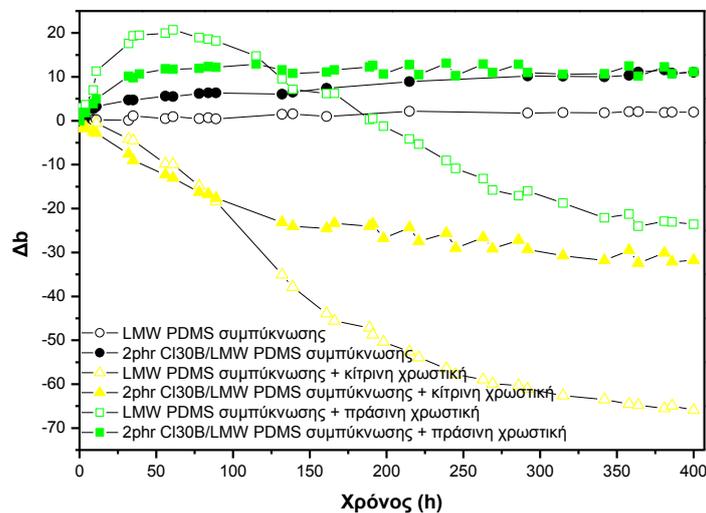
Όπως διαπιστώνεται και από το Σχήμα 9.9, η χρωματική μεταβολή της κίτρινης χρωστικής οφείλεται κυρίως στην επίδραση της UV ακτινοβολίας στην τιμή  $\Delta b$  που αντιπροσωπεύει την μεταβολή της συντεταγμένης κίτρινου/μπλε, ενώ η μεταβολή της πράσινης χρωστικής οφείλεται κυρίως σε μεταβολές των τιμών  $\Delta a$  και  $\Delta L$  (Σχήμα 9.10-9.11). Από το Σχήμα 9.10, διαπιστώνεται πως η μεταβολή του πράσινου χρώματος στην μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη πραγματοποιείται κατά τη διάρκεια των πρώτων 60 ωρών έκθεσης στο θάλαμο, ενώ η μεταβολή της κίτρινης χρωστικής ακολουθεί σχεδόν γραμμική πορεία έως τις 300 ώρες έκθεσης. Σε αντίθεση με τα μη ενισχυμένα ελαστομερή, τα νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης με ενσωματωμένη την κίτρινη και πράσινη χρωστική παρουσιάζουν μεγαλύτερη σταθερότητα στο χρώμα μετά την ολοκλήρωση της επιταχυνόμενης γήρανσης.

Κάποιες χρωστικές ουσίες σταθεροποιούν τα ελαστομερή πολυσιλοξάνης ενάντια στην γήρανση, πιθανόν εμποδίζοντας την ακτινοβολία και προστατεύοντάς τα από τη διάχυσή της στο εσωτερικό του υλικού <sup>[12]</sup>. Επίσης, έχει διαπιστωθεί πως η ενσωμάτωση των ανόργανων χρωστικών ουσιών σταθεροποιούν σε μεγαλύτερο βαθμό την μεταβολή του χρώματος συγκριτικά των αντίστοιχων οργανικών <sup>[13]</sup>.

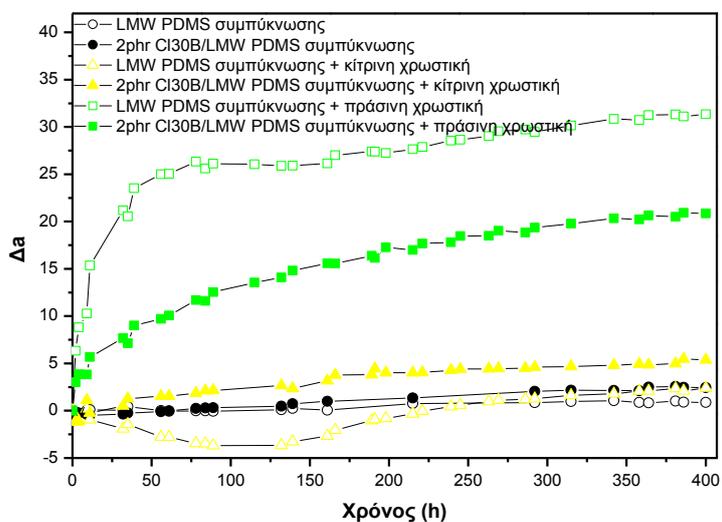
Οι Beatty et al. <sup>[11]</sup>, μελέτησαν την επίδραση πέντε χρωστικών ουσιών σε ελαστομερή πολυσιλοξάνης μετά την έκθεση σε UVA και UVB ακτινοβολία. Από τα αποτελέσματα της μελέτης τους διαπιστώθηκε πως τα ελαστομερή που χρωματίστηκαν με κόκκινη (Cosmetic red) και κίτρινη (cadmium yellow) χρωστική υπέστησαν σημαντική χρωματική διαφορά μετά από 400 ώρες έκθεσης, ενώ αντίθετα ελαστομερή που χρωματίστηκαν με βιολετί (mars violet) και κίτρινη ώχρα (cosmetic yellow ochre) παρέμειναν σταθερά έως και τις 1800 ώρες έκθεσης. Οι συγγραφείς υποστηρίζουν πως είναι πιθανό οι παραπάνω διαφορές να οφείλονται στη διαφορετική σύσταση των χρωστικών ουσιών. Ωστόσο, η ακριβής χημική σύσταση των χρωστικών πιθανόν να κρατείται μυστική από τον κατασκευαστή με αποτέλεσμα να διαφοροποιεί τα αποτελέσματα στα υλικά που χρησιμοποιείται.



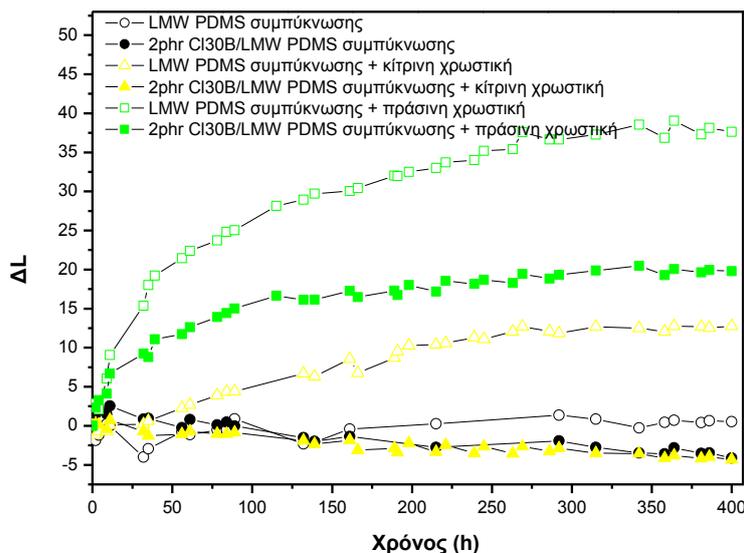
**Σχήμα 9.8:** Διάγραμμα μεταβολής των τιμών ΔΕ μη ενισχυμένης και νανοσυνθέτου Cloisite 30B/PDMS συμπίκνωσης πριν και μετά την έκθεση σε επιταχυνόμενη γήρανση.



**Σχήμα 9.9:** Διάγραμμα μεταβολής των τιμών Δb μη ενισχυμένης και νανοσυνθέτου Cloisite 30B/PDMS συμπίκνωσης πριν και μετά την έκθεση σε επιταχυνόμενη γήρανση.



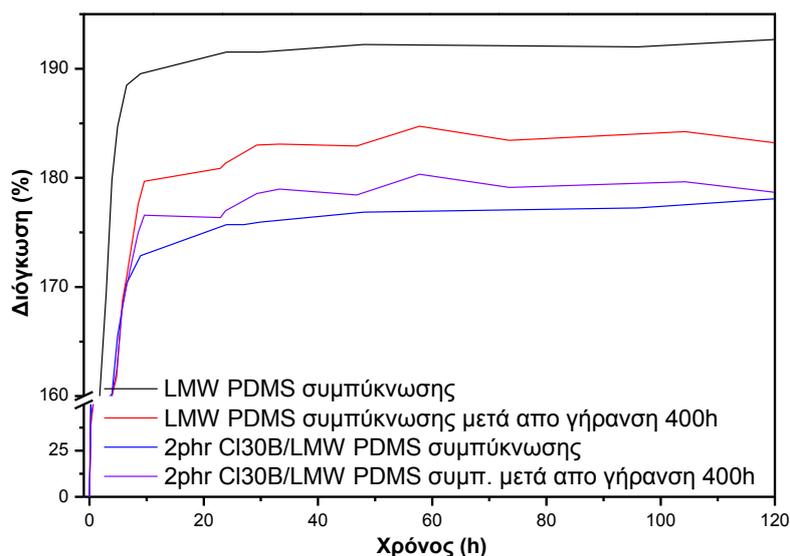
**Σχήμα 9.10:** Διάγραμμα μεταβολής των τιμών Δa μη ενισχυμένης και νανοσυνθέτου Cloisite 30B/PDMS συμπίκνωσης πριν και μετά την έκθεση σε επιταχυνόμενη γήρανση.



**Σχήμα 9.11:** Διάγραμμα μεταβολής των τιμών  $\Delta L$  μη ενισχυμένης και νανοσυνθέτου Cloisite 30B/PDMS συμπύκνωσης πριν και μετά την έκθεση σε επιταχυνόμενη γήρανση.

### 9.2.5 Διόγκωση σε τουλουένιο

Όπως έχει ήδη αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο, η ενσωμάτωση οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη στην πολυσιλοξάνη συμπύκνωσης οδηγεί σε μείωση του ποσοστού διόγκωσης σε τολουένιο. Η διόγκωση σε τολουένιο των ελαστομερών πολυσιλοξάνης οδηγείται μέσω μιας φικιανής διάχυσης σε πλατώ, μετά από 12 ώρες εμφάνισης όπου και σταθεροποιείται η διόγκωση. Η διόγκωση του ελαστομερούς ελέγχεται από δύο κύριους μηχανισμούς. Αρχικά την αύξηση του δαιδαλώδους λόγω της παρουσίας των νανοσωματιδίων και από την πυκνότητα του λαμβανόμενου πλέγματος μετά την ολοκλήρωση του βουλκανισμού. Από το Σχήμα 9.12, διαπιστώνεται μείωση του ποσοστού διόγκωσης. Η έκθεση σε επιταχυνόμενη γήρανση μειώνει το ποσοστό διόγκωσης της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης γεγονός που οδηγεί στην υπόθεση ότι δημιουργήθηκαν νέοι δεσμοί με αποτέλεσμα την αύξηση της πυκνότητας του πλέγματος του ελαστομερούς. Η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων οδηγεί σε μικρή αύξηση της διόγκωσης, γεγονός που υποδεικνύει την μικρή μεταβολή της πυκνότητας του πλέγματος μετά την επιταχυνόμενη γήρανση. Συμπερασματικά διαπιστώνονται σταθερότερες δομές με την εισαγωγή του οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη, γεγονός που τα καθιστά ιδανικότερα, ως προς αυτή την παράμετρο, υλικά για χρήσεις στην γναθοπροσωπική προσθετική.



**Σχήμα 9.12:** Διόγκωση σε τολουένιο μη ενισχυμένης και νανοσυνθέτου Cloisite 30B/PDMS συμπύκνωσης πριν και μετά την έκθεση σε συνθήκες επιταχυνόμενης γήρανσης.

### 9.2.6 Αντοχή σε εφελκυσμό

Στον Πίνακα 9.3, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της επίδρασης της επιταχυνόμενης γήρανσης στις ιδιότητες κατά τη δοκιμή σε εφελκυσμό των υλικών πριν και μετά την έκθεσή τους. Η αντοχή σε εφελκυσμό και η παραμόρφωση στη θραύση της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης, μειώνεται μετά το πέρας των 400h έκθεσης σε UVB ακτινοβολία και υγρασία. Αντίθετα τα νανοσωματίδια του μοντμοριλλόνιτη φαίνεται να έχουν προστατευτική δράση απέναντι στην ακτινοβολία μιας και δεν διαπιστώνεται σημαντική διαφοροποίηση της τιμής της αντοχής σε εφελκυσμό του νανοσυνθέτου. Μικρή μείωση της παραμόρφωσης στη θραύση διαπιστώνεται και στο νανοσύνθετο, λόγω της ακτινοβολίας, η οποία πιθανόν επιφέρει μικρή μεταβολή στο πλέγμα του υλικού. Η μεταβολή στο πλέγμα που διαπιστώθηκε και μέσω της διόγκωσης σε τολουένιο έχει άμεση επίδραση στο μέτρο ελαστικότητας του υλικού, όπου μικρή αύξηση διαπιστώθηκε για την καθαρή πολυσιλοξάνη, ενώ σχεδόν αμετάβλητη παρέμεινε η τιμή στην περίπτωση του νανοσυνθέτου.

**Πίνακας 9.3:** Αποτελέσματα δοκιμής σε εφελκυσμό μη ενισχυμένης και νανοσυνθέτου Cloisite 30B/PDMS συμπύκνωσης πριν και μετά την έκθεση σε συνθήκες επιταχυνόμενης γήρανσης.

	Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	Μέτρο ελαστικότητας (MPa)	Παραμόρφωση στην θραύση (%)
LMW PDMS	0.56±0.01	1.09±0.02	47.38±4.95
LMW PDMS μετά από επιταχυνόμενη γήρανση 400h	0.44±0.03	1.12±0.03	32.25±4.85
2phr CI30B/LMW PDMS	0.81±0.16	1.25±0.02	81.85±22.15
2phr CI30B/LMW PDMS μετά από επιταχυνόμενη γήρανση 400h	0.80±0.12	1.26±0.04	74.39±14.61

Σε αντίστοιχη εργασία των Dootz et al. <sup>[14]</sup>, όπου μελετήθηκε η επίδραση της γήρανσης εμπορικά διαθέσιμων πολυσιλοξάνων, κάτω από περιβάλλον έκθεσης σε υπεριώδη ακτινοβολία και υγρασία για 900h, παρατηρήθηκε σε κάποιες περιπτώσεις μείωση της αντοχής σε εφελκυσμό ενώ σε άλλες παρέμενε αμετάβλητη.

Σε έρευνα των Stevenson et al. <sup>[7]</sup>, διαπιστώθηκε πυκνότερο πλέγμα συγκριτικά της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης, λόγω της δημιουργίας δεσμών μεταξύ του μέσου ενίσχυσης και της πολυσιλοξάνης, μετά την έκθεση σε ακτινοβολία δέσμης ηλεκτρονίων, γεγονός που ενισχύεται με την παρουσία επιφανειακά τροποποιημένων νανοσωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου. Η δημιουργία πυκνότερου πλέγματος δυσχεραίνει τη δυνατότητα κρυστάλλωσης του υλικού, με προφανείς συνέπειες στις μηχανικές ιδιότητες του υλικού.

Οι Chien et al. <sup>[15]</sup>, μελέτησαν την μεταβολή της χημικής δομής και της πυκνότητας του πλέγματος νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης και διοξειδίου του πυριτίου μετά από ακτινοβολία γ. Από τα αποτελέσματα της μελέτης τους διαπιστώθηκε πως τα εκτεθειμένα δοκίμια υπό ατμοσφαιρικό αέρα, παρουσιάστηκαν μαλακότερα λόγω της απώλειας δεσμών υδρογόνου στην διεπιφάνεια μήτρας-μέσου ενίσχυσης, ενώ τα εκτεθειμένα δοκίμια υπό κενό παρουσιάστηκαν σκληρότερα, λόγω της αύξησης της πυκνότητας πλέγματος και της αύξησης των δεσμών υδρογόνου μεταξύ της διεπιφάνειας μήτρας-μέσου ενίσχυσης από την ακτινοβολία.

Αντίστοιχα, οι Maxwell et al. <sup>[16]</sup>, μελέτησαν την επίδραση της ακτινοβολίας γ σε νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης με διοξείδιο του πυριτίου, και κατέληξαν μέσω πειραμάτων διάγκωσης στο ότι η ακτινοβολία αυξάνει του σταυροδεσμούς, συνεπώς και την πυκνότητα πλέγματος. Επίσης, διαπιστώθηκε μείωση της κινητικότητας των αλυσίδων όπως καταγράφηκε από την τεχνική NMR, και μείωση της χαλάρωσης τάσης όπως καταγράφηκε από την τεχνική DMA.

### 9.3 Μελέτη αποδέσμευσης μετρονιδαζόλης από νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης

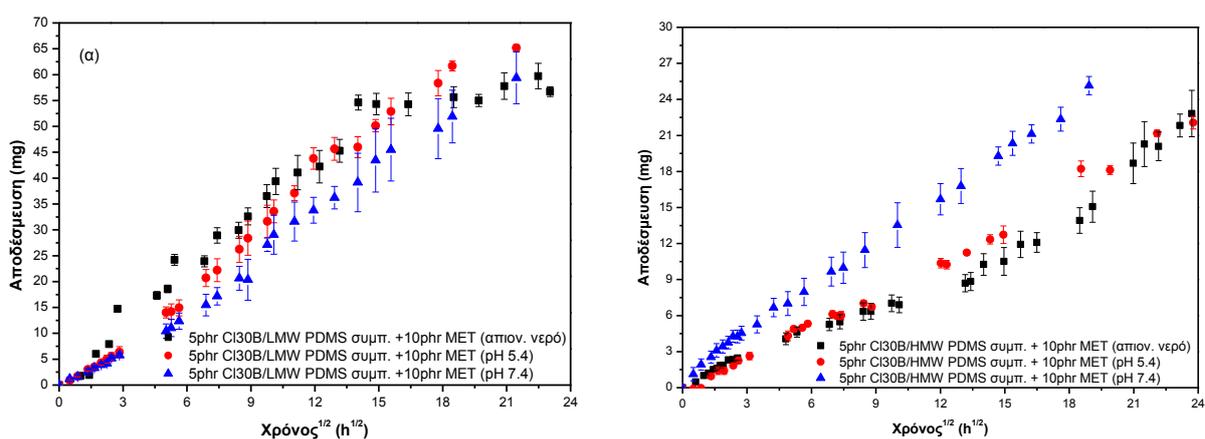
Η διαδικασία της αποδέσμευσης ενός υδατοδιαλυτού φαρμάκου μέσα από μια υδρόφοβη πολυμερική μήτρα πραγματοποιείται, με τη δημιουργία καναλιών, μέσω των οποίων τα μόρια της φαρμακευτικής ουσίας διαχέονται έως ότου απελευθερωθούν στο περιβάλλον μέσο. Επομένως, η αποδέσμευση εξαρτάται ουσιαστικά από τη διάχυση του φαρμάκου μέσα στη σιλικόνη. Η διαδικασία της διάχυσης μπορεί να θεωρηθεί σαν ένας μηχανισμός 'άλματος' του οποίου το διαλυτοποιημένο, διεισδυτικό μόριο παραμένει για χρονικά διαστήματα της τάξης του ενός νανο-δευτερολέπτου σε ένα θυλάκιο κενού όγκου μέσα στο πολυμερές, έως ότου να ανοίξει προσωρινά ένα κανάλι δημιουργώντας ένα γειτονικό θυλάκιο. Εάν η διείσδυση πραγματοποιείται με κατάλληλη ταχύτητα ίσως το μόριο να περάσει ανάμεσα από δύο θυλάκια ελεύθερου όγκου μέσω ενός καναλιού. Το κανάλι έπειτα κλείνει εγκλωβίζοντας το μόριο σε κάποιο άλλο σημείο. Ο ρυθμός και η απόσταση της κίνησης αυτής είναι εκείνη που καθορίζει το ρυθμό της διάχυσης, και συνεπώς και το ρυθμό της αποδέσμευσης <sup>[17]</sup>.

Η μελέτη της αποδέσμευσης της μετρονιδαζόλης πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια UV-Vis φασματοφωτομέτρου, στο οποίο καταγραφόταν η απορρόφηση μιας μικρής ποσότητας από το περιβάλλον μέσο των δοκιμίων σε μήκος κύματος 277 nm και σε τακτά

χρονικά διαστήματα. Στη συνέχεια, οι τιμές απορρόφησης μετατράπηκαν σε τιμές συγκεντρώσεων με χρήση καμπύλης αναφοράς. Η τιμή της συγκέντρωσης που προκύπτει από την καμπύλη βαθμονόμησης ανάγεται στα 200 ml του περιβάλλοντος υγρού στο οποίο βρίσκεται το δοκίμιο και κατόπιν διαιρείται με το βάρος του εκάστοτε δοκιμίου. Με τον τρόπο αυτόν υπολογίζεται το ποσοστό μετρονιδαζόλης που έχει απελευθερωθεί από την πολυμερική μήτρα.

### 9.3.1 Μελέτη αποδέσμευσης με παράμετρο το περιβάλλον μέσο

Συστήματα μήτρας νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης (5phr Cloisite 30B) στα οποία είχαν ενσωματωθεί 10phr μετρονιδαζόλης, εμβαπτίστηκαν σε απιονισμένο νερό καθώς και σε ρυθμιστικά διαλύματα με pH 5.4 και 7.4. Εξετάζοντας το Σχήμα 9.13, παρατηρείται ότι η αλλαγή του περιβάλλοντος μέσου δεν επηρεάζει σημαντικά το ρυθμό αποδέσμευσης στα σύνθετα πολυσιλοξάνης χαμηλού μοριακού βάρους. Φαίνεται ότι η πορεία που ακολουθούν τα ίδια περιεκτικότητας σε μέσο ενίσχυσης δοκίμια είναι πανομοιότυπη είτε εμβαπτίζονται στο νερό είτε σε κάποιο από τα ρυθμιστικά διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν. Μάλιστα κατά τις πρώτες ώρες, φαίνεται οι τιμές της μετρούμενης συγκέντρωσης των διαλυμάτων σε μετρονιδαζόλη σχεδόν να ταυτίζονται. Μικρή αύξηση της κλίσης της καμπύλης αποδέσμευσης στο ρυθμιστικό διάλυμα με pH 7.4, διαπιστώθηκε στα σύνθετα υψηλού μοριακού βάρους, ενώ για τα άλλα δύο περιβάλλοντα μέσα δεν διαπιστώνεται σημαντική διαφοροποίηση στην πορεία της αποδέσμευσης. Η συμπεριφορά αυτή είναι αναμενόμενη με δεδομένο ότι στα σταθερά συστήματα μήτρας, όπως τα ελαστομερή σιλικόνης, το pH δεν επηρεάζει τη συμπεριφορά του πολυμερούς όπως συμβαίνει στα αποικοδομήσιμα συστήματα όπου υπάρχει άμεση επίδραση στο μηχανισμό διάβρωσης της μήτρας και επομένως στην αποδέσμευση του φαρμάκου.



**Σχήμα 9.13:** Μελέτη αποδέσμευσης νανοσυνθέτων 5phr Cloisite 30B α) LMW και β) HMW πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης με παράμετρο το περιβάλλον μέσο.

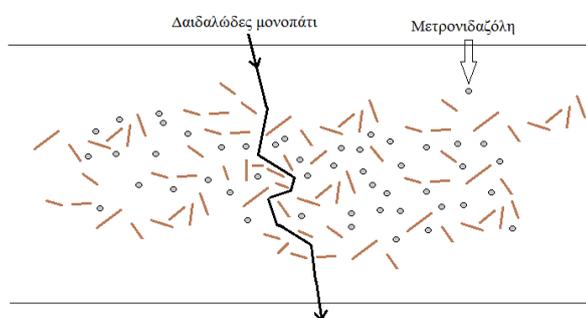
### 9.3.2 Μελέτη αποδέσμευσης με παράμετρο την αναλογία του μέσου ενίσχυσης

Ως παράμετρος σχεδιασμού των συστημάτων αποδέσμευσης με μήτρα νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης αποτέλεσε η παρουσία των σωματιδίων του μέσου ενίσχυσης. Μελετήθηκαν

νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης χαμηλού, μεσαίου και υψηλότερου μοριακού βάρους που ενισχύθηκαν με 2 και 5phr οργανικά τροποποιημένο μοντιμοριλλονίτη με οργανική τροποποίηση του μεθυλ, διαιθυλολ-τεταρτοταγούς αμμωνίου με αλειφατική αλυσίδα (Cloisite 30B).

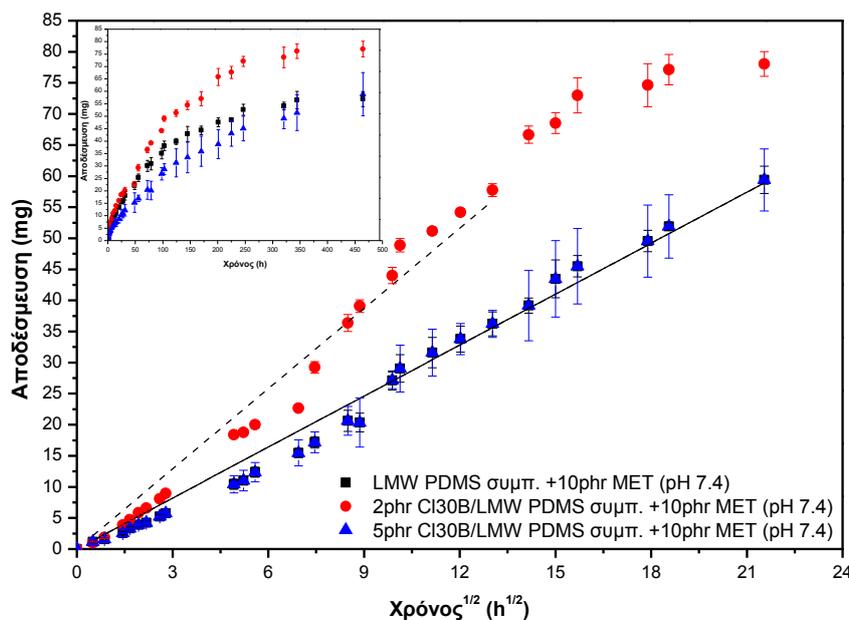
### 9.3.2.1 Νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης χαμηλού μοριακού βάρους (LMW PDMS)

Στα σύνθετα της χαμηλού μοριακού βάρους πολυσιλοξάνης διαπιστώνεται πως η εισαγωγή του μέσου ενίσχυσης σε αναλογία 2phr, οδηγεί σε υψηλότερα ποσοστά αποδέσμευσης συγκριτικά με τη μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη, σε όλα τα εξεταζόμενα περιβάλλοντα μέσα. Η ενσωμάτωση μεγαλύτερης ποσότητας (5phr) δεν φαίνεται να ενισχύει το φαινόμενο πιθανόν λόγω της αύξησης του δαιδαλώδους μονοπατιού της διάχυσης (Σχήμα 9.14) από τα αποστρωματοποιημένα φιλίδια του μέσου ενίσχυσης.



Σχήμα 9.14: Σχηματική αναπαράσταση του μονοπατιού διάχυσης.

Για υδρόφιλα φάρμακα, όπως είναι η μετρονιδαζόλη, η αποδέσμευση πραγματοποιείται μέσω καναλιών διάχυσης που δημιουργούνται, από όπου η δραστική ουσία μεταφέρεται από το εσωτερικό της συσκευής στο περιβάλλον μέσο [18]. Επομένως, χημικές αλληλεπιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια της μήτρας έχουν σημαντική επίδραση στο μηχανισμό αποδέσμευσης. Κατά το βουλκανισμό σιλικονών συμπύκνωσης, πτητικές ουσίες (όπως αλκοόλες) παράγονται και εξατμίζονται στο περιβάλλον μέσο. Κατά τη διάχυση των ουσιών αυτών μέσω της πολυμερικής μήτρας, μπορεί να διαλύεται και να παρασύρεται μέρος της δραστικής ουσίας στο περιβάλλον μέσο. Το φαινόμενο αυτό ενισχύεται στα χαμηλότερα μοριακά βάρη όπου οι υδροξυλομάδες βρίσκονται σε μεγαλύτερη περιεκτικότητα. Για αναλογία 2phr η συνεργιστική επίδραση των υδροξυλομάδων του μέσου ενίσχυσης, της μετρονιδαζόλης και της πολυσιλοξάνης, πιθανόν οδηγεί την αποδέσμευση στις υψηλότερες τιμές που παρατηρήθηκαν.



**Σχήμα 9.15:** Μελέτη αποδέσμευσης νανοσυνθέτων Cloisite 30B/LMW PDMS συμπύκνωσης.

Η αποδέσμευση μιας φαρμακευτικής ουσίας στα αρχικά στάδια είναι ένα φαινόμενο που έχει απασχολήσει εκτενώς τους ερευνητές τέτοιων συστημάτων. Φυσιολογικά αναμένεται όταν η συγκέντρωση του φαρμάκου είναι μεγαλύτερη μέσα στην σιλικόνη, η διάχυση να λαμβάνει χώρα με ταχύτερους ρυθμούς, ενώ όσο η ουσία μειώνεται το σύστημα να οδηγείται σε κάποια ισορροπία. Όμως σε αρκετά συστήματα ελεγχόμενης αποδέσμευσης έχει παρατηρηθεί ότι μια μεγάλη δόση της φαρμακευτικής ουσίας απελευθερώνεται, αμέσως μόλις γίνει η τοποθέτηση της συσκευής αποδέσμευσης. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται, όπως αναφέρθηκε <sup>[19]</sup>, ‘αποδέσμευση εκτίναξης’ (burst effect). Το φαινόμενο της εκτίναξης έχει ως αποτέλεσμα, αφενός την υψηλή χορήγηση του φαρμάκου σε αρχικό στάδιο, αφετέρου την μείωση της πραγματικής ζωής της συσκευής μεταφοράς του. Παρόλα αυτά, το φαινόμενο της εκτίναξης μπορεί να εξετασθεί από δύο οπτικές γωνίες: πολλές φορές θεωρείται μια αρνητική συνέπεια κατά τη δημιουργία μιας μακροχρόνιας συσκευής ελεγχόμενης αποδέσμευσης ή σε συγκεκριμένες περιπτώσεις, η γρήγορη αποδέσμευση ή η αύξηση του αρχικού ρυθμού χορήγησης να είναι επιθυμητά χαρακτηριστικά. Ένα μεγάλο μειονέκτημα του φαινομένου της εκτίναξης είναι η δυσκολία πρόβλεψης της εκδήλωσής του. Αλλά ακόμα και στις περιπτώσεις που η αρχικά μεγάλη αποδέσμευση είναι επιθυμητή, δεν μπορεί να προβλεφθεί το ποσό του φαρμάκου που χορηγείται.

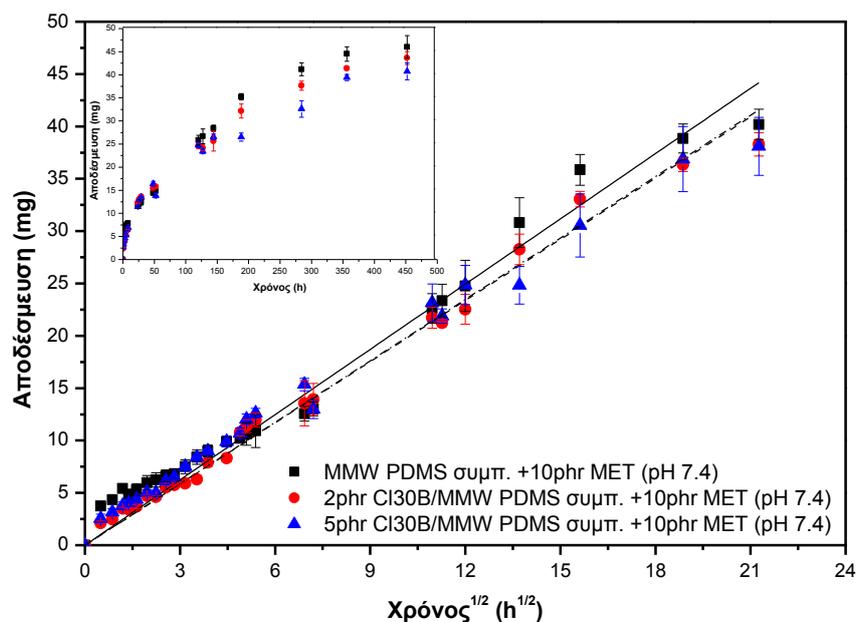
Τα φάρμακα χαμηλού μοριακού βάρους, όπως είναι η μετρονιδαζόλη, είναι περισσότερο πιθανό να παρουσιάσουν προφίλ αποδέσμευσης με εκτίναξη λόγω του μικρού μεγέθους και της ωσμωτικής πίεσης που επιτείνει την μεταβολή της συγκέντρωσης. Οι ερευνητές αποσκοπούν στην αποφυγή του φαινομένου της εκτίναξης, διότι οι υψηλοί ρυθμοί αποδέσμευσης ίσως οδηγήσουν σε αύξηση της συγκέντρωσης του φαρμάκου σε επίπεδα τοξικότητας κοντά ή πέραν των επιτρεπτών. Επίσης κατά το στάδιο της εκτίναξης η φαρμακευτική ουσία ενδεχομένως μεταβολίζεται και απομακρύνεται χωρίς να χρησιμοποιείται αποτελεσματικά. Ακόμη όμως και όταν η αύξηση της συγκέντρωσης δεν είναι επιβλαβής, το ποσό του απαραίτητου φαρμάκου που καταναλώνονται επιπλέον και η μη-αποτελεσματική χρήση έχει συνέπειες τόσο θεραπευτικές, όσο και οικονομικές.

Το φαινόμενο της εκτίναξης φέρεται να συνδέεται με ποικίλες φυσικές και χημικές παραμέτρους, καθώς με τον τρόπο παρασκευής, αλλά ως επί το πλείστον, κανένα σημαντικό αποτέλεσμα δεν έχει αποδειχτεί για την κατανόηση του μηχανισμού αποδέσμευσης στα συστήματα αυτά. Το φαινόμενο αυτό συνδέεται με λόγους στους οποίους συμπεριλαμβάνονται: 1) η σύνθεση και οι συνθήκες παραγωγής, 2) η ετερογένεια της πολυμερικής μήτρας, 3) οι ιδιότητες του φαρμάκου και 4) η περιορισμένη διάχυση. Ορισμένες τεχνολογίες για την αποφυγή της εκδήλωσης του φαινομένου περιλαμβάνουν: εξαγωγή ορισμένης ποσότητας της φαρμακευτικής ουσίας εκτός οργανισμού πριν η συσκευή εισαχθεί σε αυτόν, χρήση μικροσφαιριδίων με διπλά τοιχώματα με διάφορα αδρανή πολυμερή, τροποποίηση της επιφάνειας του φορέα των φαρμάκων με ένα εξωτερικό, πολυμερικό περίβλημα. Δυστυχώς, όμως οι τρόποι που αναφέρθηκαν περιλαμβάνουν επιπλέον κόστος και σε ορισμένες περιπτώσεις γίνεται μη αποτελεσματική χρήση των φαρμακευτικών ουσιών <sup>[19]</sup>.

#### 9.3.2.2 Νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης μεσαίου μοριακού βάρους (MMW PDMS)

Από το Σχήμα 9.16, διαπιστώνεται πως η μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη συμπύκνωσης μεσαίου μοριακού βάρους επιτρέπει την αποδέσμευση της μετρονιδαζόλης σε μεγαλύτερο βαθμό, ενώ στα σύνθετα η αύξηση της παρουσίας του OMMT έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του ρυθμού και του ποσοστού του φαρμάκου που μπορεί να απελευθερωθεί από την πολυμερική μήτρα. Συνεπώς, φαίνεται ότι η προσθήκη του μέσου ενίσχυσης παρεμποδίζει την αποδέσμευση των μορίων της μετρονιδαζόλης. Η παρεμπόδιση αυτή γίνεται εντονότερη στη μεγαλύτερη εξεταζόμενη αναλογία. Επομένως, η αύξηση του περιεχομένου του Cloisite 30B στη σιλικόνη, οδηγεί σε μείωση της ποσότητας του φαρμάκου που αποδεσμεύεται. Αυτό ενδεχομένως να οφείλεται, όπως προαναφέρθηκε, στο γεγονός ότι αυξανόμενης της περιεκτικότητας της οργανικά τροποποιημένης αργίλου, αυξάνεται και το πλήθος των φιλιδίων της και δυσχεραίνεται η δημιουργία καναλιών μέσω των οποίων διαχέονται τα μόρια της μετρονιδαζόλης από τη σιλικόνη στο ρυθμιστικό διάλυμα. Επιπλέον, αυξανόμενης της συγκέντρωσης του μέσου ενίσχυσης σχηματίζονται πυκνότερες δομές, καθώς αυξάνονται οι ομάδες -OH που αντιδρούν με το μέσο βουλκανισμού, αλλά και με τη μήτρα σιλικόνης και κατ' επέκταση οι δεσμοί Si-O-Si και βελτιώνονται οι φυσικοχημικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του Cloisite 30B και του ελαστομερούς σιλικόνης. Έτσι, η διάχυση του φαρμάκου καθίσταται δυσχερέστερη στη μεγαλύτερη αναλογία. Στην αναλογία αυτή, σύμφωνα με τα αποτελέσματα του XRD, έχει επιτευχθεί μικρότερη διάνοιξη των πλακιδίων της αργίλου σε σχέση με αυτή για το νανοσύνθετο 2phr.

Επιπρόσθετα, από το Σχήμα 9.16 παρατηρείται ότι η καμπύλη της μη ενισχυμένης σιλικόνης παρουσιάζει αρχικά απότομη κλίση και σύντομα φθάνει σε «πλατώ». Το «φαινόμενο εκτίναξης», είναι λιγότερο έντονο στα νανοσύνθετα σιλικόνης, όπου παρατηρείται ελάττωση του φαινομένου όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα του μέσου ενίσχυσης. Στην αναλογία 5phr, η οργανικά τροποποιημένη άργιλος περιορίζει ισχυρά το φαινόμενο αυτό και η καμπύλη ακολουθεί μια πιο ομαλή πορεία, και θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως γραμμική. Αυτό σημαίνει ότι ο ρυθμός αποδέσμευσης της μετρονιδαζόλης διατηρείται σχεδόν σταθερός για παρατεταμένο χρονικό διάστημα και το νανοσύνθετο αυτό θα μπορούσε να αποτελέσει σύστημα ελεγχόμενης αποδέσμευσης φαρμάκου.

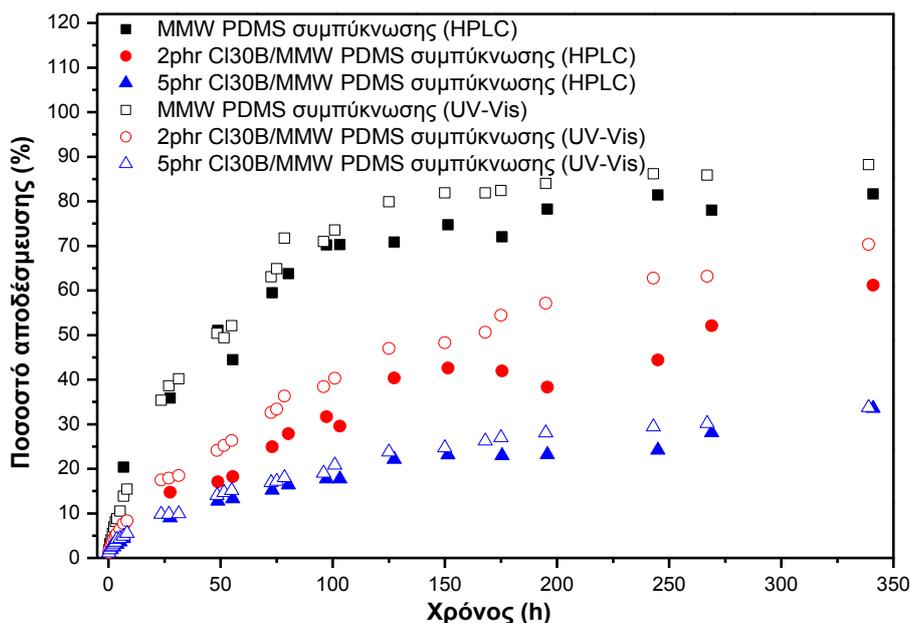


**Σχήμα 9.16:** Μελέτη αποδέσμευσης νανοσυνθέτων Cloisite 30B/MMW PDMS συμπύκνωσης.

Ομοιόμορφοι ρυθμοί αποδέσμευσης φαρμάκου από μήτρα PDMS και σημαντικός περιορισμός του φαινομένου της εκτίναξης στην έναρξη της αποδέσμευσης, λόγω της διασποράς φιλοπυριτικών πλακιδίων, διαπιστώθηκε και από τους Shaikh et al. <sup>[20]</sup>, οι οποίοι μελέτησαν την παρατεταμένη αποδέσμευση φαρμάκων από επιδερμικές, αυτοκόλλητες ταινίες, κατασκευασμένες με την τεχνική του διαλύματος από μερικώς διασπαρμένα νανοσύνθετα μοντμοριλλονίτη σε σιλκόνη συμπύκνωσης. Οι Cypes et al. <sup>[21]</sup> μελέτησαν συστήματα ελεγχόμενης αποδέσμευσης δεξαμεθαζόνης βασισμένα σε νανοσύνθετα συμπολυμερούς πολυαιθυλενίου – οξικού βινυλεστέρα (EVAc) με τρία διαφορετικά οργανικά τροποποιημένα μέσα ενίσχυσης. Η μελέτη αποδέσμευσης της δεξαμεθαζόνης αποκάλυψε ότι η παρουσία της αργίλου προκαλεί μείωση στο ρυθμό απελευθέρωσης του φαρμάκου. Η μείωση αυτή είναι συνάρτηση του κλάσματος όγκου του μέσου ενίσχυσης στο σύνθετο και του λόγου της επιφάνειας προς τον όγκο των πυριτικών πλακιδίων. Τα δύο αυτά μεγέθη επιφέρουν το αντίθετο αποτέλεσμα στο μέτρο Young των νανοσυνθέτων. Συνεπώς, οι διεσπαρμένες δομές νανοσυνθέτων προσφέρουν βελτιωμένες θερμικές και μηχανικές ιδιότητες, καθώς και ιδιότητες φραγμού, συγκριτικά με αυτές του καθαρού πολυμερούς. Με την αύξηση του ποσοστού διασποράς επιτυγχάνεται η μέγιστη ενίσχυση των ιδιοτήτων με τη μικρότερη ποσότητα μέσου ενίσχυσης. Η βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων οφείλεται στο περιορισμένο διάκενο, διαστάσεων νανομέτρου που επιφέρει η εισαγωγή της αργίλου. Με τον τρόπο αυτόν μειώνεται η ελευθερία κινήσεων των πολυμερικών αλύσεων που παρεμβάλλονται μεταξύ των πυριτικών φυλλιδίων, με συνέπεια την αύξηση του μέτρου ελαστικότητας των συνθέτων. Για τα συστήματα αποδέσμευσης φαρμάκου, η ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων είναι σημαντική, διότι οι παραμορφώσεις στα εμφυτεύματα θα επηρεάσουν την κινητική της απελευθέρωσής του. Αύξηση του μέτρου Young στα νανοσύνθετα συμπολυμερούς πολυαιθυλενίου – οξικού βινυλεστέρα έχει ως αποτέλεσμα μικρότερες παραμορφώσεις κατά την εφαρμογή τάσεων. Επομένως, λαμβάνοντας υπόψη τις αλλαγές στα χαρακτηριστικά της διάχυσης και στις μηχανικές ιδιότητες που επισύρει η προσθήκη του μέσου ενίσχυσης, ο συνδυασμός κατάλληλης ποσότητας αργίλων μπορεί να

χρησιμοποιηθεί σε μια απλή συσκευή, προκειμένου να επιτευχθεί σχεδόν οποιοσδήποτε επιθυμητός συνδυασμός ρυθμού αποδέσμευσης και μηχανικών ιδιοτήτων.

Η αποδέσμευση μετρονιδαζόλης στα σύνθετα μεσαίου μοριακού βάρους μελετήθηκε και με τη βοήθεια της υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης. Από το Σχήμα 9.17 διαπιστώνεται ότι και οι δύο μέθοδοι δίνουν παραπλήσια αποτελέσματα, με την μορφή των καμπύλων να ακολουθεί παρόμοια πορεία, ιδιαίτερα για τη συγκέντρωση 5phr. Σε όλες τις εξεταζόμενες περιεκτικότητες, η φασματομετρία υπεριώδους και ορατού φωτός παρουσιάζει μεγαλύτερες τιμές αποδέσμευσης από αυτές της υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης. Οι όποιες αποκλίσεις ενδεχομένως να οφείλονται στο διαφορετικό μήκος κύματος στο οποίο μετράται η αποδέσμευση.



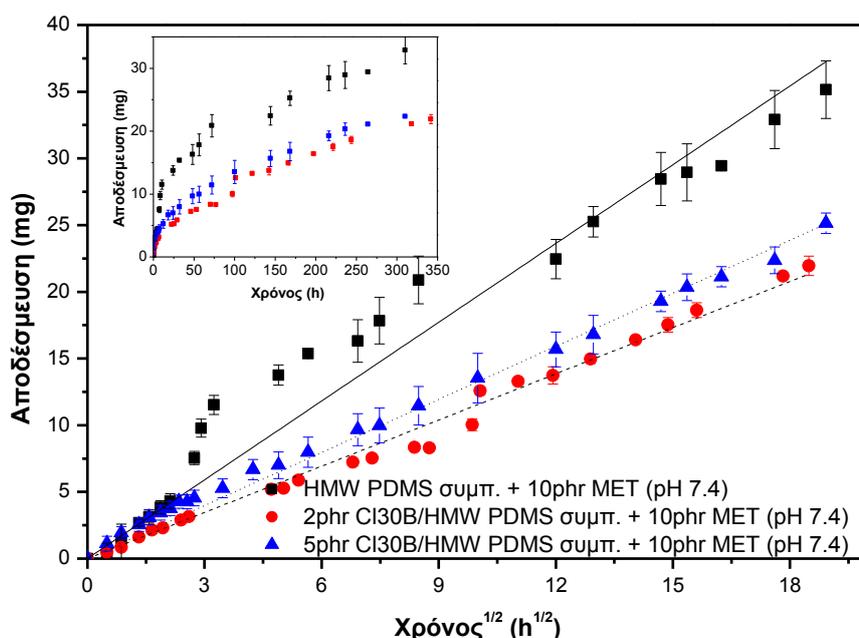
**Σχήμα 9.17:** Συγκριτική μελέτη αποδέσμευσης νανοσυνθέτων Cloisite 30B/MMW PDMS συμπίκνωσης με τις τεχνικές UV-Vis και HPLC.

### 9.3.2.3 Νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης συμπίκνωσης υψηλού μοριακού βάρους (HMW PDMS)

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των μετρήσεων που αποτυπώνονται στο Σχήμα 9.18, παρατηρείται εμφανής αύξηση της αποδέσμευσης της μετρονιδαζόλης στο δοκίμιο μη ενισχυμένης σιλικόνης. Στα νανοσύνθετα υψηλού μοριακού βάρους, διαπιστώνεται πως η εισαγωγή του μέσου ενίσχυσης δρα παρεμποδιστικά στην αποδέσμευση των μορίων της φαρμακευτικής ουσίας, καθώς υπάρχει σαφής μείωση της αποδέσμευσης. Ο περιορισμός της αποδέσμευσης λόγω των πλακιδίων του Cloisite 30B φέρεται να είναι ανάλογος με την συγκέντρωσή τους, καταδεικνύοντας ότι όσο περισσότερα είναι τα νανοπλακίδια του μέσου ενίσχυσης, τόσο δυσχεραίνεται η δημιουργία καναλιών μέσω των οποίων διαχέονται τα μόρια του φαρμάκου από την πολυσιλοξάνη στο περιβάλλον μέσο. Σημαντική επίσης είναι και η πορεία που ακολουθούν τα νανοσύνθετα, όπου παρατηρείται σχεδόν γραμμική αποδέσμευση της δραστικής ουσίας, μετά από το αρχικό φαινόμενο της εκτίναξης.

Οι ιδιότητες φραγμού όμως στα σύνθετα δεν βελτιώνονται αποκλειστικά με καθαυτή την εισαγωγή του μοντμοριλλονίτη, καθώς ούτως ή άλλως οι ποσότητες είναι αρκετά μικρές για

να προκαλέσουν σημαντικές μεταβολές. Καθοριστικός παράγοντας και στην μελέτη της αποδέσμευσης αποτελεί το μέτρο της διασποράς του φυλλοπυριτικού μέσου ενίσχυσης. Στις αποφολιδωμένες δομές τα μόρια του φαρμάκου συναντούν περισσότερα εμπόδια και αυξάνεται το ‘δαίδαλωδες’ του μονοπατιού διάχυσης κατά την αποδέσμευση τους από την πολυμερική μήτρα σε σχέση με δομές που δεν έχει επιτευχθεί διάνοιξη των νανοπλακιδίων. Όπως έχει αναφερθεί, στις διεσπαρμένες δομές ενισχύονται οι θερμικές και οι μηχανικές ιδιότητες, καθώς και οι ιδιότητες φραγμού, σε σύγκριση με την μη ενισχυμένη σιλικόνη. Οι τροποποιήσεις που αλλάζουν τις μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών, συχνά επηρεάζουν και την συμπεριφορά τους κατά τη χρήση τους στα συστήματα ελεγχόμενης αποδέσμευσης. Πιο συγκεκριμένα, η αλλαγή των μηχανικών ιδιοτήτων οφείλεται στο περιορισμένο διάκενο διαστάσεων της τάξης νανομέτρου που επιβάλλεται στο πολυμερές από το πυριτικό υλικό. Ο περιορισμός αυτός μειώνει την ελευθερία κινήσεων των πολυμερικών αλυσίδων που διεισδύουν ανάμεσα στα πυριτικά πλακίδια, με αποτέλεσμα την αύξηση του μέτρου ελαστικότητας των συνθέτων. Κατ’ επέκταση, η μείωση της κινητικότητας των αλυσίδων έχει ως συνέπεια την αύξηση της δυσκολίας στη δημιουργία καναλιών, μέσω των οποίων αποδεσμεύονται τα υδατοδιαλυτά φάρμακα, οπότε ο ρυθμός απελευθέρωσης του φαρμάκου γίνεται πιο αργός.



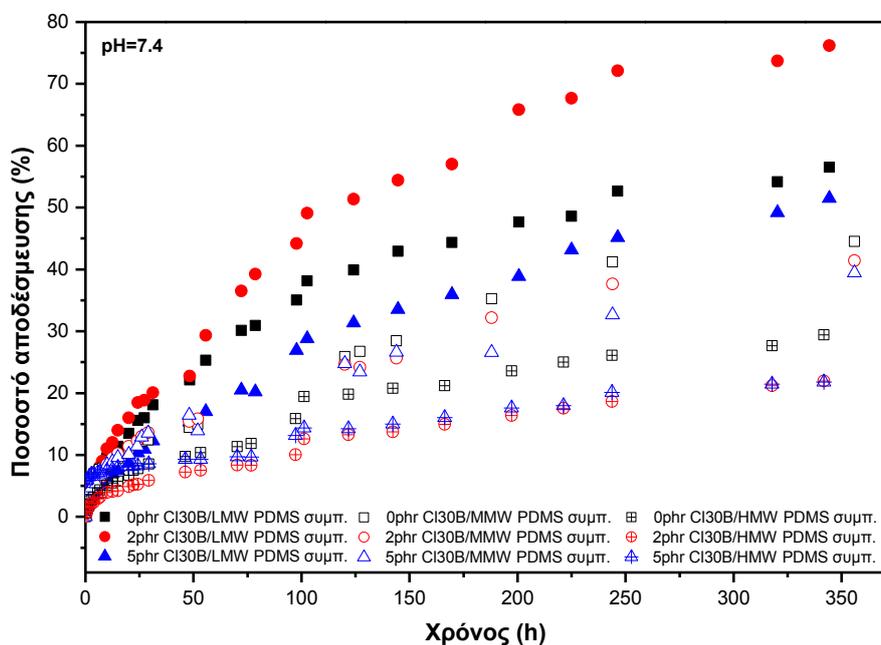
Σχήμα 9.18: Μελέτη αποδέσμευσης νανοσυνθέτων Cloisite 30B/HMW PDMS συμπύκνωσης.

### 9.3.3 Μελέτη αποδέσμευσης με παράμετρο το μοριακό βάρος της πολυσιλοξάνης

Παρατηρώντας το Σχήμα 9.19, διαπιστώνεται πως η αύξηση του μοριακού βάρους του ελαστομερούς οδηγεί σε μείωση του ποσοστού αποδέσμευσης της μετρονιδαζόλης. Το φαινόμενο αυτό πιθανόν οφείλεται στην αλληλεπίδραση μεταξύ των υδροξυλικών ομάδων της μετρονιδαζόλης, του μέσου ενίσχυσης και της πολυσιλοξάνης. Στα σύνθετα χαμηλού μοριακού βάρους, η συγκέντρωση των ακραίων υδροξυλομάδων είναι αυξημένη με αποτέλεσμα οι αλληλεπιδράσεις να ενισχύονται σε μεγαλύτερο βαθμό. Από τη μελέτη αυτή συμπεραίνεται πως το πυκνότερο πλέγμα που δημιουργείται στην πολυσιλοξάνη χαμηλού

μοριακού βάρους, σε σύγκριση με τα υψηλότερου μοριακού βάρους συστήματα, δεν αποτελεί καθοριστική παράμετρο στο μηχανισμό αποδέσμευσης η οποία θα μπορούσε να επιβραδύνει την αποδέσμευση. Ενδεχομένως, η αυξημένη συγκέντρωση των ακραίων υδροξυλομάδων στα υβρίδια της πολυσιλοξάνης χαμηλού μοριακού βάρους παράγει μεγαλύτερη ποσότητα παραπροϊόντος συμπίκνωσης που συμβάλει στο μηχανισμό διάλυσης και μεταφοράς της μετρονιδαζόλης. Επίσης η αυξημένη ποσότητα του προϊόντος βουλκανισμού διευκολύνει τη δημιουργία καναλιών διάχυσης μέσω οσμωτικών μηχανισμών. Ακόμη, διαπιστώνεται ενίσχυση του «φαινομένου της εκτίναξης», όσο το μοριακό βάρος μειώνεται. Ακόμη παρατηρείται ότι στη χαμηλού μοριακού βάρους σιλκόνη, το ποσοστό αποδέσμευσης του φαρμάκου έφτασε σε σύντομο χρονικό διάστημα σε υψηλά επίπεδα και έπειτα σταθεροποιήθηκε, που σημαίνει ότι η αποδέσμευση έλαβε χώρα σε μικρότερο χρονικό διάστημα. Αντίθετα, με αύξηση του μοριακού βάρους του φορέα της μετρονιδαζόλης, λαμβάνονται ομαλά προφίλ και η σχεδόν σταθερή κλίση των καμπυλών (ειδικά για τα νανοςύνθετα) οδηγεί σε παρατεταμένη αποδέσμευση για μεγαλύτερους χρόνους εφαρμογής.

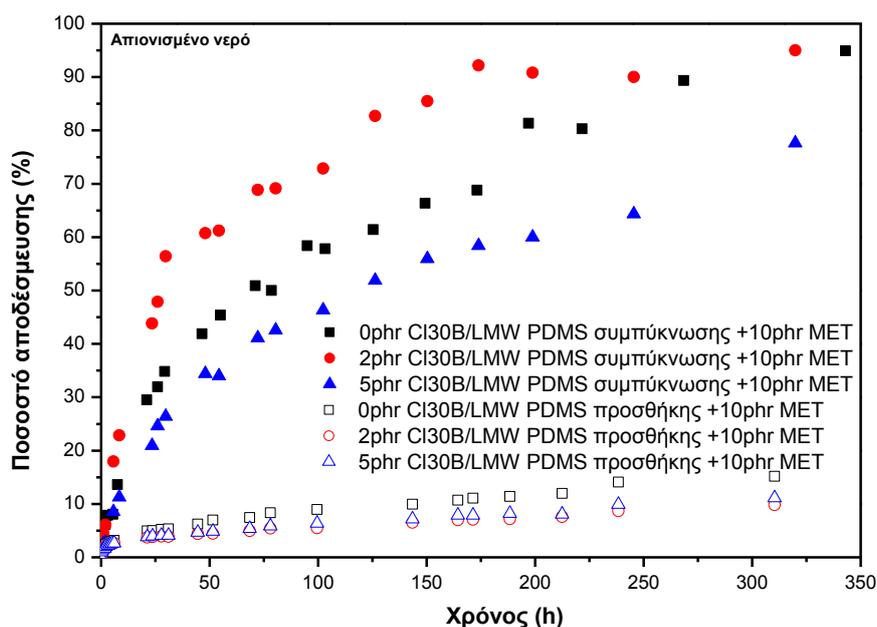
Οι Malcolm et al. [22] μελέτησαν την αποδέσμευση μετρονιδαζόλης (MET) από ελαστομερές σιλκόνης συμπίκνωσης, όπου ο βουλκανισμός είχε πραγματοποιηθεί με μέσο διασταύρωσης το τετραολεϊλοξυσιλάνιο, το οποίο προσδίδει χαρακτηριστικά αυτολίπανσης στο βουλκανισμένο ελαστομερές. Διαπιστώθηκε ότι με τα συστήματα αυτά αυξάνεται σημαντικά ο ρυθμός αποδέσμευσης της MET (65%), σε σύγκριση με τα συστήματα σιλκόνης όπου ο βουλκανισμός είχε πραγματοποιηθεί με τετραπροποξυσιλάνιο, ενώ η αποδέσμευση σε όλες τις εξεταζόμενες περιπτώσεις ακολουθεί τη ρίζα του χρόνου.



**Σχήμα 9.19:** Συγκριτική μελέτη αποδέσμευσης νανοςυνθέτων Cloisite 30B με παράμετρο το μοριακό βάρος της πολυσιλοξάνης.

### 9.3.4 Μελέτη αποδέσμευσης με παράμετρο τον τρόπο βουλκανισμού της πολυσιλοξάνης

Από το Σχήμα 9.20, διαπιστώνεται ταχύτερη αποδέσμευση των νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης συγκριτικά των νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης προσθήκης. Η διαφορά στο ποσοστό αποδέσμευσης των δύο σιλικόνων, πιθανόν να οφείλεται στην δημιουργία παραπροϊόντος της πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης, που όπως αναφέρθηκε πιθανόν διαλύει μέρος του φαρμάκου διοχετεύοντάς το στο περιβάλλον μέσο. Η αντίδραση βουλκανισμού προσθήκης οδηγείται ταχύτατα στην ολοκλήρωσή της χωρίς ωστόσο να παράγεται παραπροϊόν. Τέλος, στα νανοςύνθετα προσθήκης διαπιστώνεται περαιτέρω μείωση της αποδέσμευσης όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε μέσο ενίσχυσης, γεγονός που επιδεικνύει την παρεμπόδιση της διάχυσης από τα διεσπαρμένα νανοφιλίδια.



**Σχήμα 9.20:** Συγκριτική μελέτη αποδέσμευσης νανοσυνθέτων Cloisite 30B/LMW PDMS συμπύκνωσης και προσθήκης.

Αντίστοιχη μελέτη έγινε και από τους Cypes et al. [21] οι οποίοι μελέτησαν αποδέσμευση δεξαμεθαζόνης από νανοςύνθετα σιλικόνης προσθήκης. Χρησιμοποιήθηκε σιλικόνη προσθήκης (EVAc) και τρεις διαφορετικοί τύποι μέσου ενίσχυσης (Cloisite 20A, MAE100, MAE300). Πειράματα περίθλασης ακτίνων X και TEM ανέδειξαν πως και οι τρεις διαφορετικοί τύποι μέσου ενίσχυσης δημιούργησαν εμφωλιασμένη δομή νανοσυνθέτου. Σύμφωνα με την μελέτη, η παρουσία του μέσου ενίσχυσης επηρέασε σημαντικά το ποσοστό αποδέσμευσης της δεξαμεθαζόνης, με μείωση του ποσοστού όσο αυξανόταν η περιεκτικότητα της αργίλου. Ο συντελεστής διάχυσης παρέμεινε σταθερός για όλες τις περιεκτικότητες του μέσου ενίσχυσης Cloisite 20A ενώ παρουσίαζε αισθητή μείωση με αύξηση της περιεκτικότητας για τα άλλα δύο μέσα ενίσχυσης.

### 9.3.5 Υπολογισμός του συντελεστή διάχυσης και εφαρμογή μοντέλων διάχυσης

Θεωρώντας ότι τα συστήματα αποδέσμευσης που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία ακολουθούν το μοντέλο του Fick για τη διάχυση υπολογίζεται ο συντελεστής διάχυσης σύμφωνα με την εξίσωση [23]:

$$\frac{M_t}{M_0} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(\frac{-D_{app}(2n+1)^2 \pi^2 t}{L^2}\right) \quad \text{εξ. 9.2}$$

Για μικρούς χρόνους [21,23] η εξίσωση 9.2, απλοποιείται ως εξής:

$$\frac{M_t}{M_0} = 4 \sqrt{\frac{D_{app} t}{L^2 \pi}} \quad \text{εξ. 9.3}$$

όπου

$M_t$ : η μάζα του φαρμάκου που αποδεσμεύθηκε σε χρόνο  $t$

$M_0$ : η αρχική μάζα του φαρμάκου στο δισκίο

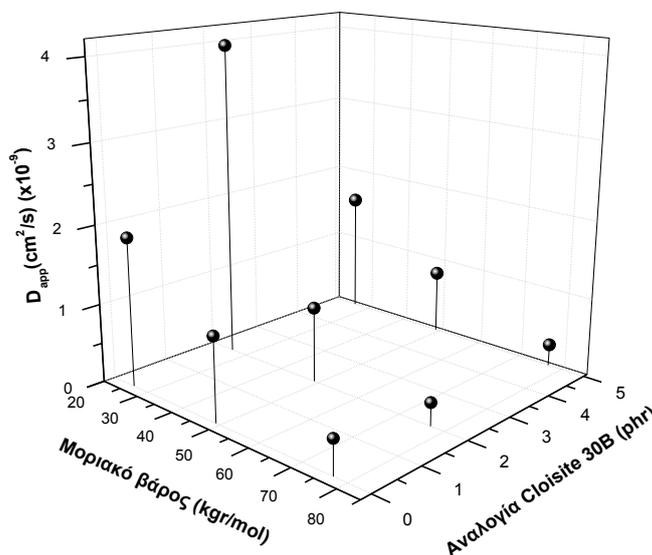
$D_{app}$ : ο φαινόμενος συντελεστής διάχυσης

$t$ : η διάρκεια της αποδέσμευσης

$L$ : το πάχος του δισκίου

Το μοντέλο αυτό είναι αξιόπιστο για το αρχικό 60% της αποδέσμευσης του φαρμάκου.

Σε ένα σύστημα αποδέσμευσης το οποίο δεν περιέχει μέσο ενίσχυσης, ο φαινόμενος συντελεστής διάχυσης εξαρτάται μόνο από το μοριακό μέγεθος του φαρμάκου και από τη θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η αποδέσμευση. Δεδομένου ότι όλες οι παράμετροι είναι σταθερές οποιαδήποτε μεταβολή στο  $D_{app}$  οφείλεται στην παρουσία των πυριτικών νανοσωματιδίων [21].



**Σχήμα 9.21:** Υπολογισμός του συντελεστή διάχυσης νανοσυνθέτων Cloisite 30B/PDMS συμπύκνωσης σε όλα τα εξεταζόμενα μοριακά βάρη.

Από τον Σχήμα 9.21 και από τους Πίνακες 9.4-9.5 παρατηρείται εμφανώς ότι ο συντελεστής διάχυσης, που εκφράζει το ρυθμό με τον οποίο τα μόρια της μετρονιδαζόλης μεταφέρονται και τέλος αποδεσμεύονται από την εσωτερική μάζα της σιλκόνης, μειώνεται

καθώς η περιεκτικότητα του μέσου ενίσχυσης στο ελαστομερές αυξάνεται. Μείωση του συντελεστή επίσης διαπιστώνεται και όσο το μοριακό βάρος της μήτρας αυξάνεται. Η παρουσία του μέσου ενίσχυσης μειώνει τις τιμές του συντελεστή διάχυσης. Μοναδική εξαίρεση αποτελεί το νανοςύνθετο 2phr C130B/LMW PDMS συμπίκνωσης, όπου ο συντελεστής διάχυσης είναι υψηλότερος της μη ενισχυμένης, γεγονός που όπως αναφέρθηκε οφείλεται στις αλληλεπιδράσεις των υδροξυλομάδων μετρονιδαζόλης-οργανικής τροποποίησης του φυλλοπυριτικού μέσου και ομάδες τα πολυσιλοξάνης που δεν έχουν αντιδράσει. Το αποτέλεσμα αυτό ισχύει και για τα τρία περιβάλλοντα μέσα. Ακόμη, με σύγκριση των αποτελεσμάτων των δοκιμών ίδιας περιεκτικότητας σε OMMT ως προς το μέσο στο οποίο έλαβε χώρα η αποδέσμευση, φαίνεται ότι ο συντελεστής διάχυσης λαμβάνει μεγαλύτερες τιμές στο απιονισμένο νερό, μειώνονται στο ρυθμιστικό διάλυμα με pH ίσο με 5.4 και οι μικρότερες τιμές λαμβάνονται στο περιβάλλον με pH 7.4.

**Πίνακας 9.4:** Τιμές του συντελεστή διάχυσης της μη ενισχυμένης και των αντίστοιχων νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης συμπίκνωσης με παράμετρο το περιβάλλον μέσο.

$D_{app} (cm^2 / s)(x10^{-9})$	LMW PDMS	HMW PDMS	LMW PDMS	HMW PDMS
	Απιονισμένο νερό		pH 5.4	
0phr	3.82	0.79	2.54	0.60
2phr	5.21	0.30	4.72	0.33
5phr	2.31	0.24	2.29	0.16

**Πίνακας 9.5:** Τιμές του συντελεστή διάχυσης της μη ενισχυμένης και των αντίστοιχων νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης συμπίκνωσης με παράμετρο το μοριακό βάρος.

$D_{app} (cm^2 / s)(x10^{-9})$	LMW PDMS	MMW PDMS	HMW PDMS
	pH 7.4		
0phr	1.89	1.06	0.43
2phr	3.99	0.96	0.29
5phr	1.58	0.82	0.28

Βάση του μηχανισμού της διάχυσης, αναμένεται ότι το μέγεθος των μορίων της διαχεόμενης ουσίας είναι ένας ακόμη σημαντικός παράγοντας στη διαδικασία αυτή. Οι Malcom et al. <sup>[17]</sup> διαπίστωσαν ότι ο ισχυρισμός αυτός αληθεύει σύμφωνα με την έρευνα που διεξήγαγαν χρησιμοποιώντας συστήματα αποδέσμευσης με οκτώ διαφορετικού μοριακού βάρους και πολικότητας, φάρμακα. Πιο συγκεκριμένα, οδηγήθηκαν στο συμπέρασμα ότι υπάρχει γραμμική σχέση ανάμεσα στο μοριακό βάρος του φαρμάκου με τον λογάριθμο του συντελεστή διάχυσης. Επομένως, γνωρίζοντας μόνο το μοριακό βάρος του φαρμάκου μπορεί με την βοήθεια της γραφικής παράστασης που ανέπτυξαν να γίνει δυνατή η πρόβλεψη του συντελεστή διάχυσης μέσα στη συγκεκριμένη σιλικόνη, με αρκετά καλή ακρίβεια. Προφανώς, ο συντελεστής διάχυσης διαφέρει σε άλλα συστήματα μήτρας ελαστομερών σιλικόνης, στους οποίους ο βαθμός βουλκανισμού, δηλαδή η πυκνότητα του λαμβανόμενου πλέγματος, ή το ποσό του μέσου ενίσχυσης θα διαφέρει.

Το μοριακό βάρος της φαρμακευτικής ουσίας δεν αποτελεί, παρόλα αυτά το μοναδικό χαρακτηριστικό του φαρμάκου που μπορεί να επηρεάσει το ρυθμό αποδέσμευσης. Η πολικότητα των διαχεόμενων μορίων επηρεάζει την αποδέσμευσή τους από την πολυμερική μήτρα. Για μέγιστους βαθμούς διαπερατότητας στους ενδοκολπικούς δακτυλίους σιλικόνης που μελετήθηκαν, τα μικρού μεγέθους και υδροφοβικά φάρμακα λειτουργούν καλύτερα. Παρόλα αυτά η μελέτη αυτή καταδεικνύει ότι τα μικρά υδρόφιλα μόρια φαρμάκου όπως της

μετρονιδαζόλης, ή τα σχετικά μεγάλα υδρόφοβα φάρμακα, όπως η οξυβουτινίνη, μπορεί να αποδεσμευτούν αποτελεσματικά από συσκευές ελεγχόμενης αποδέσμευσης σε ποσότητες κατάλληλες για θεραπεία. Μόνο όταν και οι δύο φυσικοχημικοί παράγοντες, δηλαδή, η διαλυτότητα του φαρμάκου στην σιλικόνη και το μέγεθος των μορίων, δεν είναι ικανοποιητικά, η αποδέσμευση είναι ανεπαρκής.

Ακόμη διαπιστώθηκε ότι και το σημείο τήξεως των φαρμάκων παίζει σημαντικό ρόλο στη διαδικασία της αποδέσμευσης. Οι αλλαγές που παρατηρούνται στη διαλυτότητα των μορίων του φαρμάκου μέσα στην σιλικόνη μπορεί να αποδοθεί στις διαφορές στην χημική δομή και την λειτουργικότητά τους. Η διάλυση των κρυστάλλων του φαρμάκου μπορεί να θεωρηθεί ότι συνίσταται σε ένα επίπεδο διάστασης των μορίων που ακολουθείται από ένα επίπεδο διάλυσης. Ο σχηματισμός αυτός απαιτεί ενέργεια διάστασης και εξαρτάται από το σημείο τήξης των φαρμάκων. Και εδώ, από την ίδια ερευνητική ομάδα, διαπιστώθηκε γραμμική σχέση ανάμεσα στο λογάριθμό της διαλυτότητας στην σιλικόνη με το αντίστροφο της θερμοκρασίας τήξης της κάθε φαρμακευτικής ουσίας που μελετήθηκε <sup>[17]</sup>.

Για το θεωρητικό προσδιορισμό του συντελεστή διάχυσης, χρησιμοποιήθηκαν τα μοντέλα των Nielson <sup>[24]</sup>, Bharadwaj's <sup>[25]</sup> και Cussler <sup>[26]</sup> αντίστοιχα.

Το μοντέλο του Nielson <sup>[24]</sup>, χρησιμοποιήθηκε αρχικά για να περιγράψει τη διάχυση δραστικών ουσιών από νανοσύνθετα με πολυστρωματικά μέσα ενίσχυσης, λαμβάνοντας υπόψη το ποσοστό του μέσου ενίσχυσης στο νανοσύνθετο. Το μοντέλο προϋποθέτει επίσης ότι τα φιλίδια του μέσου ενίσχυσης είναι αδιαπέραστα και είναι προσανατολισμένα παράλληλα με την επιφάνεια του υλικού και κάθετα στην διεύθυνση διάχυσης. Έτσι, το μέσο ενίσχυσης δημιουργεί δαιδαλώδες μονοπάτι διάχυσης της ουσίας στο νανοσύνθετο. Το μοντέλο ορίζεται ως:

$$\frac{D_s}{D_0} = \frac{1}{1 + \frac{L}{2W} \phi_s} \quad \text{εξ. 9.4}$$

όπου:

$D_s$ : ο συντελεστής διάχυσης των νανοσυνθέτων

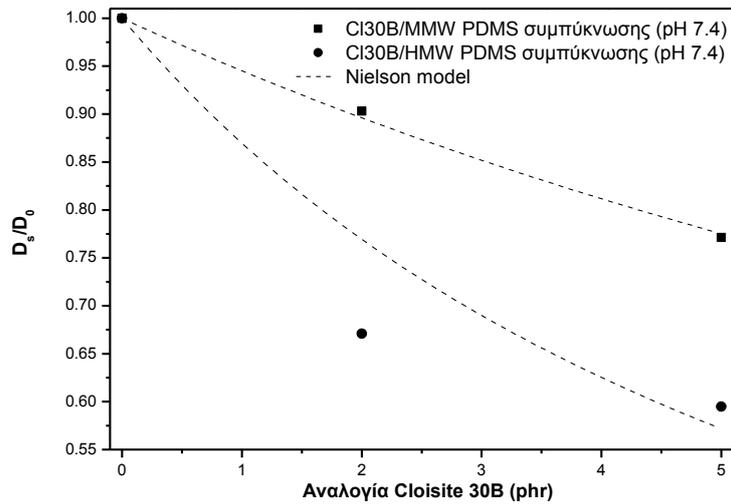
$D_0$ : ο συντελεστής διάχυσης της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης

$L$ : το μήκος του αργιλικού πλακιδίου

$W$ : το πάχος του αργιλικού πλακιδίου

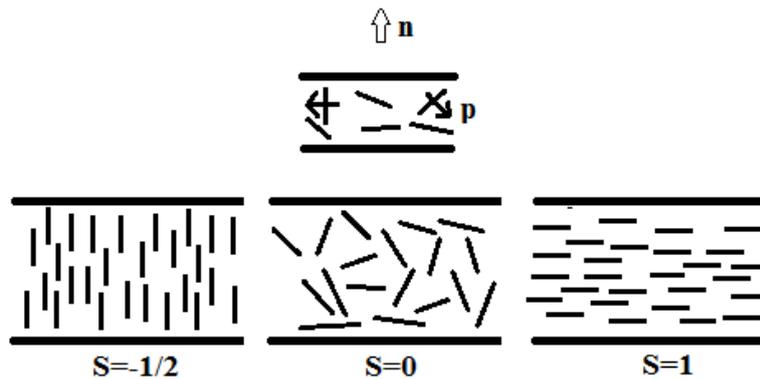
$\phi_s$ : το κλάσμα όγκου του μέσου ενίσχυσης στην μήτρα.

Από το Σχήμα 9.22, διαπιστώνεται πως οι πειραματικές τιμές των νανοσυνθέτων μεσαίου μοριακού βάρους έχουν πολύ καλή ακρίβεια με το μοντέλο του Nielson, ενώ μικρότερη ακρίβεια διαπιστώνεται στα σύνθετα υψηλού μοριακού βάρους. Τα σύνθετα χαμηλού μοριακού βάρους δεν συμπεριλαμβάνονται στο Σχήμα 9.22, λόγω των υψηλότερων τιμών σε αναλογία 2phr C130B, συγκριτικά της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης.



**Σχήμα 9.22:** Πειραματικές τιμές του κλάσματος  $D_s/D_0$  σε συνάρτηση με την αναλογία του μέσου ενίσχυσης και χρήση του μοντέλου Nielson.

Το μοντέλο Bharadwaj's <sup>[25]</sup> αποτελεί τροποποίηση του μοντέλου Nielson, όπου συμπεριλαμβάνεται μία παράμετρος διεύθυνσης  $S$ , στην οποία τα φιλλίδια βρίσκονται προσανατολισμένα κατά μία γωνία  $\theta$ .



**Σχήμα 9.23:** Η επίδραση του προσανατολισμού των φιλλιδίων στην διαπερατότητα του νανοσυνθέτου και οι αντίστοιχες τιμές της παραμέτρου διεύθυνσης ( $S$ ).

$$\frac{P_s}{P_0} = \frac{1 - \phi_s}{1 + \frac{L}{2W} \phi_s \left(\frac{2}{3}\right) \left(S + \frac{1}{2}\right)} \quad \text{εξ. 9.5}$$

όπου:

$P_s$ : ο συντελεστής διαπερατότητας των νανοσυνθέτων

$P_0$ : ο συντελεστής διαπερατότητας της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης

$L$ : το μήκος του αργιλικού πλακιδίου

$W$ : το πάχος του αργιλικού πλακιδίου

$\phi_s$ : το κλάσμα όγκου του μέσου ενίσχυσης στην μήτρα.

Η παράμετρος διεύθυνσης  $S$  λαμβάνει υπόψη ένα πλήθος σχετικών προσανατολισμών των φιλλιδίων, που αντιπροσωπεύονται από την γωνία  $\theta$ , η οποία είναι η γωνία μεταξύ της προτιμώμενης διεύθυνσης προσανατολισμού των φιλλιδίων ( $n$ ) και της κάθετης επιφάνειας του φιλλιδίου ( $p$ ). Η παράμετρος διεύθυνσης  $S$  δίνεται από την σχέση:

$$S = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad \text{εξ. 9.6}$$

Η παρουσία ενός μέσου ενίσχυσης (σφαιρικά, φιλιδικά, κυλινδρικά, κτλ.) διαφοροποιεί τη δαιδαλώδη διαδρομή διάχυσης. Η μείωση της διαπερατότητας προκύπτει από την μεγαλύτερη διαδρομή όπου πρέπει να ακολουθήσει το μόριο, παρουσία του μέσου ενίσχυσης. Η παράμετρος της διαπερατότητας μπορεί να μετατραπεί σε διάχυση μέσω της σχέσης:

$$P = D \cdot S \tag{εξ. 9.7}$$

όπου:

P: ο συντελεστής διαπερατότητας

D: ο συντελεστής διάχυσης

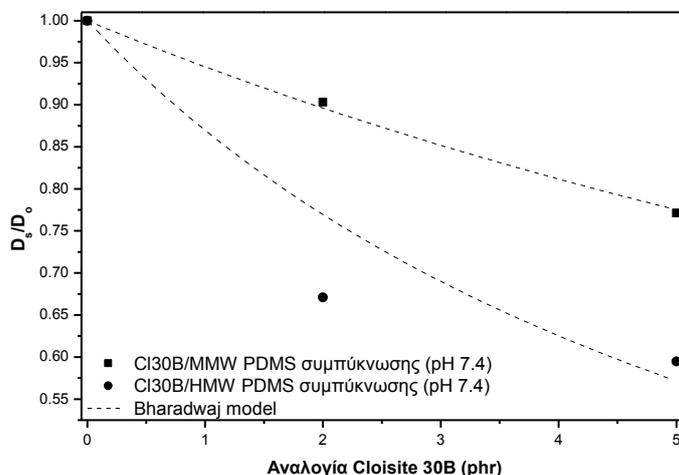
S: ο συντελεστής διαλυτότητας

Συνεπώς η εξίσωση 9.4, μετατρέπεται σε:

$$\frac{D_s}{D_0} = \frac{1}{1 + \frac{L}{2W} \phi_s \left( \frac{2}{3} \right) \left( S + \frac{1}{2} \right)} \tag{εξ. 9.8}$$

Στην περίπτωση των νανοσυνθέτων PDMS που παρασκευάζονται με την μέθοδο των υπερήχων, και λόγω του μικρού ιξώδους του συστήματος, ο αναμενόμενος προσανατολισμός είναι ο τυχαίος (S=0).

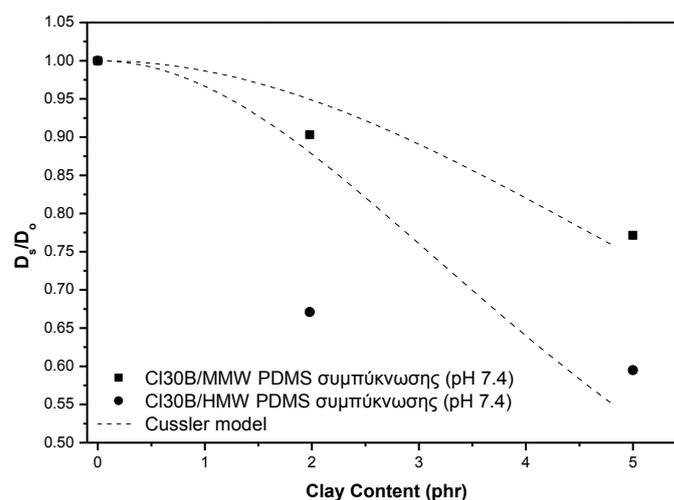
Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 9.24, τα σύνθετα μεσαίου μοριακού βάρους επιδεικνύουν πολύ καλή συσχέτιση με την θεωρητική τιμή του μοντέλου και στις δύο αναλογίες, ενώ τα σύνθετα υψηλότερου μοριακού βάρους δείχνουν μικρότερη προσέγγιση προς την θεωρητική. Το μοντέλο Bharadwaj’s, δεν μπορεί να εφαρμοστεί στα σύνθετα χαμηλού μοριακού βάρους για τον ίδιο λόγο όπως και στο μοντέλο του Nielson.



**Σχήμα 9.24:** Πειραματικές τιμές του κλάσματος  $D_s/D_0$  σε συνάρτηση με την αναλογία του μέσου ενίσχυσης και χρήση του μοντέλου Bharadwaj.

Το μοντέλο Cussler <sup>[26]</sup>, επίσης προβλέπει την διάχυση μικρών μορίων μέσα από νανοσύνθετα μοντομοριλλονίτη. Στο μοντέλο αυτό η διεύθυνση των φιλιδίων είναι κάθετη στην διεύθυνση της διάχυσης και έχουν μία πολύ μεγάλη διάσταση, έτσι η διάχυση είναι δύο διαστάσεων. Το μοντέλο υποθέτει ότι η διάχυση εξαρτάται από το λόγο των διαστάσεων και το κλάσμα όγκου του μέσου ενίσχυσης.

Όπως φαίνεται και από το Σχήμα 9.25, δεν διαπιστώνεται καλή προσέγγιση του μοντέλου με τα πειραματικά δεδομένα σε καμία από τις εξεταζόμενες μήτρες μορφοποίησης.



**Σχήμα 9.25:** Πειραματικές τιμές του κλάσματος  $D_s/D_0$  σε συνάρτηση με την αναλογία του μέσου ενίσχυσης και χρήση του μοντέλου Cussler.

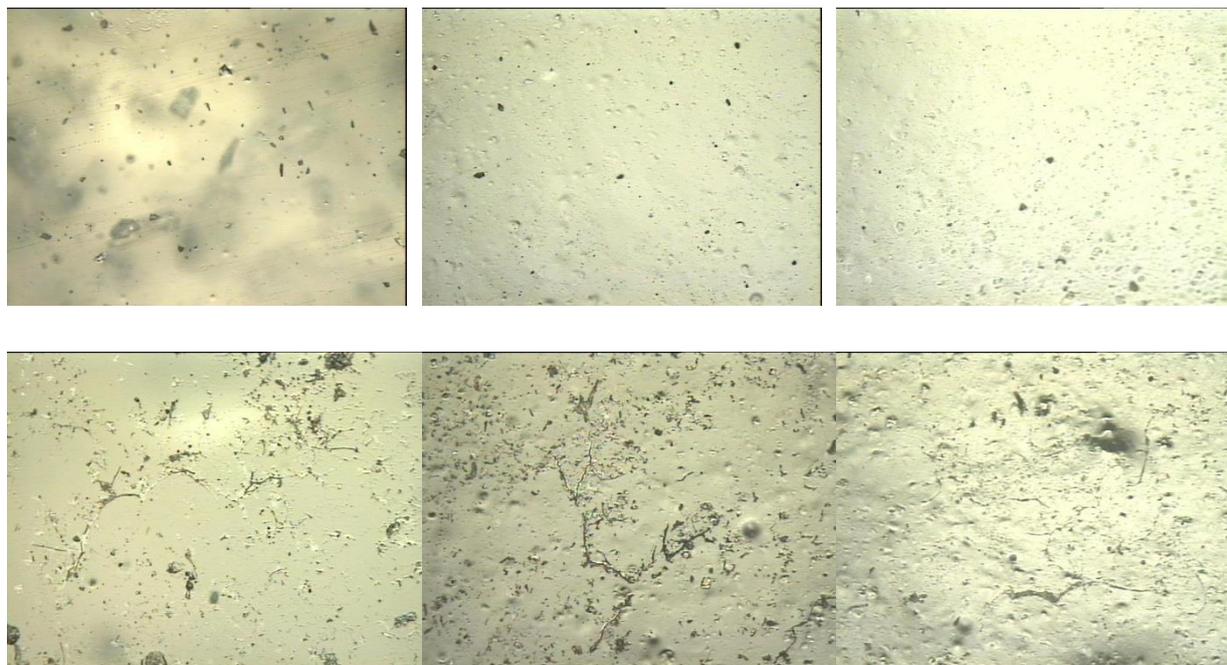
Συγκρίνοντας όλα τα μοντέλα που μελετήθηκαν, διαπιστώνεται η καλύτερη προσέγγιση στο μοντέλο Bharadwaj, ειδικότερα στη πολυσιλοξάνη μεσαίου μοριακού βάρους, γεγονός που συμφωνεί με την πειραματική διαδικασία όπου δεν πραγματοποιήθηκε συγκεκριμένη διεύθυνση των φιλιδίων του μέσου ενίσχυσης.

### 9.3.6 Μικροσκοπικός έλεγχος δοκιμίων αποδέσμευσης

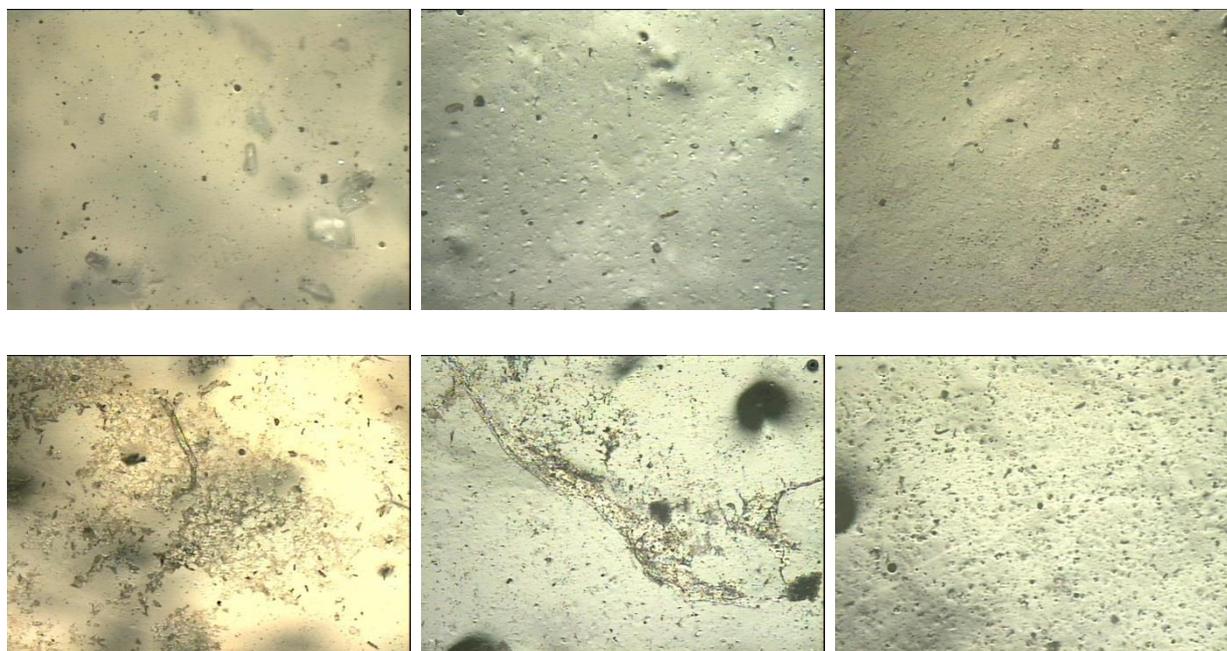
Μέσω του οπτικού μικροσκοπίου διερευνήθηκε η μορφολογία των δοκιμίων τόσο ως προς την επιφάνεια, όσο και σε τομές τους. Τα δοκίμια εξετάστηκαν πριν και μετά την αποδέσμευση, ώστε να παρατηρηθεί η ύπαρξη μορφολογικών αλλαγών στα δισκία της σιλικόνης κατά την εξαγωγή της μετρονιδαζόλης από αυτά.

Όπως διαπιστώνεται στα Σχήματα 9.26-9.29, στο δοκίμιο της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης, όπου η απουσία του μονιμοριλλονίτη αυξάνει τη διαφάνεια του δισκίου της πολυσιλοξάνης, είναι περισσότερο εμφανής η παρουσία των διεσπαρμένων μορίων της μετρονιδαζόλης. Η αρχικά ομοιόμορφη επιφάνεια των δοκιμίων, μετά την αποδέσμευση εμφανίζει κατά τόπους σημεία ασυνέχειας, που ενδεχομένως αντιστοιχούν στα κανάλια διάχυσης, μέσω των οποίων το φάρμακο αποδεσμεύεται στο υγρό περιβάλλον. Όπως επισημάνθηκε, η μη ενισχυμένη σιλικόνη είναι περισσότερο διαφανής, επομένως η δημιουργία των καναλιών είναι περισσότερο εμφανής στο αντίστοιχο δοκίμιο. Η παρουσία και η αύξηση της συγκέντρωσης του Cloisite 30B στα ενισχυμένα δοκίμια έχει ως αποτέλεσμα την περιορισμένη δημιουργία καναλιών και κατ' επέκταση την πιθανότητα μείωσης του ποσοστού αποδέσμευσης.

Στις παρακάτω φωτογραφίες απεικονίζονται αντιπροσωπευτικά σημεία τόσο της επιφάνειας όσο και τις τομές των δοκιμίων που μελετήθηκαν μέσω οπτικού μικροσκοπίου. Οι φωτογραφίες παρατίθενται συγκριτικά πριν και μετά την αποδέσμευση.

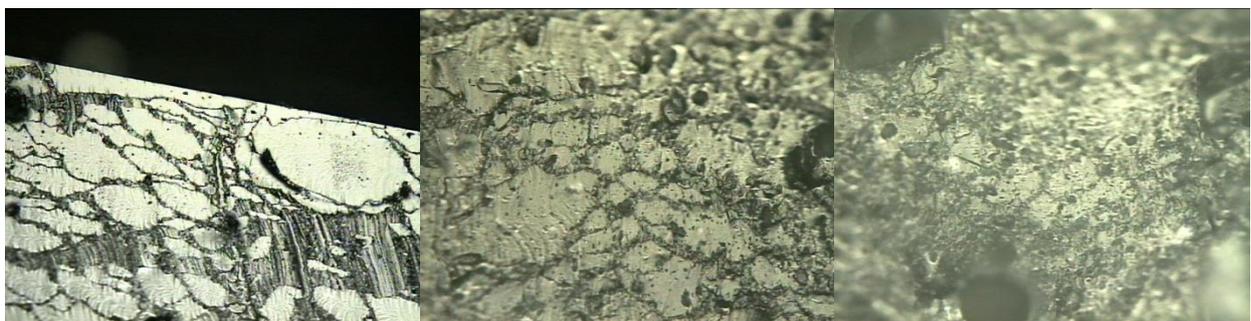
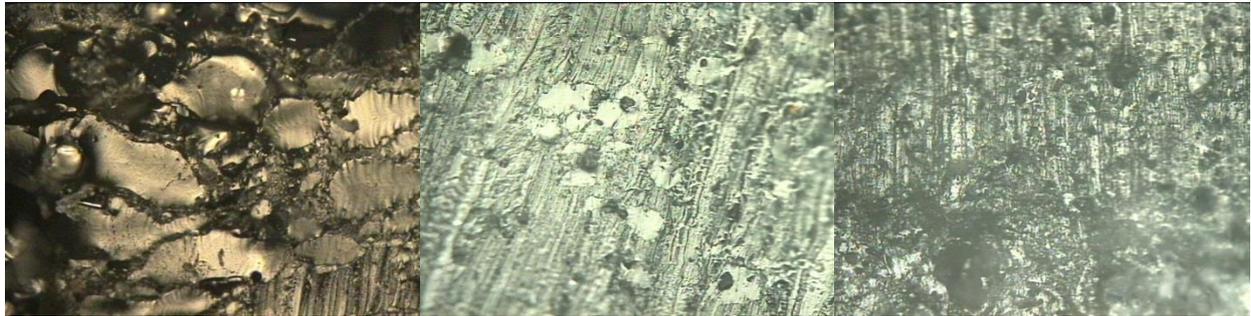


(α) (β) (γ)  
**Σχήμα 9.26:** Μελέτη της επιφάνειας μέσω οπτικής μικροσκοπίας α) 0phr, β) 2phr CI30B και γ) 5phr CI30B νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης χαμηλού μοριακού βάρους πριν (πάνω) και μετά (κάτω) το πέρας της αποδέσμευσης.



(α) (β) (γ)  
**Σχήμα 9.27:** Μελέτη της επιφάνειας μέσω οπτικής μικροσκοπίας α) 0phr, β) 2phr CI30B και γ) 5phr CI30B νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης υψηλού μοριακού βάρους πριν (πάνω) και μετά (κάτω) το πέρας της αποδέσμευσης.

Εξετάζοντας στη συνέχεια την τομή των δοκιμίων (Σχήμα 9.28-9.29) παρατηρείται ότι με αύξηση του περιεχομένου μέσου ενίσχυσης τα νανοπλακίδια του Cloisite 30B εμποδίζουν τη σταδιακή εισχώρηση του νερού μέσα στο δισκίο προκειμένου να αποδεσμευτεί η υδατοδιαλυτή φαρμακευτική ουσία που βρίσκεται σε αυτό.

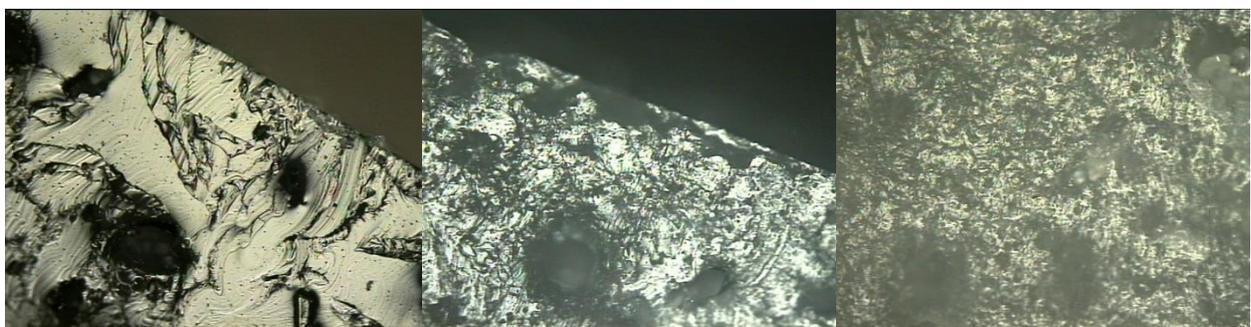
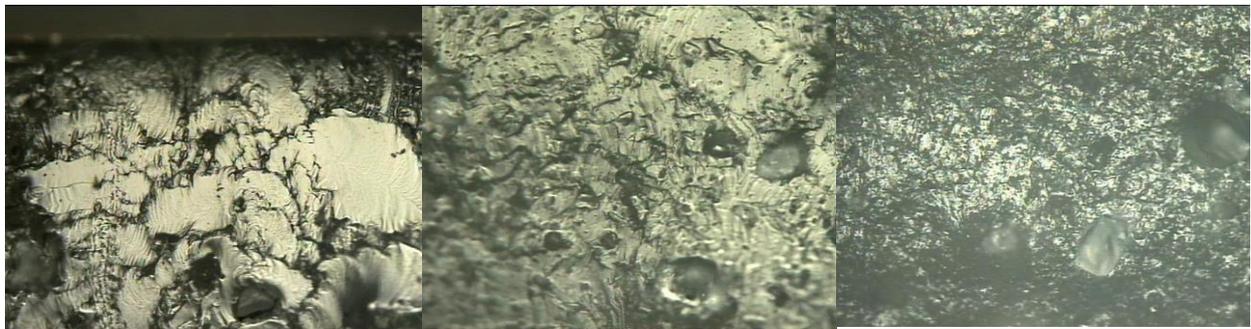


(α)

(β)

(γ)

**Σχήμα 9.28:** Μελέτη της τομής μέσω οπτικής μικροσκοπίας α) 0phr, β) 2phr CI30B και γ) 5phr CI30B νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης χαμηλού μοριακού βάρους πριν (πάνω) και μετά (κάτω) το πέρας της αποδέσμευσης.



(α)

(β)

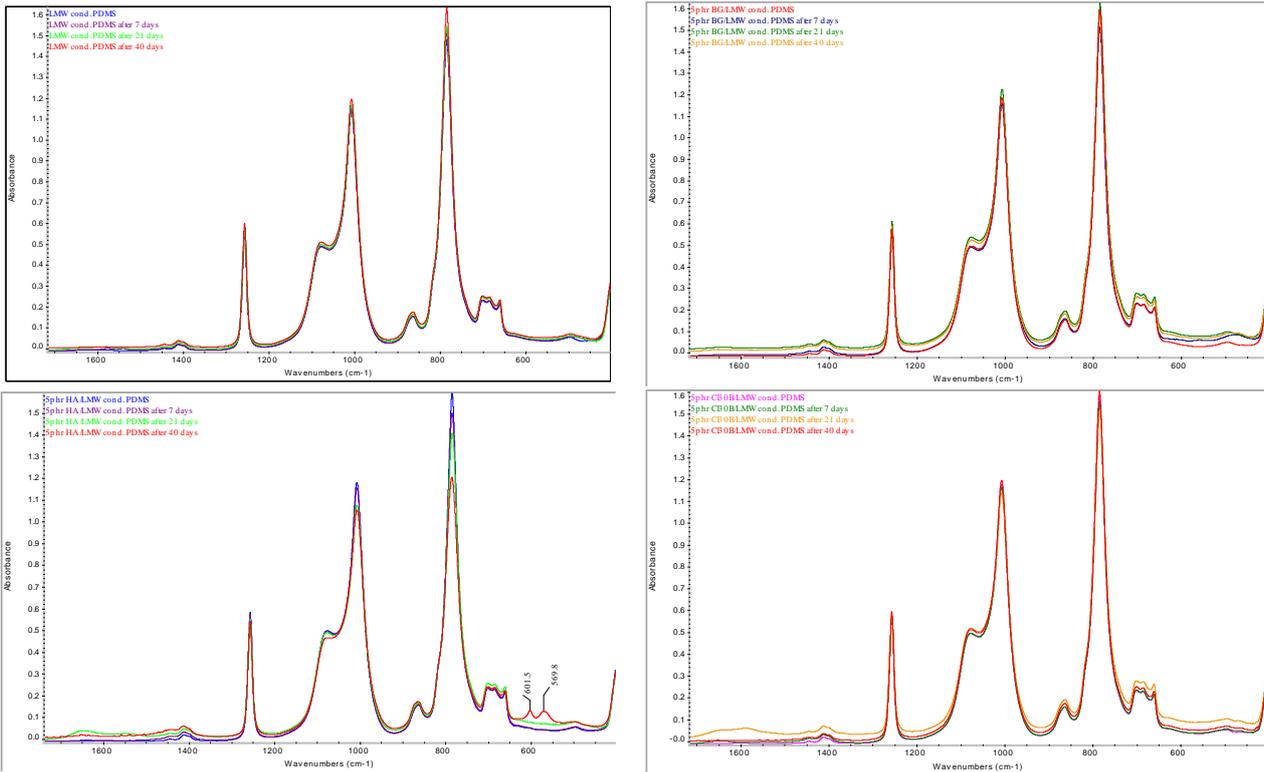
(γ)

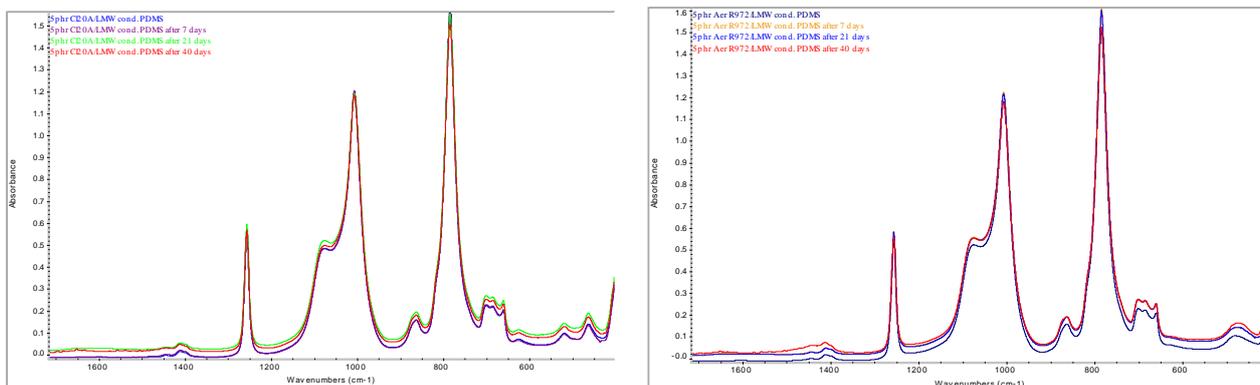
**Σχήμα 9.29:** Μελέτη της τομής μέσω οπτικής μικροσκοπίας α) 0phr, β) 2phr CI30B και γ) 5phr CI30B νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης υψηλού μοριακού βάρους πριν (πάνω) και μετά (κάτω) το πέρας της αποδέσμευσης.

## 9.4 Μελέτη ανάπτυξης υδροξυαπατίτη μετά από εμφύπτιση σε διάλυμα προσομοίωσης σωματικών υγρών (Simulated Body Fluid)

Μια μέθοδος για τη μελέτη της βιοσυμβατότητας των νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης, ήταν ο έλεγχος σχηματισμού επιφανειακού στρώματος υδροξυαπατίτη, μετά από εμφύπτιση σε διάλυμα προσομοίωσης των σωματικών υγρών. Η δημιουργία υδροξυαπατίτη βελτιώνει τη διεπιφανειακή συνεργασία των υλικών αυτών όταν έρθουν σε επαφή με ζωντανούς ιστούς κατά την κατασκευή εμφυτευμάτων ή σε εφαρμογές προσθετικής. Η μελέτη της εναπόθεσης του υδροξυαπατίτη, έγινε με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (ATR-FTIR), της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM-EDAX) και τέλος με περίθλαση ακτίνων X (XRD).

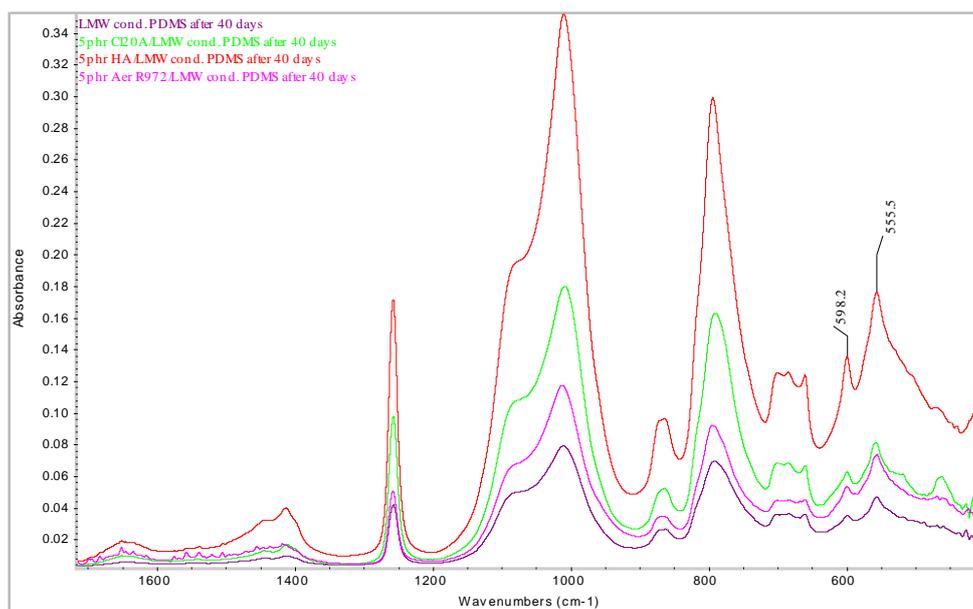
Στο Σχήμα 9.30, παρουσιάζονται τα φάσματα ATR-FTIR των νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης, πριν και μετά την εμφύπτιση σε διάλυμα που προσομοιάζει τα σωματικά υγρά (SBF), για 7, 14, 21, 40 μέρες. Από τα φάσματα του Σχήματος 9.35 και για όλα τα μέσα ενίσχυσης που χρησιμοποιήθηκαν, δεν διαπιστώνεται καμία διαφοροποίηση στις κορυφές πριν και μετά την εμφύπτιση για 7, 14 και 21 μέρες. Μετά το πέρας των 40 ημερών, στα νανοσύνθετα του υδροξυαπατίτη, αρχίζει να γίνεται εμφανής η διπλή χαρακτηριστική κορυφή του κρυσταλλικού φωσφορικού ασβεστίου δ(P-O-P) στην περιοχή  $601\text{-}568\text{cm}^{-1}$  [27, 28].





**Σχήμα 9.30:** Φάσματα ATR-FTIR νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης, πριν και μετά την εμβάπτιση για 7, 14, 21, 40 μέρες σε διάλυμα SBF.

Παρατηρώντας οπτικά τα νανοσύνθετα, διαπιστώθηκαν περιοχές στην επιφάνεια του υλικού με διαφοροποίηση στο χρώμα τους, στις οποίες έγινε φασματοσκοπικός έλεγχος. Στο Σχήμα 9.31, αποτυπώνονται τα φάσματα όλων των εξεταζόμενων τύπων νανοσυνθέτων μετά από 40 μέρες εμβάπτισης και όπως φαίνεται χαρακτηριστικά δημιουργούνται νέες κορυφές στην περιοχή των  $601\text{-}568\text{cm}^{-1}$  δ(P-O-P) που αντιστοιχούν στην παρουσία κρυσταλλικού φωσφορικού ασβεστίου [27, 28]. Η συμπεριφορά αυτή οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η παρουσία όλων των τύπων μέσου ενίσχυσης, οδηγεί στην ανάπτυξη πυρήνων φωσφορικού ασβεστίου και πιθανόν υδροξυαπατίτη.



**Σχήμα 9.31:** Φάσματα ATR-FTIR νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης, πριν και μετά την εμβάπτιση για 40 μέρες σε διάλυμα SBF.

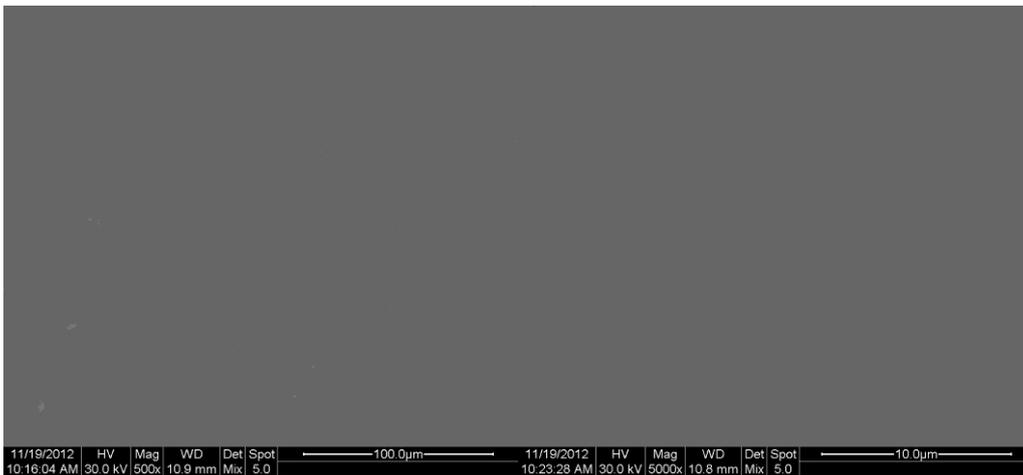
Για τον περαιτέρω έλεγχο της δημιουργίας υδροξυαπατίτη στην επιφάνεια των νανοσυνθέτων, χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, καθώς και η στοιχειακή ανάλυση EDAX. Στα Σχήματα 9.32-9.55, γίνεται συγκριτική μελέτη της επιφάνειας των δοκιμών πριν και μετά την εμβάπτιση σε διάφορες μεγεθύνσεις. Από τις φωτογραφίες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης διαπιστώνεται ότι, μετά την έβδομη μέρα εμβάπτισης στο διάλυμα SBF, αρχίζουν να δημιουργούνται μικρά σφαιρίδια στην επιφάνεια των νανοσυνθέτων, με ισχυρή την παρουσία του ασβεστίου και του φωσφόρου, γεγονός που οδηγεί στην πιθανή δημιουργία πυρήνων για την ανάπτυξη απατίτη. Η δημιουργία στρώματος υδροξυαπατίτη, γίνεται αισθητή μετά το πέρας των 40 ημερών στο

διάλυμα SBF, όπου γίνεται οπτικά εμφανής η δομή των κρυστάλλων του υδροξυαπατίτη, και επιβεβαιώνεται μέσω της στοιχειακής ανάλυσης EDAX. Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 9.6, διαπιστώνεται ότι οι υψηλές τιμές του λόγου Ca/P, που υπολογίζονται μέσω της στοιχειακής ανάλυσης μετά από 7 και 21 μέρες εμφάνισης, υποδυναμίζουν τη δημιουργία ασβεστούχων ενώσεων, και όχι την παρουσία του κρυσταλλικού απατίτη. Μετά το πέρας των 40 ημερών εμφάνισης στο διάλυμα SBF, ο γραμμομοριακός λόγος Ca/P που υπολογίζεται για τη μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη και για τα σύνθετα του υδροξυαπατίτη, είναι κοντά με αυτόν του στοιχειομετρικού απατίτη που συναντάται στη διεθνή βιβλιογραφία (1.67) [34]. Οι απατίτες που σχηματίζονται στα βιολογικά συστήματα (οστά, δόντια κλπ.) είναι κατά κανόνα μη στοιχειομετρικοί και παρουσιάζουν είτε δομικές ατέλειες (π.χ. κρυσταλλικά κενά) είτε σε αντικαταστάσεις των ιόντων  $Ca^{2+}$ ,  $PO_4^{3-}$  και  $OH^-$  από ξένα ιόντα όπως για παράδειγμα αντικατάσταση των φωσφορικών ή των υδροξυλιόντων από ανθρακικά ιόντα, γεγονός που μεταβάλλει τις τιμές του λόγου Ca/P όπως και στην περίπτωση των νανοσυνθέτων οργανικά τροποποιημένου μοντιμοριλλονίτη, διοξειδίου του πυριτίου και βιοδραστικού γυαλιού.

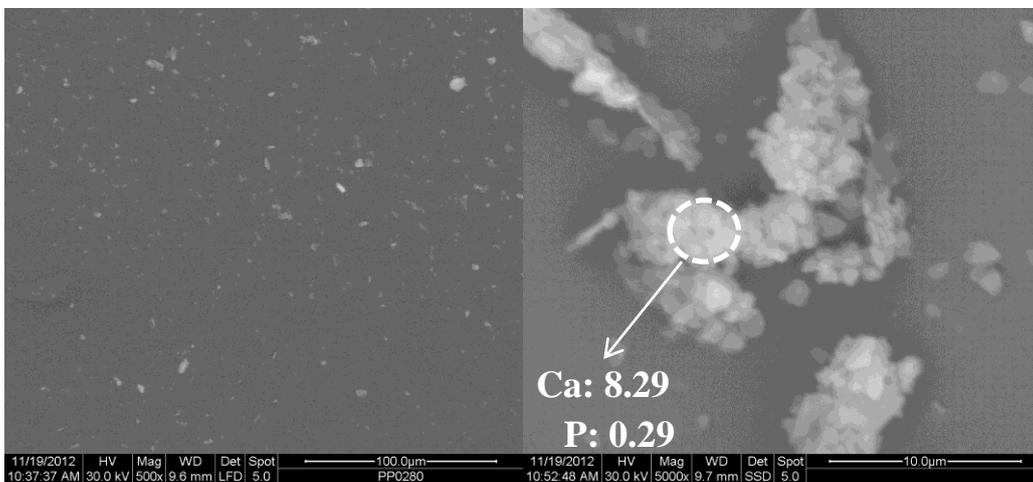
**Πίνακας 9.6:** Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης του λόγου Ca/P σε σημεία του υλικού με την τεχνική SEM-EDAX.

EDAX Ca/P	0phr		5phr Cl20A		5phr Cl30B		5phr Aer R972		5phr HA		5phr BG	
	map	spot	map	spot	map	spot	map	spot	map	spot	map	spot
0 μέρες	-	-	-	-	-	-	-	-	1.33	-	0.69	-
7 μέρες	1.67	-	4.5	-	-	-	0.54	-	1.64	-	0.41	-
21 μέρες	-	1.50	-	-	-	-	-	0.26	-	1.61	1.27	1.37
40 μέρες	1.53	1.65	1.65	1.53	-	1.17	1.59	1.70	1.27	1.63	-	1.57

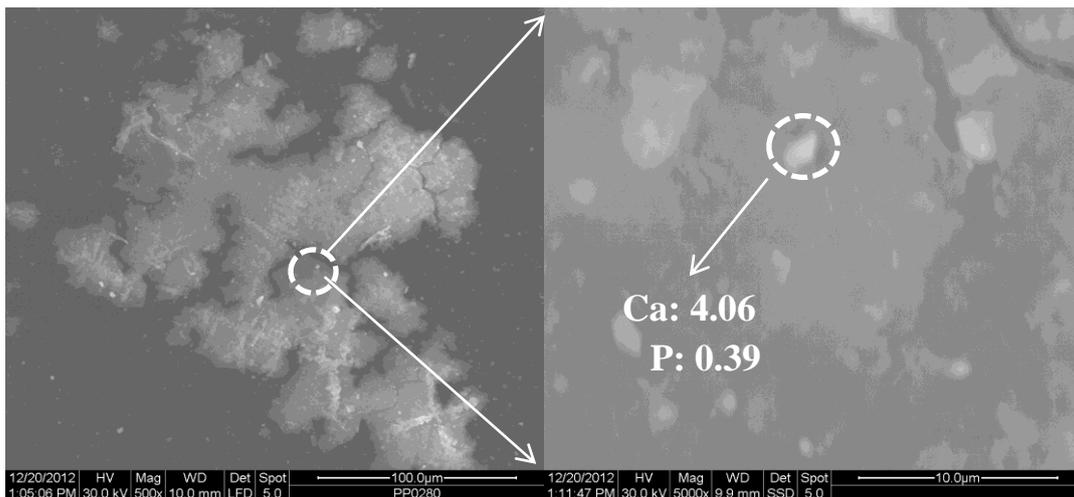
Μελετώντας την επίδραση του μέσου ενίσχυσης στη δημιουργία υδροξυαπατίτη διαπιστώνεται ότι, η παρουσία ασβεστούχων ομάδων στη δομή των νανοσωματιδίων (HA, BG), ευνοεί το ρυθμό ανάπτυξης των κρυστάλλων, ειδικότερα στο αρχικό στάδιο της εμφάνισης (7 και 21 μέρες). Η συμπεριφορά αυτή οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η ενσωμάτωση του υδροξυαπατίτη και του βιοδραστικού γυαλιού, αυξάνουν σε μεγαλύτερο βαθμό τη βιοδραστικότητα και τη βιοσυμβατότητα της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης, συγκριτικά των υπολοίπων μέσων ενίσχυσης που χρησιμοποιήθηκαν. Ωστόσο, η ενσωμάτωση των οργανικά τροποποιημένων νανοσωματιδίων (Cloisite 20A, Cloisite 30B) και του οργανικά τροποποιημένου διοξειδίου του πυριτίου, δρα καταλυτικά στην ανάπτυξη του υδροξυαπατίτη, με αποτέλεσμα να μην επηρεάζεται η βιοενεργότητα του παρθένου ελαστομερούς. Όπως φαίνεται από τα Σχήματα 9.39, 9.43 και 9.47, τα σύνθετα του Cloisite 20A, παρουσιάζουν την υψηλότερη συγκέντρωση υδροξυαπατίτη, ακολουθούν τα σύνθετα του διοξειδίου του πυριτίου και τέλος τα αντίστοιχα του Cloisite 30B. Συμπερασματικά, η ενσωμάτωση του Cloisite 20A, αυξάνει τη βιοενεργότητα των αντίστοιχων νανοσυνθέτων της πολυσιλοξάνης, γεγονός το οποίο σε συνδυασμό με τις καλύτερες μηχανικές ιδιότητες που επέδειξαν τα υλικά αυτά (Κεφάλαιο 8), τα καθιστούν υποψήφια στο σχεδιασμό υβριδικών συστημάτων που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν σε επαφή με τους ιστούς. Για να επιβεβαιωθεί η καταλληλότητά τους, άλλοι έλεγχοι βιοσυμβατότητας in vitro αλλά κυρίως in vivo είναι απαραίτητοι.



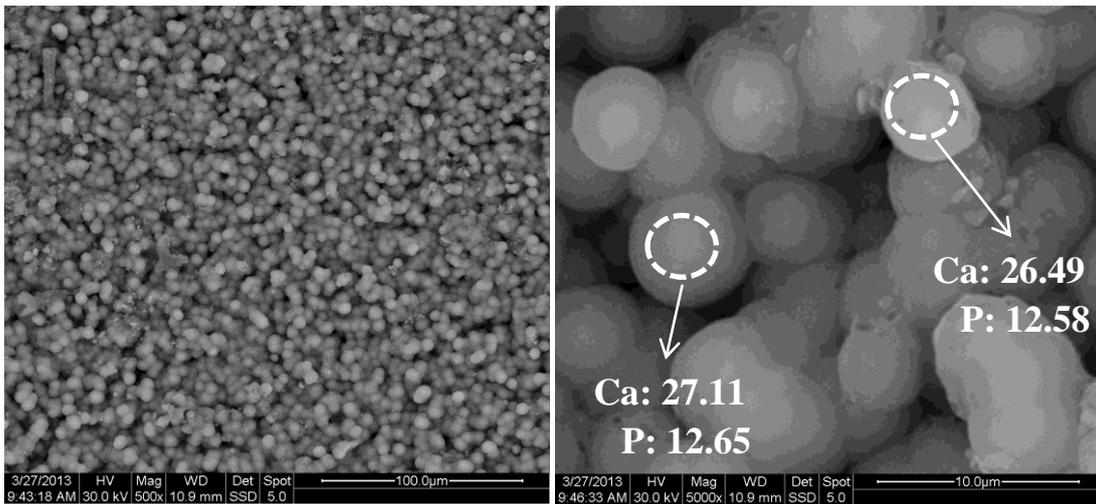
**Σχήμα 9.32:** Μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη συμπύκνωσης πριν την εμβάπτιση σε διάλυμα SBF.



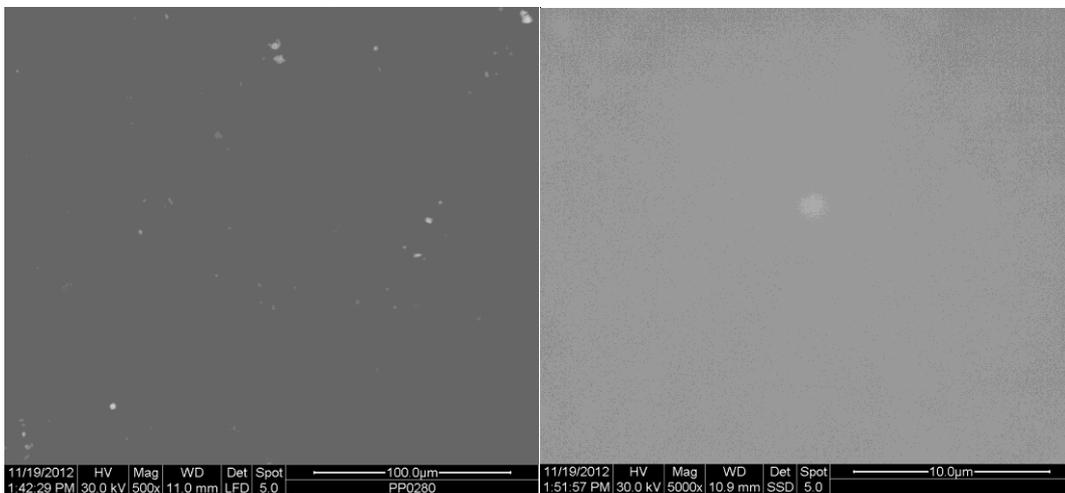
**Σχήμα 9.33:** Μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη συμπύκνωσης μετά το πέρας 7 ημερών σε διάλυμα SBF.



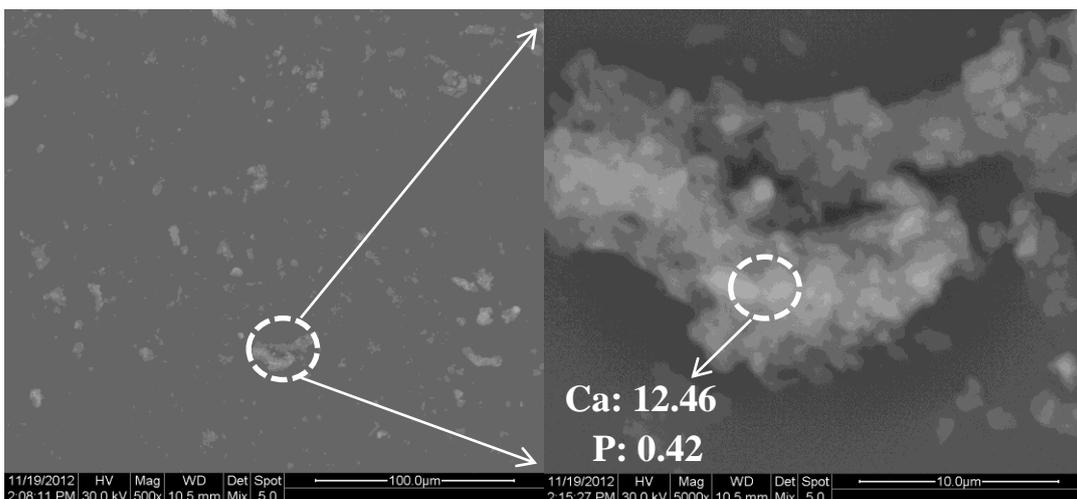
**Σχήμα 9.34:** Μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη συμπύκνωσης μετά το πέρας 21 ημερών σε διάλυμα SBF.



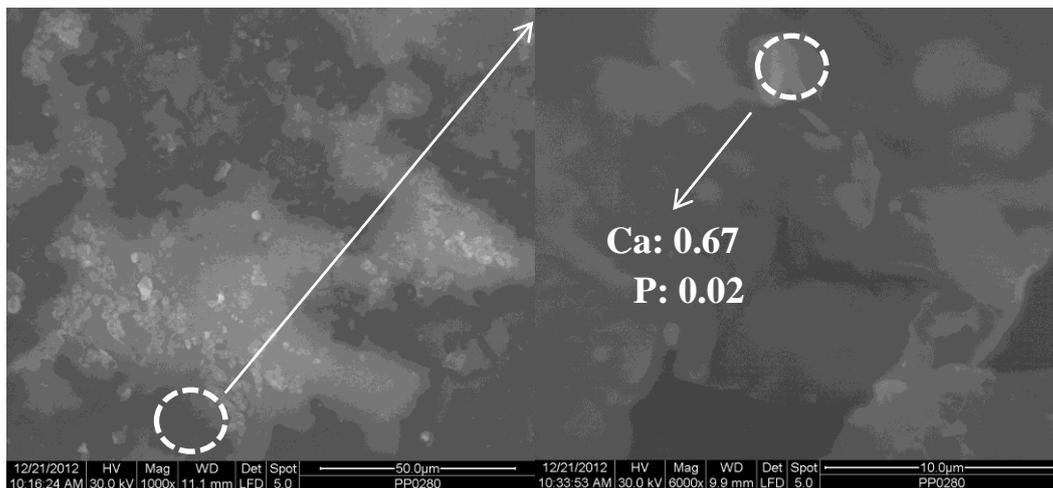
Σχήμα 9.35: Μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη συμπύκνωσης μετά το πέρας 40 ημερών σε διάλυμα SBF.



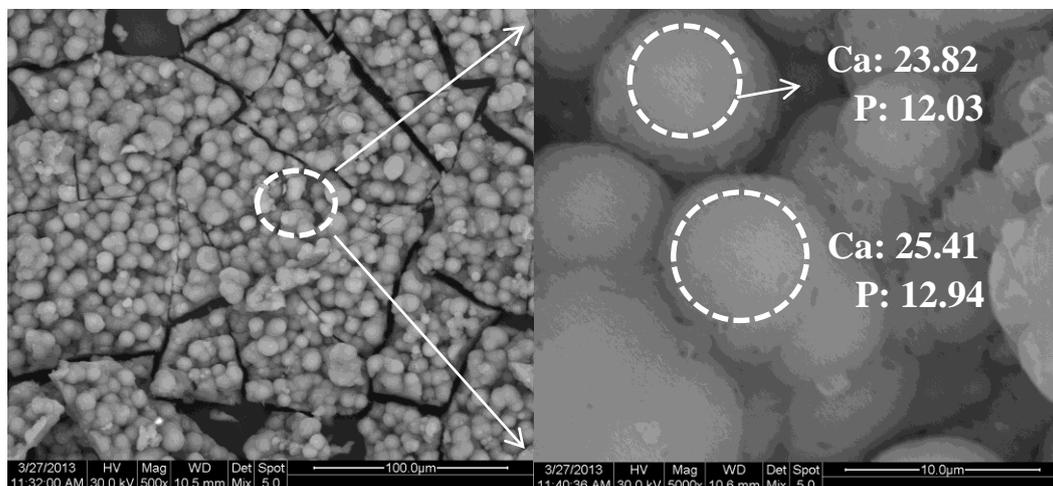
Σχήμα 9.36: Νανοςύνθετο 5phr Cl20A/LMW PDMS συμπύκνωσης πριν την εμφάνιση σε διάλυμα SBF.



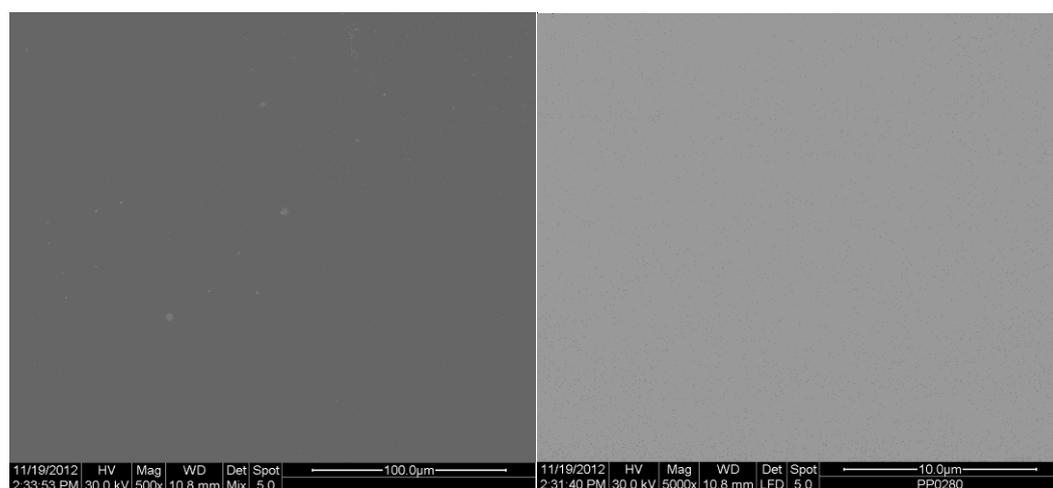
Σχήμα 9.37: Νανοςύνθετο 5phr Cl20A/LMW PDMS συμπύκνωσης μετά το πέρας 7 ημερών σε διάλυμα SBF.



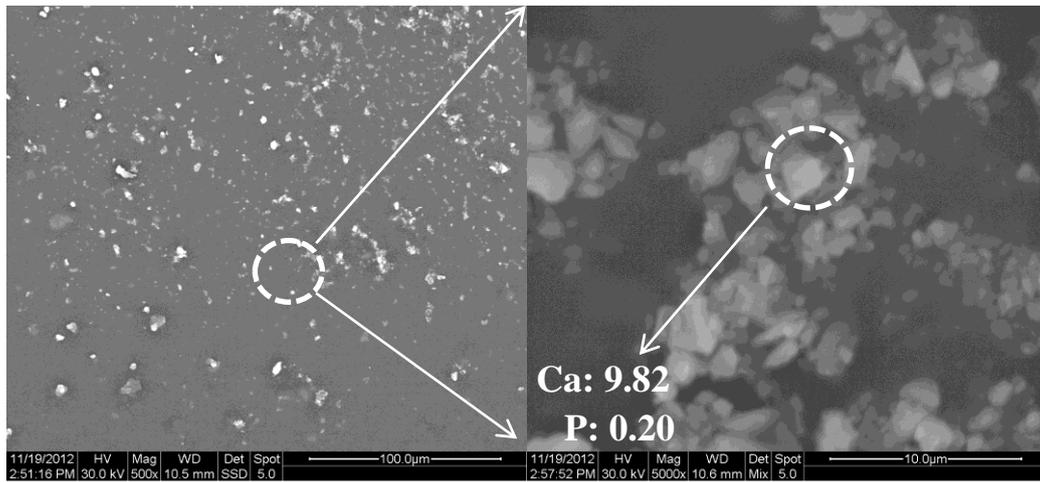
**Σχήμα 9.38:** Νανοςύνθετο 5phr CI20A/LMW PDMS συμπύκνωσης μετά το πέρας 21 ημερών σε διάλυμα SBF.



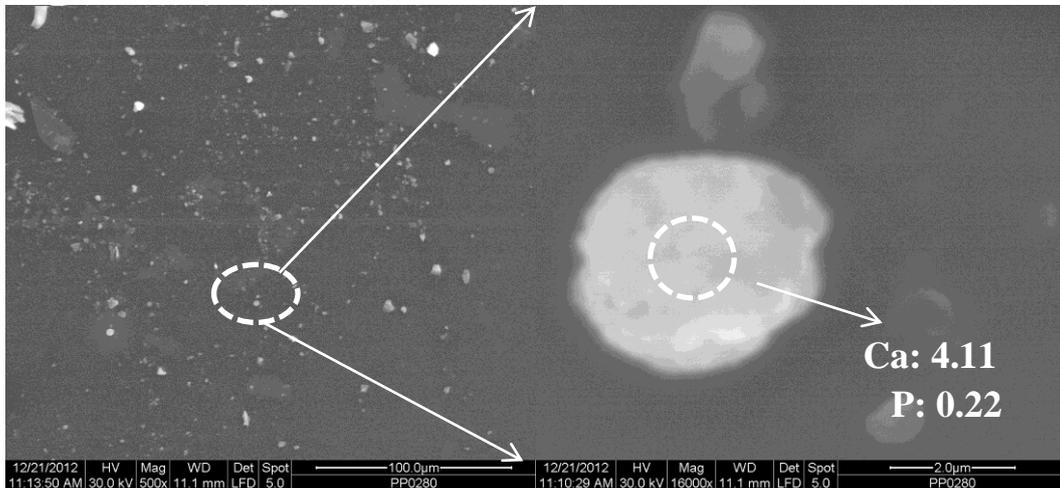
**Σχήμα 9.39:** Νανοςύνθετο 5phr CI20A/LMW PDMS συμπύκνωσης μετά το πέρας 40 ημερών σε διάλυμα SBF.



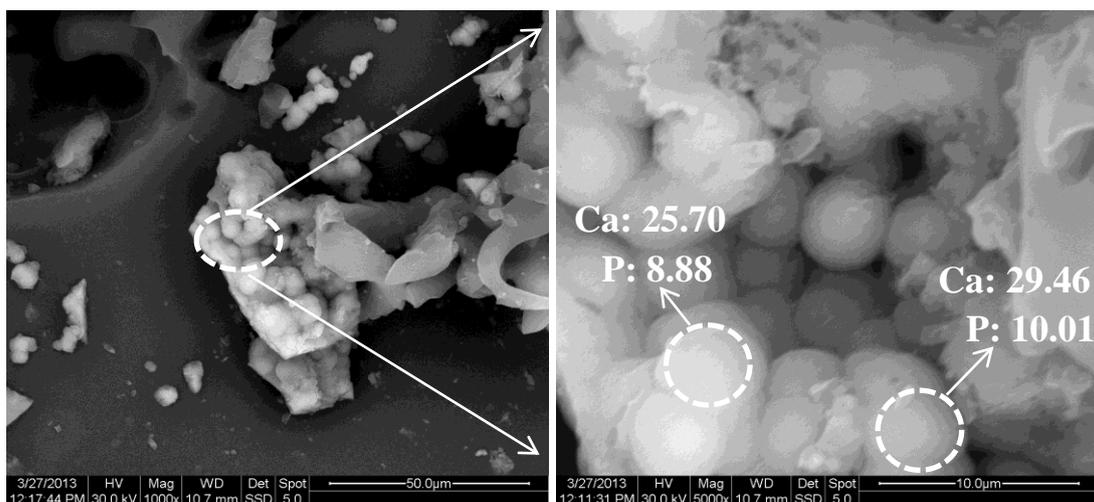
**Σχήμα 9.40:** Νανοςύνθετο 5phr CI30B/LMW PDMS συμπύκνωσης πριν την εμβάπτιση σε διάλυμα SBF.



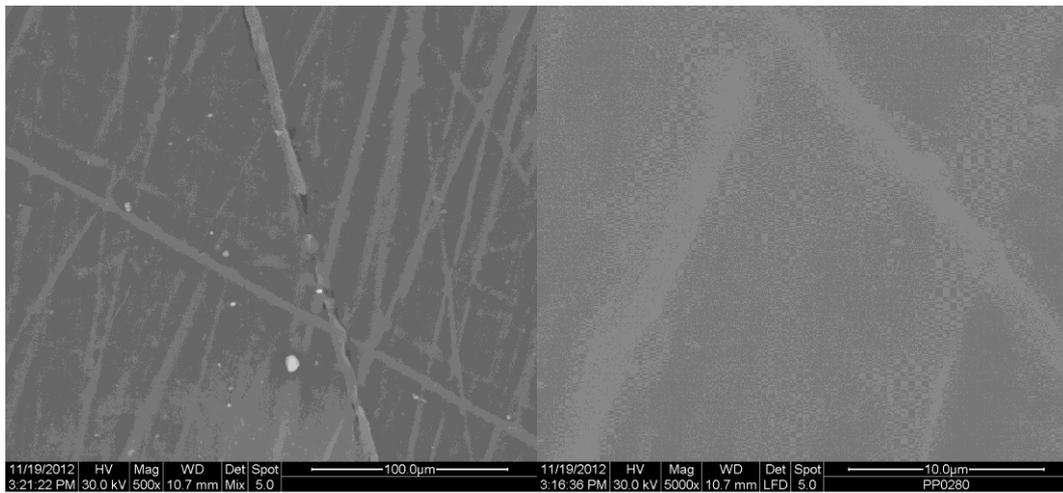
**Σχήμα 9.41:** Νανοςύνθετο 5phr CI30B/LMW PDMS συμπύκνωσης μετά το πέρας 7 ημερών σε διάλυμα SBF.



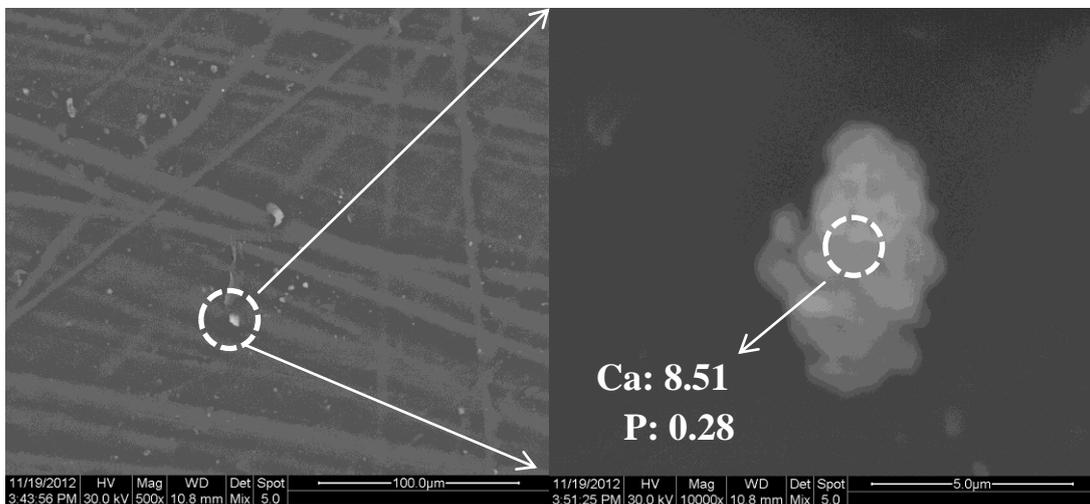
**Σχήμα 9.42:** Νανοςύνθετο 5phr CI30B/LMW PDMS συμπύκνωσης μετά το πέρας 21 ημερών σε διάλυμα SBF.



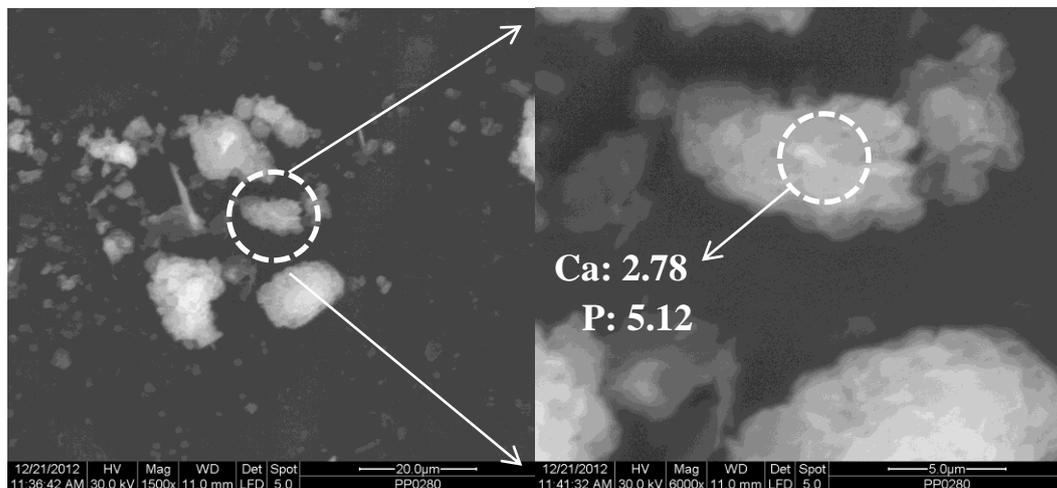
**Σχήμα 9.43:** Νανοςύνθετο 5phr CI30B/LMW PDMS συμπύκνωσης μετά το πέρας 40 ημερών σε διάλυμα SBF.



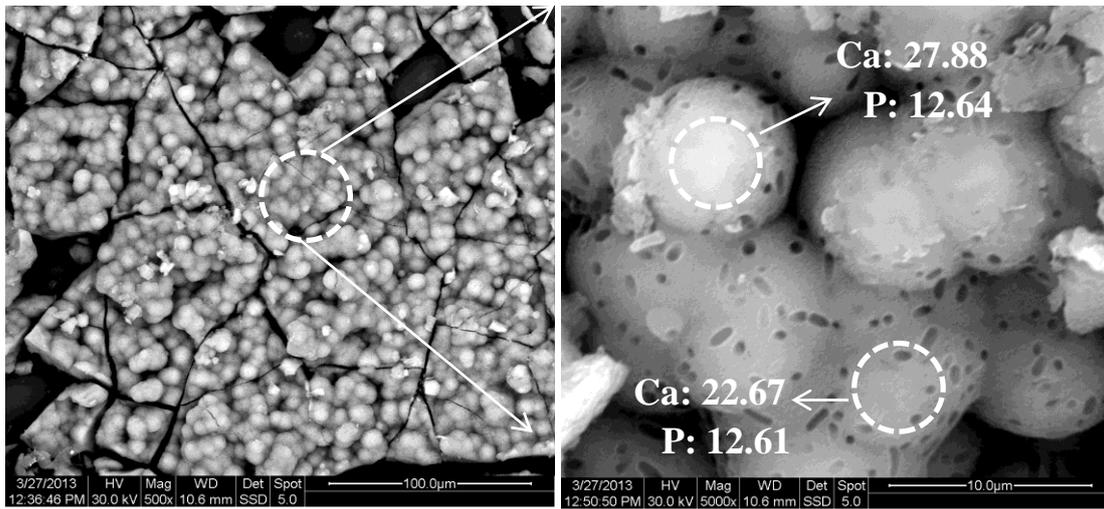
**Σχήμα 9.44:** Νανოსύνθετο 5phr Aer R972/LMW PDMS συμπύκνωσης πριν την εμφάνιση σε διάλυμα SBF.



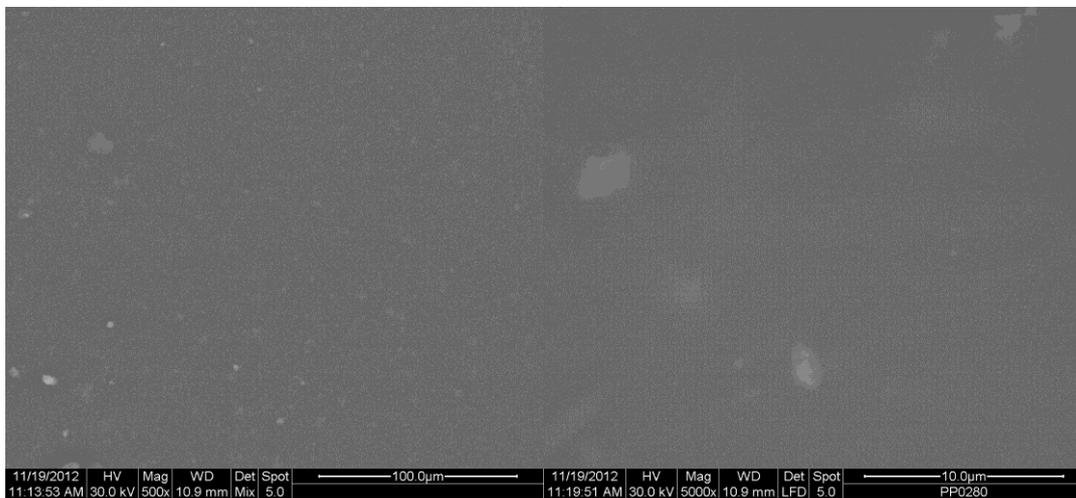
**Σχήμα 9.45:** Νανοςύνθετο 5phr Aer R972/LMW PDMS συμπύκνωσης μετά το πέρας 7 ημερών σε διάλυμα SBF.



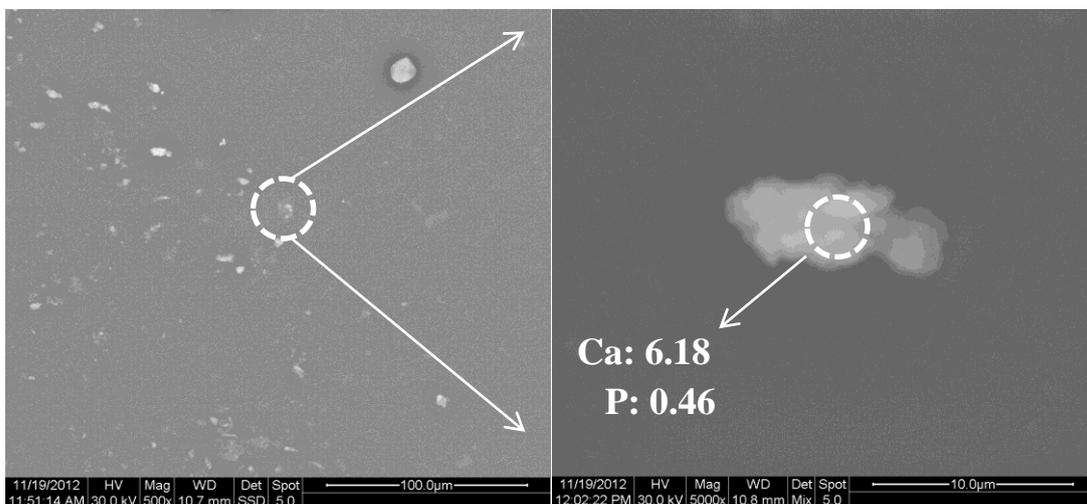
**Σχήμα 9.46:** Νανοςύνθετο 5phr Aer R972/LMW PDMS συμπύκνωσης μετά το πέρας 21 ημερών σε διάλυμα SBF.



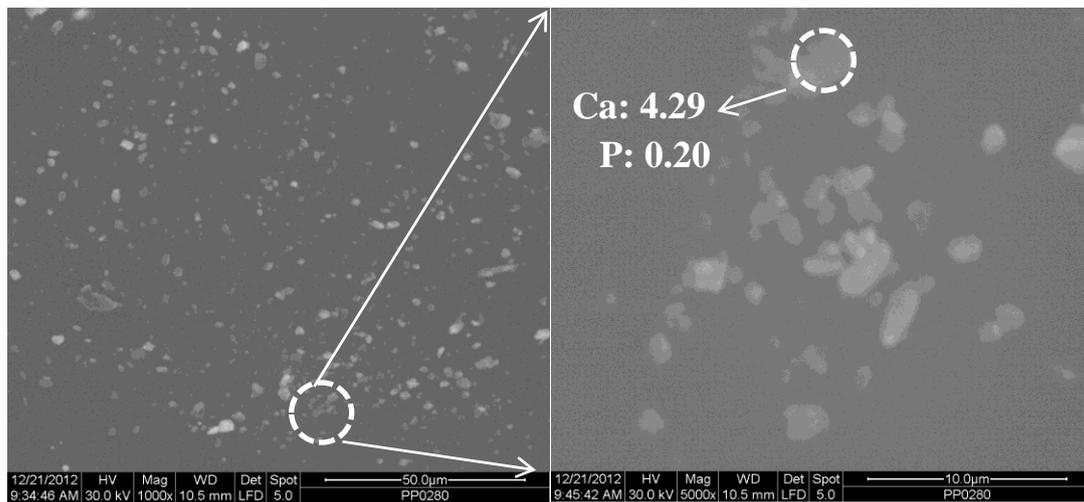
**Σχήμα 9.47:** Νανοσύνθετο 5phr Aer R972/LMW PDMS συμπύκνωσης μετά το πέρας 40 ημερών σε διάλυμα SBF.



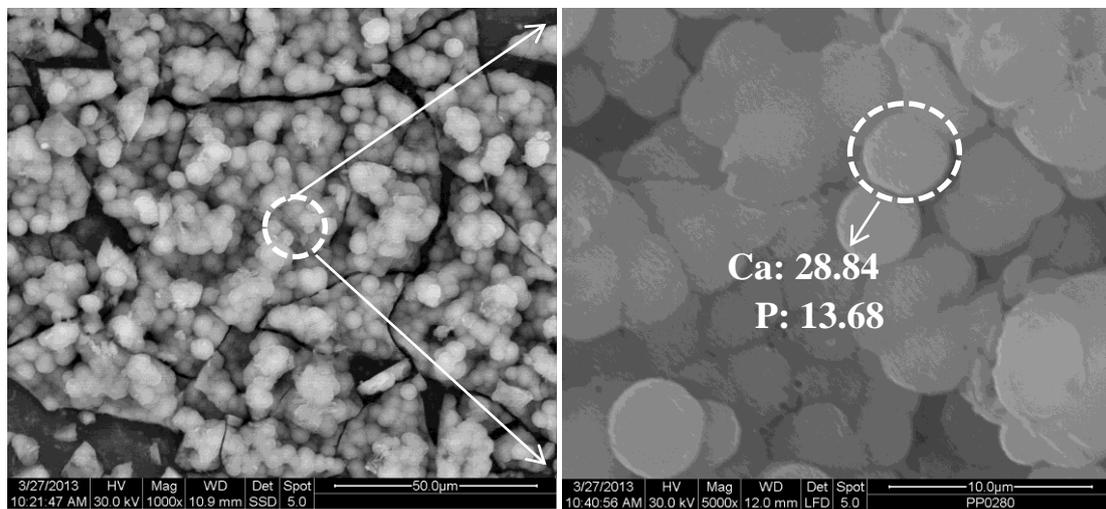
**Σχήμα 9.48:** Νανοσύνθετο 5phr HA/LMW PDMS συμπύκνωσης πριν την εμφύσηση σε διάλυμα SBF.



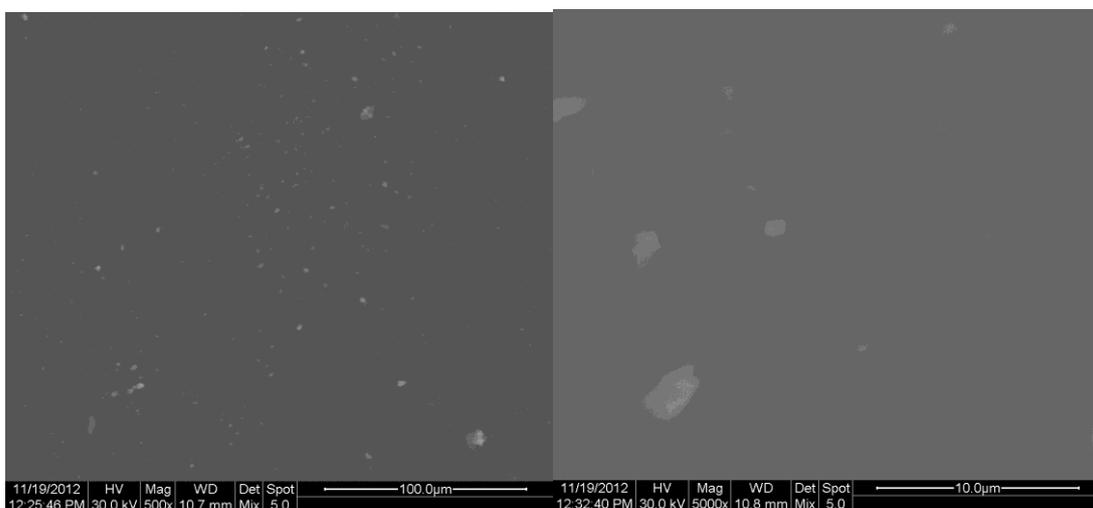
**Σχήμα 9.49:** Νανοσύνθετο 5phr HA/LMW PDMS συμπύκνωσης μετά το πέρας 7 ημερών σε διάλυμα SBF.



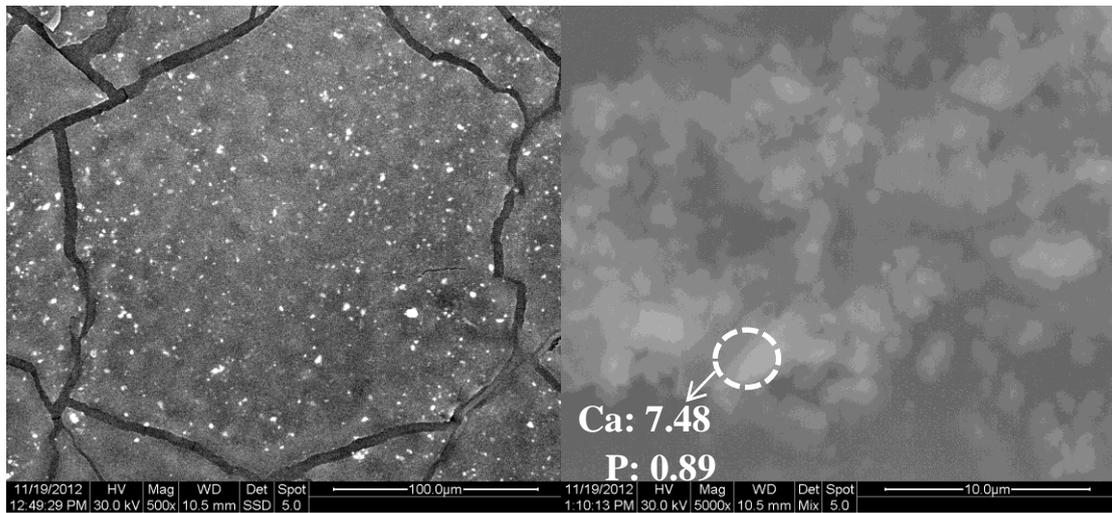
**Σχήμα 9.50:** Νανοςύνθετο 5hr HA/LMW PDMS συμπύκνωσης μετά το πέρας 21 ημερών σε διάλυμα SBF.



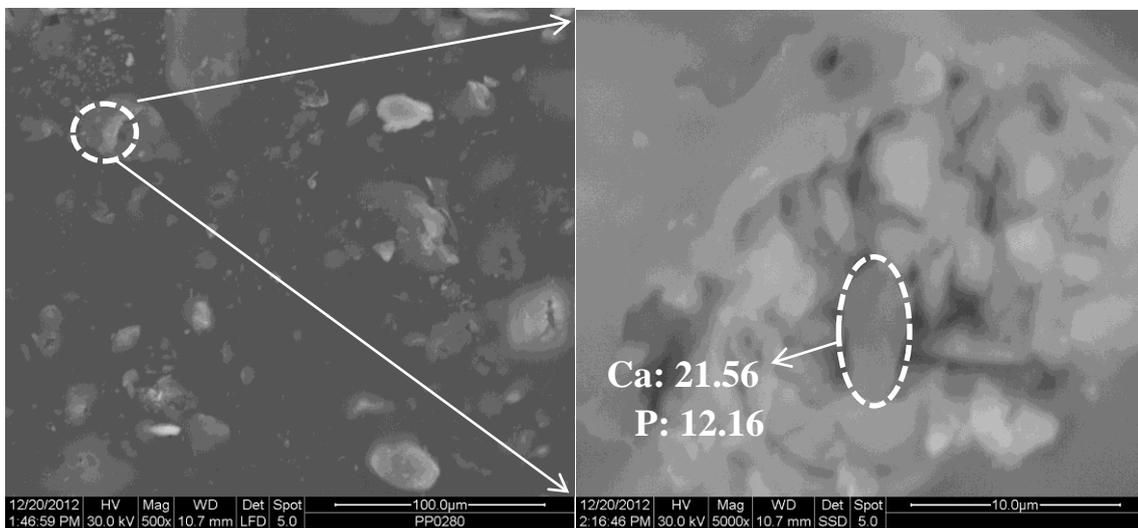
**Σχήμα 9.51:** Νανοςύνθετο 5hr HA/LMW PDMS συμπύκνωσης μετά το πέρας 40 ημερών σε διάλυμα SBF.



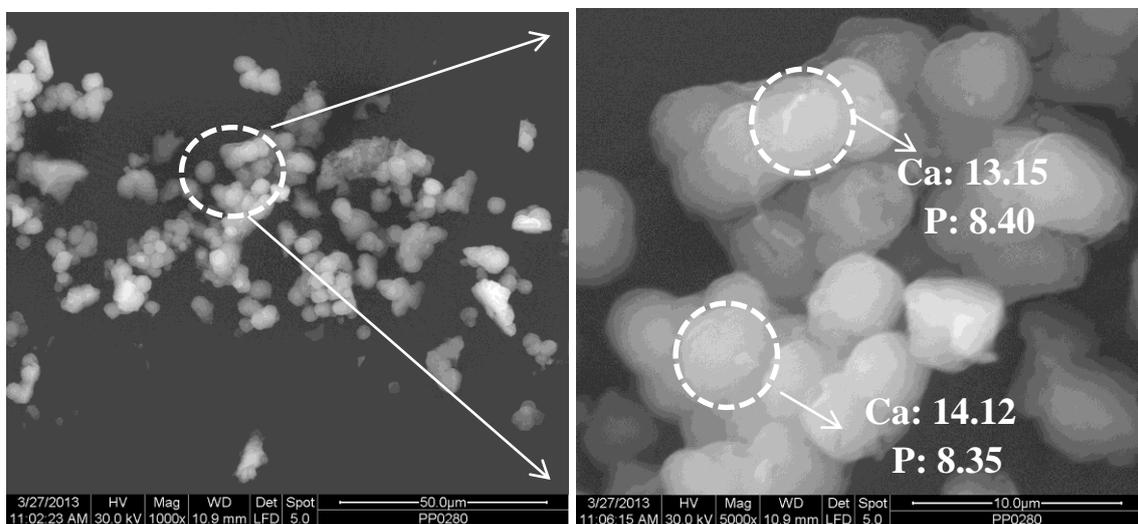
**Σχήμα 9.52:** Νανοςύνθετο 5hr BG/LMW PDMS συμπύκνωσης πριν την εμβάπτιση σε διάλυμα SBF.



**Σχήμα 9.53:** Νανοςύνθετο 5hr BG/LMW PDMS συμπύκνωσης μετά το πέρας 7 ημερών σε διάλυμα SBF.

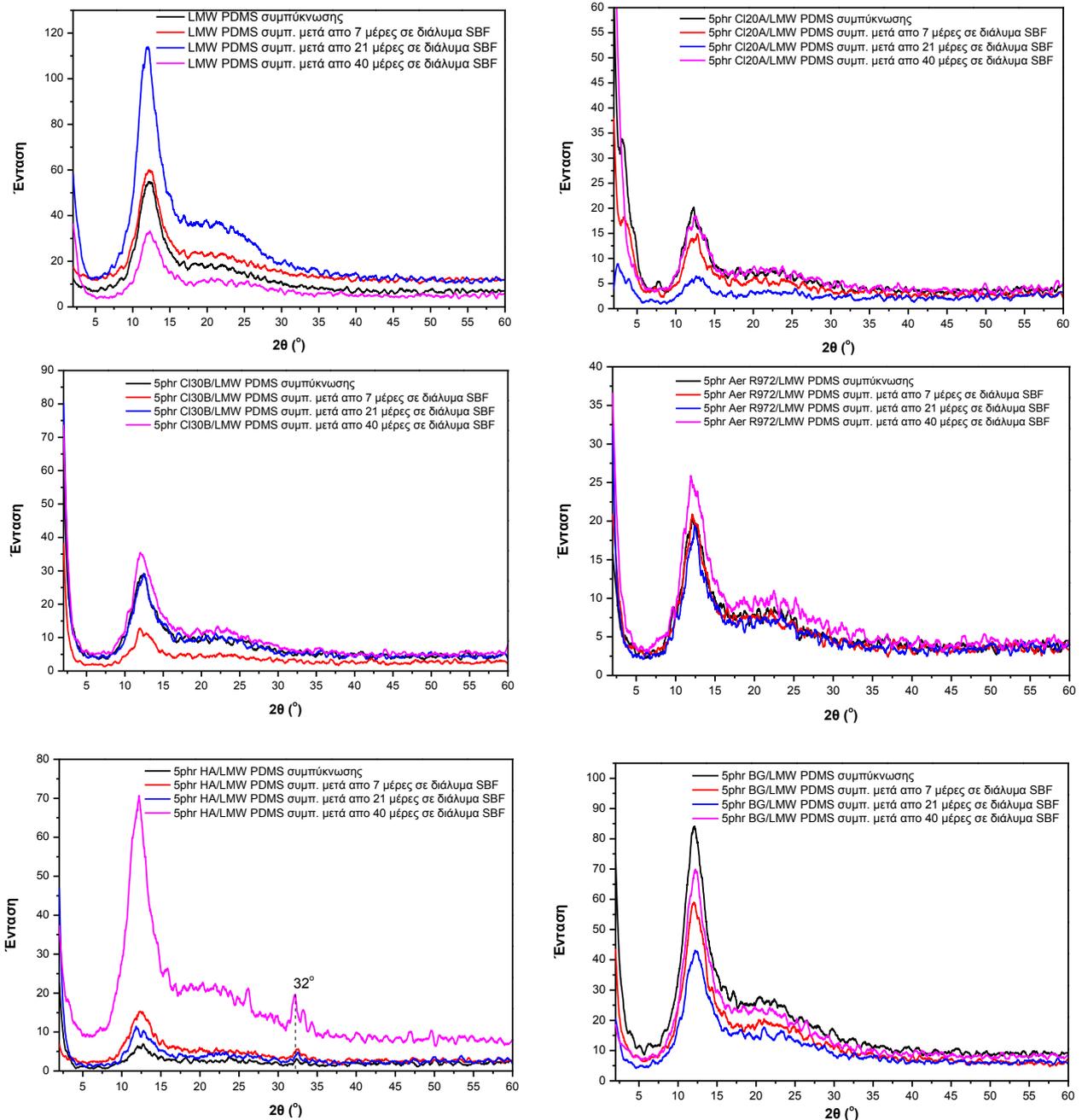


**Σχήμα 9.54:** Νανοςύνθετο 5hr BG/LMW PDMS συμπύκνωσης μετά το πέρας 21 ημερών σε διάλυμα SBF.



**Σχήμα 9.55:** Νανοςύνθετο 5hr BG/LMW PDMS συμπύκνωσης μετά το πέρας 40 ημερών σε διάλυμα SBF.

Η επιφάνεια των νανοσυνθέτων μετά την εμβάπτιση σε SBF, μελετήθηκε επίσης με περίθλαση ακτίνων Χ. Από τα φάσματα που ελήφθησαν, μετά το πέρας των 7, 14 και 21 ημερών, δεν παρατηρείται κορυφή περίθλασης που να αντιστοιχεί στην δημιουργία κρυσταλλικού απατίτη στην επιφάνεια όλων των νανοσυνθέτων που μελετήθηκαν. Μετά το πέρας των 40 ημερών εμβάπτισης, διαπιστώνεται αύξηση της έντασης της κορυφής σε γωνία  $2\theta=32^\circ$  στα νανοσύνθετα με μέσο ενίσχυσης υδροξυαπατίτη, γεγονός που αποδίδεται στη δημιουργία στρώματος υδροξυαπατίτη στην επιφάνειά τους.



**Σχήμα 9.56:** Διάγραμμα XRD νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης, πριν και μετά την εμβάπτιση για 7, 14, 21, 40 μέρες σε διάλυμα SBF.

Οι Chen et al. <sup>[29]</sup> μελέτησαν τη δυνατότητα σχηματισμού απατίτη στην επιφάνεια νανοσυνθέτων τροποποιημένης πολυσιλοξάνης συμπίκνωσης με σωματίδια  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ , μετά την εμβάπτιση σε διάλυμα, προσομοίωσης των σωματικών υγρών. Από τα

αποτελέσματα της μελέτης τους, διαπιστώθηκε η δημιουργία απατίτη στην επιφάνεια των δοκιμίων μετά από την τρίτη κιόλας μέρα εμφάνισης. Η δομή του σχηματιζόμενου απατίτη ανιχνεύθηκε μέσω της περίθλασης ακτίνων X, της φασματοσκοπίας Raman και μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης. Μετά την εμφάνιση των νανοσυνθέτων στο διάλυμα SBF παρατηρείται αποδέσμευση ιόντων ασβεστίου, με αποτέλεσμα την αύξηση της ιοντικής δραστηριότητας στο διάλυμα. Η ιοντοεναλλαγή μεταξύ ιόντων ασβεστίου και  $H_3O^+$  οδηγεί στην εμφάνιση ομάδων Si-OH και Ti-OH στην επιφάνεια των δειγμάτων. Οι ομάδες αυτές, σε συνδυασμό με την αυξημένη ιοντική δραστηριότητα επάγουν την πυρήνωση του απατίτη. Η ανάπτυξη των πυρήνων απατίτη αρχίζει αυθόρμητα καταναλώνοντας τα ιόντα ασβεστίου και φωσφόρου, που απομένουν στο διάλυμα SBF. Έτσι, δημιουργείται ταχύτατα ο κρυσταλλικός απατίτης στην επιφάνεια των δειγμάτων γεγονός, που αποδεικνύει τη βιοδραστικότητα την υβριδίων τροποποιημένης πολυσιλοξάνης. Τέλος, η ενσωμάτωση του διοξειδίου του τιτανίου στο σύστημα αυτό ενισχύει τις μειωμένες μηχανικές ιδιότητες του υλικού.

Ανάλογα αποτελέσματα διαπιστώθηκαν και από τους Tsuru et al. <sup>[30]</sup>, οι οποίοι μελέτησαν τη δημιουργία κρυσταλλικού απατίτη στην επιφάνεια τροποποιημένης πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης με ιόντα ασβεστίου. Από τα αποτελέσματα της μελέτης τους διαπιστώθηκε η δημιουργία κρυσταλλικού απατίτη στην επιφάνειά του υλικού, μετά την εμφάνιση σε διάλυμα SBF.

Οι Yabuta et al. <sup>[31]</sup> χρησιμοποίησαν χλωριούχο ασβέστιο, για την ενίσχυση της βιοδραστικότητας της πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης. Η δημιουργία του απατίτη στην επιφάνεια του υλικού μελετήθηκε μέσω της περίθλασης ακτίνων X, μέσω της φασματοσκοπίας NMR και μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης. Μέσω της ανάλυσης EDAX διαπιστώθηκε η παρουσία σωματιδίων στην επιφάνεια του υλικού, με έντονη περιεκτικότητα σε ασβέστιο και φώσφορο. Η δημιουργία απατίτη στο πορώδες της επιφάνειας διαπιστώθηκε από την τρίτη ημέρα εμφάνισης, ενώ σε αντίστοιχα πορώδη πολυσιλοξάνη χωρίς την παρουσία ιόντων ασβεστίου, δε διαπιστώθηκε αντίστοιχη συμπεριφορά ακόμη και μετά από επτά ημέρες εμφάνισης. Η περαιτέρω αύξηση του χρόνου εμφάνισης οδηγεί σε επιπλέον αύξηση της περιεκτικότητας των σωματιδίων απατίτη στην επιφάνεια της τροποποιημένης πολυσιλοξάνης.

Οι Karamitakahara et al. <sup>[32]</sup> συνέθεσαν νανοσύνθετα PDMS – CaO – SiO<sub>2</sub>. Η μελέτη της δημιουργίας απατίτη στην επιφάνεια του υλικού πραγματοποιήθηκε μέσω της περίθλασης ακτίνων X, μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης και τέλος μέσω της στοιχειακής ανάλυσης ICP. Από τα αποτελέσματα της μελέτης διαπιστώθηκε ότι η εμφάνιση των νανοσυνθέτων έχει ως αποτέλεσμα την αποδέσμευση ιόντων ασβεστίου στο διάλυμα, αυξάνοντας την ιοντική δραστηριότητα η οποία συμβάλει στην επιτάχυνση της δημιουργίας πυρήνων απατίτη. Η αύξηση της περιεκτικότητας του δραστικού μέσου βελτιώνει τη βιοδραστικότητα δημιουργώντας περισσότερα κέντρα πυρήνωσης απατίτη, με αποτέλεσμα να αυξάνεται ο ρυθμός ανάπτυξης του κρυσταλλικού απατίτη στην επιφάνεια του υλικού. Η δημιουργία απατίτη στην επιφάνεια των νανοσυνθέτων διαπιστώθηκε από την τρίτη ημέρα εμφάνισης, ενώ η αποδέσμευση των ιόντων ασβεστίου ανιχνεύθηκε από την αρχή της εμφάνισης. Τέλος, δε διαπιστώθηκε μεταβολή των μηχανικών ιδιοτήτων με τη μεταβολή της συγκέντρωσης ιόντων ασβεστίου, λόγω της μη μεταβολής του ανόργανου SiO<sub>2</sub> στη μήτρα της πολυσιλοξάνης.

Σε περαιτέρω έρευνα των Kamitakahara et al. <sup>[33]</sup> χρησιμοποιήθηκε πολυσιλοξάνη συμπύκνωσης ενισχυμένη με σωματίδια διοξειδίου του τιτανίου, έτσι ώστε να μελετηθεί η

ικανότητα σχηματισμού απατίτη στην επιφάνεια του υλικού. Μέσω της περίθλασης ακτίνων X και της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης διαπιστώθηκε ότι, η παρουσία του TiO<sub>2</sub> στη μάζα του ελαστομερούς δημιουργεί ιοντική δραστηριότητα, η οποία οδηγεί στη δημιουργία απατίτη στην επιφάνεια του υλικού. Η συμπεριφορά αυτή σε συνδυασμό με την προηγούμενη μελέτη τους <sup>[32]</sup>, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η απουσία του οξειδίου του ασβεστίου δεν επηρεάζει την ανάπτυξη κρυσταλλικού απατίτη στην επιφάνεια του υλικού.

Οι Salinas et al. <sup>[27]</sup> μελέτησαν την επίδραση της αναλογίας του μέσου διασταύρωσης στη βιοδραστικότητα νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης με νανοσωματίδια οξειδίου του ασβεστίου και διοξειδίου του πυριτίου. Από τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας υπερέθρου με μετασχηματισμό Fourier, διαπιστώθηκαν δύο νέες κορυφές (601-568 cm<sup>-1</sup>), που αντιστοιχούν στη δόνηση τάσης του δεσμού δ(P-O-P). Η συμπεριφορά αυτή διαπιστώθηκε μετά το πέρας τριών ημερών εμβάπτισης σε διάλυμα SBF και απεδόθη στη δημιουργία κρυσταλλικού απατίτη στην επιφάνεια των συνθέτων, γεγονός το οποίο επιβεβαιώθηκε και μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, καθώς και μέσω της στοιχειακής ανάλυσης EDAX.

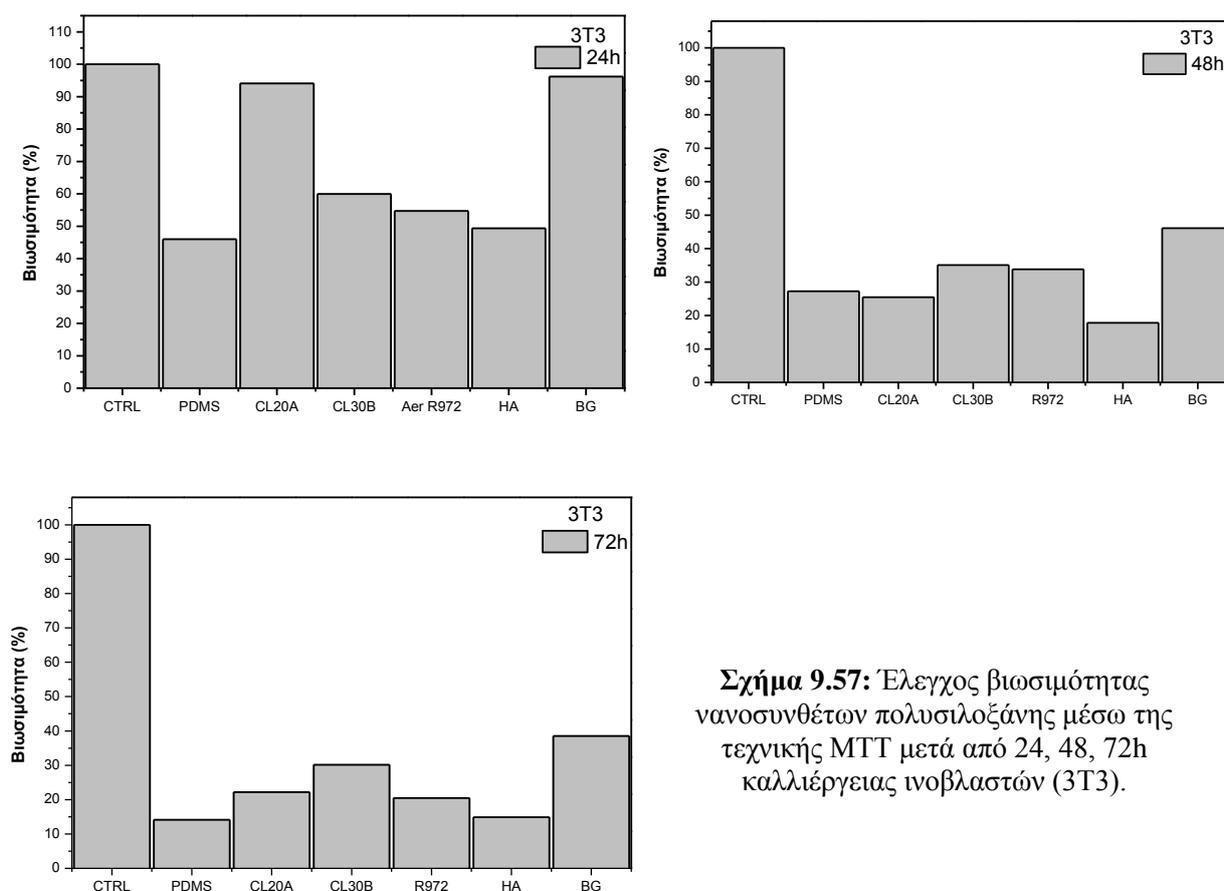
Οι Prokhorowicz et al. <sup>[34]</sup> χρησιμοποίησαν χλωριούχο ασβέστιο και τριαιθυλοφώσφορο, για την ενίσχυση της βιοδραστικότητας της πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης. Μετά το πέρας της πέμπτης ημέρας εμβάπτισης σε διάλυμα προσομοίωσης των σωματικών υγρών, παρατηρήθηκε μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, η δημιουργία στρώματος υδροξυαπατίτη στην επιφάνεια των νανοσυνθέτων. Η παραμονή των νανοσυνθέτων στο διάλυμα για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα οδηγεί στην αύξηση του πάχους του πορώδους στρώματος. Τέλος, μέσω της περίθλασης ακτίνων X διαπιστώθηκε η εναπόθεση χλωριούχου νατρίου στην επιφάνεια της ενισχυμένης πολυσιλοξάνης, η οποία μετά το πέρας δέκα ημερών αντικαταστάθηκε από κρυσταλλικό υδροξυαπατίτη, συμπεριφορά που καταδεικνύει την απαίτηση χρόνου για τη μετατροπή του άμορφου φωσφορικού ασβεστίου σε ημικρυσταλλικό υδροξυαπατίτη.

## 9.5 Μελέτη της βιοσυμβατότητας μέσω κυτταροκαλλιιεργειών

Η βιοσυμβατότητα των νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης, μελετήθηκε μέσω του ελέγχου της βιωσιμότητας των κυττάρων με την τεχνική MTT. Η δοκιμή MTT είναι μια εργαστηριακή τυποποιημένη χρωματομετρική μέθοδος για τη μέτρηση του πολλαπλασιασμού των κυττάρων. Η δοκιμασία MTT βασίζεται στην ιδιότητα των ζωντανών (μεταβολικά ενεργών) κυττάρων να ανάγουν ένα άλας του τετραζολίου, με τη βοήθεια του μιτοχονδριακού ενζύμου ηλεκτρική αφυδρογονάση, στην παραγωγή ιωδών κρυστάλλων φορμαζάνης. Οι κρύσταλλοι αυτοί είναι δυνατό να διαλυτοποιηθούν με τη βοήθεια κατάλληλων οργανικών διαλυτών και να προσδιοριστεί στη συνέχεια φασματοφωτομετρικά (οπτική απορρόφηση) η έκταση της αντίδρασης. Όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των ζωντανών κυττάρων τόσο πιο έντονος είναι ο σχηματισμός των κρυστάλλων και τόσο μεγαλύτερη οπτική απορρόφηση καταγράφεται σε μήκος κύματος 570nm <sup>[35]</sup>.

Η βιωσιμότητα των κυττάρων (πρώιμη σειρά ινοβλαστών 3T3, και πρώιμη σειρά οστεοβλαστών MG 63) υπολογίστηκε από τον επί τοις % λόγο της απορρόφησης μεταξύ του εκάστοτε μελετώμενου υποστρώματος προς το δείγμα αναφοράς (καλλιέργεια στο

υπόστρωμα του τρυβλίου). Από το Σχήμα 9.57, διαπιστώνεται ότι μετά το πέρας 24 ωρών καλλιέργειας ινοβλαστών, η ενσωμάτωση όλων των εξεταζόμενων μέσων ενίσχυσης οδηγεί σε μεγαλύτερη βιωσιμότητα συγκριτικά με την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη. Τα νανοσωματίδια πιθανόν λειτουργούν ως κέντρα προσκόλλησης και ανάπτυξης των κυττάρων με αποτέλεσμα να βελτιώνουν τη βιοσυμβατότητα του υλικού. Τα σύνθετα του βιοδραστικού γυαλιού καθώς και του οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη με οργανική τροποποίηση του διαιθυλ-τεταρτοταγούς αμμωνίου με υδρογονωμένη αλειφατική αλυσίδα (Cloisite 20A), επιδεικνύουν σχεδόν ανάλογη συμπεριφορά με το δείγμα αναφοράς, ενώ η ενσωμάτωση των υπολοίπων μέσων ενίσχυσης οδηγεί σε μικρότερα ποσοστά βιωσιμότητας. Μετά το πέρας των 48h, διαπιστώνεται ότι ο πολλαπλασιασμός των κυττάρων, ευνοείται σε μεγαλύτερο βαθμό στο τρυβλίο αναφοράς από ότι στα νανοςύνθετα πολυσιλοξάνης. Η υψηλότερη βιωσιμότητα παραμένει στα σύνθετα βιοδραστικού γυαλιού, ακολουθούν τα σύνθετα του οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη με οργανική τροποποίηση του μεθυλ, διαιθυλο-τεταρτοταγούς αμμωνίου με αλειφατική αλυσίδα (Cloisite 30B) και του διοξειδίου του πυριτίου, ενώ στα σύνθετα με Cloisite 20A και υδροξυαπατίτη παρατηρήθηκε μικρότερη βιωσιμότητα συγκριτικά με τη μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη. Ανάλογη συμπεριφορά διαπιστώνεται και μετά το πέρας των 72h, όπου τα νανοςύνθετα με βιοδραστικό γυαλί επιδεικνύουν την υψηλότερη βιωσιμότητα όλων των υπολοίπων νανοςυνθέτων που μελετήθηκαν.

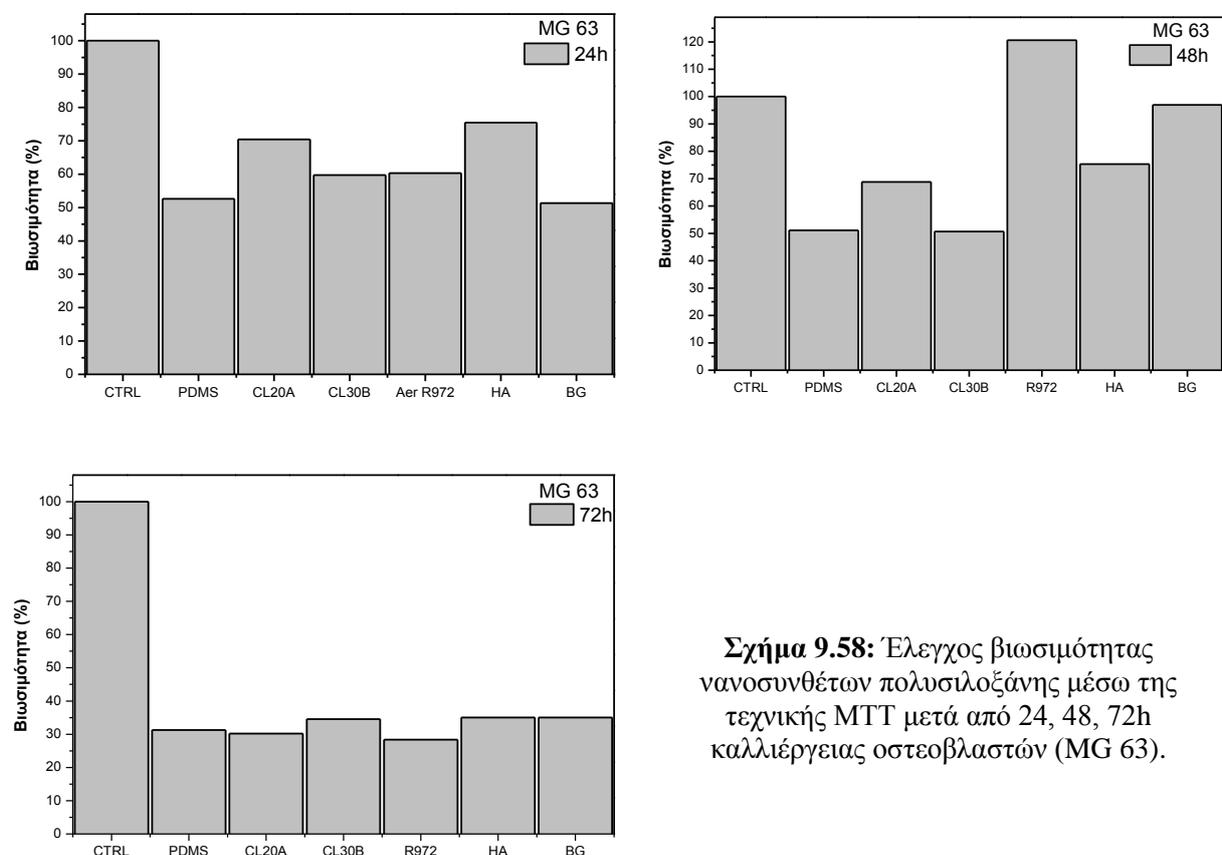


**Σχήμα 9.57:** Έλεγχος βιωσιμότητας νανοςυνθέτων πολυσιλοξάνης μέσω της τεχνικής MTT μετά από 24, 48, 72h καλλιέργειας ινοβλαστών (3T3).

Συνοψίζοντας, η ενσωμάτωση του βιοδραστικού γυαλιού στην πολυσιλοξάνη συμπύκνωσης, φαίνεται να οδηγεί στα υψηλότερα ποσοστά βιωσιμότητας, συγκριτικά όλων των υπολοίπων μέσων ενίσχυσης. Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται στην σύσταση του μέσου

ενίσχυσης, όπου ο συνδυασμός και η αναλογία των οξειδίων του, δημιουργούν κατάλληλα «κέντρα» προσκόλλησης και πολλαπλασιασμού των κυττάρων. Η βιωσιμότητα των κυττάρων στην επιφάνεια όλων των υβριδικών συστημάτων της πολυσιλοξάνης μειώνεται σημαντικά μετά από 48 και 72 ώρες καλλιέργειας, σε σχέση με το δείγμα αναφοράς του πολυστερενίου.

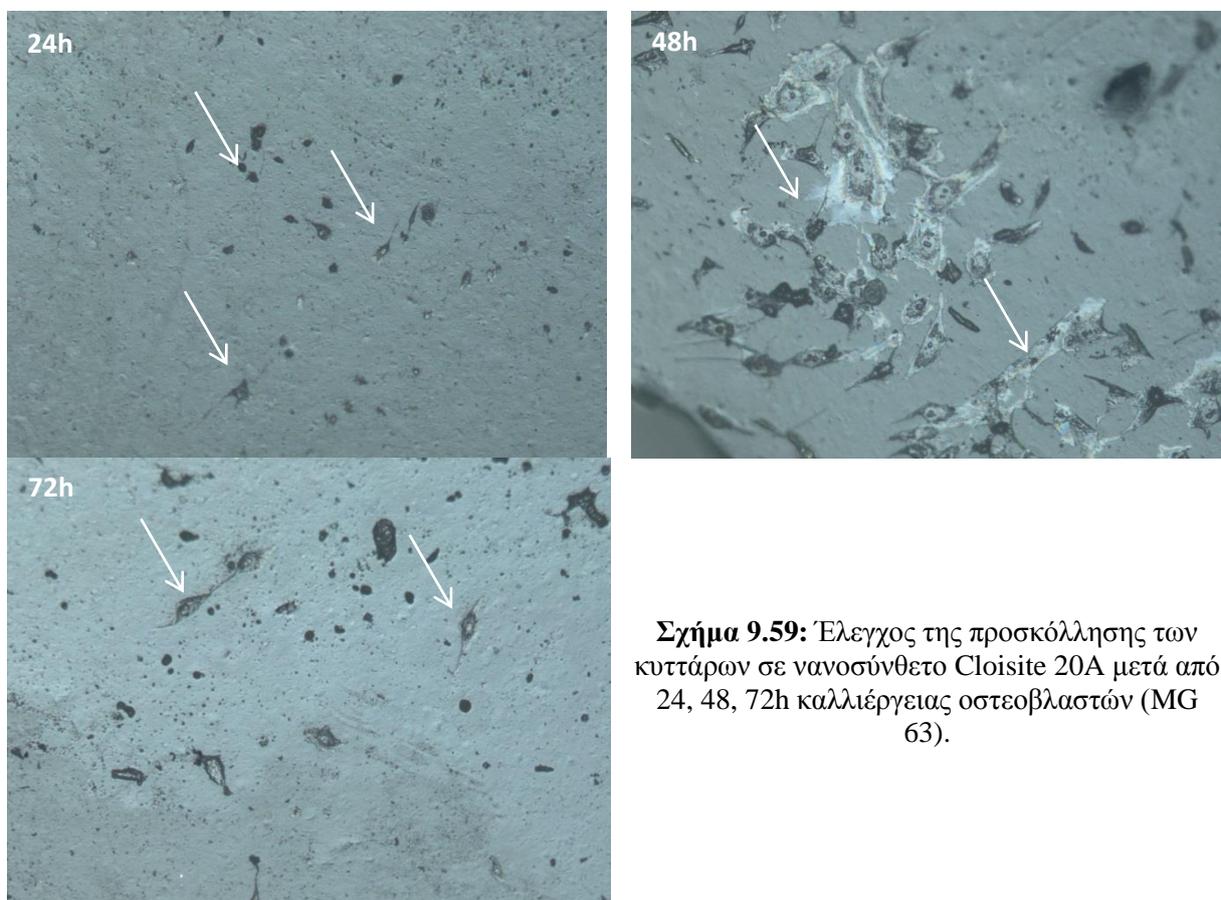
Μετά το πέρας 24 ωρών καλλιέργειας οστεοβλαστών στα υποστρώματα νανοσυνθέτων, διαπιστώνεται μικρή αύξηση της βιωσιμότητας των κυττάρων συγκριτικά με τη μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη (Σχήμα 9.58). Συγκεκριμένα, τα δοκίμια των ενισχυμένων ελαστομερών με Cloisite 20A και υδροξυαπατίτη, παρουσιάζουν την μεγαλύτερη βιωσιμότητα, ακολουθούν τα σύνθετα Cloisite 30B και διοξειδίου του πυριτίου, ενώ τα σύνθετα του βιοδραστικού γυαλιού, παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά με την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη. Όπως αναφέρθηκε και στην περίπτωση της καλλιέργειας των ινοβλαστών, τα ανόργανα μέσα ενίσχυσης, δείχνουν να ευνοούν την προσκόλληση των κυττάρων στην επιφάνεια του υλικού, με αποτέλεσμα να ευνοείται ο πολλαπλασιασμός τους. Μετά από 48 ώρες καλλιέργειας, η βιωσιμότητα των οστεοβλαστών διατηρείται σε ικανοποιητικά επίπεδα σε όλους του εξεταζόμενους τύπους υποστρώματος/νανοσύνθετου. Τα νανοσύνθετα του διοξειδίου του πυριτίου παρουσιάζουν μεγαλύτερο ποσοστό βιωσιμότητας από όλα τα εξεταζόμενα συστήματά της καθώς και του τρυβλίου (αναφοράς). Σημαντική αύξηση της βιωσιμότητας, διαπιστώθηκε και στα σύνθετα του βιοδραστικού γυαλιού και του υδροξυαπατίτη, με τη συμπεριφορά αυτή να αποδίδεται στην παρουσία ενώσεων φιλικών στο περιβάλλον των οστεοβλαστών, οι οποίες προέρχονται από την σύσταση των νανοσωματιδίων, οδηγώντας στην αύξηση της βιοσυμβατότητας του ελαστομερούς.



**Σχήμα 9.58:** Έλεγχος βιωσιμότητας νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης μέσω της τεχνικής MTT μετά από 24, 48, 72h καλλιέργειας οστεοβλαστών (MG 63).

Μείωση της βιωσιμότητας διαπιστώνεται και μετά το πέρας των 72h καλλιέργειας, όπου η παρουσία των ασβεστούχων νανοσωματιδίων (βιοδραστικό γυαλί και υδροξυαπατίτης) και του Cloisite 30B οδηγεί σε μικρότερη μείωση έναντι των υπολοίπων νανოსυνθέτων. Αντίθετα η παρουσία του Cloisite 20A και του διοξειδίου του πυριτίου, δεν φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά τη βιωσιμότητα που διαπιστώθηκε στο μη ενισχυμένο ελαστομερές.

Μετά το πέρας των 24, 48 και 72 ωρών, όλα τα δείγματα εμβαπτίστηκαν σε γλουταραλδευδη 2,5% και παρατηρήθηκαν σε οπτικό μικροσκόπιο (Nikon, Eclipse 600M, Japan) σε διάφορες μεγεθύνσεις. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 9.59, η υδρόφοβη επιφάνεια των ελαστομερών, επηρεάζει την κυτταρική προσκόλληση των κυττάρων, ειδικότερα στις 24 ώρες καλλιέργειας. Μετά από 48 ώρες καλλιέργειας, η συμπεριφορά αυτή διαφοροποιείται, με τον κυτταρικό πληθυσμό να αυξάνεται και να διαπιστώνεται εμφανώς η ατρακτοειδής χαρακτηριστική μορφολογία τους. Τέλος, μετά από 72 ώρες καλλιέργειας, ο πληθυσμός των κυττάρων φαίνεται να μειώνεται, γεγονός που αποδίδεται στην πιθανή αποκόλλησή τους από το υπόστρωμα της καλλιέργειας.



**Σχήμα 9.59:** Έλεγχος της προσκόλλησης των κυττάρων σε νανοσύνθετο Cloisite 20A μετά από 24, 48, 72h καλλιέργειας οστεοβλαστών (MG 63).

Παρόμοια συμπεριφορά διαπιστώθηκε και από τους Bal et al. <sup>[35]</sup>, οι οποίοι μελέτησαν τη βιωσιμότητα κυτταρικής σειράς (L929) σε υποστρώματα τριών διαφορετικών εμπορικών τύπων μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης. Από τα αποτελέσματα της μελέτης διαπιστώθηκε μικρότερη βιωσιμότητα μετά από 48 και 72h συγκριτικά των 24h, γεγονός που απεδόθη στην πιθανή αποκόλληση των κυττάρων από τα υποστρώματα πολυσιλοξάνης. Ανάλογη συμπεριφορά στη βιωσιμότητα, διαπιστώθηκε και μετά το πέρας 150 και 300h επιταχυνόμενης γήρανσης, με τα ποσοστά βιωσιμότητας να μην μεταβάλλονται σημαντικά.

Σε εργασία των Polyzois et al. <sup>[36]</sup>, μελετήθηκαν οι ιδιότητες και η βιοσυμβατότητα τριών εμπορικά διαθέσιμων πολυσιλοξάνων (A-2186, Silbione και Mollomed). Από τα αποτελέσματα της μελέτης δεν διαπιστώθηκε τοξικότητα, ωστόσο διαπιστώθηκε καλή μηχανική συμπεριφορά και από τους τρεις τύπους πολυσιλοξάνης, με μικρές διαφοροποιήσεις από τύπο σε τύπο. Σε περαιτέρω μελέτη των ίδιων ερευνητών, δεν παρατηρήθηκε τοξικότητα σε πέντε διαφορετικούς τύπους πολυσιλοξάνης, διαπιστώθηκε όμως διαφορά στην βιωσιμότητα και στον πολλαπλασιασμό των κυττάρων. Η συμπεριφορά αυτή απεδόθη στην διαφορετική χημική σύσταση του εκάστοτε τύπου πολυσιλοξάνης καθώς και στα διαφορετικής χημικής σύστασης παραπροϊόντα που δημιουργούνται κατά το βουλκανισμό και απελευθερώνονται στο περιβάλλον μέσο.

Οι Mirzadeh et al. <sup>[37]</sup>, μελέτησαν την επίδραση της πυκνότητας πλέγματος ελαστομερούς πολυσιλοξάνης στη βιοσυμβατότητα μέσω πειραμάτων καλλιέργειας ινοβλαστικής σειράς ποντικών (L929). Από τα αποτελέσματα της μελέτης, διαπιστώθηκε ότι η πυκνότητα πλέγματος και η κινητικότητα των αλυσίδων επηρεάζουν την προσκόλληση των κυττάρων στην επιφάνεια του υλικού. Στην ίδια μελέτη κατέληξαν σε μια κρίσιμη αναλογία του μέσου διασταύρωσης όπου η βιωσιμότητα των κυττάρων φθάνει στην μέγιστη τιμή της.

Η επίδραση της πυκνότητας του πλέγματος στην βιοσυμβατότητα ελαστομερούς πολυσιλοξάνης προσθήκης μελετήθηκε και από τους Whitesides et al. <sup>[38]</sup>. Από τα αποτελέσματα της μελέτης τους, διαπιστώθηκε ότι η περίσσεια του μέσου διασταύρωσης επηρεάζει την ανάπτυξη και την προσκόλληση των κυτταρικών σειρών HUAECs και HeLa, αντίθετα η περίσσεια πολυσιλοξάνης φαίνεται να μην δρα αρνητικά σε όλες τις κυτταρικές σειρές που μελετήθηκαν.

Οι Thein-Han et al. <sup>[39]</sup>, μελέτησαν την ανάπτυξη κυτταρικής σειράς (MC3T3-E1) σε υποστρώματα πολυσιλοξάνης προσθήκης και στα νανοσύνθετα αυτής με νανοσωματίδια υδροξυαπατίτη. Από τα αποτελέσματα της μελέτης τους διαπιστώθηκε ότι, η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων υδροξυαπατίτη οδηγεί σε υψηλότερα ποσοστά βιωσιμότητας συγκριτικά με την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη, καθώς και σε καλύτερη προσκόλληση των κυττάρων στην επιφάνεια του υλικού. Η συμπεριφορά αυτή απεδόθη στην αυξημένη βιοσυμβατότητα που προσδίδει ο υδροξυαπατίτης, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται κέντρα με υψηλή τραχύτητα στην επιφάνεια του υλικού, κατάλληλα για την πρόσδεση των κυττάρων. Ανάλογη συμπεριφορά έχει διαπιστωθεί και σε ικριώματα χιτοζάνης-υδροξυαπατίτη, τα οποία παρουσιάζουν εξαιρετική συμβατότητα με τα κύτταρα. Επίσης, η εισαγωγή του υδροξυαπατίτη προσδίδει υψηλή βιοσυμβατότητα και με τα κύτταρα του αίματος, όπως μελετήθηκε από τους Shansong et al. <sup>[40]</sup>.

Οι Ignjatovic et al. <sup>[41]</sup>, μελέτησαν την επίδραση των νανοσωματιδίων υδροξυαπατίτη στην βιοσυμβατότητα των νανοδοθέντων πολυσιλοξάνης, μέσω *in vivo* πειραμάτων σε ποντίκια για 10 ημέρες. Από τα αποτελέσματα της μελέτης τους διαπιστώθηκε ότι, η ενσωμάτωση του υδροξυαπατίτη αυξάνει την βιοσυμβατότητα του υλικού, λόγω της αύξησης των προσκολλημένων κυττάρων στην επιφάνεια του υλικού. Ωστόσο, η περαιτέρω αύξηση της αναλογίας του μέσου ενίσχυσης, δεν φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά την πρόσδεση και τον πολλαπλασιασμό των κυττάρων στην επιφάνεια του υλικού.

## 9.6 Συμπεράσματα

Λαμβάνοντας υπόψη τα κλινικά προβλήματα παρουσιάζονται κατά τη χρήση των σιλικονών ως πρώτες ύλες στη γναθοπροσωπική προσθετική λόγω υποβάθμισης των μηχανικών ιδιοτήτων και αλλοίωσης των χρωματικών αποχρώσεων, πραγματοποιήθηκαν πειράματα επιταχυνόμενης γήρανσης σε δοκίμια σιλικόνης συμπύκνωσης που ενισχύθηκε με οργανικά τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη (Cloisite 30B) καθώς και σε δοκίμια αναφοράς. Από τη μελέτη της επίδρασης της επιταχυνόμενης γήρανσης μέσω της φασματοσκοπίας υπερίθρου με μετασχηματισμό Fourier, δεν παρατηρήθηκε αλλαγή στην χημική δομή της πολυσιλοξάνης. Πιο συγκεκριμένα, δεν διαπιστώθηκαν νέες κορυφές οι οποίες αντιστοιχούν σε απορροφήσεις από ομάδες οξυγόνου ή άλλων προϊόντων οξειδωσης τόσο για την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη όσο και για το νανοσύνθετο αυτής. Επίσης, δεν διαπιστώνονται αλλαγές στις θερμοκρασίες κρυστάλλωσης, υαλώδους μετάπτωσης και τήξης πριν και μετά την έκθεση σε περιβάλλον επιταχυνόμενης γήρανσης. Μικρή αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης παρατηρείται με την εισαγωγή των νανοσωματιδίων του Cloisite 30B, πιθανόν λόγω της αύξησης της πυκνότητας πλέγματος και της μείωσης του ελεύθερου όγκου του πολυμερούς. Μικρή μείωση των τιμών της ενθαλπίας τήξης διαπιστώθηκε μετά την έκθεση σε γήρανση στην μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη και στο αντίστοιχο νανοσύνθετο, συμπεριφορά που αποδίδεται σε πιθανό σχισμό των αλυσίδων λόγω της ακτινοβολίας αλλά και στον περαιτέρω βουλκανισμό που πραγματοποιείται με αποτέλεσμα να μεταβάλλεται η κρυσταλλικότητα του υλικού. Οι μεταβολές αυτές, στην πυκνότητα πλέγματος, πιθανόν επηρεάζουν και τη θερμική σταθερότητα του υλικού. Από την μελέτη μέσω της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης, διαπιστώθηκε μείωση της θερμοκρασίας έναρξης και μέγιστου ρυθμού αποδόμησης, τόσο για την ενισχυμένη όσο και για την καθαρή πολυσιλοξάνη συμπύκνωσης. Σημαντική μείωση της αντοχής σε εφελκυσμό και της επιμήκυνσης διαπιστώθηκε στην μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη, ενώ σχεδόν ανεπηρέαστες φαίνεται να παραμένουν οι τιμές για το ενισχυμένο με μοντμοριλλονίτη ελαστομερές. Από τα αποτελέσματα της αντοχής σε εφελκυσμό συμπεραίνεται εκ νέου πως δύο ανταγωνιστικοί μηχανισμοί πραγματοποιούνται κατά τη διάρκεια της έκθεσης σε περιβάλλον γήρανσης, της σχάσης των αλυσίδων και του περαιτέρω βουλκανισμού. Η παρουσία των δύο μηχανισμών, επιβεβαιώνεται και μέσω της διόγκωσης σε τολουένιο, όπου στην περίπτωση της μη ενισχυμένης σιλικόνης μετά την γήρανση, διαπιστώνεται μείωση της πυκνότητας πλέγματος, ενώ σχεδόν ανεπηρέαστη φαίνεται να παραμένει στην περίπτωση του νανοσυνθέτου.

Από την μελέτη της μεταβολής του χρώματος, της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης, διαπιστώθηκε σημαντική μεταβολή της πράσινης χρωστικής από τις πρώτες 60 ώρες έκθεσης, ενώ αντίθετα η εμφανής μεταβολή του κίτρινου χρώματος διαπιστώθηκε μετά από 300 ώρες έκθεσης. Τα νανοσωματίδια του οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη, βελτιώνουν σημαντικά την χρωματική σταθερότητα της βαμμένης πολυσιλοξάνης τόσο με πράσινη όσο και με κίτρινη χρωστική, διατηρώντας την μεταβολή σε χαμηλότερα επίπεδα και σταθεροποιώντας την σε μικρότερη χρωματική διαφορά συγκριτικά με την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη. Τέλος, η εισαγωγή και των δύο χρωστικών ουσιών, δεν φαίνεται να προστατεύει την πολυσιλοξάνη συμπύκνωσης έναντι στην έκθεση σε περιβάλλον επιταχυνόμενης γήρανσης.

Με βάση τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι, η παρουσία του οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη ως ενισχυτικό μέσο στην πολυσιλοξάνη, προσδίδει βελτίωση των

μηχανικών ιδιοτήτων του παρθένου ελαστομερούς και πιθανόν παρέχει προστασία έναντι της γήρανσης σε περιβάλλον υγρασίας και ακτινοβολίας UV.

Ακολούθησε η *in vitro* μελέτη της αποδέσμευσης ενός υδρόφιλου φαρμάκου από συστήματα μήτρας πολυσιλοξάνης μη ενισχυμένης και ενισχυμένης με Cloisite 30B. Η επιλογή του μέσου αυτού, εκτός από την ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων, συνδέεται με την παρουσία ομάδων υδροξυλίου στην οργανική τροποποίηση που επηρεάζουν θετικά την υδροφιλικότητα του ελαστομερούς. Η μελέτη της αποδέσμευσης σε ρυθμιστικό δ/μα pH 5.4 και pH 7.4 καθώς και σε απιονισμένο νερό έδωσε σχεδόν πανομοιότυπες καμπύλες. Η ενσωμάτωση του οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη, μειώνει το ποσοστό αποδέσμευσης και περιορίζει το φαινόμενο εκτίναξης, ειδικότερα στην πολυσιλοξάνη υψηλού μοριακού βάρους. Η συμπεριφορά διαπιστώνεται σε όλες τα υπό εξέταση συστήματα έκτος από το νανοσύνθετο 2phr Cloisite 30B, όπου διαπιστώθηκε αύξηση του ποσοστού αποδέσμευσης συγκριτικά με την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη. Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται στην συνεργιστική επίδραση των υδροξυλομάδων του μέσου ενίσχυσης, της μετρονιδαζόλης και της πολυσιλοξάνης, οδηγώντας την αποδέσμευση σε υψηλότερες τιμές. Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις του μέσου ενίσχυσης δεν διαπιστώθηκε ανάλογη συμπεριφορά, πιθανόν λόγω της αύξησης του δαιδαλώδους και της παρεμπόδισης της αποδέσμευσης από τα αργιλικά πλακίδια.

Από τη συγκριτική μελέτη μεταξύ των σιλικονών συμπύκνωσης, διαπιστώνεται ότι με την αύξηση του μοριακού βάρους της μήτρας, το ποσοστό αποδέσμευσης μειώνεται. Από την μελέτη της πυκνότητας πλέγματος μέσω της διόγκωσης σε τολουένιο, διαπιστώθηκε αραιότερο πλέγμα στα σύνθετα υψηλού μοριακού βάρους, γεγονός που θα έπρεπε να ευνοεί την αποδέσμευση από τα συστήματα αυτά. Η συμπεριφορά αυτή ενισχύει την παραδοχή ότι κυρίαρχοι μηχανισμοί και στην αποδέσμευση φαίνεται να είναι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ της πολυσιλοξάνης, του μέσου ενίσχυσης, της μετρονιδαζόλης και του περιβάλλοντος μέσου. Επίσης, όπως έχει αναφερθεί, κατά το βουλκανισμό συμπύκνωσης, παράγεται προπανόλη, ως παραπροϊόν της αντίδρασης, η οποία πιθανόν παίζει σημαντικό ρόλο στην αποδέσμευση, μέσω ενός μηχανισμού διάλυσης και μεταφοράς της μετρονιδαζόλης προς τα εξωτερικά στρώματα του υλικού μέσω δημιουργίας καναλιών. Στην πολυσιλοξάνη χαμηλού μοριακού βάρους, οι ακραίες υδροξυλομάδες που λαμβάνουν χώρα στην αντίδραση βρίσκονται σε υψηλότερη συγκέντρωση, με αποτέλεσμα η συγκέντρωση του παραπροϊόντος να είναι μεγαλύτερη.

Τέλος, συγκρίνοντας του δύο διαφορετικούς τύπους πολυσιλοξάνης, διαπιστώνεται ότι η πολυσιλοξάνη προσθήκης χαμηλού μοριακού βάρους οδηγεί την αποδέσμευση σε χαμηλότερα επίπεδα συγκριτικά με την αντίστοιχο μοριακού βάρους πολυσιλοξάνη συμπύκνωσης. Όπως αναφέρθηκε και πριν, η συμπεριφορά αυτή πιθανόν να οφείλεται στην παρουσία του παραπροϊόντος της αντίδρασης συμπύκνωσης, ευνοώντας την μεταφορά της δραστικής ουσίας προς τα εξωτερικά στρώματα.

Η χρήση των πολυσιλοξανών για την παρασκευή εμφυτευμάτων για χρήση στην πλαστική χειρουργική κάνει σημαντικό τον έλεγχο της βιοσυμβατότητάς τους όταν έρθουν σε επαφή με ζωντανούς ιστούς. Σε *in-vivo* συστήματα τα κύτταρα αλληλεπιδρούν με νανοδομημένες επιφάνειες και επομένως, πολυμερικά νανοσύνθετα όπου το μέσο ενίσχυσης έχει μια διάσταση σε νανοκλίμακα, είναι βιολογικά επιθυμητή. Η παρουσία υδροξυαπατίτη στην εξωτερική επιφάνεια ενός βιοϋλικού που θα χρησιμοποιηθεί ως εμφύτευμα βοηθά στην πρόσδεσή του με γειτονικά οστά και μαλακούς ιστούς. Στην εργασία αυτή η βιοσυμβατότητα εξετάσθηκε αρχικά με εμφύτιση μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνη αναφοράς καθώς και

νανοσυνθέτων της, ενισχυμένων με μοντμοριλλονίτη (Cloisite 20A, Cloisite 30B), διοξείδιο του πυριτίου, υδροξυαπατίτη και βιοδραστικό γυαλί, σε διάλυμα προσομοίωσης σωματικών υγρών και έλεγχος στη συνέχεια του σχηματισμού στρώματος υδροξυαπατίτη στην επιφάνεια του υλικού. Από την εξέταση της επιφάνειας των δοκιμίων με φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR-ATR), δεν παρατηρήθηκε διαφοροποίηση των φασμάτων μετά την παραμονή των δοκιμίων για 7, 14, και 21 ημέρες εμβάπτισης. Μετά το πέρας των 40 ημερών εμβάπτισης, έγινε εμφανής κορυφή που συνδέεται με την παρουσία φωσφορικού ασβεστίου σε όλους τους εξεταζόμενους τύπους νανοσυνθέτων, εκτός των νανοσυνθέτων του Cloisite 30B.

Η εξέταση της επιφάνειας των εμβαπτισμένων δοκιμίων με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης καθώς και η στοιχειακή ανάλυση EDAX, έδειξε πυρήνες υδροξυαπατίτη σε όλα τα εξεταζόμενα δοκίμια πολυσιλοξάνης από την έβδομη μέρα εμβάπτισης, με την υψηλότερη συγκέντρωση να αποτυπώνεται μετά το πέρας των 40 ημερών. Η παρουσία ενώσεων του ασβεστίου και του φωσφόρου από τον υδροξυαπατίτη και το βιοδραστικό γυαλί, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ως ενισχυτικά, οδηγούν σε αύξηση της βιοενεργότητας των αντίστοιχων νανοσυνθέτων τους, συμπεριφορά που αποδίδεται στην παρουσία ενεργών κέντρων πυρήνωσης στην επιφάνεια του υλικού, τα οποία ευνοούν την ανάπτυξη στρώματος υδροξυαπατίτη. Η παρουσία των νανοσωματιδίων του Cloisite 20A, επίσης ευνοεί τη δημιουργία στρώματος υδροξυαπατίτη, έναντι των αντίστοιχων Cloisite 30B, που σε συνδυασμό με τις αυξημένες μηχανικές αντοχές που διαπιστώθηκαν στο Κεφάλαιο 8, το καθιστούν ενδιαφέρον μέσο ενίσχυσης για βιοϊατρικές εφαρμογές όπου απαιτείται συνδυασμός υψηλών μηχανικών αντοχών και βιοσυμβατότητας.

Από την τεχνική της περίθλασης ακτίνων X, δεν έγινε εμφανής κορυφή που να αποδίδεται στην παρουσία υδροξυαπατίτη στην επιφάνεια των νανοσυνθέτων, παρά μόνο στην περίπτωση των νανοσυνθέτων του υδροξυαπατίτη διαπιστώθηκε, μετά το πέρας των 40 ημερών στο διάλυμα SBF, μικρή αύξηση στην ένταση και το εμβαδόν της ήδη υπάρχουσας κορυφής του μέσου ενίσχυσης.

Η μελέτη της βιοσυμβατότητας των εξεταζόμενων νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης, πραγματοποιήθηκε μέσω του ελέγχου της βιωσιμότητας δύο κυτταρικών σειρών (ινοβλαστική και οστεοβλαστική σειρά), μετά από καλλιέργεια για 24, 48 και 72h. Από τα αποτελέσματα της μελέτης διαπιστώθηκε ότι η παρουσία όλων των εξεταζόμενων τύπων μέσου ενίσχυσης οδηγεί σε σημαντική ενίσχυση της βιοσυμβατότητας της καθαρής πολυσιλοξάνης. Συγκεκριμένα, η ενσωμάτωση του βιοδραστικού γυαλιού στην πολυσιλοξάνη συμπύκνωσης χαμηλού μοριακού βάρους, φαίνεται να οδηγεί στα υψηλότερα ποσοστά βιωσιμότητας των ινοβλαστών, εν συγκρίσει όλων των μέσων ενίσχυσης που μελετήθηκαν. Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται στην σύσταση του μέσου ενίσχυσης, όπου πιθανόν οι ομάδες CaO και P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, δημιουργούν κατάλληλα «κέντρα» προσκόλλησης των κυττάρων. Η βιωσιμότητα των ινοβλαστών μειώνεται σημαντικά σε όλα τα εξεταζόμενα συστήματα πολυσιλοξάνης μετά από καλλιέργεια 48 και 72 ωρών. Ανάλογα αποτελέσματα διαπιστώθηκαν και στην περίπτωση των οστεοβλαστών, όπου η χρήση των βιοδραστικών κεραμικών ως μέσα ενίσχυσης (βιοδραστικό γυαλί και υδροξυαπατίτης), οδήγησε σε σημαντική αναβάθμιση της βιοσυμβατότητας του ελαστομερούς. Επίσης στα νανοςύνθετα του διοξειδίου του πυριτίου οι οστεοβλάστες παρουσιάζουν αυξημένη βιωσιμότητα μετά από καλλιέργεια 48 ωρών. Αξίζει να σημειωθεί ότι, τα σύνθετα του Cloisite 20A, επιδεικνύουν αυξημένη βιωσιμότητα και στους δύο τύπους κυττάρων, γεγονός το οποίο σε συνδυασμό με τις καλύτερες μηχανικές ιδιότητες που παρουσίασαν έναντι των υπολοίπων μέσων ενίσχυσης,

τα καθιστούν ενδιαφέρουσα επιλογή για χρήση σε βιοϊατρικές εφαρμογές υψηλών απαιτήσεων.

## 9.7 Βιβλιογραφικές αναφορές

- [1] Cai D., Neyer A., Kuckuk R., Heise M., Raman, mid-infrared, near-infrared and ultraviolet–visible spectroscopy of PDMS silicone rubber for characterization of polymer optical waveguide materials. *Journal of Molecular Structure*, 2010;976(1), 284-281.
- [2] Virlogeux F., Bianchini D., Delor-Jestin F., Bada M., Lacoste J., Evaluation of cross-linking after accelerated photo-ageing of silicone rubber. *Polym Int.* 2004;53(2), 163–168.
- [3] Leslie L, Jenkins M., Shepherd D., Kukureka S., The effect of the environment on the mechanical properties of medical grade silicones. *J Biomed Mater Res Part B Appl Biomater* 2008;86(2), 406-465.
- [4] Chaudhry A., Billingham N., Characterization and oxidative degradation of a room-temperature vulcanised poly(dimethylsiloxane) rubber. *Polymer Degradation and Stability* 2001;73(3), 505-510.
- [5] Burnside S., Giannelis E., Nanostructure and Properties of Polysiloxane-Layered Silicate Nanocomposites. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2000;38(12), 1595-1604.
- [6] Delor-Jestin F., Tomer N., Singh R., Lacoste J., Durability of crosslinked polydimethylsiloxanes: the case of composite insulators. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2008;9(2), 1-6.
- [7] Stevenson I., David L., Gauthier C., Arambourg L., Davenas J., Vigier G., Influence of SiO<sub>2</sub> fillers on the irradiation ageing of silicone rubbers. *Polymer* 2001;42(22), 9287-9292.
- [8] Ding S., Liu D., Durability evaluation of building sealants by accelerated weathering and thermal analysis. *Construction and Building Materials* 2006;20(10), 878-881.
- [9] Lewicki J., Liggat J., Pethrick R., Patel M., Rhoney, I., Investigating the ageing behavior of polysiloxane nanocomposites by degradative thermal analysis. *Polymer Degradation and Stability* 2008;93(1), 158-168.
- [10] Seghi R., Hewlett E., Kim J., Visual and instrumental colorimetric assessments of small color differences on translucent dental porcelain. *J Dent Res.* 1989;68(12):1760-1764.
- [11] Beatty M., Mahanna G., Dick K., Jia W., Color changes in dry-pigmented maxillofacial elastomer resulting from ultraviolet light exposure. *J. Prosthet. Dent.* 1995;74(5), 493-498.
- [12] Haug S., Andres C., Moore B., Color stability and colorant effect on maxillofacial elastomers. Part III: weathering effect on color. *J. Prosthet. Dent.* 1999;81(4), 431-438.
- [13] Haug S., Moore B., Andres C., Color stability and colorant effect on maxillofacial elastomers. Part II: weathering effect on physical properties. *J. Prosthet. Dent.* 1999;81(4), 423-30.
- [14] Dootz E., Koran A., Craig R., Physical properties of three maxillofacial materials as a function of accelerated aging. *J Prosthet Dent.* 1994;71(4), 379-383.
- [15] Chien A., Maxwell R., Chambers D., Balazs B., LeMay J., Characterization of radiation-induced aging in silica-reinforced polysiloxane composites. *Radiat. Phys. Chem.* 2000;59(5-6), 493-500.

- [16] Maxwell R., Chinn S., Solyom D., Cohenour R., Radiation-Induced Degradation in a Silica-Filled Silicone Elastomer as Investigated by Multiple Quantum <sup>1</sup>H NMR. *Macromolecules* 2005;38(16), 7026-7032.
- [17] Malcom K., Woolfson D., Russell J., Tallon P., McAuley L., Craig D., Influence of silicone elastomer solubility and diffusivity on the in vitro release of drugs from intravaginal rings. *Journal of Controlled Release* 2003;90(2), 217-225.
- [18] Di Colo G., Carelli V., Nannipieri E., Serafini M., Vitale D., Effect of water-soluble additives on drug release from silicone rubber matrices. II. Sustained release of prednisolone from non-swelling devices. *Int. Journal of Pharm.* 1986;30(1),1-7.
- [19] Huang X., Brazel C., Review: On the importance and mechanisms of burst release in matrix-controlled X.drug delivery systems. *Journal of Controlled Release*, 2001;73(2-3), 121-136.
- [20] Shaikh S., Birdi A., Qutubuddin S., Lakatos E., Baskaran H., Controlled Release in Transdermal Pressure Sensitive Adhesive using Organosilicate Nanocomposites. *Annals Biomed. Eng.*, 2007;35(12), 2130-2137.
- [21] Cypes S., Saltzman W., Giannelis E., Organosilicate-polymer drug delivery systems: controlled release and enhanced mechanical properties. *Journal of Controlled Release* 2003;90(2), 163-169.
- [22] Malcolm K., McCullagh D., Woolfson D., Gorman P., Jones S., Cuddy J., Controlled release of a model antibacterial drug from a novel self-lubricating silicone biomaterial. *J. Control Rel.*, 2004;97(2), 313-320
- [23] Ritger P., Peppas N., A simple equation for description of solute release I. Fickian and non-fickian release from non-swelling devices in the form of slabs, spheres, cylinders or discs. *Journal of Controlled Release* 1987;5(1), 23-36.
- [24] Nielsen L., Models for the Permeability of Filled Polymer Systems. *Journal of Macromolecular Science: Part A – Chemistry*, 1967;1(5), 929-942.
- [25] Bharadwaj R., Modeling the barrier properties of polymer-layered silicate nanocomposites. *Macromolecules*, 2001;34(26), 9189-9192.
- [26] Cussler E., Hughes S., Ward W., Rutherford A., Barrier membranes, *J Membr Sci* 1988;38(2), 161-174.
- [27] Salinas A., Merino J., Babonneau F., Gil F., Vallet-Regi M., Microstructure and Macroscopic Properties of Bioactive CaO-SiO<sub>2</sub>-PDMS Hybrids. *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.*, 2007;81(1), 274-282.
- [28] Elliott J., *Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates*. Amsterdam: Elsevier; 1994. *Studies in Inorganic Chemistry* 18, p 59.
- [29] Chen Q., Miyaji F., Kokubo T., Nakamura T., Apatite formation on PDMS-modified CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> hybrids prepared by sol-gel process. *Biomaterials* 1999;20(12), 1127-1132.
- [30] Tsuru K., Ohtsuki C., Osaka A., Iwamoto T., Mackenzie J., Bioactivity of sol-gel derived organically modified silicates: part i: in vitro examination. *J Mater Sci Mater Med*. 1997;8(3), 157-161.

- [31] Yabuta T., Bescher E., Mackenzie J., Tsuru K., Hayakawa S., Osaka A., Synthesis of PDMS-Based Porous Materials for Biomedical Applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2003;26(1-3), 1219-1222.
- [32] Kamitakahara M., Kawashita M., Miyata N., Kokubo T., Nakamura T., Bioactivity and Mechanical Properties of Polydimethylsiloxane (PDMS)-CaO-SiO<sub>2</sub> Hybrids with Different PDMS Contents. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2001;21(1-2), 75-81.
- [33] Kamitakahara M., Kawashita M., Miyata N., Kokubo T., Nakamura T., Apatite formation on CaO-free polydimethylsiloxane (PDMS)-TiO<sub>2</sub> hybrids. *J. Mater Sci Mater Med.*, 2003;14(12), 1067-1072.
- [34] Prokopowicz M., Zegliński J., Gandhi A., Sawicki W., Tofail S., Bioactive silica-based drug delivery systems containing doxorubicin hydrochloride: in vitro studies. *Colloids Surf B Biointerfaces*. 2012;1(93), 249-259.
- [35] Bal B., Yilmaz H., Aydin C., Karakoca S., Yilmaz S., In vitro cytotoxicity of maxillofacial silicone elastomers: effect of accelerated aging. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 2009;89(1), 122-126.
- [36] Polyzois G., 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.
- [37] Mirzadeh H, Shokrolahi F, Daliri M., Effect of silicon rubber crosslink density on fibroblast cell behavior in vitro. *J Biomed Mater Res A* 2003;67(3), 727-732.
- [38] Lee J., Jiang X., Ryan D., Whitesides G., Compatibility of Mammalian Cells on Surfaces of Poly(dimethylsiloxane). *Langmuir* 2004;20(26), 11684-11691.
- [39] Thein-Han W., Shah J., Misra R., Superior in vitro biological response and mechanical properties of an implantable nanostructured biomaterial: Nanohydroxyapatite-silicone rubber composite. *Acta Biomater.*, 2009;5(7), 2668-2679.
- [40] Shansong M., Mei T., Shunging T., Changren Z., Improvement of blood compatibility of silicone rubber by the addition of hydroxyapatite. *Journal of Materials Science Letters*, 2003;22(5), 343-344.
- [41] Ignjatović N., Jovanović J., Suljovrujić E., Uskoković D., Injectable polydimethylsiloxane hydroxyapatite composite cement. *Biomed Mater Eng.* 2003;13(4), 401-410.



---

## ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

---

Στα πλαίσια της παρούσης διδακτορικής διατριβής, έγινε μελέτη υβριδικών συστημάτων πολυσιλοξάνης με ανόργανα νανοσωματίδια με στόχο την αναβάθμιση των μηχανοθερμικών ιδιοτήτων και της βιοσυμβατότητας για την αριστοποίηση της συμπεριφοράς τους σε βιοϊατρικές χρήσεις. Ως μήτρες χρησιμοποιήθηκαν πολυσιλοξάνες με ακραίες υδροξυλικές ομάδες που ακολουθούν βουλκανισμό συμπύκνωσης καθώς και πολυσιλοξάνες με ακραίες βυνλικές ομάδες που ακολουθούν βουλκανισμό προσθήκης. Στην περίπτωση των πολυσιλοξανών εκτός από τον τύπο με βάση τον τρόπο βουλκανισμού, εξετάστηκαν ελαστομερή με διαφορετικά μοριακά βάρη. Όσον αφορά τα μέσα ενίσχυσης έμφαση δόθηκε σε νανوسύνθετα βασισμένα σε εμπορικούς τύπους οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη, ως εναλλακτική μορφή στις καθιερωμένες μορφές ενίσχυσης των πολυσιλοξανών όπως το διοξειδίο του πυριτίου. Επίσης σε επιλεγμένα συστήματα πολυσιλοξανών ενσωματώθηκαν βιοδραστικά νανοσωματίδια υδροξυαπατίτη και βιοδραστικού γυαλιού. Στα υβριδικά αυτά συστήματα έγινε μελέτη της αντίδρασης βουλκανισμού, χαρακτηρισμός της δομής τους και θερμομηχανικών ιδιοτήτων. Επίσης, για επιλεγμένες πιθανές βιοϊατρικές εφαρμογές των νανοσυνθέτων των πολυσιλοξανών: (i) στη γναθοπροσωπική προσθετική, (ii) ως εμφυτεύματα μαλακών ιστών και (iii) σε συστήματα μήτρας μεταφοράς φαρμάκων, μελετήθηκαν κρίσιμες κατά περίπτωση ιδιότητες ώστε να καταστεί δυνατός ο σχεδιασμός του κατάλληλου κατά περίπτωση βιοϋλικού.

Η επίδραση του ενσωματωμένου μέσου ενίσχυσης στην αντίδραση βουλκανισμού αποτελεί βασική παράμετρο στο σχεδιασμό των νανοσυνθέτων τους με δεδομένο ότι επηρεάζει τον τρόπο και το χρόνο μορφοποίησης καθώς και τη δομή και κατ' επέκταση τις ιδιότητες των αντίστοιχων υβριδικών συστημάτων. Στη διεθνή βιβλιογραφία υπάρχει περιορισμένος αριθμός αναφορών σχετικά με την επίδραση του μοντμοριλλονίτη στη αντίδραση βουλκανισμού ελαστομερικής μήτρας και ιδιαίτερα των πολυσιλοξανών. Στη διατριβή αυτή έγινε ενδελεχής μελέτη του φαινομένου με ρεολογική, θερμική και χημική προσέγγιση της αντίδρασης. Συγκεκριμένα, ο βουλκανισμός πολυσιλοξάνης με ακραίες υδροξυλικές ομάδες που ακολουθεί μηχανισμό συμπύκνωσης, μελετήθηκε μέσω της ιξωδομετρίας Brookfield, διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης και φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier. Από τα αποτελέσματα της ιξωδομετρίας Brookfield, διαπιστώθηκε ότι, η ενσωμάτωση όλων των τύπων μέσου ενίσχυσης, οδηγεί σε ταχύτερη εξέλιξη της αντίδρασης καθώς και σε ταχύτερη ολοκλήρωσή της συγκριτικά με την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη, με τη συμπεριφορά αυτή να ενισχύεται όσο το μοριακό βάρος της μήτρας αυξάνεται. Η οργανική τροποποίηση καθώς και η διασπορά του μέσου ενίσχυσης, φαίνεται να δρουν καθοριστικά στην εξέλιξη του βουλκανισμού και στα τρία διαφορετικά μοριακά βάρη πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης που μελετήθηκαν. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των υδροξυλομάδων του οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη με οργανική τροποποίηση του μεθυλ, διαιθυλολ-τεταρτοταγούς αμμωνίου με αλειφατική αλυσίδα (Cloisite

30B), ευνοούν την αντίδραση, επιταχύνοντάς την ειδικότερα στις χαμηλές αναλογίες. Αντίθετα, σε υψηλότερες αναλογίες, η καλύτερης έκτασης διασπορά του οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη με οργανική τροποποίηση του διαιθυλ-τεταρτοταγούς αμμωνίου με υδρογονωμένη αλειφατική αλυσίδα (Cloisite 20A), φαίνεται να ενισχύει σε μεγαλύτερο βαθμό τις αλληλεπιδράσεις, επιταχύνοντας το ρυθμό της αντίδρασης βουλκανισμού. Στην πολυσιλοξάνη χαμηλού μοριακού βάρους, η ενσωμάτωση του υδροξυαπατίτη και του τροποποιημένου διοξειδίου του πυριτίου με διμεθυλ-διχλωροσιλάνιο (Aerosil R972), επιταχύνει το ρυθμό αύξησης του ιξώδους σε συνάρτηση με το χρόνο στο αρχικό στάδιο της αντίδρασης, ενώ ακολουθεί μείωση έως και την ολοκλήρωσή του.

Το γεγονός ότι η αντίδραση βουλκανισμού με μηχανισμό συμπύκνωσης δε συνοδεύεται από ενδόθερμη ή εξώθερμη ενεργειακή μεταβολή κάνει πιο δύσκολη την παρακολούθησή της με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC). Αξιοποιώντας αντίστοιχη εργασία που έχει πραγματοποιηθεί στο βουλκανισμό πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης από τους Tang et al., έγινε καταγραφή της εξέλιξης της αντίδρασης μέσω της μεταβολής της ενθαλπίας “ψυχρής” κρυστάλλωσης και της μεταβολής της θερμοχωρητικότητας στην περιοχή της υαλώδους μετάπτωσης του ελαστομερούς. Με τον τρόπο αυτό μελετήθηκε μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη μεσαίου μοριακού βάρους καθώς και τα νανοσύνθετά της με μοντμοριλλονίτη (Cloisite 20A, Cloisite 30B) και διοξείδιο του πυριτίου (Aerosil R972). Κατά τη διάρκεια του βουλκανισμού διαπιστώθηκε μείωση της ενθαλπίας κρυστάλλωσης, και μείωση της θερμοχωρητικότητας στην περιοχή της υαλώδους μετάπτωσης. Η μείωση της ενθαλπίας κρυστάλλωσης οφείλεται στην αύξηση των σταυροδεσμών λόγω του βουλκανισμού και κατά συνέπεια στη μείωση της κινητικότητας των ελεύθερων άκρων των αλυσίδων. Από τα αποτελέσματα της μελέτης, παρατηρείται βραδεία εξέλιξη του βουλκανισμού της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης στα πρώτα 200min και απότομη επιτάχυνση της αντίδρασης στη συνέχεια. Η χρονική υστέρηση της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης κατά το βουλκανισμό έχει διαπιστωθεί και μέσω της ιξωδομετρίας Brookfield όπου απαιτείται αρκετός χρόνος πριν αρχίσει η απότομη αύξηση του ιξώδους σε σύγκριση με τα αντίστοιχα υβριδικά συστήματα. Ομαλότερη είναι η εξέλιξη της αντίδρασης για τα νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης, όπου η αντίδραση εξελίσσεται σχεδόν αναλογικά με το χρόνο. Από τη συγκριτική μελέτη της επίδρασης του τύπου μέσου ενίσχυσης σε αναλογία 5phr διαπιστώθηκε ότι, η εισαγωγή των νανοσωματιδίων του τροποποιημένου διοξειδίου του πυριτίου, επιταχύνει αρχικά την αντίδραση, οδηγώντας την όμως σε επόμενο στάδιο με χαμηλότερο ρυθμό στην ολοκλήρωσή της. Αντίστοιχη συμπεριφορά στην πορεία του βουλκανισμού παρατηρήθηκε και μέσω της ιξωδομετρίας Brookfield.

Για τα συστήματα της πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης μεσαίου μοριακού βάρους και μοντμοριλλονίτη, έγινε περαιτέρω μελέτη του βουλκανισμού με φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier χρησιμοποιώντας την τεχνική της εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (ATR-FTIR). Έγινε εστίαση στο εμβადόν της κορυφής 1200-900  $\text{cm}^{-1}$  που αντιστοιχεί στη δημιουργία διασταυρώσεων πλέγματος Si-O-Si κατά την πρόοδο του βουλκανισμού. Από τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής διαπιστώθηκε ότι οι δύο οργανικά τροποποιημένοι μοντμοριλλονίτες που μελετήθηκαν επιταχύνουν το βουλκανισμό και επέρχεται συντομότερα η στερεοποίηση του ελαστομερούς, συγκριτικά με την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη. Η εισαγωγή του μη τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη φαίνεται να επιταχύνει το βουλκανισμό από την εκκίνηση, χωρίς ωστόσο να μεταβάλλει σε μεγάλο βαθμό το αρχικό εμβადόν. Η τεχνική αυτή αποτελεί μια πρώτη προσέγγιση της χημικής παρακολούθησης της

αντίδρασης λαμβάνοντας υπόψη ότι τα σφάλματα που προέρχονται από το γεγονός ότι μελετάται η εξωτερική εκτεθειμένη επιφάνεια του συστήματος υπό βουλκανισμό, και όχι από τη συνολική μάζα του ελαστομερούς.

Η επίδραση των διάφορων ανόργανων μέσων ενίσχυσης στην αντίδραση βουλκανισμού πολυσιλοξάνης με ακραίες βινυλικές ομάδες χαμηλού μοριακού βάρους, που ακολουθεί μηχανισμό προσθήκης, μελετήθηκε μέσω της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (ισοθερμοκρασιακά και μη ισοθερμοκρασιακά) αξιοποιώντας την εξώθερμη δράση και μέσω της φασματοσκοπίας υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier. Από την ισοθερμοκρασιακή μελέτη, διαπιστώθηκε ότι τα νανοσύνθετα του Cloisite 20A, συγκριτικά με την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη, έχουν αρχικά αυξημένο ρυθμό αντίδρασης ενώ ακολουθεί ένα δεύτερο στάδιο με μειωμένο ρυθμό. Ανάλογη συμπεριφορά παρουσιάζει και το υβριδικό σύστημα του Cloisite 30B, με τη διαφορά ότι το στάδιο του μειωμένου ρυθμού αντίδρασης έχει μεγαλύτερη διάρκεια με αποτέλεσμα να παρατείνεται σημαντικά ο χρόνος ολοκλήρωσης του βουλκανισμού. Η μεγαλύτερη επιτάχυνση στην αντίδραση παρατηρήθηκε στα νανοσύνθετα του μη τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη (Nanofil 116). Οι φυσικοχημικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του συστήματος βουλκανισμού, του μέσου ενίσχυσης και της ελαστομετρικής μήτρας φέρουν ευθύνη για την πορεία του βουλκανισμού της πολυσιλοξάνης προσθήκης. Όσον αφορά το μέσο ενίσχυσης, οι αλληλεπιδράσεις καθορίζονται επιπλέον από την ύπαρξη επιφανειακής τροποποίησης αλλά και του μέσου τροποποίησης που δεν έχει αντιδράσει, όπως για παράδειγμα το άλας του αλκυλαμμωνίου στην περίπτωση του μοντμοριλλονίτη. Οι φυσικοχημικές αυτές αλληλεπιδράσεις έχουν άμεση επίδραση στη δομή του ελαστομερούς, συνεπώς και στις τελικές ιδιότητες του υλικού, καθώς μπορεί να έχουν δράση ισοδύναμη με αυτή των σταυροδεσμών. Επίσης πρέπει να ληφθεί υπόψη η ευαισθησία αυτού του τύπου βουλκανισμού στην παρουσία ξένων σωμάτων, τα οποία μπορεί να δεσμεύσουν μέρος των δραστικών ομάδων που συμμετέχουν στην αντίδραση ή/και τον καταλύτη. Επομένως ανάλογα ποιος μηχανισμός θα επικρατήσει για κάθε σύστημα, θα καθορίσει το ρόλο των νανοσωματιδίων του μέσου ενίσχυσης στην εξέλιξη της αντίδρασης βουλκανισμού. Η συμπεριφορά αυτή επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier όπου διαπιστώνεται ότι η εισαγωγή του μη τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη, δρα ενισχυτικά στο βουλκανισμό, ενώ η ενσωμάτωση των δύο οργανικά τροποποιημένων αργίλων, φαίνεται να αναπτύσσει παρεμποδιστικούς μηχανισμούς στην εξέλιξη της αντίδρασης από τα πρώτα λεπτά. Η μείωση που διαπιστώνεται στον εμβαδόν της κορυφής, αποδίδεται πιθανά σε υδρολυτικούς μηχανισμούς, που αναπτύσσονται ταυτόχρονα με τις αντιδράσεις βουλκανισμού, και προέρχονται από τα υδροξύλια της χημικής σύστασης των πλακιδίων καθώς και λόγω των αυξημένων αλληλεπιδράσεων μεταξύ της οργανικής τροποποίησης και του ελαστομερούς. Στα αποτελέσματα των ισοθερμοκρασιακών πειραμάτων έγινε προσαρμογή κινητικού μοντέλου βασισμένου στην αυτοκατάλυση ενώ στις μη ισοθερμοκρασιακές συνθήκες προσαρμόστηκαν οι εξισώσεις των Kissinger και Ozawa, για τον υπολογισμό κινητικών παραμέτρων όπως η ενέργεια ενεργοποίησης.

Για το χαρακτηρισμό της δομής των νανοσυνθέτων του μοντμοριλλονίτη, έγινε μελέτη μέσω της περίθλασης ακτίνων X (XRD). Από τα αποτελέσματα της μελέτης, διαπιστώνεται πως η αύξηση του διάκενου από την οργανική τροποποίηση των δύο τύπων μοντμοριλλονίτη, ευνοεί την εισαγωγή των αλυσίδων του ελαστομερούς ενδιάμεσα των φιλιδίων, με

αποτέλεσμα να είναι ευκολότερη η διάνοιξη και η διασπορά τους στην μάζα του ελαστομερούς. Το μεγαλύτερο ποσοστό οργανικής τροποποίησης του Cloisite 20A σε σχέση με το Cloisite 30B, οδηγεί σε μεγαλύτερο διάκενο μεταξύ των πλακιδίων της τροποποιημένης αργίλου και επομένως κάνει ευχερέστερη την αποφολίδωσή τους. Επίσης, το μοριακό βάρος της πολυσιλοξάνης (συμπύκνωσης και προσθήκης), φαίνεται να δρα καθοριστικά στην προκύπτουσα δομή του νανοσυνθέτου, με τις μικρότερες αλυσίδες να εισχωρούν ευκολότερα μεταξύ των στρωμάτων των πλακιδίων, ευνοώντας σε μεγαλύτερο βαθμό την διασπορά. Στα σύνθετα μεσαίου και υψηλότερου μοριακού βάρους, και ειδικότερα σε υψηλές αναλογίες των δύο οργανικά τροποποιημένων αργίλων, παρατηρήθηκαν εμφανής κορυφές περίθλασης, χαμηλότερης έντασης και μετατοπισμένες προς χαμηλότερες γωνίες, με την συμπεριφορά αυτή να αποδίδεται στην παρουσία μερικώς και πλήρως διεσπαρμένων φιλιδίων στην μάζα του ελαστομερούς. Από την εξέταση με ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) τομών των νανοσυνθέτων της πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης χαμηλού μοριακού βάρους που προέκυψαν με κρυογενική θραύση, διαπιστώθηκε η παρουσία συσσωματωμάτων υδροξυαπατίτη (HA) και διοξειδίου του πυριτίου (Aerosil R972).

Από τη θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA) σε αδρανές περιβάλλον αζώτου διαπιστώθηκε ότι η ενσωμάτωση των δύο οργανικά τροποποιημένων αργίλων (Cloisite 20A και Cloisite 30B) σε όλα τα εξεταζόμενα μοριακά βάρη της πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης, οδήγησε σε σημαντική ενίσχυση της θερμικής σταθερότητας των νανοσυνθέτων, με αύξηση της θερμοκρασίας έναρξης και μέγιστου ρυθμού αποδόμησης σε όλες τις εξεταζόμενες αναλογίες του μέσου ενίσχυσης. Στα σύνθετα πολυσιλοξάνης μεσαίου μοριακού βάρους με μη τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη, διαπιστώθηκε μείωση της θερμοκρασίας έναρξης αποδόμησης, ενώ η θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αποδόμησης δεν φαίνεται να επηρεάζεται. Η θερμική σταθερότητα των νανοσυνθέτων του μοντμοριλλονίτη είναι σε άμεση εξάρτηση από την έκταση του εμφωλιασμού και της αποφολίδωσης του φυλλοπυριτικού μέσου. Όσο περισσότερες αλυσίδες προστατεύονται από τα πλακίδια του OMMT, τόσο ανθεκτικότερο στη θερμική αποδόμηση γίνεται το νανοσύνθετο και αυξάνει η θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αποδόμησης. Η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων του υδροξυαπατίτη στην πολυσιλοξάνη χαμηλού μοριακού βάρους, οδήγησε σε μείωση της έναρξης αποδόμησης, με μικρή αύξηση της θερμοκρασίας μέγιστου ρυθμού αποδόμησης, ενώ τα νανοσύνθετα του τροποποιημένου διοξειδίου του πυριτίου (Aerosil R972) παρουσίασαν μείωση των θερμοκρασιών έναρξης και μέγιστου ρυθμού αποδόμησης, και σημαντική αύξηση στο υπόλειμμα της καύσης. Από την κινητική μελέτη της θερμικής αποδόμησης των νανοσυνθέτων της πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης διαπιστώθηκε σημαντική αύξηση της ενέργειας ενεργοποίησης, και η αύξηση αυτή γίνεται μεγαλύτερη όσο αυξάνει το περιεχόμενο των νανοσωματιδίων στην πολυσιλοξάνη. Τα νανοσωματίδια του Cloisite 20A αυξάνουν σε μεγαλύτερο βαθμό την ενέργεια ενεργοποίησης έναντι των αντίστοιχων νανοσωματιδίων του Cloisite 30B, γεγονός που συμφωνεί με τα αποτελέσματα της μεθόδου. Τέλος, η αύξηση του μοριακού βάρους της μήτρας, δυσχεραίνει τη θερμική αποδόμηση και οδηγεί σε υψηλότερες τιμές τις ενέργειας ενεργοποίησης.

Όσον αφορά την πολυσιλοξάνη προσθήκης, η ενσωμάτωση των δύο τύπων οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη (Cloisite 20A και Cloisite 30B) καθώς και του μη τροποποιημένου, οδηγεί σε μείωση της θερμικής σταθερότητας του ελαστομερούς.

Από την εξέταση των νανοσυνθέτων με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) παρατηρήθηκε ότι η εισαγωγή όλων των εξεταζομένων μέσων ενίσχυσης, επιφέρει μείωση στη θερμοκρασία “ψυχρής” κρυστάλλωσης σε όλα τα εξεταζόμενα μοριακά βάρη της πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης, διατηρώντας σχεδόν ανεπηρέαστες τις θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης και τήξης. Επίσης, μικρή φθίνουσα τάση παρουσιάζουν οι ενθαλπίες κρυστάλλωσης και τήξης των νανοσυνθέτων, σε σχέση με την καθαρή σιλικόνη, λόγω της διαταραχής που επέρχεται με την εισαγωγή των σωματιδίων του μέσου ενίσχυσης στη δομή του ελαστομερούς, καθώς και λόγω των αυξημένων αλληλεπιδράσεων μεταξύ του μέσου ενίσχυσης και των πολυμερικών αλυσίδων. Μικρή μείωση της θερμοκρασίας “ψυχρής” κρυστάλλωσης, διαπιστώνεται και στα σύνθετα της πολυσιλοξάνης προσθήκης χαμηλού μοριακού βάρους με μοντμοριλλονίτη με οργανική τροποποίηση του διαιθυλ-τεταρτοταγούς αμμωνίου με υδρογονωμένη αλειφατική αλυσίδα (Cloisite 20A), με ταυτόχρονη μείωση της ενθαλπίας κρυστάλλωσης και τήξης. Η εισαγωγή του μοντμοριλλονίτη με οργανική τροποποίηση του μεθυλ, διαιθυλολ-τεταρτοταγούς αμμωνίου με αλειφατική αλυσίδα (Cloisite 30B) στην πολυσιλοξάνη προσθήκης χαμηλού και υψηλότερου μοριακού βάρους, οδηγεί σε μικρή αύξηση της θερμοκρασίας “ψυχρής” κρυστάλλωσης, συγκριτικά με την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη.

Προκειμένου να μελετηθούν οι μηχανικές ιδιότητες των νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης, διεξήχθησαν δοκιμές εφελκυσμού. Η ενσωμάτωση του Cloisite 20A στα σύνθετα πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης χαμηλού μοριακού βάρους, οδηγεί στην μεγαλύτερη αύξηση της αντοχής σε εφελκυσμό, ακολουθούν τα σύνθετα με βιοδραστικό γυαλί, τα σύνθετα τροποποιημένου διοξειδίου του πυριτίου, τα σύνθετα Cloisite 30B ενώ ο υδροξυαπατίτης δεν παρουσιάζει ενισχυτική δράση στην ιδιότητα αυτή. Το μέτρο ελαστικότητας ενισχύεται σε σημαντικό βαθμό με την ενσωμάτωση των δύο τύπων οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη, και ακολουθούν τα νανοςύνθετα διοξειδίου του πυριτίου, ενώ παραμένει σχεδόν ανεπηρέαστο από την ενσωμάτωση υδροξυαπατίτη και βιοδραστικού γυαλιού. Η ενισχυτική δράση των εξεταζομένων εμπορικών μοντμοριλλονιτών επιβεβαιώνεται και στα μεγαλύτερα μοριακά βάρη της πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης, με σημαντική υπεροχή των νανοσυνθέτων που ενισχύονται με Cloisite 20A.

Μικρής τάξεως αύξηση διαπιστώθηκε στις ιδιότητες των νανοσυνθέτων χαμηλού μοριακού βάρους PDMS προσθήκης. Η εισαγωγή του Cloisite 20A, φαίνεται και σε αυτή την περίπτωση να βελτιώνει σε μεγαλύτερο βαθμό την αντοχή σε εφελκυσμό και την παραμόρφωση στη θραύση. Τέλος, το μέτρο ελαστικότητας δεν παρουσιάζει σημαντική διαφοροποίηση σε κανένα από τα υπό μελέτη συστήματα. Η συμπεριφορά κατά τη δοκιμή σε εφελκυσμό αποδίδεται στη διαφορετική σύσταση των μέσων ενίσχυσης και κατ' επέκταση στη διαφορετική αλληλεπίδρασή τους με την εξεταζόμενη πολυσιλοξάνη.

Η ενσωμάτωση των οργανικά τροποποιημένων μοντμοριλλονιτών ενίσχυσε την τιμή της επιφανειακής σκληρότητας των νανοσυνθέτων σε όλες τις εξεταζόμενες πολυσιλοξάνες. Στην πολυσιλοξάνη χαμηλού μοριακού βάρους η μεγαλύτερη αύξηση διαπιστώθηκε στα νανοςύνθετα Cloisite 20A και ακολουθούν τα σύνθετα Cloisite 30B και του διοξειδίου του πυριτίου. Ο υδροξυαπατίτης και βιοδραστικό γυαλί επέφεραν μικρή μείωση στις τιμές της σκληρότητας. Η ενσωμάτωση του μη τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη οδήγησε σε μικρή αύξηση της σκληρότητας, ειδικότερα σε υψηλές αναλογίες. Η υπεροχή στην αύξηση της

σκληρότητας του Cloisite 20A διατηρείται και στα νανοσύνθετα της πολυσιλοξάνης προσθήκης, με τα σύνθετα Cloisite 30B να παρουσιάζουν μικρότερη βελτίωση.

Οι δοκιμές σε σχισμό και εφελκυσμό, αποτελούν σημαντικές καταπονήσεις τις οποίες υφίστανται τα ελαστομερή σε εφαρμογές προσθετικής, γεγονός που κάνει επιτακτική της εξέτασή τους σε βιοϋλικά που προορίζονται για παρόμοιες εφαρμογές. Από τα αποτελέσματα της αντοχής σε σχισμό διαπιστώθηκε σημαντική ενίσχυση με την εισαγωγή και των δύο οργανικά τροποποιημένων αργίλων, σε όλες τα υπό εξέταση συστήματα της πολυσιλοξάνης συμπίκνωσης. Συγκεκριμένα, τα νανοσύνθετα του Cloisite 20A υπερτερούν στη ιδιότητα αυτή σε σύγκριση με αυτά του Cloisite 30B. Μικρότερη αλλά σημαντική βελτίωση παρατηρήθηκε στα σύνθετα του βιοδραστικού γυαλιού και ακολουθούν αυτά του διοξειδίου του πυριτίου, όπου η ενισχυτική του δράση γίνεται εμφανής για αναλογίες μεγαλύτερες από 5phr. Μείωση στην ιδιότητα αυτή διαπιστώθηκε στα νανοσύνθετα του υδροξυαπατίτη. Μικρότερης τάξεως ενίσχυση διαπιστώθηκε στα σύνθετα των οργανικά τροποποιημένων μοντμοριλλονιτών (Cloisite 20A και Cloisite 30B) με μήτρα πολυσιλοξάνη μεσαίου και υψηλότερου μοριακού βάρους, συμπεριφορά που αποδίδεται στον περιορισμό των αποφολιδωμένων και εμφωλιασμένων δομών νανοσυνθέτων που λαμβάνονται για αυτά τα συστήματα μήτρας, αλλά και στη δημιουργία αραιότερου πλέγματος έναντι των αντίστοιχων νανοσυνθέτων χαμηλότερου μοριακού βάρους.

Για να συσχετισθεί και να αξιολογηθεί η επίδραση του πλέγματος της πολυσιλοξάνης στις ιδιότητες των εξεταζομένων υβριδικών της συστημάτων, πραγματοποιήθηκαν πειράματα διόγκωσης σε τολουένιο σε θερμοκρασία δωματίου. Όπως ήταν αναμενόμενο η αύξηση του μοριακού βάρους της πολυσιλοξάνης είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση της διόγκωσης των αντίστοιχων ενισχυμένων συστημάτων τους. Σε όλους τους τύπους πολυσιλοξάνης συμπίκνωσης η εισαγωγή των εξεταζομένων ανόργανων μέσων ενίσχυσης, οδήγησε σε μείωση του ποσοστού διόγκωσης, και η μείωση αυτή γίνεται μεγαλύτερη όσο αυξάνει το περιεχόμενο των νανοσωματιδίων στην πολυσιλοξάνη. Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται στην αντίσταση που επιφέρουν τα νανοσωματίδια στο μηχανισμό της μεταφοράς μάζας με διάχυση στα νανοσύνθετα της πολυσιλοξάνης. Η αποτελεσματική διασπορά των μέσων ενίσχυσης με την τεχνική των υπερήχων που χρησιμοποιήθηκε, συνεπάγεται αύξηση της διεπιφάνειας μεταξύ των νανοσωματιδίων και του πολυμερούς, γεγονός που αυξάνει την πιθανότητα για την ανάπτυξη φυσικοχημικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των συστατικών του νανοσυνθέτου και επομένως την αντίστασή του στη διείδυση του διαλύτη. Συγκρίνοντας την επίδραση των εξεταζομένων τύπων μοντμοριλλονίτη, διαπιστώνεται σημαντικότερη μείωση του ποσοστού διόγκωσης για τα σύνθετα Cloisite 20A και ακολουθούν τα νανοσύνθετα του Cloisite 30B και του μη τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη (Nanofil 116). Η συμπεριφορά αυτή συνδέεται με τις διαφορετικές χημικές αλληλεπιδράσεις που επιφέρει ο διαφορετικός τρόπος τροποποίησης του μοντμοριλλονίτη καθώς και η έκταση της αποφολίδωσης/εμφωλιασμού των νανοσυνθέτων. Τα νανοσωματίδια του διοξειδίου του πυριτίου (Aerosil R972) οδηγούν σε σημαντική μείωση του ποσοστού διόγκωσης, σε επίπεδο ανάλογο των νανοσυνθέτων του Cloisite 20A, ενώ ο υδροξυαπατίτης και το βιοδραστικό γυαλί επηρεάζουν σε μικρότερο βαθμό τη διόγκωση και κατά συνέπεια τη μορφολογία του πλέγματος της πολυσιλοξάνης. Στα σύνθετα πολυσιλοξάνης προσθήκης χαμηλού μοριακού βάρους, διαπιστώθηκε πως η εισαγωγή μικρής ποσότητας (2 και 5phr) δεν φαίνεται να διαφοροποιεί το ποσοστό διόγκωσης, συνεπώς και την πυκνότητα του πλέγματος της πολυσιλοξάνης. Αντίθετα, σε

υψηλότερες αναλογίες (8phr CI20A, CI30B και Nan116) διαπιστώνεται μείωση του ποσοστού διόγκωσης. Συγκρίνοντας τη διόγκωση των ελαστομερών της πολυσιλοξάνης προσθήκης διαπιστώνεται ότι παρουσιάζουν μεγαλύτερη διόγκωση σε σύγκριση με ίδιου μοριακού βάρους πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης. Η συμπεριφορά αυτή συνδέεται κυρίως με το διαφορετικό τρόπο δημιουργίας του πλέγματος σε κάθε σύστημα.

Ακολούθησε η μελέτη για επιλεγμένες βιοϊατρικές εφαρμογές κρίσιμων σχεδιαστικών ιδιοτήτων. Λαμβάνοντας υπόψη τα προβλήματα που παρουσιάζουν τα ελαστομερή σιλικόνης σε εφαρμογές γναθοπροσωπικής προσθετικής όπου η υποβάθμιση που υφίστανται κάνει αναγκαία την αντικατάστασή τους σε χρονικό ορίζοντα από 1 έως 3 έτη, πραγματοποιήθηκαν πειράματα επιταχυνόμενης γήρανσης με έκθεση σε επαναλαμβανόμενους κύκλους UV ακτινοβολίας και υγρασίας για διάστημα 400 ωρών. Μελετήθηκαν δοκίμια πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης που ενισχύθηκαν με οργανικά τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη (Cloisite 30B). Τα μη ενισχυμένα δοκίμια παρουσίασαν σημαντική υποβάθμιση των ιδιοτήτων τους μετά την έκθεση κατά τη δοκιμή σε εφελκυσμό, ενώ τα εξεταζόμενα νανοσύνθετα παρέμειναν σχεδόν ανεπηρέαστα. Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται σε δύο ανταγωνιστικούς μηχανισμούς που λαμβάνουν χώρα στο ελαστομερές κατά την έκθεσή του στο περιβάλλον γήρανσης: της σχάσης των αλυσίδων του πολυμερούς και του περαιτέρω βουλκανισμού. Η παρουσία των δύο μηχανισμών, επιβεβαιώνεται και από τα πειράματα της διόγκωσης σε τολουένιο όπου στην περίπτωση της μη ενισχυμένης σιλικόνης μετά τη γήρανση διαπιστώνεται μείωση της πυκνότητας πλέγματος, ενώ σχεδόν ανεπηρέαστη φαίνεται να παραμένει στην περίπτωση του νανοσυνθέτου. Επίσης, δεν παρατηρήθηκαν αλλαγές στις θερμοκρασίες κρυστάλλωσης, υαλώδους μετάπτωσης και τήξης του ελαστομερούς πριν και μετά την έκθεση σε περιβάλλον επιταχυνόμενης γήρανσης τόσο στη μη ενισχυμένη του μορφή όσο και για το αντίστοιχο νανοσύνθετο.

Στις εφαρμογές της γναθοπροσωπικής προσθετικής κρίσιμη παράμετρο για την αντικατάσταση της πρόσθεσης αποτελεί η αλλοίωση του χρώματος που επηρεάζει την αισθητική του παρασκευάσματος. Εξετάστηκαν διάφορες βασικές χρωστικές από το συνδυασμό των οποίων προκύπτει η επιθυμητή απόχρωση της πρόσθεσης. Ιδιαίτερα ευαίσθησία παρουσίασαν η πράσινη και η κίτρινη χρωστική. Από την εξέταση της συνολικής μεταβολής του χρώματος ( $\Delta E$ ) μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης βαμμένης με πράσινη χρωστική, διαπιστώθηκε σημαντική μεταβολή από τις πρώτες 60 ώρες έκθεσης, ενώ τα αντίστοιχα δοκίμια της κίτρινης χρωστικής παρουσίασαν σημαντική υποβάθμιση μετά από 300 ώρες έκθεσης. Τα νανοσωματίδια του οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη, βελτιώνουν σημαντικά τη χρωματική σταθερότητα της βαμμένης πολυσιλοξάνης τόσο με πράσινη όσο και με κίτρινη χρωστική, διατηρώντας την μεταβολή σε χαμηλότερα επίπεδα και σταθεροποιώντας σε μικρότερη τιμή τη χρωματική διαφορά συγκριτικά με την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη.

Ακολούθησε η εξέταση της συμπεριφορά ελαστομερών πολυσιλοξάνης ως συστήματα μήτρας στην αποδέσμευση φαρμακευτικών ουσιών. Τα συστήματα που έχουν κυρίως μελετηθεί βασίζονται σε υδρόφοβες δραστικές ουσίες. Τελευταία υπάρχει ενδιαφέρον για τη μελέτη των μηχανισμών αποδέσμευσης υδρόφιλων φαρμάκων μέσα από διάφορες τροποποιήσεις που γίνονται σε πολυσιλοξάνες ώστε να επιταχυνθεί ο ρυθμός αποδέσμευσης. Επίσης σε πολλές εφαρμογές αποδέσμευσης από ελαστομερή σιλικόνης απαιτούνται και

καλές μηχανικές ιδιότητες. Στην εργασία αυτή προτείνεται η χρήση νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης με οργανικά τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη ως συστήματα για την αποδέσμευση ενός υδρόφιλου αντιβιοτικού σκευάσματος, της μετρονιδαζόλης. Με *in-vitro* πειράματα, εξετάστηκε η επίδραση του τύπου της πολυσιλοξάνης, η περιεκτικότητα του μέσου ενίσχυσης καθώς και το περιβάλλον μέσο στο μηχανισμό αποδέσμευσης του φαρμάκου. Η ενσωμάτωση του μοντμοριλλονίτη, μειώνει το ποσοστό αποδέσμευσης και περιορίζει το φαινόμενο αρχικής “εκτίναξης”, ειδικότερα στην πολυσιλοξάνη συμπύκνωσης υψηλότερου μοριακού βάρους. Από τη συγκριτική μελέτη μεταξύ των σιλικονών συμπύκνωσης, διαπιστώνεται ότι με αύξηση του μοριακού βάρους της μήτρας, το ποσοστό αποδέσμευσης μειώνεται. Το αραιότερο πλέγμα των πολυσιλοξανών υψηλότερου μοριακού βάρους δεν φαίνεται να ευνοεί την αποδέσμευση του εξεταζόμενου φαρμάκου. Η συμπεριφορά αυτή ενισχύει την παραδοχή ότι κυρίαρχοι μηχανισμοί στην αποδέσμευση της μετρονιδαζόλης φαίνεται να είναι οι φυσικοχημικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των συστατικών ουσιών του συστήματος. Επίσης, πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι κατά το βουλκανισμό συμπύκνωσης, παράγεται προπανόλη ως παραπροϊόν της αντίδρασης, η οποία συμμετέχει στην αποδέσμευση, μέσω ενός μηχανισμού διάλυσης και μεταφοράς της μετρονιδαζόλης προς τα εξωτερικά στρώματα της πολυμερικής μήτρας. Στην πολυσιλοξάνη χαμηλού μοριακού βάρους, οι ακραίες υδροξυλομάδες που λαμβάνουν χώρα στην αντίδραση βρίσκονται σε υψηλότερη συγκέντρωση, με αποτέλεσμα η συγκέντρωση του παραπροϊόντος να είναι μεγαλύτερη.

Τέλος, συγκρίνοντας του δύο διαφορετικούς τύπους πολυσιλοξάνης, διαπιστώνεται ότι η πολυσιλοξάνη προσθήκης χαμηλού μοριακού βάρους οδηγεί την αποδέσμευση σε χαμηλότερα επίπεδα συγκριτικά με την αντίστοιχη μοριακού βάρους πολυσιλοξάνη συμπύκνωσης. Όπως αναφέρθηκε και πριν, η συμπεριφορά αυτή πιθανόν να οφείλεται στην παρουσία του παραπροϊόντος της αντίδρασης συμπύκνωσης, που ευνοεί τη μεταφορά της δραστικής ουσίας προς τα εξωτερικά στρώματα.

Η χρήση των πολυσιλοξανών για την παρασκευή εμφυτευμάτων για χρήση στην πλαστική χειρουργική κάνει πολύ σημαντικό τον έλεγχο της βιοσυμβατότητάς τους όταν έρθουν σε επαφή με ζωντανούς ιστούς. Σε *in-vivo* συστήματα τα κύτταρα αλληλεπιδρούν με νανοδομημένες επιφάνειες και επομένως, πολυμερικά νανοσύνθετα όπου το μέσο ενίσχυσης έχει μια διάσταση σε νανοκλίμακα, είναι βιολογικά επιθυμητή. Η παρουσία υδροξυαπατίτη στην εξωτερική επιφάνεια ενός βιοϋλικού που θα χρησιμοποιηθεί ως εμφύτευμα βοηθά στην πρόσδεσή του με γειτονικά οστά και μαλακούς ιστούς. Στην εργασία αυτή η βιοσυμβατότητα εξετάστηκε αρχικά με εμφύτευση μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνη αναφοράς καθώς και νανοσυνθέτων της, ενισχυμένων με μοντμοριλλονίτη (Cloisite 20A, Cloisite 30B), διοξείδιο του πυριτίου, υδροξυαπατίτη και βιοδραστικό γυαλί, σε διάλυμα προσομοίωσης σωματικών υγρών (SBF) και έλεγχος στη συνέχεια του σχηματισμού στρώματος υδροξυαπατίτη στην επιφάνεια του υλικού. Από την εξέταση της επιφάνειας των δοκιμών με φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR-ATR), δεν παρατηρήθηκε διαφοροποίηση των φασμάτων μετά την παραμονή των δοκιμών για 7, 14, και 21 ημέρες εμφύτευσης. Μετά το πέρας των 40 ημερών εμφύτευσης, έγινε εμφανής κορυφή που συνδέεται με την παρουσία φωσφορικού ασβεστίου σε όλους τους εξεταζόμενους τύπους νανοσυνθέτων, εκτός από αυτά που ενισχύθηκαν με Cloisite 30B.

Ανάλογη συμπεριφορά διαπιστώθηκε μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης καθώς και μέσω της στοιχειακής ανάλυσης EDAX, όπου πυρήνες υδροξυαπατίτη διαπιστώθηκαν σε

όλα τα εξεταζόμενα δοκίμια πολυσιλοξάνης από την έβδομη μέρα εμφάνισης, με την υψηλότερη συγκέντρωση να αποτυπώνεται μετά το πέρας των 40 ημερών. Η παρουσία ενώσεων του ασβεστίου και του φωσφόρου από τον υδροξυαπατίτη και το βιοδραστικό γυαλί, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ως ενισχυτικά, οδηγούν σε αύξηση της βιοενεργότητας των αντίστοιχων νανοσυνθέτων τους, συμπεριφορά που αποδίδεται στην παρουσία ενεργών κέντρων πυρήνωσης στην επιφάνεια του υλικού, τα οποία ευνοούν την ανάπτυξη του υδροξυαπατίτη. Η παρουσία των νανοσωματιδίων του Cloisite 20A, επίσης ευνοεί τη δημιουργία στρώματος υδροξυαπατίτη, έναντι των αντίστοιχων Cloisite 30B, που σε συνδυασμό με τις αυξημένες μηχανικές αντοχές που διαπιστώθηκαν στο Κεφάλαιο 8, το καθιστούν ιδανικό μέσο ενίσχυσης για βιοϊατρικές εφαρμογές όπου απαιτείται συνδυασμός υψηλών μηχανικών αντοχών και βιοσυμβατότητας.

Από την τεχνική της περίθλασης ακτίνων X, δεν έγινε εμφανής κορυφή που να αποδίδεται στην παρουσία υδροξυαπατίτη στην επιφάνεια των νανοσυνθέτων, παρά μόνο στην περίπτωση των νανοσυνθέτων του υδροξυαπατίτη διαπιστώθηκε, μετά το πέρας των 40 ημερών στο διάλυμα SBF, μικρή αύξηση στην ένταση και το εμβαδόν της ήδη υπάρχουσας κορυφής του μέσου ενίσχυσης.

Η μελέτη της βιοσυμβατότητας των εξεταζόμενων νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης, πραγματοποιήθηκε μέσω του ελέγχου της βιωσιμότητας δύο κυτταρικών σειρών (ινοβλαστική και οστεοβλαστική σειρά), μετά από καλλιέργεια για 24, 48 και 72h. Από τα αποτελέσματα της μελέτης διαπιστώθηκε ότι η παρουσία όλων των εξεταζόμενων τύπων μέσου ενίσχυσης οδηγεί σε σημαντική ενίσχυση της βιοσυμβατότητας της καθαρής πολυσιλοξάνης. Συγκεκριμένα, η ενσωμάτωση του βιοδραστικού γυαλιού στην πολυσιλοξάνη συμπύκνωσης χαμηλού μοριακού βάρους, φαίνεται να οδηγεί στα υψηλότερα ποσοστά βιωσιμότητας των ινοβλαστών, εν συγκρίσει όλων των μέσων ενίσχυσης που μελετήθηκαν. Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται στην σύσταση του μέσου ενίσχυσης, όπου πιθανόν οι ομάδες CaO και P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, δημιουργούν κατάλληλα «κέντρα» προσκόλλησης των κυττάρων. Η βιωσιμότητα των ινοβλαστών μειώνεται σημαντικά σε όλα τα εξεταζόμενα συστήματα πολυσιλοξάνης μετά από καλλιέργεια 48 και 72 ωρών. Ανάλογα αποτελέσματα διαπιστώθηκαν και στην περίπτωση των οστεοβλαστών, όπου η χρήση των βιοδραστικών κεραμικών ως μέσα ενίσχυσης (βιοδραστικό γυαλί και υδροξυαπατίτης), οδήγησε σε σημαντική αναβάθμιση της βιοσυμβατότητας του ελαστομερούς. Επίσης στα νανοσύνθετα του διοξειδίου του πυριτίου οι οστεοβλάστες παρουσιάζουν αυξημένη βιωσιμότητα μετά από καλλιέργεια 48 ωρών. Αξίζει να σημειωθεί ότι, τα σύνθετα του Cloisite 20A, επιδεικνύουν αυξημένη βιωσιμότητα και στους δύο τύπους κυττάρων, το οποίο σε συνδυασμό με τις καλύτερες μηχανικές ιδιότητες που παρουσίασαν έναντι των υπολοίπων μέσων ενίσχυσης, τα καθιστούν ενδιαφέρουσα επιλογή για χρήση σε βιοϊατρικές εφαρμογές υψηλών απαιτήσεων.

Από τη μελέτη διαφορετικών ανόργανων νανοσωματιδίων ως μέσων ενίσχυσης πολυσιλοξάνης για βιοϊατρικές εφαρμογές, όπως στην προσθετική και ως εμφυτεύματα μαλακών ιστών, διαπιστώθηκε ότι κατάλληλα τροποποιημένος μοντιμοριλλονίτης (Cloisite 20A) μπορεί να προσφέρει σημαντικά αναβαθμισμένες θερμικές και μηχανικές ιδιότητες αλλά και βιοσυμβατότητα κοντά στα επίπεδα άλλων βιοδραστικών μέσων (υδροξυαπατίτης και βιοδραστικό γυαλί).



---

## ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

---

Με βάση τα αποτελέσματα της διατριβής αυτής προτείνεται περαιτέρω διερεύνηση της παρασκευής υβριδίων πολυσιλοξάνης με αυξημένες θερμομηχανικές αντοχές και ταυτόχρονα, αυξημένη βιοσυμβατότητα, χρησιμοποιώντας συστήματα μέσω ενίσχυσης, όπως κατάλληλο τύπο μοντιμοριλλονίτη σε συνδυασμό με ένα πρόσθετο που περιέχει ασβέστιο ή φώσφορο.

Ενδιαφέρον για περαιτέρω έρευνα παρουσιάζουν τα συνθέτα με μήτρα από μίγμα πολυσιλοξανών με διαφορετικά μοριακά βάρη τα οποία οδηγούν σε διαφοροποιημένες δομές πλέγατος. Επίσης, ιδιαίτερο ερευνητικό ενδιαφέρον παρουσιάζει η τροποποίηση των πολυσιλοξανών, είτε μέσω συμπολυμερισμού, είτε με ενοφθαλμισμό υδρόφιλων ομάδων ή ενώσεων οι οποίες είναι ικανές να τροποποιήσουν τον υδρόφοβο χαρακτήρα των υλικών αυτών και αναμένεται να βελτιώσουν περαιτέρω τη βιοσυμβατότητά τους. Στα πλαίσια της ίδιας έρευνας μπορούν να εξετασθούν επίσης “διαπλεγματικά” συστήματα πολυσιλοξανών (interpenetrating networks, IPN’s).

Όσον αφορά τον σχεδιασμό φαρμακοτεχνικών συστημάτων με μήτρα ελαστομερών σιλικόνης για την αποδέσμευση φαρμακευτικών ουσιών, προτείνεται η μελέτη και άλλων νανοσυνθέτων με βάση τον μελετηθέντα τύπο της ορυκτής αργίλου καθώς και υδρόφιλες φαρμακευτικές ουσίες μεγαλύτερου μοριακού βάρους. Στα πλαίσια της ίδιας έρευνας ενδιαφέρον έχει και η συνέχιση της μελέτης σε νανοςύνθετα πολυσιλοξανών προσθήκης οι οποίες έχουν εκτεταμένη χρήση σε βιοϊατρικές εφαρμογές.

Τέλος, για εμβάθυνση της μελέτης της βιοσυμβατότητας, θα πρέπει να διεξαχθούν πειράματα *in vivo*, με εμφυτεύματα νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης σε πειραματόζωα, έτσι ώστε να μελετηθεί η απόκριση του ζωντανού οργανισμού στην παρουσία του συνθετικού εμφυτεύματος.



---

## ΔΗΜΟΣΙΕΥΜΑΤΑ ΠΟΥ ΠΡΟΗΛΘΑΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΠΑΡΟΥΣΑ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

---

### Δημοσιεύσεις σε Διεθνή Επιστημονικά Περιοδικά με Κριτές:

1. Vasilakos S., Tarantili P.A. “The effect of photo-ageing on the physical properties of silicone/montmorillonite prosthetic nanocomposites”, *Journal of Applied Polymer Science* 118(5): 2659-2667, 2010.
2. Charitidis C.A., Koumoulos E.P., Tsikourkitoudi V.P., Vasilakos S.P., Tarantili P.A., Adhesive forces and time dependent behaviour (creep and loading rate effects) on nanomechanical properties on polydimethylsiloxane (PDMS) and PDMS nanocomposite. *Journal of Nanostructured Polymers and Nanocomposites*, 7/1 32-42.
3. Vasilakos S., Tarantili P.A. “Mechanical properties and nanostructure correlation of condensation type poly(dimethyl siloxane)/layered silicate hybrids” *Journal of Applied Polymer Science, Journal of Applied Polymer Science* 125(1): E548-E560, 2012.
4. Vasilakos S., Tarantili P.A. “In vitro drug release studies from organoclay/poly(dimethyl siloxane) nanocomposite matrices”, *Journal of Biomedical research: Part B – Applied Biomaterials*, 100B(7): 1899-1910, 2012.

### Υποβολή προς δημοσίευση

1. Vasilakos S.P., Triantou M.I., Tarantili P.A. “The effect of layered silicates on the cross-linking reaction of hydroxyl terminated polysiloxane nanocomposites”, submitted in *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*.
2. Vasilakos S.P., Tarantili P.A., “In-situ monitoring and modeling of the curing reaction of vinyl terminated polysiloxane/layered silicate nanocomposites”, submitted in *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*.
3. Vasilakos S.P., Tarantili P.A., “Kinetics of Thermal degradation in PDMS/layered silicate nanocomposites”, submitted in *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*.

### Προφορικές Ανακοινώσεις σε Διεθνή Συνέδρια με κριτές:

1. Tarantili P., Vasilakos S. “Preparation of Silicone elastomer/montmorillonite Nanocomposites and their performance as carriers for drug release”, 22<sup>nd</sup> European Conference on Biomaterials, Lausanne, 7-11/9/2009.
2. Vasilakos S.P., Tarantili P.A. “Preparation and property testing of organoclay/polysiloxane nanocomposites for biomedical applications”, European Conference on Medical Polymers: Innovations in Medical Polymers and Devices, Belfast, 7-9/9/2010.

3. Tarantili P., Vasilakos S. “Accelerated ageing of pigmented silicone elastomer nanocomposites, suitable for biomedical applications”, 23<sup>rd</sup> European Conference on Biomaterials, Tampere, Finland, 11-15/9/2010.
4. Vasilakos S.P., Tarantili P.A. “Curing mechanism of condensation type Poly(dimethyl siloxane)-organoclay nanocomposites”, Polymer advanced technologies, October 2-5 2011 Lodz, Poland.
5. Tarantili P., Vasilakos S., “Polysiloxane layered silicate hybrids — modelling of mech performance in relation with nanocomposite structure”, SPE Eurotec, November 14-15 2011 Barcelona, Spain.
6. Tarantili P., Vasilakos S., “The Effect Of Inorganic Nanoparticles on Curing Mechanism and Functional Properties of Vinyl Terminated Polysiloxane Nanocomposites”, XI International Conference on Nanostructured Materials, August 26-31, 2012, Rhodes, Greece.
7. Sozon P. Vasilakos, Ioanna Georgia Athanasoulia, Petroula A. Tarantili, Kyriaki Kyriakidou, Triantafyllos Papadopoulos, Modified silicone elastomers for biomedical prosthetic applications, 19<sup>th</sup> Congress of the European Society of Biomechanics, 25-28 August 2013, Patra.

#### Αναρτημένες Ανακοινώσεις σε Διεθνή Συνέδρια με κριτές

1. Vasilakos S.P., Tarantili P.A. “Preparation, structure and performance of layered silicate nanocomposites with polysiloxane matrix”, 14<sup>th</sup> European conference on composite materials, Budapest, 7-10/6/2010.
2. Vasilakos S.P., Triantou M., Tarantili P. “The effect of organoclay reinforcement on the vulcanization reaction and network structure of polysiloxane nanocomposites hybrids”, MoDeSt 2010, Athens, GREECE, 5-9/9/2010.
3. Vasilakos S.P., Tarantili P.A., Papadopoulos T. “Assessment of mechanical behaviour of potential implants made of polysiloxane containing layered silicate nanoparticles”, Termis 2011, Granada, Spain, 7-10/6/2011.
4. Vasilakos S.P., Tarantili P.A., Papadopoulos T. “In-Situ Monitoring of Curing of Polysiloxane/Organoclay Nanocomposites, Based On Addition Type Elastomers”, 15<sup>th</sup> European conference on composite materials, Venice, Italy, 24-28 June 2012.
5. Vasilakos S.P., Tarantili P.A., Gotsis G., Kyriakidou K., Papadopoulos T. “Preparation and characterization of nano-hydroxyapatite/silicone rubber composites for potential use as soft-tissue implants”, 3<sup>rd</sup> Termys World Congress 2012: Tissue Engineering and Regenerative Medicine, 5-8/9/2012, Vienna, Austria

#### Προφορικές Ανακοινώσεις σε Ελληνικά Συνέδρια με κριτές

1. Βασιλάκος Σ., Ταραντίλη Π.Α. “Επιπτώσεις της επιταχυνόμενης γήρανσης στις φυσικομηχανικές και οπτικές ιδιότητες νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης”, 1<sup>ο</sup> Συνέδριο Ελληνικής Εταιρείας Βιοϋλικών, Αθήνα, 30/11/2007-1/12/2007.

2. Βασιλάκος Σ., Σταματοπούλου Κ., Ταραντίλη Π.Α. “Παρατεταμένη αποδέσμευση υδρόφιλων ουσιών από νανοσύνθετα ελαστομερών σιλικόνης”, 1<sup>ο</sup> Συνέδριο Ελληνικής Εταιρείας Βιοϋλικών, Αθήνα, 27-29/11/2009.
3. Βασιλάκος Σ., Τριάντου Μ., Σταματοπούλου Κ., Ταραντίλη Π.Α. “Σχεδιασμός νανοσυνθέτων ελαστομερών πολυσιλοξάνης και μελέτη της συμπεριφοράς τους στην αποδέσμευση φαρμακευτικών σκευασμάτων” Κοινό Συνέδριο Τμήματος Επανορθωτικής Χειρουργικής Ισχύου και Γόνατος της ΕΕΧΟΤ & Εταιρείας Έρευνας Ισχύου και Γόνατος & Ελληνικής Εταιρείας Βιοϋλικών, Θεσσαλονίκη 26-28 Νοεμβρίου 2010.
4. Βασιλάκος Σ.Π., Τριάντου Μ.Ι., Ταραντίλη Π.Α. “Μελέτη της επίδρασης φυλλοπυριτικών μέσων ενίσχυσης στο βουλκανισμό και στις ιδιότητες νανοσυνθέτων πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης)” 8<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Θεσσαλονίκη, 26 - 28/5/2011.
5. Βασιλάκος Σ.Π., Γκότσης Γ.Ι., Ταραντίλη Π.Α. “Παρασκευή και χαρακτηρισμός νανοσυνθέτων υδροξυαπατίτη/πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης) για βιοϊατρικές εφαρμογές”, 6<sup>η</sup> Διημερίδα Ελληνικής Εταιρείας Βιοϋλικών, Αθήνα, 18-19/11/2011.
6. Βασιλάκος Σ.Π., Αθανασούλια Γ.Ι., Ταραντίλη Π.Α., Κυριακίδου Κ., Παπαδόπουλος Τ., “Συγκριτική μελέτη υβριδικών νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης ως υλικών για εμφυτεύματα μαλακών ιστών”, 7<sup>η</sup> Διημερίδα Ελληνικής Εταιρείας Βιοϋλικών, Αθήνα, 23-24/11/2012.

#### Αναρτημένες Ανακοινώσεις σε Ελληνικά Συνέδρια με κριτές

1. Βασιλάκος Σ., Ταραντίλη Π.Α. “Συγκριτική μελέτη σιλικονών συμπύκνωσης και προσθήκης στην παραγωγή νανοσυνθέτων βιοϋλικών”, 3<sup>η</sup> Διημερίδα Ελληνικής Εταιρείας Βιοϋλικών, Αθήνα, 21-22/11/2008.
2. Κούμουλος Η., Χαριτίδης Κ.Α., Βασιλάκος Σ., Ταραντίλη Π.Α. “Νανομηχανικές ιδιότητες νανοσυνθέτων ελαστομερών πολυδιμεθυλοσιλοξάνης (PDMS)”, 7<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Πάτρα, 3-5 Ιουνίου 2009.
3. Vasilakos S.P., Triantou M.I., Tarantili P.A. “The effect of clay reinforcement on the morphology and thermomechanical properties of polysiloxane nanocomposites”, 8<sup>th</sup> Hellenic Polymer Society Symposium, 24-29 October 2010, Hersonissos Crete.

#### Δημοσίευση σε Τιμητική Έκδοση

1. Ταραντίλη Π.Α., Βασιλάκος Σ.Π. “Μελέτη του μηχανισμού αποδέσμευσης υδρόφιλων ουσιών απο νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης”, Τιμητική έκδοση για τον Καθ. ΕΜΠ Ν. ΣΠΥΡΕΛΛΗ, ΕΜΠ 2009.