

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΤΟΜΕΑΣ ΙV: ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Διπλωματική εργασία

ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΠΟΛΥΣΙΛΟΞΑΝΗΣ ΜΕ ΒΙΟΔΡΑΣΤΙΚΑ ΠΛΗΡΩΤΙΚΑ ΓΙΑ ΒΙΟΪΑΤΡΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Αθανασούλια Ι. Ιωάννα-Γεωργία

Επίβλεψη: Π.Α. Ταραντίλη Επίκ. Καθηγήτρια ΕΜΠ

Αθήνα 2013



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΤΟΜΕΑΣ ΙV: ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Διπλωματική εργασία

ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΠΟΛΥΣΙΛΟΞΑΝΗΣ ΜΕ ΒΙΟΔΡΑΣΤΙΚΑ ΠΛΗΡΩΤΙΚΑ ΓΙΑ ΒΙΟΪΑΤΡΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Αθανασούλια Ι. Ιωάννα-Γεωργία

Επίβλεψη: Π.Α. Ταραντίλη Επίκ. Καθηγήτρια ΕΜΠ

Αθήνα 2013

Στους γονείς μου...

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΕΧΟ	MENA	i
ΠΡΟΛΟΓ	ΟΣ	v
Εργασίες	ς που προέκυψαν από τα αποτελέσματα της διπλωματικής αυτής εργασίας	. vii
ΠΕΡΙΛΗΨ	ин	ix
ABSTRAC	ΤΤ	xiii
κεφαλα	ΙΟ 1° ΣΙΛΙΚΟΝΕΣ – ΒΟΥΛΚΑΝΙΣΜΟΣ ΣΙΛΙΚΟΝΩΝ	1
1.1	Εισαγωγή	1
1.2	Σύνθεση σιλικονών	2
1.3	Βουλκανισμός πολυσιλοξάνης	4
1.4	Βουλκανισμός σιλικονών σε θερμοκρασία δωματίου (RoomTemperatureVulcanized , RT	V)9
1.5	Επίδραση της θερμοκρασίας στο βουλκανισμό	9
1.6	Επίδραση του μέσου διασταύρωσης στο βουλκανισμό	.10
1.7	Επίδραση του μέσου ενίσχυσης στο βουλκανισμό	.11
Βιβλιο	γραφία	.13
ΚΕΦΑΛΑ	ΙΟ 2° ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΠΟΛΥΣΙΛΟΞΑΝΗΣ ΜΕ ΒΙΟΔΡΑΣΤΙΚΑ ΠΛΗΡΩΤΙΚΑ	. 15
2.1	Τύποι ΜέσωνΕνίσχυσης	.15
2.2	Παράγοντες που επηρεάζουν τη διασπορά νανοσωματιδίων στην πολυμερική μήτρα	.15
2.3	Βιοσυμβατότητα - Ενίσχυση βιοδραστικότητας νανοσυνθέτων	.17
2.4	Βιοτοξικότητα - Νανοτοξικολογία	.18
2.5	Εφαρμογές Νανοτεχνολογίας στην Ιατρική	.19
2.6	Βιοσυμβατά υλικά	.20
2.7	Κεραμικά	.22
2.8	Αλληλεπιδράσεις μεταξύ εμφυτεύματος - περιβάλλοντος ιστού	.23
2.9	Βιοδραστικά κεραμικά υλικά	.24
2.10	Βιοενεργές ΰαλοι	.25
2.11	Χημικός Υδροξυαπατίτης (ΗΑρ)	.29
2.12	Επίδραση του ασβεστίου στη βιοσυμβατότητα	.30
2.13	Βιοσυμβατότητα διοξειδίου του πυριτίου	.33
2.14	Κυτταρική συμπεριφορά απέναντι στα βιοκεραμικά	.34
Βιβλιο	γραφία	.36
ΚΕΦΑΛΑ	ΙΟ 3° ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	. 39
3.1Про	ώτες ύλες	.39
3.1.	1 Πολυδιμεθυλσιλοξάνη συμπύκνωσης	.39
3.1.	1.1 Μέσο διασταύρωσης, τετραπροπόξυ σιλάνιο (TPOS)	.40
3.1.	1.2 Καταλύτης, διβουτυλικό-διλαυρικό άλας κασσιτέρου	.40
3.1.	2 Μέσα ενίσχυσης	.41
3.1.2.1 Διοξείδιο του πυριτίου41		
3.1.	2.2Τροποποιημένο Διοξείδιο του πυριτίου	.42

3.1.2.3. Βιοδραστική ύαλος	43
3.1.2.4.Cloisite 20A	43
3.1.2.5.Cloisite 30B	44
3.1.2.6.Διαλύτης τολουόλιο	44
3.2 Παρασκευή δοκιμίων	45
3.3 Εξοπλισμός και μέθοδοι	46
3.3.1 Ιξωδομετρία Brookfield	46
3.3.1.1 Αρχή της μεθόδου	46
3.3.1.2 Πειραματική διαδικασία	46
3.3.2 Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier	47
3.3.2.1 Αρχή της μεθόδου	47
3.3.2.2 Λήψη φάσματος FT-IR με την τεχνική της εξασθενημένης ολικής ανάκλασης, (ATR).	48
3.3.2.3 Πειραματική διαδικασία	48
3.3.3 Περίθλαση ακτίνων Χ	49
3.3.3.1 Αρχή της μεθόδου	49
3.3.3.2 Πειραματική διαδικασία	51
3.3.4 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)	51
3.3.4.1 Αρχή της μεθόδου	51
3.3.4.2 Πειραματική διαδικασία	52
3.3.5 Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (TGA)	53
3.3.5.1 Αρχή της μεθόδου	53
3.3.5.2 Πειραματική διαδικασία	53
3.3.6 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)	54
3.3.6.1 Αρχή λειτουργίας	54
3.3.6.2 Πειραματική διαδικασία	55
3.3.7 Δοκιμή σε εφελκυσμό	55
3.3.7.1 Γενικές αρχές	55
3.3.7.2 Πειραματική διαδικασία	56
3.3.8 Αντοχή στο σχισμό	57
3.3.8.1 Γενικές αρχές	57
3.3.8.2 Πειραματική διαδικασία	58
3.3.9 Σκληρότητα	58
3.3.9.1 Γενικές αρχές	58
3.3.9.2 Πειραματική διαδικασία	58
3.3.10 Διόγκωση σε τολουένιο	59
3.3.10.1 Αρχή της μεθόδου	59
3.3.10.2 Πειραματική διαδικασία	62
3.3.11 Δυναμική Μηχανική Ανάλυση (DMA)	62
3.3.11.1 Γενικές αρχές	62
3.3.11.2 Οργανολογία συσκευής DMA	66
3.3.11.3 Πειραματική Διαδικασία	67
3.3.12 Μελέτη της βιοσυμβατότητας νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης	68
3.3.12.1 Μελέτη ανάπτυξης υδροξυαπατίτη στην επιφάνεια δοκιμίων μετά από εμβάπτια	ση σε
διαλυμα που προσομοιώνει τα υγρά του ανθρώπινου σώματος (Simulatedbodyfluid, SBF)	68
3.3.12.2 Πειραματική διαδικασία	69
3.3.13 Μελέτη της βιοσυμβατότητας μέσω κυτταροκαλλιεργειών σε υποστρώ	ματα
νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης	70

3.3.13.1 Πειραματική διαδικασία70			
Βιβλιογραφία			
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4° ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΠΟΛΥΣΙΛΟΞΑΝΗΣ ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗΣ			
4.1 Μελέτη αντίδρασης βουλκανισμού νανοσυνθέτων PDMS συμπύκνωσης, ενισχυμένης με			
διοξείδιο του πυριτίου73			
4.1.1 Ρεολογική μελέτη μέσω ιξωδομετρίας BROOKFIELD			
4.1.2 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης με ημιτονοειδή ρυθμό θέρμανσης (ADSC)75			
4.2 Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA)78			
4.3 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)83			
4.4 Δοκιμή σε εφελκυσμό			
4.5 Αντοχή σε σχισμό90			
4.6 Μέτρηση επιφανειακής σκληρότητας90			
4.7 Μελέτη διόγκωσης σε τολουένιο91			
4.8 Δυναμομηχανική ανάλυση (DMA)95			
Βιβλιογραφία104			
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5° ΜΕΛΕΤΗ ΒΙΟΣΥΜΒΑΤΟΤΗΤΑΣ-ΒΙΟΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ			
ΠΟΛΥΣΙΛΟΞΑΝΗΣ ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗΣ			
5.1 Μελέτη ανάπτυξης υδροξυαπατίτη μετά από εμβάπτιση σε διάλυμα προσομοίωσης			
σωματικών υγρών (Simulated Body Fluid)105			
5.2 Μελέτη της βιοσυμβατότητας μέσω κυτταροκαλλιεργειών			
Βιβλιογραφία133			
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6° ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ			
МЕЛЛОNTIKH EPEYNA			

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, υπό την επίβλεψη της Επίκ. Καθηγήτριας Ε.Μ.Π κ. Πετρούλας Α. Ταραντίλη. Στόχος της ήταν η παρασκευή κι η μελέτη υβριδικών νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης, με βιοδραστικά πληρωτικά, για βιοϊατρικές εφαρμογές. Ειδικότερα, έγινε in-vitro έλεγχος της βιοσυμβατότητας των υβριδικών συστημάτων, μέσω πειραμάτων εμβάπτισής τους σε διάλυμα, που προσομοιάζει τα υγρά του ανθρώπινου σώματος και μέσω του ελέγχου βιωσιμότητας κυτταροκαλλιεργειών πάνω σε αυτά.

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

Αισθάνομαι την ανάγκη να ευχαριστήσω ιδιαίτερα το Διδάκτορα της Σχολής Χημικών Μηχανικών, κ. Σώζοντα Π. Βασιλάκο για την άριστη συνεργασία, τις πολύτιμες συμβουλές και την αδιάκοπη καθοδήγησή και στήριξή του καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων.

Για την πραγματοποίηση ορισμένων πειραματικών μετρήσεων απαιτήθηκε η χρήση εξοπλισμού άλλων εργαστηρίων. Για το λόγο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον ερευνητή Α' κ. Δημήτριο Τσούρβα για την παραχώρηση του φασματοφωτόμετρου ATR-FTIR, όπου πραγματοποιήθηκαν οι αντίστοιχες μετρήσεις, αλλά και για την πολύτιμη συμβολή του στη διεξαγωγή των πειραμάτων αυτών και το άμεσο ενδιαφέρον για την επίλυση των όποιων προβλημάτων προέκυψαν. Στη συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αναπλ. Καθηγητή κ. Τριαντάφυλλο Παπαδόπουλο, καθώς και τη Δρ. Κυριακή Κυριακίδου, για τη βοήθειά τους στην πραγματοποίηση πειραμάτων καλλιέργειας κυττάρων, που πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Βιοϋλικών της οδοντιατρικής Σχολής του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών. Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την κ. Μαρία Ευαγγελάτου Διδ. Χημικό Μηχανικό, για την 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 τόσο στο Διδάκτορα Δημήτριο Κορρέ για την πολύτιμη βοήθειά του και την υποψήφια διδάκτορα Στέλλα Παλκοπούλου για την αμέριστη συμπαράστασή της όσο και στους υποψήφιους διδάκτορες Ιωάννα Γεωργουσοπούλου, Μαριάννα Τριαντού, Αλίκη Δούκα και Θάνο Πορφύρη από το Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών της σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π., για τη βοήθεια που μου προσέφεραν. Από τα βάθη της καρδιάς μου θέλω να ευχαριστήσω τους γονείς μου, Γιάννη και Βάνα, που στέκονται πάντα δίπλα μου, για την αμέρηστη συμπαράστασή και κατανόησή τους, καθώς και δύο ανθρώπους, που έχασα κατά τη διάρκεια των σπουδών μου και θα ήθελα να είναι δίπλα μου, τον παππού και τη γιαγιά μου.

Εργασίες που προέκυψαν από τα αποτελέσματα της διπλωματικής αυτής εργασίας

Προφορική ανακοίνωση σε Ελληνικό συνέδριο με κριτές

1. Βασιλάκος Σ.Π., Αθανασούλια Γ.-Ι., Ταραντίλη Π.Α., Κυριακίδου Κ., Παπαδόπουλος Τ."Συγκριτική μελέτηυβριδικώννανοσυνθέτωνπολυσιλοξάνης ως υλικών για εμφυτεύματα μαλακών ιστών", Δεκτή προς παρουσίαση στην 7^ηΔιημερίδα της Ελληνικής Εταιρείας Βιοϋλικών, 23-24/11/2012, Αθήνα

Προφορική ανακοίνωση σε διεθνές συνέδριο με κριτές

2. Vasilakos S. P., Athanasoulia I.-G., Tarantili P. A., Kyriakidou K., Papadopoulos Tr. Modified Silicone Elastomers for Biomedical Prosthetic Applications, 19th ESB CONGRESS, August 25-28, 2013 - Patras, Greece

Αναρτημένη ανακοίνωση σε Ελληνικό συνέδριο με κριτές

3. Βασιλάκος Σ.Π., Αθανασούλια Γ.-Ι., Ταραντίλη Π.Α., Ανδρεόπουλος Α.Γ.,Κυριακίδου Κ., Παπαδόπουλος Τρ.,Υβριδικά νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης με βιοδραστικά πληρωτικά,για Βιοϊατρικέςεφαρμογές,9°Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, 23-25 Μαΐου 2013, ΕΜΠ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε μελέτη υβριδικών συστημάτων πολυσιλοξάνης, με σκοπό το χαρακτηρισμό των θερμομηχανικών τους ιδιοτήτων αλλά και την αξιολόγηση της βιοσυμβατότητάς τους για αξιοποίηση σε βιοϊατρικές εφαρμογές. Οι πολυσιλοξάνες έχουν ευρεία χρήση σε βιοϊατρικές εφαρμογές δεδομένης της προσαρμοστικότητας που επιδεικνύουν, της εμπορικής τους διαθεσιμότητας, της ευκολίας χειρισμού και της βιοσυμβατότητάς τους. Επίσης, χαρακτηρίζονται από χημική αδράνεια, υψηλή συμβατότητα με το αίμα, χαμηλή τοξικότητα, καλή θερμική κι οξειδωτική σταθερότητα, χαμηλό μέτρο ελαστικότητας, εύκολη μορφοποίηση και χαμηλό κόστος παραγωγής. Οι μηχανικές όμως ιδιότητες, που τις χαρακτηρίζουν δεν ανταποκρίνονται πάντα στις απαιτήσεις των βιοϊατρικών εφαρμογών. Για την κάλυψη αυτών των παραμέτρων, στην εργασία αυτή γίνεται παρασκευή υβριδικών συστημάτων στα οποία έχει χρησιμοποιηθεί ως ελαστομερική μήτρα πολυσιλοξάνη με ακραίες υδροξυλικές ομάδες, που ακολουθεί βουλκανισμό συμπύκνωσης και στην οποία έχει γίνει ενσωμάτωση διαφόρων ανόργανων μέσων ενίσχυσης. Η εισαγωγή του μέσου ενίσχυσης στην κλίμακα των νανο-διαστάσεων, ακόμα και σε μικρές αναλογίες, αναμένεται να βελτιώσει τη βιολογική απόκριση της σιλικόνης με ταυτόχρονη ενίσχυση των μηχανικών της ιδιοτήτων, χωρίς να επηρεάζει τη βασική χημική της σύσταση. Η ποιοτική αυτή κατάταξη των χρησιμοποιούμενων μέσων ενίσχυσης δρα υπέρ της επίτευξης μεγαλύτερης βιοσυμβατότητας των υβριδικών συστημάτων, δεδομένου ότι στα «in vivo» συστήματα τα κύτταρα αλληλεπιδρούν με μόρια τα οποία βρίσκονται στην κλίμακα των νανομέτρων.

Τα μέσα ενίσχυσης, που χρησιμοποιήθηκαν ήταν νανοσωματίδια διοξειδίου του πυριτίου (Aerosil 130), νανοσωματίδια διοξειδίου του πυριτίου τροποποιημένα με διμεθυλδιχλωροσιλάνιο (AerosilR972) και βιοδραστικό γυαλί (BG), σε περιεκτικότητες από 0 έως 10 phr. Εκτός των προαναφερθέντων μέσων τροποποίησης της πολυσιλοξάνης, για συγκριτικούς λόγους με προηγούμενη ερευνητική εργασία, πραγματοποιήθηκε μελέτη των δυναμομηχανικών ιδιοτήτων (DMA) και της βιοσυμβατότητας σε υβριδικά συστήματα που ενισχύθηκαν με δύο εμπορικούς τύπους οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη (Cloisite 20A, Cloisite 30B) καθώς και με υδροξυαπατίτη (HA). Διαπιστώθηκε ότι η επίδραση του ενσωματωμένου στην ελαστομερική μήτρα, μέσου ενίσχυσης αποτελεί βασική σχεδιαστική παράμετρο των νανοσυνθέτων, επηρεάζοντας τόσο τον τρόπο και το χρόνο μορφοποίησής τους, όσο και τη δομή και κατ' επέκταση τις τελικές θερμομηχανικές τους ιδιότητες. Για να επιτευχθούν οι βέλτιστες ιδιότητες των νανοσυνθέτων στην ελαστομερική παράμετρο αποτελεί η καλή διασπορά του μέσου ενίσχυσης στην ελαστομερική παράμετρο των γανοσυνθέτων, επορεάζοντας τότο τον τρόπο και το χρόνο μορφοποίησής τους, όσο και τη δομή και κατ' επέκταση τις τελικές θερμομηχανικές τους ιδιότητες. Για να επιτευχθούν οι βέλτιστες ιδιότητες των νανοσυνθέτων, σημαντική παράμετρο πουτέλει η καλή διασπορά του μέσου ενίσχυσης στην ελαστομερική μήτρα, μέσου ενίσχυσης στην ελαστομερική μήτρα, η οποία ,στην εργασία αυτή, πραγματοποιήθηκε με τη χρήση υπερήχων. Η μελέτη της ρεολογικής συμπεριφοράς κατά το βουλκανισμό της πολυσιλοξάνης και των νανοσυνθέτων της, πραγματοποιήθηκε μέσω της ιξωδομετρίας Brookfield (για την καθαρή σιλικόνη και τα νανοσύνθετά της με τροποποιημένο και μη διοξείδιο του πυριτίου σε περιεκτικότητες 2, 5 κι 8 phr). Επίσης, με βάση την παρατήρηση ότι όσο προχωρά ο βουλκανισμός περιορίζεται η ικανότητα κρυστάλλωσης του ελαστομερούς και η αντίστοιχη ενθαλπία που τη συνοδεύει, έγινε παρακολούθηση της αντίδρασης με τη χρήση διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) για σύστημα Aerosil R972/PDMS (2phr) και την πολυσιλοξάνη αναφοράς. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που προέκυψαν, η ενσωμάτωση αυτών των μέσων ενίσχυσης και η αύξηση της συγκέντρωσής τους ευνοεί την ταχύτερη εξέλιξη κι ολοκλήρωση της αντίδρασης βουλκανισμού, σε σύγκριση με την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη.

Στη συνέχεια, η θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA) σε αδρανές περιβάλλον, οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η εισαγωγή των νανοσωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου και βιοδραστικού γυαλιού στην ελαστομερική μήτρα δε συμβάλει στη βελτίωση της θερμικής της σταθερότητας, με μια μικρή εξαίρεση των νανοσυνθέτων του Aerosil 130 σε αναλογίες 3.5 και 5 phr. Η ενσωμάτωση και των τριών ανόργανων μέσων ενίσχυσης οδηγεί σε προσαύξηση του υπολείμματος καύσης με δεδομένο ότι δεν καίγονται και πιθανά τροποποιούν το μηχανισμό θερμικής αποδόμησης και τα τελικά προϊόντας της.

Από την περαιτέρω εξέταση με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) της επίδρασης των εξεταζομένων μέσων ενίσχυσης στις θερμικές μεταπτώσεις της PDMS, διαπιστώθηκε ότι η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου (Aerosil 130) στην ελαστομερική μήτρα διατήρησε την T_g στα επίπεδα της καθαρής σιλικόνης, εμφανίζοντας μία μικρή τάση μείωσης στα νανοσύνθετα του διοξειδίου του πυριτίου η οποία είναι πιο αισθητή στην περίπτωση των τροποποιημένων σωματιδίων. Όσον αφορά στα νανοσύνθετα του βιοδραστικού γυαλιού (BG), αυτά παρουσίασαν αύξηση της T_g σε χαμηλές περιεκτικότητες (2 & 5 phr), σε σύγκριση με την καθαρή σιλικόνη. Η εισαγωγή και των τριών μέσων ενίσχυσης οδήγησε σε μείωση των ενθαλπιών τήξης και κρυστάλλωσης, η οποία όμως ήταν ανεξάρτητη της συγκέντρωσής του στο νανοσύνθετο.

Από τις δοκιμές σε εφελκυσμό διαπιστώθηκε ότι η εισαγωγή του διοξειδίου του πυριτίου, σε τροποποιημένη και μη τροποποιημένη μορφή, παρουσίασε μεγαλύτερη ενισχυτική ικανότητα τόσο στην αντοχή όσο και στο μέτρο ελαστικότητας σε εφελκυσμό, σε σύγκριση με τα δοκίμια του καθαρού ελαστομερούς, ενώ ακολούθησαν αυτά που ενισχύθηκαν με βιοδραστικό γυαλί (BG). Η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων BG διατήρησε το μέτρο ελαστικότητας περίπου στα επίπεδα της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης. Όσον αφορά την επιμήκυνση θραύσης, όλα τα νανοσύνθετα παρουσίασαν σημαντική αύξηση σε σχέση με την καθαρή πολυσιλοξάνη, και τις μεγαλύτερες τιμές έδωσαν τα υβριδικά συστήματα του BG. Η συμπεριφορά αυτή συνδέεται με το αραιότερο πλέγμα που εμφάνισαν τα σύνθετα αυτά, όπως διαπιστώθηκε και από τα πειράματα διόγκωσης σε τολουένιο.

Τα νανοσύνθετα του Aerosil 130 και του βιοδραστικού γυαλιού παρουσίασαν σημαντική βελτίωση στην αντοχή σε σχισμό, σε σχέση με την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη, κι ακολούθησαν τα νανοσύνθετα του τροποποιημένου διοξειδίου του πυριτίου (AerosilR972).

Περίληψη

Από τις μετρήσεις σκληρότητας (κλίμακα Shore A), διαπιστώθηκε ότι η ενσωμάτωση του μη τροποποιημένου διοξειδίου του πυριτίου και του βιοδραστικού γυαλιού μειώνει τη σκληρότητα της ελαστομερικής μήτρας, ενώ μικρή αύξηση παρουσίασαν τα νανοσύνθετα του Aerosil R972 στην περιοχή των υψηλών περιεκτικοτήτων (5 & 8 phr).

Η μελέτη της πυκνότητας του πλέγματος με πειράματα εμβάπτισης σε τολουένιο δοκιμίων των νανοσυνθέτων σε θερμοκρασία δωματίου έδειξε ότι τα νανοσύνθετα του BG εμφάνισαν τα υψηλότερα ποσοστά διόγκωσης στις εξεταζόμενες περιεκτικότητες μέσου ενίσχυσης (2, 5, 8 phr), τα οποία για τη χαμηλή περιεκτικότητα των 2 phr πλησίασαν την καθαρή σιλικόνη. Ακολούθησαν τα νανοσύνθετα του τροποποιημένου διοξειδίου του πυριτίου τα οποία εμφάνισαν μεγαλύτερο ποσοστό διόγκωσης στις ίδιες αναλογίες, συγκριτικά με το μη τροποποιημένο σύστημα. Η συμπεριφορά αυτή συνδέεται με την αντίσταση στη διάχυση του διαλύτη που παρουσιάζουν τα ανόργανα σωματίδια αλλά και με τις τυχόν φυσικοχημικές αλληλεπιδράσεις με την ελαστομερική μήτρα.

Από τα πειράματα της δυναμομηχανικής ανάλυσης (DMA) στα εξεταζόμενα συστήματα πολυσιλοξάνης, διαπιστώθηκε ότι για νανοσύνθετα με συγκέντρωση 2 phr την καλύτερη συμπεριφορά ως προς το μέτρο αποθήκευσης έδωσαν αυτά που ενισχύθηκαν με Cloisite 30B, ακολουθεί το Aerosil 130 και το BG με παρόμοια συμπεριφορά όπως τα δοκίμια της καθαρής σιλικόνης. Τα δοκίμια των τροποποιημένων νανοσωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου (AerosilR972) οδήγησαν σε μείωση του μέτρου αποθήκευσης. Όσον αφορά τη συμπεριφορά των εξεταζόμενων μέσων ενίσχυσης σε αναλογία 5 phr, διαπιστώθηκε ότι τα υβριδικά συστήματα Cloisite 20A/PDMS και Aerosil 130/PDMS εμφάνισαν τη μεγαλύτερη αύξηση στο μέτρο αποθήκευσης, ενώ αυτά που ενισχύθηκαν με BG και Cloisite 30B δεν παρουσίασαν κάποια βελτίωση. Ο υπολογισμός της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης της πολυσιλοξάνης με την τεχνική αυτή έδειξε ότι για τα εξεταζόμενα μέσα ενίσχυσης παρατηρείται μείωση των τιμών της για τα νανοσύνθετα των 2 phr σε σύγκριση με τα αντίστοιχα των 5 phr.

Από τον «in vitro» έλεγχο της βιοσυμβατότητας των υβριδικών συστημάτων πολυσιλοξάνης, με εμβάπτιση σε διάλυμα προσομοίωσης των σωματικών υγρών, μετά από 40 ημέρες διαπιστώθηκε η δημιουργία επιφανειακού υδροξυαπατίτη σε όλα τα εξεταζόμενα υβριδικά συστήματα πολυσιλοξάνης. 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 εμφανίζεται μετά το πέρας των 40 ημερών. Μέσω της φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR-ATR), και δεδομένης της ευαισθησίας της μεθόδου και του ορίου ανίχνευσής της, δεν παρατηρήθηκε διαφοροποίηση των φασμάτων μετά την παραμονή των δοκιμίων για 7, 14, και 21 ημέρες στο υγρό εμβάπτισης. Μόνο μετά το πέρας των 40 ημερών εμβάπτισης, έγινε εμφανής η διπλή χαρακτηριστική κορυφή του κρυσταλλικού φωσφορικού ασβεστίου δ(P-O-P) στην περιοχή 601-568cm⁻¹, σε όλους τους εξεταζόμενους τύπους νανοσυνθέτων εκτός αυτών του Cloisite 30B. Από την τεχνική της περίθλασης ακτίνων Χ, δεν έγινε εμφανής κορυφή που να αποδίδεται στην παρουσία υδροξυαπατίτη στην επιφάνεια των νανοσυνθέτων, παρά μόνο στην περίπτωση των νανοσυνθέτων του υδροξυαπατίτη μετά το πέρας των 40 ημερών στο διάλυμα SBF όπου και

xi

διαπιστώθηκε μικρή αύξηση στην ένταση και στο εμβαδόν της ήδη υπάρχουσας κορυφής του μέσου ενίσχυσης.

Ο έλεγχος βιωσιμότητας πραγματοποιήθηκε σε δύο κυτταρικές σειρές [(ινοβλαστική (3T3) και οστεοβλαστική (MG 63) σειρά)], μετά από κυτταροκαλλιέργεια για 24, 48 και 72h κι έδειξε ότι η παρουσία όλων των εξεταζόμενων ανόργανων μέσων ενίσχυσης οδηγεί σε αύξηση της βιωσιμότητας των κυττάρων σε σύγκριση με τη μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη, ενώ ταυτόχρονα διαπιστώθηκε και ισχυρότερη κυτταρική πρόσδεση, ιδιαίτερα στις καλλιέργειες κατά τις πρώτες 24 ώρες. Η κυτταρική αυτή πρόσδεση εξασθενεί με το πέρας 48 και 72h στις καλλιέργειες, γεγονός, που πιθανώς οφείλεται σε πιθανή αποκόλληση της καλλιέργειας από την υδρόφοβη επιφάνεια της πολυσιλοξάνης.

Ως γενικό συμπέρασμα πρέπει να αναφερθεί ότι ανάλογα με τις απαιτήσεις της συγκεκριμένης βιοϊατρικής εφαρμογής των πολυσιλοξανών πρέπει να γίνει επιλογή του κατάλληλου ανόργανου μέσου τροποποίησής τους. Το διοξείδιο του πυριτίου αποτελεί ένα κλασσικό μέσο ενίσχυσης το οποίο στη μορφή νανοσωματιδίων, όπως εξετάσθηκε στην εργασία αυτή, προσφέρει πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες χωρίς να αναβαθμίζει τη θερμική σταθερότητα των ενισχυμένων πολυσιλοξανών συμπύκνωσης, ενώ η βιοσυμβατότητα τους δεν απέχει πολύ από υβριδικά συστήματα άλλων βιοδραστικών μέσων. Το βιοδραστικό γυαλί αποτελεί μια καινούργια πρόταση για την τροποποίηση πολυσιλοξανών κατάλληλων για βιοϊατρικές εφαρμογές, λόγω ότι τους προσδίδει βελτιωμένα χαρακτηριστικά

ABSTRACT

In the present study, hybrid polysiloxane systems were prepared and studied in order to be fully characterized in terms of their thermal and mechanical properties. Another target of this study was the confirmation of their biocompatibility, for further use in biomedical applications. Polysiloxanes are being widely used in biomedical applications, given their thermal and oxidative stability at high temperature conditions, as well as their capability of maintaining their flexibility and elasticity at low temperatures. However, the mechanical properties characterizing them do not meet the requirements of biomedical applications. In the interest of meeting these parameters, the composition of hybrid systems takes place, using hydroxyl terminated polysiloxane, following condensation reaction, as polymer matrix, in which inorganic nanoparticles have been incorporated. The incorporation of the nanodimensioned filler, even in small proportions, has an ameliorative effect on the resulting system, without affecting its basic chemical composition. This qualitative ranking of the used fillers, promotes the achievement of even greater biocompatibility of hybrid systems, since in the «in vivo» systems, cells interact with nanostructured surfaces. An optimal way of dispersion of the nanoparticles in the elastomeric matrix was achieved using ultrasound aid instrument. The fillers that are being characterized as long as their thermomechanical properties are concerned, are nanoparticles of silica (Aerosil 130), modified with dimethyl dichlorosilane silica (Aerosil R972) and bioactive glass (BG). The hybrid systems, studied for their biocompatibility, also include nanoparticles of two commercial types of organically modified montmorillonite (Cloisite 20A, Cloisite 30B) and hydroxyapatite (HA).

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 is a limited number of reports in the literature, concerning the effect of filler on the vulcanization process of elastomers and more specifically of polysiloxanes. In this study, the effect of Aerosil R972 inorganic reinforcing nanoparticles on the curing reaction of condensation type PDMS was studied by Brookfield viscometer and differential scanning calorimetry (DSC). From the results of the above study, it was found that the introduction of this filler, leads to faster reaction rate and completion, compared to that corresponding to pure polysiloxane. 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 system showed a rather linear progress of the cross-linking reaction. Furthermore, modified silica greatly accelerates the reaction, as compared with the system of pure polysiloxane.

From thermogravimetric analysis (TGA) it was found that the incorporation of the two types of silica and of the bioactive glass to the polysiloxane matrix, led to a reduction of thermal stability compared to pure polysiloxane.

As observed by DSC, the introduction of the three types of fillers used in this work provokes a small tendency of decrease in the crystallization and melting enthalpies of the nanocomposites as compared with pure silicone, whereas the glass transition and melting temperatures remain slightly intact.

In order to study the mechanical properties of the polysiloxane nanocomposites, tensile stress tests were conducted. The addition of silica to the polysiloxane nanocomposites leads to higher increase of the tensile stress as well as of the modulus of elasticity, compared with that of composites with modified silica, while the incorporation of bioactive glass does not contribute to the reinforcement of the matrix. Although, the modulus of elasticity of the elastomeric matrix remains almost stable by the addition of bioactive glass nanoparticles, elongation at break is greatly increased, compared with the hybrid systems of the two types of silica.

The incorporation of silica nanoparticles led to a higher improvement of resistance to tearing of pure PDMS, compared with the bioactive glass nanoparticles, whereas modified silica did not affect its resistance to tearing.

The surface hardness of the nanocomposites is smaller than pure polysiloxane's. Only the incorporation of modified silica in the highest concentration examined led to a higher value, compared with pure PDMS.

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 these experiments, a decrease in the percentage of swelling, with the introduction of all types of fillers, was observed, while this decrease was enhanced as the concentration of nanofiller increased. A smaller decrease in the swelling ratio of composites reinforced with bioactive glass was observed, in comparison to the nanocomposites of silica and modified silica, that led to a significant decrease of swelling ratio, in comparison with the pure polysiloxane.

Regarding the conduct of Dynamic Mechanical Analysis (DMA) in the examined polysiloxane systems at the given temperature range, the incorporation of the reinforcement fillers in the ratio of 2 phr, leads to a reduction of glass transition temperature, while in the ratio of 5 phr, to an increase. In the ratio of 2 phr, it was found that the nanocomposites of Cloisite 30B show significant enhancing effect in storage modulus, followed by those of Aerosil 130 and BG, with behavior similar to pure silicone, while those of the modified silica nanoparticles lead to a reduction of the storage modulus. In the ratio of 5 phr, it was found that in the examined temperature range the incorporation of BG and Cloisite 30B nanoparticles did not have a reinforcing effect in the storage modulus of the elastomeric matrix. In contrast, hybrid systems Cloisite 20A/PDMS and Aerosil 130/PDMS showed the largest increase in the storage modulus. Reinforcing, but to a smaller extent appeared to be the nanocomposites of modified silica and hydroxyapatite.

All the examined polysiloxane nanocomposites were tested for their behavior in selected biomedical applications, considering biocompatibility and other critical design

xiv

parameters.

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 bio-compatibility 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.

Consequently, the use of the appropriate type of inorganic nanoparticles 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.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1° ΣΙΛΙΚΟΝΕΣ – ΒΟΥΛΚΑΝΙΣΜΟΣ ΣΙΛΙΚΟΝΩΝ

1.1 Εισαγωγή

Οι σιλικόνες ανήκουν στις πολυμερείς ενώσεις του πυριτίου και ονομάζονται αλλιώς πολυσιλοξάνες, ενώ αποτελούν μία ενδιάμεση βαθμίδα, μεταξύ των ανόργανων πυριτικών ενώσεων και των οργανικών υδρογονανθράκων. Είναι σύνθετα πολυμερή, 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, προκείμενου να σχηματιστεί η πολυμερική αλυσίδα. Αυτή είναι η βάση για το όνομα 'πολυσιλοξάνη' που προσδιορίστηκε από τον Kipping^[1,2] 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 ειδικευμένη 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^{.[3]}

Οι σιλικόνες άρχισαν να αποκτούν εμπορικό ενδιαφέρον τη δεκαετία του `40, συγκεκριμένα πρωτοεμφανίστηκαν το 1946 αλλά αρκετά χρόνια αργότερα άρχισαν να χρησιμοποιούνται στην προσθετική ^{[2, 4, 5].} Η χημεία τους και η δομή τους μελετήθηκαν για χρόνια. Πριν το 1930, ο J.FHyde άρχισε να ερευνά ενώσεις σιλικόνης. Το 1943 οι εταιρίες CorningGlassWorks&DowChemicalCompany συγχωνεύτηκαν με την επωνυμία DowCorningCorporation, η οποία παρασκεύασε και ανέπτυξε τις οργανοσιλικονούχες ενώσεις. Το 1946 η GeneralElectric άρχισε την παραγωγή πολυμερών σιλικόνης, ενώ η UnionCarbide το 1956. Στη Μ. Βρετανία η πρώτη μαζική παραγωγή σιλικόνης έγινε το 1954 και στηριζόταν σε δίπλωμα ευρεσιτεχνίας της DowCorning. Στα τέλη του 1960 υπολογίζεται ότι η παγκόσμια ετήσια παραγωγή σιλικόνης ήταν 25000 έως 30000 τόνοι ^{[1].} 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^{. [6]}

Οι σιλικόνες έχουν προσεγγίσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας λόγω τον 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.^[7]

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 ^[7, 8], κυρίως λόγω της ποιοτικής τους απόδοσης σε υψηλές και χαμηλές θερμοκρασίες. Στο πεδίο των ηλεκτρονικών εφαρμογών^{[6, 7],}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.^[7, 8] Τέλος, λόγω της εξαιρετικής τους βιοσυμβατότητας πολλές σιλικόνες χρησιμοποιούνται εκτενώς σε φαρμακευτικές και ιατρικές συσκευές και σε εφαρμογές προσωπικής φροντίδας^{.[3]}

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.

1)
$$SiO_2 + 2C \longrightarrow Si + 2CO$$

2)
$$\text{Si} + 2\text{CH}_3\text{Cl} \longrightarrow (\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2 + \text{CH}_3\text{SiCl}_3 + (\text{CH}_3)_3\text{SiCl} + \text{CH}_3\text{HSiCl}_2 + \dots$$





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

Στις κυκλοσιλοξάνες (R₂SiO)_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 οκταμεθυλκυκλοτετρασιλοξάνης (Me₂SiO)₄ που καταλύεται από KOH, το μέσο μήκος των πολυμερικών αλυσίδων εξαρτάται από τη συγκέντρωση του KOH^[3]:

 $x(Me_2SiO)_4 + KOH \longrightarrow (Me_2SiO)y + KO(Me_2SiO)zH$

Το τελικό προϊόν που απομονώνεται μετά την εξουδετέρωση και την απομάκρυνση των παραμενόντων κυκλικών ολιγομερών είναι ένα σταθερό πολυμερές με υδροξύλια για τελικά άκρα, HO(Me₂SiO)₄H. 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 $Me_3SiOSiMe_3$ ^[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 το αναστολέα. Αυτός αντιδρά με μικρότερο ρυθμό. Η αντίδραση αυτή περιγράφεται ως εξής ^[3]:

 $Me_3SiOSiMe_3 + x(Me_2SiO)_4 \longrightarrow Me_3SiO(Me_2SiO)_nSiMe_3$

Το μέσο μοριακό βάρος του πολυμερούς το οποίο συντίθεται καθορίζεται από την αναλογία του (CH₃)₂SiO₂ και του (CH₃)₃SiO.

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



Τα γραμμικά ολιγομερή ή τα υπάρχοντα πολυμερή μπορούν, επίσης, να επαναϊσορροπήσουν για να επιτύχουν τη δημιουργία πολυδιμεθυλ-μεθυλ-υδρογονοσιλοξάνης.^[3] $Me_3SiOSiMe_3 + x(Me_2SiO)_4 + Me_3SiO(MeHSiO)_vSiMe_3 \xrightarrow{cat}$

кикліка + $Me_3SiO(Me_2SiO)_z(MeHSiO)_wSiMe_3$

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

 $Me_{3}SiO(Me_{2}SiO)_{z}(MeHSiO)_{w}SiMe_{3} + CH_{2} = CHR \xrightarrow{Pt cat} Me_{3}SiO(Me_{2}SiO)_{z}(MeSiO)_{w}SiMe_{3}$

Διακλαδωμένα πολυμερή μπορούν να προετοιμαστούν εάν κατά την υδρόλυση προστεθεί μία σεβαστή ποσότητα μονάδων CH₃SiO₃ ή SiO₄. Για παράδειγμα, η υδρόλυση της μεθυλτριχλωροσιλάνης παρουσία της τριμεθυλχλωροσιλάνης οδηγεί σε ένα διακλαδωμένο πολυμερές όπως φαίνεται παρακάτω^[3]:



Το μέσο μοριακό βάρος εξαρτάται από το πλήθος των μονάδων Me₃SiO, 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^[11, 12].

Ο βουλκανισμός είναι μια πολύπλοκη διαδικασία, η οποία είναι κρίσιμη για τις τελικές ιδιότητες ενός υλικού^[13]. Πρόκειται για μια εξώθερμη, αναντίστρεπτη, χημική αντίδραση, η οποία οδηγεί σε τελικό προϊόν, αποτελούμενο από τρισδιάστατο πλέγμα με βελτιωμένες ιδιότητες ^[14]. Η τυπική καμπύλη του βουλκανισμού ενός ελαστομερούς φαίνεται στο Σχήμα 1.2, όπου παρατηρούνται τρεις περιοχές. Η πρώτη περιοχή είναι η περίοδος της ομογενοποίησης^[15].Η δεύτερη περίοδος οφείλεται στην αντίδραση βουλκανισμού, κατά την οποία δημιουργούνται σταυροδεσμοί μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων, που οδηγούν στο σχηματισμό πλέγματος^[15,16]. Στην τελευταία περίοδο, το

πλέγμα ισορροπεί. Στην περίοδο αυτή, ενδέχεται να παρατηρηθεί, ανάλογα με τη φύση της ένωσης, ελάττωση του μέτρου ελαστικότητας ή αύξηση^[15]. Η μείωση αποδίδεται στην αποδόμηση των σχηματισμένων γεφυρών θείου, ενώ η αύξηση στον περαιτέρω σχηματισμό σταυροδεσμών, η οποία όμως πραγματοποιείται, με μικρότερο ρυθμό^[3, 13].



Σχήμα 1.2:Τυπική καμπύλη βουλκανισμού ελαστομερούς^[15]

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.

Ο βουλκανισμός των σιλικονών λαμβάνει χώρα με τους κάτωθι μηχανισμούς^[3, 17]:

 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 SiCH₂. Εάν υπάρχουν βινυλικές ομάδες, ο σχηματισμός σταυροδεσμών μπορεί να επιτευχθεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ή με λιγότερο δραστικά υπεροξείδια. ^[3, 17]



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

$$R + CH_{2}=CH-Si \implies R-CH_{2}-CH-Si \implies R-CH_{2}-CH_{2}-Si \implies + \equiv Si-CH_{2}^{-}$$

$$R-CH_{2}-CH_{2}-Si \implies + CH_{3}-Si \implies R-CH_{2}-CH_{2}-Si \implies + \equiv Si-CH_{2}^{-}$$

$$R-CH_{2}-CH_{2}-CH_{2}-CH_{2}-Si \implies + CH_{3}-Si \implies Si-CH_{2}-CH_{2}-Si \implies + \equiv Si-CH_{2}-CH_{2}-Si \implies + \equiv Si-CH_{2}^{-}$$

$$R-CH_{2}-CH_{2}-CH_{2}-Si \implies + CH_{3}-Si \implies - = Si-CH_{2}-CH_{2}-Si \implies + \equiv Si-CH_{2}^{-}$$

$$R-CH_{2}-CH_{2}-CH_{2}-Si \implies + CH_{3}-Si \implies - = Si-CH_{2}-CH_{2}-Si \implies + \equiv Si-CH_{2}^{-}$$

$$R-CH_{2}-CH_{2}-CH_{2}-Si \implies + CH_{3}-Si \implies - = Si-CH_{2}-CH_{2}-Si \implies + \equiv Si-CH_{2}^{-}$$

όπου το 📰 αναπαριστά δύο μεθυλικές ομάδες και την υπόλοιπη πολυμερική αλυσίδα [3].

Τα ελαστομερή σιλικόνης που ακολουθούν το μηχανισμό αυτό, σχηματίζονται από γραμμικά πολυμερή με μοριακό βάρος 400.000 – 600.000 gmol⁻¹, τα οποία περιέχουν κατά μέσο όρο 6.000 σιλοξϋομάδες. Ο βουλκανισμός τους λαμβάνει χώρα χρησιμοποιώντας ένα από τα δύο είδη καταλυτών⁻ αροϋλυπεροξείδιο ή αλκυλοϋπεροξείδιο. Το πρώτο είδος καταλυτών επιτρέπει υψηλούς ρυθμούς αντίδρασης και χρησιμοποιείται όταν ο βουλκανισμός δε συνοδεύεται από αύξηση της πίεσης. Το δεύτερο είδος χρησιμοποιείται η πορεία της αντίδρασης. 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 υπεροξείδιο, κατά το πρώτο στάδιο της αντίδρασης. Ο βουλκανισμός επιτυγχάνεται όταν η ελεύθερη ρίζα του πολυμερούς



Ο μηχανισμός αυτός εφαρμόζεται για υψηλής συνοχής ελαστομερή σιλικόνης, όπως αυτά που χρησιμοποιούνται σε εκβολή ή έγχυση. Το υπεροξείδιο 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^[3].

2. Μηχανισμός διασταύρωσης με συμπύκνωση σε γραμμικές ή ελαφρά διακλαδωμένες πολυμερικές αλυσίδες με δραστικά τελικά άκρα, όπως οι σιλανόλες^[3]. Μία πολυδιμεθυλσιλοξάνη με τελικά άκρα υδροξύλια αντιδρά με μεγάλη περίσσεια μεθυλτριακετοξυσιλάνης: HO—(Me₂SiO)_x—H + περίσσεια MeSi(OAc)₃ $\xrightarrow{-2AcOH}$ (AcO)₂MeSiO(Me₂SiO)_xOSiMe(OAc)₂ ΌπουAc: -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 ακετοξϋομάδες υδρολύονται από την περιβάλλουσα υγρασία προς σχηματισμό σιλανόλης, η οποία επιτρέπει περαιτέρω συμπύκνωση να λάβει χώρα.



Με αυτόν τον τρόπο, δύο αλυσίδες έχουν συνδεθεί και η αντίδραση θα εξελιχθεί από τις παραμένουσες ακετοξυ-ομάδες. Συνήθως, χρησιμοποιείται περαιτέρω 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 (onepartroomtemperaturevulcanization), 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 τη ακετοξυσιλάνη RSi(OAc)₃ με οξιμοσιλάνη RSi(ON=CR₂')₃ ή με αλκοξυσιλάνη RSi(OR')₃^[3].

Ο βουλκανισμός με συμπύκνωση χρησιμοποιείται, επίσης, σε συστήματα δύο συστατικών, όπου ο σχηματισμός σταυροδεσμών αρχίζει με ανάμειξη των δύο συστατικών, λόγου 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]

$$\bigwedge O \stackrel{R}{\underset{R'}{\overset{l}{\longrightarrow}}} CH = CH_2 + H \stackrel{R''}{\underset{R'}{\overset{l}{\longrightarrow}}} \stackrel{cat}{\longrightarrow} \bigwedge O \stackrel{R}{\underset{R'}{\overset{l}{\longrightarrow}}} CH_2 - CH_2 \stackrel{R''}{\underset{R'}{\overset{l}{\longrightarrow}}} \stackrel{R''}{\underset{R''}{\overset{l}{\longrightarrow}}}$$

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



Τα ελαστομερή σιλικόνης που ακολουθούν το μηχανισμό αυτόν, έχουν μήκος αλυσίδας πολυδιμεθυλοσιλοξάνης μικρότερο κατά έναν παράγοντα περίπου ίσο με 6 σε σχέση με το μήκος των αλυσίδων πολυδιμεθυλσιλοξάνης 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, μετασχηματίζοντας το διπλό δεσμό σε απλό ανάμεσα στην πολυμερική αλυσίδα και σε ένα μόριο μέσου διασταύρωσης, το οποίο περιέχει ομάδες Si – Η. Ο καταλύτης, στη συνέχεια, απελευθερώνεται και είναι πάλι διαθέσιμος ^[14].



Σχήμα 1.3:Αντιδράσεις βουλκανισμού υγρού ελαστομερούς σιλικόνης 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].

1.4 Βουλκανισμός σιλικονών σε θερμοκρασία δωματίου (RoomTemperatureVulcanized, RTV)

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 ^[18].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. 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 ακετοξυ-σιλανίου, όπως το μεθυλτριακετοξυσιλάνιο αντιδρά με μια πολυδιμεθυλσιλοξάνη 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 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 σιλανόλης της PDMS και οι σιλικόνες με ακραίες ομάδες σιλανόλης της PDMS και οι σιλικόνες με ακραίες ομάδες σιλανόλης της PDMS και οι σιλικόνες με ακραίες ομάδες σιλανόλης της PDMS και οι σιλικόνες με ακραίες ομάδες συδοξισιλανίου δεν αντιδρούν με την υγρασία της ατμόσφαιρας κάτω από συνθήκες ουδέτερου pH. Συνεπώς, είναι απαραίτητη η παρουσία καταλύτη ^[18].

1.5 Επίδραση της θερμοκρασίας στο βουλκανισμό

Οι Lopez-Manchadoet.al.^[19] μελέτησαν την επίδραση της ενσωμάτωσης 10phr μη τροποποιημένου και οργανικά τροποποιημένου με οκταδεκυλαμίνη μπετονίτη στην αντίδραση βουλκανισμού φυσικού ελαστομερούς. Παρατήρησαν ότι η αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει μείωση του χρόνου ομογενοποίησης και του χρόνου βουλκανισμού και αύξηση του ρυθμού βουλκανισμού. Το γεγονός αυτό ισχύει τόσο για το φυσικό ελαστομερές, όσο και για τα νανοσύνθετά του με μη τροποποιημένη και οργανικά τροποποιημένη άργιλο. Το ίδιο φαίνεται να ισχύει και στην περίπτωση της προσθήκης ίδιας ποσότητας μοντμοριλλονίτη (Nα-MMT) και οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη (Cloisite 15A) στην αντίδραση βουλκανισμού του FKM, η οποία μελετήθηκε από τους Kader και Nah^{.[16]} Συγκεκριμένα, η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί ελάττωση του χρόνου ομογενοποίησης και αύξηση του ρυθμού βουλκανισμού και της κινητικής σταθεράς, Κ. Τα συμπεράσματα αυτά είναι εντονότερα στην περίπτωση των νανοσυνθέτων με οργανικά τροποποιημένη άργιλο, αποδεικνύοντας την επιταχυντική δράση της. Από τη θερμοκρασία εξαρτώνται και οι παράμετροι που σχετίζονται με την τάξη της αντίδρασης βουλκανισμού, η

1.6 Επίδραση του μέσου διασταύρωσης 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 ^[16, 19]. Ωστόσο, η προσθήκη μεγάλης περίσσειας μέσου διασταύρωσης οδηγεί σε μεγαλύτερο κύκλο βουλκανισμού και μικρότερη θερμική σταθερότητα ^[20]. Το μέσο διασταύρωσης επηρεάζει τις παραμέτρους που σχετίζονται με την τάξη της αντίδρασης βουλκανισμού, η και m^[16].

Το μέσο διασταύρωσης μπορεί να αντιδράσει τόσο με τις αλυσίδες του πολυμερούς, όσο και με το μέσο ενίσχυσης.



Σχήμα 1.4: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.

1.7 Επίδραση του μέσου ενίσχυσης στο βουλκανισμό

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 κόντα 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^[19].

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, Κ και την τάξη αντίδρασης του βουλκανισμού και μειώνει το χρόνο ομογενοποίησης, το βέλτιστο χρόνο βουλκανισμούκαι την ενέργεια ενεργοποίησης, Ε_α^[15]. Επιπρόσθετα, προκαλεί αξιοσημείωτη αύξηση της εκλυόμενης θερμότητας κατά την αντίδραση βουλκανισμού λόγω του μεγαλύτερου αριθμού σταυροδεσμών, της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης, Tg, λόγω του εγκλεισμού τμήματος του ελαστομερούς στα νανοστρώματα της οργανικά τροποποιημένης αργίλου που περιορίζει την κινητικότητα των αλυσίδων και της θερμοκρασίας αποδόμησης [20].

Οι Kader και Nah^[20] μελέτησαν τις επιπτώσεις της προσθήκης ίδιας ποσότητας μοντμοριλλονίτη (Nα-MMT) και οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη (Cloisite 15A) στην αντίδραση βουλκανισμού του FKM. Ο μοντμοριλλονίτης (Nα-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 παραμένων Nα-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 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. Επιπλέον, σημειώνεται μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης. Ο μέγιστος ρυθμός βουλκανισμού καταγράφεται συντομότερα όταν το FKM ενισχύεται με οργανικά τροποποιημένη άργιλο^[16]. Αύξηση του χρόνου ομογενοποίησης και του βέλτιστου χρόνου βουλκανισμού παρατηρείται για τα νανοσύνθετα FKM/Nα-MMT. Η αργή αντίδραση βουλκανισμού, στην περίπτωση αυτή, ενδέχεται να οφείλεται στην επιβραδυντική δράση του Nα-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 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. Ο μέγιστος ρυθμός βουλκανισμού καταγράφεται αργότερα, όταν το FKM ενισχύεται με μη τροποποιημένη άργιλο^[16].

Η προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας Να-ΜΜΤ οδηγεί σε ακόμα μεγαλύτερη αύξηση του χρόνου ομογενοποίησης και του βέλτιστου χρόνου βουλκανισμού και μείωση του ρυθμού βουλκανισμού, λόγω της δημιουργίας συσσωματωμάτων ^{[21].}

Με τη βοήθεια της ανάλυσης ακτίνων Χ, παρατηρείται ότι η κορυφή η οποία αντιστοιχεί στο διάκενο των στρωμάτων της αργίλου έχει εξαφανιστεί στην περίπτωση του νανοσυνθέτου από φυσικό ελαστικό με οργανικά τροποποιημένη άργιλο. Αυτό υποδεικνύει ότι τα νανοστρώματα της αργίλου έχουν διασπαρθεί ομοιόμορφα στην ελαστομερική μήτρα. Αξίζει να σημειωθεί ότι δεν υπάρχουν σημαντικές διαφορές πριν και μετά το βουλκανισμό, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 1.5^[19].



Σχήμα 1.5: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^[19]

Βιβλιογραφία

- [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 2nd 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. Raprareviewreports, 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] ΤαραντίληΠ. Α., ΜηχανικήΠολυμερών. Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα 2006, σελ. 130
- [12] Μοροπούλου Α., Υφαντής Δ., Σιμιτζής Ι., Ζουμπουλάκης Λ., Επιστήμη και Τεχνική Υλικών. ΕκδόσειςΕ.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-ManchadoM. 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] 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.
- [17] Tang Y., Tsiang R., Rheological, extractive and thermal studies of the room temperature vulcanized polydimethylsiloxane. Polymer, 1999;40(22), 6135-6146.
- [18] 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.
- [19] Lopez-ManchadoM. A., Herrero B., Arroyo M., Preparation and characterization of organoclay nanocomposites based on natural rubber. Polymer International, 2003;52(7), 1070-1077.

- [20] Kader M. A., Nah C., Influence of clay on the vulcanization kinetics of fluoroelastomer nanocomposites. Polymer, 2004;45(7), 2237-2247.
- [21] Kader M., Nah C., Influence of clay on the vulcanization kinetics of fluoroelastomer nanocomposites. Polymer, 2004;45(7), 2237-2247.
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2° ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΠΟΛΥΣΙΛΟΞΑΝΗΣ ΜΕ ΒΙΟΔΡΑΣΤΙΚΑ ΠΛΗΡΩΤΙΚΑ

2.1 Τύποι ΜέσωνΕνίσχυσης

Διακρίνονται τρεις τύποι νανοσυνθέτων, ανάλογα με το πόσες διαστάσεις του μέσου ενίσχυσης βρίσκονται στην κλίμακα των νανομέτρων. Όταν και οι τρεις διαστάσεις είναι στην τάξη των νανομέτρων, αναφερόμαστε σε ισοδιάστατα νανοσωματίδια, όπως τα σφαιρικά πυριτικά νανοσωματίδια. Όταν δύο διαστάσεις βρίσκονται στην κλίμακα των νανομέτρων και η τρίτη είναι μεγαλύτερη, σχηματίζοντας έτσι μία επιμηκυμένη δομή, μιλάμε για νανοσωλήνες. Ο τρίτος τύπος νανοσυνθέτων χαρακτηρίζεται από μία και μόνο διάσταση στην περιοχή των νανομέτρων. Στην περίπτωση αυτή, το μέσο ενίσχυσης έχει τη μορφή φύλλων, ενός έως μερικών νανομέτρων πάχους και εκατοντάδων έως μερικών χιλιάδων νανομέτρων μήκους Τα νανοσύνθετα της ομάδας αυτής χαρακτηρίζονται με τον νανοσύνθετα όρο πολυμερών φυλλωδών κρυστάλλων _ (polymer layeredcrystalnanocomposites) και συχνότερα απαντώμενα είναι τα νανοσύνθετα Πολυμερούς – Φυλλώδους Ορυκτής Αργίλου. Τα υλικά αυτά παρασκευάζονται με την ενσωμάτωση ορυκτής αργίλου, ομοιόμορφα διασπαρμένης, στην πολυμερική μήτρα. Παρόλα αυτά η διασπορά αυτή δεν είναι εύκολη υπόθεση, εξαιτίας της τάσης των φύλλων των υλικών αυτών να προσκολλώνται σε συσσωρευμένους όγκους. Η διασπορά των όγκων σε διακριτά μονοστρωματικά φύλλα παρεμποδίζεται επιπλέον από την εγγενή ανομοιογένεια και ασυμβατότητα των υδρόφιλων ορυκτών αργίλων και των υδρόφοβων μηχανικών πλαστικών. Ως εκ τούτου οι ορυκτές άργιλοι πρέπει προηγουμένως να τροποποιούνται με οργανικά υλικά ώστε να παραχθούν συμβατά με τα πολυμερή, υλικά (οργανοφιλίωση). Έχει διαφανεί πως η εναλλαγή των ανόργανων κατιόντων μεταξύ των στοιβάδων του ορυκτού με οργανικούς υποκαταστάτες μπορεί να συμβατοποιήσει την ορυκτή άργιλο και την υδρόφοβη πολυμερική μήτρα ^[1]. Τα υλικά, στα οποία επιτυγχάνεται η ομοιόμορφη αυτή διασπορά μονοστρωματικών φύλλων στην πολυμερική μήτρα, χαρακτηρίζονται από τον εμφωλιασμό του πολυμερούς (ή ενός μονομερούς το οποίο ακολούθως πολυμερίζεται) εντός των στρωμάτων του κρυστάλλου.

2.2 Παράγοντες που επηρεάζουν τη διασπορά νανοσωματιδίων στην πολυμερική μήτρα.

Η μελέτη των ελαστομερικών νανοσυνθέτων υλικών, περιλαμβάνει τη μελέτη της χωρικής δομής του μίγματος, τη διασπορά των νανοσωματιδίων που αποτελούν το μέσο ενίσχυσης, τις μεταπτώσεις φάσεων, τη δομή γέλης (gel) ή δικτύου, καθώς και τις μηχανικές και ρεολογικές ιδιότητες του ελαστομερικού νανοσύνθετου υλικού ^[2]. Οι αλληλεπιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στη νανοκλίμακα, διαδραματίζουν τελικά πολύ σημαντικό ρόλο στη δομή του υλικού και καθορίζουν τις μακροσκοπικές του ιδιότητες.

Η διασπορά των ανόργανων νανοσωματιδίων, σφαιρικών, ραβδοειδών, ή φυλλόμορφων, εντός ελαστομερικής μήτρας, προσφέρει στο τελικό νανοσύνθετο υλικό, εξαιρετική μηχανική ενίσχυση. Παρόλα αυτά, ένα βασικό εμπόδιο στην ανάπτυξη υψηλής απόδοσης πολυμερικών νανοσύνθετων υλικών (PNCs), είναι η επίτευξη καλής διασποράς των νανοσωματιδίων, η οποία τις περισσότερες φορές, παρεμποδίζεται εξ αιτίας των ισχυρών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ίδιων των νανοσωματιδίων και ταυτόχρονα την ασθενή διεπιφανειακή αλληλεπίδραση μεταξύ των νανοσωματιδίων και του ελαστομερούς της μήτρας.

Τα σωματίδια με διαστάσεις στην κλίμακα των νανομέτρων τείνουν να συσσωματωθούν, γεγονός το οποίο ακυρώνει οποιοδήποτε πλεονέκτημα πηγάζει από το μέγεθός τους. Επίσης, σε πολλά συστήματα η συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων πραγματοποιείται μέσω μιας εγγενώς μη αντιστρεπτής διαδικασίας, δηλαδή όταν η συσσωμάτωση πραγματοποιηθεί, είναι μη αναστρέψιμη. Η ικανοποιητική διασπορά των νανοσωματιδίων του μέσου ενίσχυσης εντός της πολυμερικής μήτρας, αποτελεί μια απαιτητική διεργασία, γεγονός που αποκαλύπτεται τόσο από θεωρητικές, όσο και από πειραματικές μελέτες.

Καθώς η συσπείρωση των νανοσωματιδίων, μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τις ιδιότητες των νανοσύνθετων ελαστομερικών υλικών, αποτελεί μεγάλη πρόκληση η πλήρης κατανόηση της μικροσκοπικής διασποράς των νανοσωματιδίων στα πολυμερικά νανοσύνθετα και κρίνεται απαραίτητη η διασαφήνιση των μηχανισμών αυτο-συγκέντρωσης των υψηλής συμμετρίας νανοσωματιδίων σε συσσωματώματα (clustering) υπό συνθήκες ισορροπίας. Για την επίλυση των προβλημάτων αυτών έχουν πραγματοποιηθεί ποικίλες πειραματικές και θεωρητικές έρευνες καθώς και εντατικές μελέτες στηριζόμενες σε υπολογιστικές προσομοιώσεις ^[3]. Η συνθετότητα στη δομική και τη φασική συμπεριφορά, που παρουσιάζεται στην ανάμειξη πολυμερικών τηγμάτων με σφαιρικά νανοσωματίδια, προκύπτει κυρίως λόγω του ανταγωνισμού μεταξύ των εντροπικών φαινομένων που σχετίζονται με αιτίες όπως η διαφοροποίηση που υπάρχει στις κλίμακες μήκους, τη γεωμετρία και τη διαμόρφωση καθώς και στις ενθαλπικές επιπτώσεις των διαμοριακών, συχνά ελκτικών αλληλεπιδράσεων. Η φασική συμπεριφορά παρουσιάζει ιδιαίτερη ευαισθησία στη δυναμική και χωρική κλίμακα των άμεσων όσο και των δευτερευουσών ελκτικών αλληλεπιδράσεων. Η παρουσία ισχυρής ελκτικής συμπεριφοράς μεταξύ των νανοσωματιδίων σε επαφή, σε περιπτώσεις νανοσωματιδίων του μέσου ενίσχυσης και της περιβάλλουσας ελαστομερικής μήτρας αποτελεί τον πιο σημαντικό παράγοντα που ελέγχει την κατάσταση της διασποράς του μέσου ενίσχυσης. Έχει εκτιμηθεί ^[4]ότι η συσσωμάτωση προκύπτει για περιπτώσεις αρκούντως ασθενών αλληλεπιδράσεων μεταξύ ων νανοσωματιδίων και των μονομερών του πολυμερούς και ιδιαίτερα ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των νανοσωματιδίων. Μέσω πειραματικών μελετών και μόνο αποτελεί εξαιρετικά δύσκολο έργο η αποσαφήνιση των συνεισφορών που προέρχονται από τους διάφορους φυσικούς παράγοντες, όπως οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ νανοσωματιδίων, τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ νανοσωματιδίου και ελαστομερικού τήγματος, οι

16

αλληλεπιδράσεις μεταξύ των στοιχείων του ίδιου του πολυμερούς, η μεταφορική εντροπία και η εντροπία διαμόρφωσης των αλυσίδων. Ως εκ τούτου, εξαιρετικά δύσκολη είναι και άμεση ποσοτικοποίηση του ρόλου, που διαδραματίζει η κάθε μια από αυτές τις συνεισφορές, στη συσσωμάτωση των στοιχείων του υλικού πληρώσεως. Μέσω υπολογιστικών μελετών μοριακής δυναμικής, οι Starr και οι συνεργάτες ^[5] ασχολήθηκαν με την αποσαφήνιση της επίδρασης διαφόρων παραγόντων, που δύνανται να επηρεάσουν την διασπορά των νανοσωματιδίων εντός πολυμερικού τήγματος. Οι Fermeglia και συνεργάτες ^[6], εισήγαγαν ένα πολλαπλής κλίμακας μοριακό μοντέλο, για τη διερεύνηση της διασποράς των νανοσωματιδίων στην πολυμερικού τήγματος μέσω της μελέτης του δυναμικού μέσης δύναμης (PMF)^[7].

Σύμφωνα με τις θεωρητικές έρευνες, η διασπορά των νανοσωματιδίων γίνεται επιπρόσθετα περίπλοκη λόγω ενεργειακών επιδράσεων ^[8]. Σε αρκετές περιπτώσεις πολυμερικών νανοσύνθετων υλικών, ιδιαίτερα σε εκείνες που περιλαμβάνουν ανόργανα νανοσωματίδια, εμφανίζεται μια καθαρή ενεργειακή έλξη μεταξύ των νανοσωματιδίων ως συνέπεια της μεγαλύτερης διηλεκτρικής σταθεράς τους, αποτέλεσμα των καθαρών ελκτικών δυνάμεων τύπου London (London dispersion forces –LDF-), που αναπτύσσονται μεταξύ των νανοσωματιδίων. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές, ποσοτικοποιούνται μέσω της σταθεράς Ηamaker για ένα συγκεκριμένο ζεύγος νανοσωματιδίου-πολυμερούς και είναι ιδιαίτερα ισχυρές, εντός ενός μικρού εύρους και εξασθενούν γρήγορα όσο αυξάνεται η απόσταση διαχωρισμού ^[9]. Επιπρόσθετη έλξη μεταξύ των νανοσωματιδίων, παρουσιάζεται στις περιπτώσεις όπου συμμετέχουν πολικά και μαγνητικά νανοσωματίδια.

2.3 Βιοσυμβατότητα - Ενίσχυση βιοδραστικότητας νανοσυνθέτων

Λόγω του μικρού μεγέθους των νανοϋλικών, η νανοτεχνολογία έχει πολλά υποσχόμενες εφαρμογές στην ιατρική. Τα νανοσύνθετα δηλαδή, που προκύπτουν από την ανάπτυξη υβριδικών συστημάτων, προσβλέπουν στη συμβατότητά τους με τον ανθρώπινο οργανισμό, μετατρέποντάςτα σε βιοσύνθετα.

Τα τελευταία χρόνια οι ερευνητικές προσπάθειες επικεντρώνονται στη σύνθεση υβριδικών συστημάτων για βιοϊατρικές εφαρμογές. Τα συστήματα αυτά θα πρέπει να αποτελούνται από συστατικά, που θα χαρακτηρίζονται από αυξημένη βιοσυμβατότητα και βιοδραστικότητα, ακόμα και οστεοεπαγωγικότητα, καθώς πρόκειται να αντικαταστήσουν κάποιο κατεστραμμένο τμήμα φυσικού ιστού και να έρθουν σε επαφή με τους ζωντανούς ιστούς του οργανισμού. Η κλινική αποκατάσταση προσβλέπει στη μείωση του μεγέθους της βλάβης με την τοποθέτηση ενός εμφυτεύματος, υποκατάστατου των ιστών, που θα επιτρέπει την έναυση των φυσικών μηχανισμών επιδιόρθωσης. Η χρήση των εμφυτευμάτων παρέχει και μηχανική υποστήριξη μέχρι ο ιστός στον περιβάλλοντα χώρο να αναπλαστεί και αναμορφωθεί πλήρως φυσικά. Τα υλικά, που μελετώνται στην παρούσα διπλωματική εργασία για την ανάπτυξη εμφυτευμάτων είναι υβριδικά συστήματα με κεραμικά υλικά, όπως είναι ο υδροξυαπατίτης (HA) και το βιοδραστικό γυαλί (BG). Η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων αυτών στην ελαστομερική μήτρα πολυσιλοξάνης αποσκοπεί στην ανάπτυξη ενός βιοσυμβατού υβριδικού συστήματος, που εκτός από αυξημένη βιοδραστικότητα και κατάλληλες μηχανικές ιδιότητες, παρέχει κι άλλα πλεονεκτήματα, όπως τη μη καταστροφή του φυσικού ιστού, με τον οποίο θα έρθουν σε επαφή, την ομοιόμορφη κατανομή των τάσεων στον ιστό, που περιβάλλει το εμφύτευμα και την αποτροπή ανάπτυξης φλεγμονών από τυχούσα διαρροή τοξικών ιόντων στον οργανισμό^[10].

2.4 Βιοτοξικότητα - Νανοτοξικολογία

Τα νανοσωματίδια είναι 1000 φορές μικρότερα από τα ερυθρά αιμοσφαίρια κι επομένως μπορούν να εισέρχονται με ευκολία και να κυκλοφορούν στον ανθρώπινο οργανισμό. Ενα νανοσωματίδιο θεωρείται ότι έχει τη δυνατότητα να <σπάσει> τη διπλή έλικα του DNA. Η δυνατότητα αυτή είναι ύποπτη για την εμφάνιση καρκίνου, καρδιακών προσβολών και βαρύτατων βλαβών σε ζωτικά όργανα. Αυτά είναι τα χειρότερα σενάρια από την επίδραση των νανοσωματιδίων στον άνθρωπο. Η νανοτεχνολογία είναι η επιστήμη, που αποσκοπεί στην κατασκευή λειτουργικών διατάξεων με διαστάσεις στην κλίμακα του δισεκατομμυριοστού του μέτρου (νανόμετρο). Η νανοτεχνολογία καλύπτει ένα ευρύτατο φάσμα εφαρμογών, από την ιατρική και τη βιολογία, τις φυσικές επιστήμες, έως την ηλεκτρονική και τις τεχνολογίες του Διαστήματος, καθώς και διάφορους βιομηχανικούς κλάδους της καθημερινότητάς μας, όπως η χημική βιομηχανία και η βιομηχανία καλλυντικών. Όπως όμως κάθε νέα τεχνολογία, πρόσφατες συστηματικές επιστημονικές έρευνες υποδεικνύουν ότι ίσως η νανοτεχνολογία εγκυμονεί σημαντικούς κινδύνους για την υγεία και το περιβάλλον. Η νανοτοξικολογία λοιπόν είναι μία σχετικά νέα επιστημονική κατεύθυνση, που αναπτύσσεται τα τελευταία περίπου 10 χρόνια και έχει ως γνωστικό αντικείμενο την πιθανή βλάβη των βιολογικών μορίων και λειτουργιών από τη συγκέντρωση των νανοσωματιδίων στον ανθρώπινο οργανισμό και το περιβάλλον. Οι μικρές διαστάσεις των νανοσωματιδίων και η μεγάλη συγκέντρωση ηλεκτρικού φορτίου που συσσωρεύεται στην επιφάνειά τους τα καθιστούν υπεύθυνα για μια σειρά βλαβών, αρχικά σε μοριακό επίπεδο, όπως π.χ. η θραύση του DNA, και αργότερα ίσως σε μεγαλύτερη κλίμακα με την εμφάνιση σημαντικών οργανικών βλαβών. Εχει αποδειχτεί ότι τα νανοϋλικά, λόγω του μικρού μεγέθους τους, έχουν πιο αυξημένη διεισδυτικότητα και ικανότητα συσσώρευσης στους ιστούς και στα όργανα (πνεύμονες, ήπαρ ή νεφρά) από ό,τι τα μεγαλύτερα σωματίδια. Το χειρότερο σενάριο θα ήταν η αδυναμία αποβολής τους από τον οργανισμό σε συνδυασμό με την αποδεδειγμένη επικινδυνότητά τους. Δηλαδή να προκληθούν σημαντικές ασθένειες, όπως καρκίνος και καρδιακές προσβολές.

Τα κύτταρα του ανθρώπινου σώματος, μπορούν να θανατωθούν με δύο τρόπους. Είτε με τον φυσιολογικό τρόπο του προγραμματισμένου κυτταρικού θανάτου (PCD = Programmed Cell Death) ή αλλιώς απόπτωση που συμβαίνει σε όλους τους πολυκύτταρους οργανισμούς λόγω βιοχημικών διαδικασιών, που οδηγούν σε μεταβολή της κυτταρικής μορφολογίας και εν συνεχεία στον θάνατο, είτε λόγω κάποιου εξωτερικού παράγοντα. Ο εξωτερικός αυτός παράγοντας μπορεί να τραυματίσει το κύτταρο μέσω μηχανικής πίεσης ή μέσω έκθεσης σε τοξικές ενώσεις (όπως γίνεται στην χημειοθεραπεία), που ονομάζονται κυτταροτοξικές. Προφανώς, τα νανοσωματίδια, που χρησιμοποιούνται στη μελέτη των υβριδικών συστημάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας, έχουν τον ελάχιστο βαθμό τοξικότητας, ώστε να μπορούν τα νανοσωματίδια να «περνούν απαρατήρητα» από το ανοσοποιητικό σύστημα και να επιδρούν θετικά στις λειτουργίες, στο επίπεδο του κυττάρου. Μάλιστα, το συγκρίσιμο μέγεθος των συνθετικών αυτών δομών με φυσικές λειτουργικές μονάδες (βιομόρια και κύτταρα) επιτρέπει την άμεση αλληλεπίδραση τους με τους ζωντανούς οργανισμούς. Η νανοτεχνολογία επιτρέπει επίσης τη βελτίωση των μη-απορροφήσιμων από τον οργανισμό υλικών (π.χ. των χρησιμοποιούμενων κεραμικών υλικών) και τον αποτελεσματικό έλεγχο των βιολογικών αντιδράσεων με στόχο τη δραματική αύξηση της λειτουργικότητας και της μακροβιότητας των εμφυτευμάτων.

2.5 Εφαρμογές Νανοτεχνολογίας στην Ιατρική

Στον τομέα της βιοτεχνολογίας/βιοϋλικών, ο όρος βιομίμηση (biomimesis) έχει οριστεί για να περιγράψει την προσομοίωση των λειτουργιών των φυσικών οργάνων. Η φιλοσοφία της βιομίμησης μπορεί να συνοψιστεί σε τρία βασικά στοιχεία: έξυπνα βιοϋλικά, μόρια που διεγείρουν βιο-αποκρίσεις και κύτταρα.

Η μικρο/νανο τεχνολογία αναφέρεται σε τεχνικές/συστήματα/συσκευές, που βρίσκονται σε επίπεδο μικρο-, νανο- ή ακόμα και υπο-νανο κλίμακας. Για την κατανόηση των παραπάνω, αρκεί να πούμε ότι ένα κύτταρο έχει διαστάσεις μερικών εκατοντάδων μικρόμετρων (μm), το DNA και οι πρωτεΐνες κάποιων δεκάδων νανόμετρων (nm) ενώ τα επιμέρους συστατικά του DNA και των πρωτεϊνών (βάσεις και αμινοξέα αντίστοιχα) είναι της τάξης κάποιων υπο-νανόμετρων (sub-nm).

Είναι σαφές ότι η δημιουργία τέτοιων τεχνητών συστημάτων απαιτεί ειδικές μεθόδους κατασκευής, ενώ το πολύ μικρό μέγεθος τους, που είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με αυτό των βασικών βιολογικών μονάδων (κύτταρο, DNA, πρωτεΐνη), εισάγει νέους νόμους αλληλεπίδρασης αυτών των συστημάτων με τις βιολογικές οντότητες. Το τελευταίο θέτει τη μοναδική δυνατότητα επέμβασης σε επίπεδο ενός μορίου ή κυττάρου (με μοναδικές δυνατότητες για στην ανάπτυξη στοχευμένης θεραπείας, διάγνωσης κλπ), αλλά συγχρόνως εισάγει κι ένα καινούργιο τομέα στις βιο-επιστήμες, σχετικά με την εφαρμογή κλασσικών νόμων φυσικής και μηχανικής σε επίπεδο μικρο/νανο-κλίμακας.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετώνται νέα ενδιαφέροντα υλικά, τα οποία αξιοποιούμενα σε υβριδικά συστήματα, θα καταφέρουν να επιλύσουν τις αδυναμίες των συμβατικών υλικών. Μία κρίσιμη, για τη εφαρμογή αυτών των υλικών, ιδιότητα είναι η βιοσυμβατότητά τους. Συγκεκριμένα, τα κεραμικά υλικά, που έχουν επιλεγεί να μελετηθούν, έχουν ιδιότητες, που τα καθιστούν εξαιρετικά βιοσυμβατά. Τα βιοενεργά αυτά κεραμικά υλικά είναι ο υδροξυαπατίτης (HA Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂), ο οποίος εμφανίζει χημική ομοιότητα με τα συστατικά των σκληρών ιστών του ανθρώπου^[11], όπως τα οστά και τα δόντια, καθώς και το βιοδραστικό γυαλί (BG), το οποίο διεγείρει την οστική αναγέννηση και προσδένεται στους φυσικούς ιστούς ταχύτερα^[12] από πολλά άλλα φυσικά ή συνθετικά βιοπολυμερή, που μελετώνται για την ανάπτυξη εμφυτευμάτων. Η χρήση συγκεκριμένων κεραμικών υλικών στο ανθρώπινο σώμα φαίνεται στο Σχήμα 2.1.

Τα υλικά αυτά εμφανίζουν βιοδραστικότητα, αυξημένη οστεοεπαγωγικότητα, αποικοδομούνται εύκολα και δεν εμφανίζουν καθόλου τοξικότητα ή ανοσολογική αντίδραση του οργανισμού όταν έρθουν σε επαφή με τους φυσικούς ιστούς^[13].



Σχήμα 2.1:Χρήση βιοσυμβατών κεραμικών υλικών σε περιοχές του ανθρωπίνου σώματος

2.6 Βιοσυμβατά υλικά

Ένα υλικό είναι βιοσυμβατό αν το σώμα μπορεί να λειτουργήσει μαζί με αυτό χωρίς επιπλοκές, όπως αλλεργικές αντιδράσεις ή ανεπιθύμητες παρενέργειες. Ένα εμφύτευμα είναι βιοσυμβατό αν το σώμα υφίσταται τη φυσιολογική διαδικασία επούλωσης μετά από εγχείρηση. Είναι αναγκαίο να εξεταστούν οι επιδράσεις του υλικού σχετικά με τον περιβάλλοντα ιστό, αλλά επίσης και οι επιδράσεις του ιστού επί του υλικού εμφυτεύματος. Αν ο ιστός προκαλεί αλλαγές στο υλικό εμφυτεύματος, το υλικό μπορεί να αποβεί καταστροφικό για τα κύτταρα.

Τα βιοσυμβατά υλικά μπορούν να χωριστούν σε τρεις κύριες ομάδες, ανάλογα με την αλληλεπίδρασή τους με τον ιστό:

- Βιοαδρανή υλικά, που δεν αλληλεπιδρούν με τα βιολογικά συστήματα. Παραδείγματα τέτοιων εφαρμογών είναι οι βίδες και οι πλάκες των οστών, τα επιθέματα γονάτου και τα εμφυτεύματα δοντιών.
- Βιοδραστικά υλικά, που είναι ανθεκτικά και που μπορούν να προσδένονται χημικά με τα γύρω οστά και σε ορισμένες περιπτώσεις με το μαλακό ιστό. Η επιφάνεια κάθε εμφυτεύματος αλλάζει όταν εμφυτεύεται στο σώμα. Ένα πορώδες βιολογικά ενεργό στρώμα σχηματίζεται στην επιφάνειά του κι αποτελεί ένα πολύ ευνοϊκό υπόστρωμα για την εκ νέου ανάπτυξη οστών-ιστού. Τέτοια υλικά είναι ιδανικά ως πληρωτικά οστικού τσιμέντου και η επιφανειακή ανάπτυξη του βιολογικά ενεργού στρώματος στην επιφάνειά τους οφείλεται στη βιολογική δραστικότητα τους. Τα πορώδη βιοδραστικά υλικά (υδροξυαπατίτης) αναπτύσσουν ιστούς μέσα στους πόρους τους (βιολογική σταθεροποίηση) ενώ τα βιοενεργά (βιοδραστικό γυαλί) δημιουργούν διεπιφανειακή σύνδεση με τον ιστό (βιοενεργή σταθεροποίηση.
- Βιοαποικοδομήσιμα ή απορροφήσιμα υλικά, που αποικοδομούνται κατά την εμφύτευση στο σώμα. Επιθυμητό είναι ότι το υλικό να αποικοδομείται με τον ίδιο ρυθμό με τον οποίο αναγεννά τους ιστούς του ξενιστή. Σχεδόν όλα τα βιοαπορροφούμενα κεραμικά υλικά είναι παραλλαγές του φωσφορικού ασβεστίου. Το όφελος των βιοϋλικών φωσφορικού ασβεστίου^[14] είναι ότι το ανθρώπινο σώμα μπορεί εύκολα να αφομοιώσει τα προϊόντα διάλυσής τους. Τέτοια υλικά μπορούν για παράδειγμα να χρησιμοποιηθούν για την επισκευή των οστών. Το οστό αναπτύσσεται μέσα στο υλικό και το αντικαθιστά καθιστώντας το οστό και πάλι πλήρως λειτουργικό.



Σχήμα 2.2: Φάσμα βιοδραστικότητας για διάφορα βιοκεραμικά εμφυτεύματα (απορροφήσιμα, βιοδραστικά και αδρανή).

Στο Σχήμα 2.2 φαίνεται το φάσμα βιοδραστικότητας για διάφορα βιοκεραμικά εμφυτεύματα. Ο πρώτος αριθμός δείχνει πάνω από ποιο χρόνο λαμβάνουν χώρα οι αλληλεπιδράσεις, εάν υπάρχουν, μεταξύ του εμφυτεύματος και του ιστού Το δεύτερο σχήμα δείχνει την εξάρτηση από τον χρόνο σχηματισμού της συγκόλλησης των ιστών του οστού σε διεπαφή με το εμφύτευμα, για τις διάφορες ομάδες υλικών (απορροφήσιμα, βιοδραστικά και αδρανή). Οι χρόνοι πάνω από τους οποίους λαμβάνουν χώρα οι αλληλεπιδράσεις, εάν υπάρχουν, μεταξύ του εμφυτεύματος και του ιστού τον αλληλεπιδράσεις, εάν υπάρχουν, για τις διάφορες ομάδες υλικών (απορροφήσιμα, βιοδραστικά και αδρανή). Οι χρόνοι πάνω από τους οποίους λαμβάνουν χώρα οι αλληλεπιδράσεις, εάν υπάρχουν, μεταξύ του εμφυτεύματος και του ιστού και η εξάρτηση από τον χρόνο σχηματισμού της συγκόλλησης των ιστών του οστού σε διεπαφή με το εμφύτευμα, για το μοψυτεύματος και του ιστού σε διεπαφή με το εμφύτευμα, για το βιοδραστικό γυαλί (Α) και τον υδροξυαπατίτη (Ε), που εξετάζονται στην παρούσα διπλωματική εργασία. Τα δεδομένα αυτά έρχονται κατά προσέγγιση σε συμφωνία και με τη μελέτη βιοσυμβατότητας μετά από εμβάπτιση σε διάλυμα προσομοίωσης σωματικών υγρών.

2.7 Κεραμικά

Υπάρχουν τρεις μεγάλες κατηγορίες στερεών υλικών: τα κεραμικά, τα μέταλλα και τα πολυμερή. Τα κεραμικά είναι σύνθετα υλικά, που έχουν προέλθει από την χημική ένωση ενός μεταλλικού συστατικού με ένα άλλο, μη μεταλλικό, και τα οποία έχουν υποστεί θερμική κατεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες (>800°C). Τα κεραμικά είναι μη οργανικά, μη μεταλλικά υλικά. Είναι συνήθως κρυσταλλικά στη φύση.

Το βιοδραστικό γυαλί συχνά θεωρείται ότι είναι ένα υποσύνολο των κεραμικών υλικών. Είναι άμορφο, πράγμα που σημαίνει ότι δεν έχει μακράς εμβέλειας κρυσταλλική σειρά, γεγονός, που το καθιστά εύθραυστο. Στα κεραμικά υλικά, η μικροδομή, μπορεί να είναι εξ ολοκλήρου υαλώδης, εντελώς κρυσταλλική, ή ένας συνδυασμός κρυσταλλικής και υαλώδους.

Τα κεραμικά υλικά:

- έχουν υψηλό μέτρο ελαστικότητας (είναι πιο στιβαρά, σκληρά κι εύθραυστα)
- έχουν υψηλή θερμοκρασία τήξης (μεγαλύτερο εύρος εφαρμογών υψηλής θερμοκρασίας).
- είναι ανθεκτικά στη φθορά
- παρέχουν θερμική και ηλεκτρική μόνωση
- είναι ανθεκτικά στην οξείδωση
- είναι χημικά σταθερά
- έχουν καλή αισθητική εμφάνιση
- έχουν καλή αντίσταση σε θλίψη (πιο ανθεκτικά).

Τα μειονεκτήματα των κεραμικών υλικών συνοψίζονται ως:

- Ευθραυστότητα
- Εύκολη διάδοση ρωγμών.
- Μικρή αντοχή σε καταπόνηση, λυγισμό και κρούση.
- Μεγάλη επίδραση μικροδομής και πορώδους στις μηχανικές και φυσικές τους ιδιότητες.
- Συνήθως υψηλό κόστος παραγωγής.

Η θερμική και χημική σταθερότητα, η σκληρότητα, η αντοχή στη φθορά, η ανθεκτικότητα και η χημική σταθερότητα καθιστά τα κεραμικά υλικά ιδανικά στη χρήση τους ως αδρανή εμφυτεύματα. Τα κεραμικά είναι ένα από τα λίγα υλικά, που είναι ανθεκτικά και χημικώς αδρανή ώστε να είναι ανθεκτικά στη διαβρωτική επίδραση των υγρών του σώματος. Τα κεραμικά υλικά χρησιμοποιούνται για εφαρμογές όπως βαλβίδες καρδιάς, ορθοπεδικά εμφυτεύματα καθώς και σε οδοντιατρικές εφαρμογές. Οι χημικές ιδιότητες των βιοκεραμικών τα κάνουν να ποικίλουν από αδρανή έως βιοδραστικά. Κατά παρόμοιο τρόπο, οι φυσικές τους ιδιότητες τα καθιστούν από πολύ πυκνά και υψηλών αντοχών έως πολύ πορώδη και αδύναμα.

Παρόλο που, όπως αναφέρθηκε, τα κεραμικά υλικά έχουν πολλές από τις απαιτούμενες ιδιότητες για τη χρήση τους σε βιοϊατρικές εφαρμογές, είναι εύθραυστα. Ως εκ τούτου έχουν συνδυαστεί επανειλημμένα με πολυμερή, μέταλλα και άλλα κεραμικά ώστε να επιτευχθούν ιδιότητες όπως αντοχή και ελαστικότητα.

2.8 Αλληλεπιδράσεις μεταξύ εμφυτεύματος - περιβάλλοντος ιστού

Μέσα σε λίγα χιλιοστά του δευτερολέπτου μετά την εισαγωγή του εμφυτεύματος εντός του σώματος, αρχίζει να σχηματίζεται στην επιφάνεια του εμφυτεύματος ένα βιοστρώμα, που αποτελείται από νερό, πρωτεΐνες και άλλα βιο-μόρια, που σχηματίζονται. Η σύνθεση των πρωτεϊνών στην επιφάνεια μπορεί να μεταβληθεί με το χρόνο και έχει αποδειχθεί ότι επηρεάζει την προσκόλληση και τη μετανάστευση των σκελετικών κυττάρων. Όταν το εμφύτευμα εισάγεται στον οργανισμό, οι ιστοί του περιβάλλοντος χώρου τραυματίζονται. Όταν τα κύτταρα πεθαίνουν ή καταστρέφονται, απελευθερώνουν χημικό σήμα, το οποίο προσελκύει την κυτταρική άμυνα, η οποία αποτελείται από τα ουδετερόφιλα κύτταρα, όπως είναι τα λευκά αιμοσφαίρια και τα μακροφάγα. Ταυτόχρονα, το χημικό αυτό σήμα, προκαλεί διαστολή στα τοιχώματα των αιμοφόρων αγγείων για να γίνουν πιο διαπερατά, επιτρέποντας έτσι μεγαλύτερη ροή αίματος, που προκαλεί οίδημα και ερυθρότητα, αλλά και προσφέροντας καλύτερη πρόσβαση στην κυτταρική άμυνα. Τα ουδετερόφιλα και τα μακροφάγα επιτελούν την ίδια λειτουργία, αλλά δραστηριοποιούνται σε διαφορετικές χρονικές κλίμακες. Τα ουδετερόφιλα εμφανίζονται πρώτα και είναι βραχύβια, ενώ αργότερα εμφανίζονται τα μακροφάγα, που μπορούν να ζήσουν για μέρες ή μήνες. Τα αντισώματα, όταν φτάνουν στο σημείο του τραυματισμού, βοηθούν τα ουδετερόφιλα και τα μακροφάγα να εντοπίσουν ξένα σώματα, όπως θραύσματα κυττάρων και βακτήρια. Όταν τα ουδετερόφιλα και τα μακροφάγα εντοπίσουν αυτά τα ξένα σώματα, προσπαθούν να τα καταστρέψουν με φαγοκυττάρωση. Αυτό σημαίνει ότι τα εγκλωβίζουν σε μια περιοχή, που περικλείεται από μια μεμβράνη και να προσπαθούν να τα σκοτώσουν.

Πιθανά αποτελέσματα της διαδικασίας επούλωσης:

- Ανάλυση: Το νεκρό κυτταρικό υλικό και τα υπολείμματα απομακρύνονται με φαγοκυττάρωση και ο ιστός αφήνεται με την αρχική αρχιτεκτονική του ανέπαφη.
- Αναγέννηση: Ο κατεστραμμένος ιστός αντικαθίσταται από πολλαπλασιασμό των κυττάρων του ίδιου τύπου, ακολουθώντας την κανονική του αρχιτεκτονική.

Επανόρθωση: Ο χαμένος ιστός αντικαθίσταται από ινώδη ιστό

Στα αδρανή βιοσυμβατά κεραμικά, το εμφύτευμα καλύπτεται από ένα μη προσφυόμενο ιστό, επειδή ο οργανισμός προσπαθεί να απομονωθεί από το ξένο σώμα. Όταν το υλικό δεν είναι βιοσυμβατό, οι χημικές ή φυσικές ιδιότητες του υλικού μπορούν να προκαλέσουν μία μακροχρόνια κατάσταση χρόνιας φλεγμονής. Για παράδειγμα, αν τα χημικά συστατικά στο εμφύτευμα είναι κυτταροτοξικά και τμήμα του αδρανούς υλικού φθαρεί, η επαφή τους με τον περιβάλλοντα ιστό είναι επικίνδυνη.

Η χρόνια φλεγμονή μπορεί επίσης να προκληθεί από τη σχετική κίνηση του ιστού, όταν το εμφύτευμα διαταράσσει σωματικά κύτταρα στη διαχωριστική επιφάνεια. Η χρόνια φλεγμονή είναι μια φλεγμονή, που μπορεί να συνεχιστεί για εβδομάδες, μήνες ή για πάντα, αυτό εξαρτάται από το αν το αίτιο, που προκαλεί τη φλεγμονή αφαιρεθεί ή αντιμετωπιστεί. Ο οργανισμός προσπαθεί να ανακατασκευάσει το κατεστραμμένο ιστό, την ίδια στιγμή, που η φλεγμονή είναι ενεργή. Στις περισσότερες περιπτώσεις η αρχική δομή δεν μπορεί να αναγεννηθεί κι έτσι σχηματίζεται μία πυκνή ουλή. Τα κύτταρα του οργανισμού αλληλεπιδρούν με το εμφύτευμα μέσω του βιοστρώματος. Για να μπορέσει το εμφύτευμα να είναι σε θέση να αλληλεπιδράσει και να συνδεθεί με τον ιστό δε γίνεται να υπάρχει ένα παχύ στρώμα νεκρών ιστών μεταξύ του εμφυτεύματος και του ιστού. Για το λόγο αυτό απαιτείται η αναγέννηση του ιστού προς την επιφάνεια του εμφυτεύματος.

Το στρώμα, που αναπτύσσεται μεταξύ του εμφυτεύματος και του ιστού, επηρεάζεται έντονα από τις ιδιότητες της επιφάνειας του εμφυτεύματος (σύσταση, δομή, μορφολογία της επιφάνειας, πορώδες του εμφυτεύματος). Ως εκ τούτου, είναι σημαντικό ως προς τις ιδιότητες της επιφάνειας, να βελτιστοποιείται η βιοσυμβατότητα. Αν η επιφάνεια μοιάζει με τις επιφάνειες στο σώμα η προσρόφηση μπορεί να μειωθεί ή να είναι σε θέση να ελεγχθεί. Εκτός από τη χημική σύσταση της επιφάνειας, η τοπογραφία επηρεάζει έντονα τις αποκρίσεις του σώματος προς την επιφάνεια του εμφυτεύματος.

2.9 Βιοδραστικά κεραμικά υλικά

Βιομιμητική είναι η μίμηση των βιολογικών μεθόδων, διεργασιών και συστημάτων από τον άνθρωπο, με σκοπό την κατανόηση των αρχών της φύσης και την εφαρμογή τους στην σύγχρονη επιστήμη, όπως στα υλικά και τις κατασκευές, στη ρομποτική, στη βιοϊατρική και στην επεξεργασία πληροφοριών και επικοινωνιών. Ιδιαίτερα για ιατρικές εφαρμογές έχουν αναπτυχθεί τα βιοκεραμικά, σύνθετα κεραμικά που αποτελούνται από ένα βιολογικό και ένα ανόργανο συστατικό και τα οποία χρησιμοποιούνται για την αντικατάσταση δοντιών έως και την αντικατάσταση οστών στο ανθρώπινο σώμα. Ένα βιοδραστικό κεραμικό είναι ένα κεραμικό, που δημιουργεί μια θετική απόκριση όταν βρεθεί στο βιολογικό περιβάλλον των εμφυτευμάτων και/ή χημική αντίδραση, που τροποποιεί το υλικό έως ένα ορισμένο πάχος κάτω από την επιφάνεια. Τα βιοκεραμικά ανήκουν στην κατηγορία των τεχνικών κεραμικών. Τα κεραμικά αυτά μπορούν να είναι μονοκρύσταλλοι, (σαπφειρίνης), πολυκρυσταλλικά υλικά (αλούμινα ή υδραξυαπατίτητης), γυαλιά (Bioglass), υαλο-κεραμικά, (Ceravital ή A/W υαλοκεραμικό), ή σύνθετα υλικά (βιοϋάλωμα με ίνες από πολυαιθυλένιο – υδροξυαπατίτη).

Τα βιοδραστικά κεραμικά χωρίζονται σε δύο κατηγορίες:

- 1. Κεραμικά, που ενισχύουν τη βιοδραστηριότητα λόγω της χημικής σύνθεσής τους
- Κεραμικά, στα οποία η βιοδραστικότητα ενισχύεται ή με επιφανειακή επεξεργασία ή με τη συμπλήρωση του πορώδους με φαρμακολογικά δραστική ουσία.

2.10 Βιοενεργές ΰαλοι

Ο σχηματισμός και η μορφοποίηση του πλέγματος για την τελική μορφή της δομής του γυαλιού, εξαρτάται από την αλληλεπίδραση των οξειδίων SiO₂, Na₂O, CaO και P₂O₅, Bi₂O₃ και B₂O₅.Συγκεκριμένα, το P₂O₅ είναι υπεύθυνο για το σχηματισμό της φάσης του φωσφορικού ασβεστίου στην επιφάνεια των υάλων. Τα πλεονεκτήματα των βιοενεργών γυαλιών συνοψίζονται στις ταχείες επιφανειακές αντιδράσεις, που προκαλούν και το σύντομο χρονικό διάστημα σύνδεσης με τα οστά, ενώ στα μειονεκτήματά τους συγκαταλέγονται το άμορφο τρισδιάστατο υαλώδες πλέγμα, που σχηματίζουν και οι ασθενείς μηχανικές αντοχές στη θραύση.

Μια συγκεκριμένη ομάδα βιοενεργών υάλων, που έχει ιδιαίτερα μελετηθεί, δημιουργήθηκε από τις ερευνητικές ομάδες του L. Hench και των συνεργατών του, ανήκει στο σύστημα NaO-SiO₂-P₂O₅-CaO και αναφέρεται ως βιοενεργή ύαλος (bioglasses) (Hench και Paschall 1973^[15]). Η εμφύτευση δειγμάτων βιοενεργούς υάλου σε μηριαία οστά πειραματόζωων^[16] 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 (Hench και Paschall 1973^[15], Hench και Paschall 1974^[17]). Οι Hench και Paschal (Hench και Paschall 1973^[15]) μελετώντας τη βιολογική συμπεριφορά τριών διαφορετικών συνθέσεων βιοϋάλων μετά από εμφύτευση σε μύες ποντικιών, 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 μεσοκυττάριες 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) (Hench 1991^[18]). 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)», «ελλιπείς σε Ca (calcium-deficient)» ή και «καρβονικοί (carbonate-containing)» απατίτες (Young1975^[19], Brown και Chow 1976^[20], LeGeros 1981^[21], Posner 1985)^[22].

Τα κυριότερα χαρακτηριστικά των βιολογικών απατιτών είναι τα εξής:

α) προέρχονται από πρόδρομες μορφές ενώσεων Ca-P όπως άμορφες ενώσεις Ca-P, ACP (Termine 1971^[23], Posner 1985^[22].) ή φωσφορικό οκτασβέστιο, OCP (Brown 1976^[20]., Brown 1981^[24].),

β) παρουσιάζουν μικρούς κρυστάλλους με μικρή ομοιογένεια,

γ) είναι μη στοιχειομετρικοί, και

δ) είναι δυνατόν να περιέχουν στοιχεία και ιχνοστοιχεία τα οποία μπορεί να είναι ενσωματωμένα στην κρυσταλλική δομή ή προσδεμένα στην επιφάνεια των μικροκρυστάλλων τους (LeGeros 1981^[22], Driessens και Verbeeck 1985^[25]).

Αναλυτικά οι διεργασίες που συμβαίνουν περιλαμβάνουν, σύμφωνα με τον Πίνακα 2.1, την ανταλλαγή αλκαλικών ιόντων Na+ από τις βιοενεργές υάλους, με H+ και H3O+ από το διάλυμα, που είναι το πρώτο στάδιο της αντίδρασης (Hench 1991,^[18]). Στη συνέχεια παρατηρείται μετακίνηση Si στη μορφή Si(OH)4 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 SiO₂ επιφανειακά και μετακίνηση μέσω του στρώματος αυτού ιόντων Ca⁺² και PO₄⁻³, τα οποία σχηματίζουν ένα στρώμα ασβεστίου-φωσφόρου (CaO-P2O5) 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^{-} και CO_{3}^{-2} 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 στους υάλους και την βιοενεργή ύαλο, προσφέρει μια σταθερή διεπιφάνεια σύνδεσης με τους ζωντανούς ιστούς.

Στάδιο 1	Σχηματισμός σιλανολών
2100101	Si-O-Na⁺+H⁺+OH⁻→ Si- OH⁺+ Na (διάλυμα)+OH⁻
Στάδιο 2	Επαναπολυμερισμός ενός στρώματος πλούσιου σε SiO $_2$
	<u> </u>
Στάδιο 3	O-Si-OH+HO-Si-O → O-Si-O-Si-O+H ₂ O
Στάδιο 4	Σχηματισμός άμορφου στρώματος Ca-P: Ca²+PO₃⁻⁴→CaO-P₂O₅-στρώμα
Στάδιο 5	Κρυσταλλοποίηση του στρώματος Ca-P με προσρόφηση ΟΗ και CO ⁻³ από το διάλυμα
Στάδιο 6	Προσρόφηση βιολογικών μορίων στο στρώμα του απατίτη
Στάδιο 7	Δράση των μακροφάγων
Στάδιο 8	Προσκόλληση μεσεγχυματικών κυττάρων
Στάδιο 9	Διαφοροποίηση μεσεγχυματικών κυττάρων
Στάδιο 10	Σύνθεση εξωκυττάριας ουσίας
Στάδιο 11	Ενασβεστίωση εξωκυττάριας ουσίας

Πίνακας 2.1: Στάδια φυσικοχημικών-βιολογικών αντιδράσεων στη διεπιφάνεια επαφής βιοενεργών υάλων-ιστών (Hench 1991^[18])

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 SiO₂ και P₂O₅ (Oginoet.al., 1980^[26]., Dycheyneet.al., 1985^[27].). Για το λόγο αυτό έχουν πειραματικά μελετηθεί διάφορες συνθέσεις βιοενεργών υάλων με τροποποιημένες περιεκτικότητες στα συστατικά αυτά (Oginoet.al., 1980^[26]., Dycheyneet.al., 1985^[27]., Hench και Wilson 1991^[18]). Έχει βρεθεί ότι όσο λιγότερη η περιεκτικότητα του SiO₂ στη σύνθεση της υάλου, τόσο αυξάνεται ο ρυθμός ανάπτυξης υδροξυαπατίτη στην επιφάνειά της (Ogino et.al., 1980^[26]). 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 Na₂O (Walker και Hench 1977^[28]). Τα αποτελέσματα των προαναφερθέντων μελετών, έχουν καταδείξει ότι τα στρώματα Ca-P και SiO2 σχηματίζονται με μεγαλύτερη ταχύτητα σε υάλους με τη λιγότερη περιεκτικότητα σε SiO2 (~ 46mol % SiO2) 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 SiO₂> 60 mol % . Οι Henchet. al. (Hench 1991^[18]) σύγκριναν το ρυθμό σχηματισμού H-CAp 22 συνθέσεων υάλων σε TRIS-BufferSolution και βρήκαν ότι όλες οι συνθέσεις με περιεκτικότητα <53% σε SiO₂ σχηματίζουν HCAp σε 3h.

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. SiO₂
- β) υψηλή περιεκτικότητα σε Na₂O και CaO και
- γ) υψηλή μοριακή αναλογία Ca/P.

Τα χαρακτηριστικά αυτά συμβάλλουν στο σχηματισμό του στρώματος υδραξυαπατίτη με μηχανισμούς σύμφωνους με το Σχήμα 2.3.



Σχήμα 2. 3: Προτεινόμενο μοντέλο «invitro» σχηματισμού υδροξυαπατίτη και συνιζηματοποίησης ασβεστίτη σε εμβαπτισμένα νανοσωματίδια βιοδραστικού γυαλιού σε διάλυμα, που προσομοιάζει τα υγρά του ανθρώπινου σώματος^[187].

Η σημασία και η εξάρτηση της σύστασης των βιοενεργών κεραμικών του συστήματος Na₂O-CaO-P₂O₅-SiO₂ στη δημιουργία σύνδεσης με τους ιστούς, παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.4. Όλα τα κεραμικά, που περιλαμβάνονται στο σχήμα περιέχουν 6%κ.β. P₂O₅. Όλες οι συνθέσεις που περιέχονται στην περιοχή Α σχηματίζουν δεσμό με το οστό. Συνθέσεις υάλων που περιέχονται στην περιοχή Β συμπεριφέρονται σαν αδρανή υλικά που μπορεί να οδηγήσουν στο σχηματισμό ινώδους κάψας στη διεπιφάνεια επαφής με τους ιστούς. Ύαλοι, που συγκαταλέγονται στην περιοχή C απορροφούνται γρήγορα (10-30 μέρες μετά την εμφύτευση). Στην περιοχή D εμπεριέχονται συνθέσεις υάλων που για πρακτικούς λόγους δεν έχουν χρησιμοποιηθεί σαν υλικά εμφύτευσης. Αντίθετα στην μικρή περιοχή Ε που οριοθετείται από τη διακεκομμένη γραμμή περιλαμβάνονται κεραμικά τόσο βιοενεργά που μπορούν να δημιουργήσουν σύνδεση και με τους μαλακούς ιστούς. Σε κάθε περιοχή όπως προαναφέρθηκε, αντιστοιχούν συνθέσεις υάλων με συγκεκριμένη σύνθεση, αλλά και διαφορετικό δείκτη βιοενεργότητας. Και ενώ κοινό χαρακτηριστικό όλων των βιοενεργών κεραμικών είναι ο σχηματισμός του στρώματος βιολογικού απατίτη στη διεπιφάνεια επαφής με τους ιστούς, ο χρόνος σχηματισμού και κρυσταλλοποίησης (στάδια 4 και 5) αυτού του στρώματος διαφέρει σε κάθε υλικό. Όταν ο ρυθμός γίνεται ιδιαίτερα αργός (χαμηλός δείκτης βιοενεργότητας), τότε δε σχηματίζεται δεσμός με τους ιστούς in vivo. Στα στάδια αυτά επιδρά χαρακτηριστικά η σύνθεση κάθε υλικού, επηρεάζοντας ανάλογα το αν θα γίνει σύνδεση ή όχι ή αν θα απορροφηθεί και διαλυθεί πλήρως το υλικό. Για τα βιοϋλικά που μπορούν να δημιουργήσουν σύνδεση με τους ιστούς, τα στάδια 4 και 5 θα πρέπει να ολοκληρώνονται στο χρόνο εκείνο που απαιτείται ώστε να επιτευχθεί ενασβεστίωση (biomineralization) invivo, δηλαδή 2 ώρες (Hench 1991^[18]).



Σχήμα 2.4: Σχηματική αναπαράσταση της εξάρτησης της σύστασης των βιοϋλικών με τη δυνατότητα επίτευξης σύνδεσης με τους ιστούς (Τροποποιημένο από Hench και Wilson 1991)^[18].

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 (Kim et.al., 1989^[29], Ohtsuki et.al., 1992^[30] (a)). Σύμφωνα με τον Kim και τους συνεργάτεςτου (Kim et.al., 1989^[29]), 2h μετά την επίδραση Tris Buffer Solution (TBS) σε δίσκους βιονεργών υάλων εμφανίζεται το άμορφο στρώμα Ca-P, το οποίο κρυσταλλοποιείται μετά από 20h, ενώ κατά τους Ohtsuki . (Ohtsuki et.al., 1992^[30]) 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. Έχει βρεθεί ότι μετά την εμβύθιση δοκιμίων βιοϋάλων σε SBF, ο σχηματισμός του άμορφου στρώματος Ca-P αρχίζει μεταξύ 10-60min, ενώ ο κρυσταλλικός απατίτης γίνεται εμφανής μετά από 3h (Filgueiras et.al., 1993 (a)^[31], Filgueiras et.al., 1993 (b)^[32]).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 (Filgueiras et.al., 1993 (a)^[31]).

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 (Filgueiras et.al., 1993 (a^[31]). Στο ίδιο αποτέλεσμα κατέληξαν και οι Helebrant . (Helebrant et.al.. 2002^[33]) 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 (Filgueiras et.al., 1993 (a)^[31], Andersson et.al., 1994^[34]). 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.

2.11 Χημικός Υδροξυαπατίτης (ΗΑρ)

Μεταξύ των υλικών που χρησιμοποιούνται, προκειμένου να παρασκευαστούν σύνθετα υλικά με βιοενεργές ιδιότητες είναι και ο υδροξυαπατίτης (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂). Πρόκειται για υλικό σταθερό, με βιοενεργά χαρακτηριστικά, που είναι δυνατόν να οδηγήσει στη δημιουργία νανοσυνθέτων πιο σταθερών, με καλύτερες μηχανοβιολογικές ιδιότητες.

Πιο συγκεκριμένα ο υδροξυαπατίτης ανήκει στην κατηγορία των βιοενεργών κεραμικών. Τα βιοενεργά κεραμικά είναι υλικά σκληρά, δύσκαμπτα και χημικά σταθερά. Τα κυριότερα μειονεκτήματα που παρουσιάζουν, είναι η ψαθυρότητά τους και η σχετικά δύσκολη επεξεργασία τους. Έχουν, όμως, εκτεταμένες εφαρμογές σε επαφή με σκληρούς, αλλά και μαλακούς, ιστούς. Ο υδροξυαπατίτης χρησιμοποιείται εκτενώς ως υλικό αποκατάστασης κατεστραμμένων σκληρών ιστών (δόντια ή οστά), καθώς φαίνεται να εμφανίζει κρυσταλλογραφική ομοιότητα με ποικίλους ασβεστοφωσφορικούς ιστούς. (Ruys et.al.. 1995, Hench 1998) και είναι χημικά σταθερός σε επαφή με τα υγρά του σώματος, τόσο μόνος του όσο και σε συνδυασμό με άλλα βιοενεργά υλικά (Hench 1991). Όμως, το υλικό αυτό είναι ιδιαίτερα ευαίσθητο στη μη στοιχειομετρία και στις προσμίξεις. Λόγω των δυσκολιών που παρουσιάζει στην επεξεργασία του και εξαιτίας των ασθενών μηχανικών ιδιοτήτων του, οι εφαρμογές του εμπορικού HAp περιορίζονται σε μορφή κόνεως, επίστρωσης και πορωδών σωμάτων. Επιπλέον, σε υψηλές θερμοκρασίες που αναπτύσσονται κατά την όπτηση των οδοντιατρικών κεραμικών συχνά προκαλείται ακραία εκτράχυνση κρυσταλλιτών και αποσύνθεση του HAp, οδηγώντας σε περαιτέρω υποβάθμιση των μηχανικών του ιδιοτήτων^[34].

Σε βιολογικό περιβάλλον η επιφάνεια του υδροξυαπατίτη μετασχηματίζεται σε βιολογικό υδροξυαπατίτη, με μια σειρά αντιδράσεων (Hench 1991,). Η διαδικασία βασίζεται αρχικά στη μερική διάλυση της επιφάνειας του υδροξυαπατίτη με αποτέλεσμα τον υπερκορεσμό του διαλύματος σε τοπικό επίπεδο και την εναπόθεση ιόντων από το διάλυμα στην επιφάνεια. Η ιοντική ανταλλαγή μεταξύ του φυσιολογικού υγρού και των χημικών στοιχείων της επιφάνειας και η δομική αναδιοργάνωση στη διεπιφάνεια, συνοδεύονται από την προσρόφηση βιολογικών μορίων ή πρόσφυση κυττάρων.

Ο υδροξυαπατίτης μπορεί να παρασκευασθεί με μία πληθώρα μεθόδων, όπως αντιδράσεις καταβύθισης και στερεάς κατάστασης, υδροθερμικές μεθόδους ανάπτυξης των κρυστάλλων του και κρυστάλλωση με τεχνικές sol – gel. Ωστόσο, αυτές οι μέθοδοι παρέχουν συνήθως είτε υλικά με κρυστάλλους στη μικροκλίμακα, που δεν ταυτίζονται με τα μεγέθη σωματιδίων (νανοκλίμακα) που παράγονται στη φύση, είτε με ανώμαλα σχήματα κόκκων σε αντίθεση με τα λεπτά πλακίδια του φυσικού υδροξυαπατίτη, γεγονός που οδηγεί σε τελείως μη ελεγχόμενη κι άρα μη επιθυμητή συμπεριφορά^[35]. Ήδη από τη μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων έχει διαπιστωθεί ότι το μακροπορώδες του υδροξυαπατίτη επηρεάζει αρνητικά τις μηχανικές αντοχές των παραγόμενων νανοσυνθέτων. Βέβαια, γίνεται η χρήση του κατάλληλου διασυνδέτη (cross-linker), ο οποίος προσδίδει στα νανοσύνθετα τη μεγαλύτερη απαιτούμενη σταθερότητα.

2.12 Επίδραση του ασβεστίου στη βιοσυμβατότητα

Η έντονη επιφανειακή αντίδραση των νανοσυνθέτων, στο περιβάλλον, που προσομοιάζει τα υγρά του ανθρωπίνου σώματος (διάλυμα SBF), οδηγεί σε σχηματισμό μιας επιφανειακής στοιβάδας ανθρακικού υδροξυαπατίτη (HA), η οποία δρα ευεργετικά στη σύνδεση των εμφυτευμάτων με τους περιβάλλοντες ιστούς.

Ο σχηματισμός του υδροξυαπατίτη στην επιφάνεια των βιοδραστικών γυαλιών καθώς και το μέγεθος και το σχήμα των κρυστάλλων που θα προκύψουν, εξαρτώνται άμεσα από το πορώδες και τη σύσταση του γυαλιού. Το διασυνδεόμενο πορώδες των γυαλιών επιτρέπει στον υδροξυαπατίτη να αναπτύσσεται ευκολότερα στο εσωτερικό του γυαλιού. Οι πόροι δρουν ως αρτηρίες και τροφοδοτούν το οστό και τα κύτταρα που αναπτύχθηκαν εκεί με αίμα με αποτέλεσμα ένα εμφύτευμα να γίνεται πολύ σταθερό.

Η σύσταση του γυαλιού επηρεάζει την συγκέντρωση των ομάδων Si-OH στην επιφάνεια του γυαλιού, που δρουν ως κέντρα κρυστάλλωσης του υδροξυαπατίτη. Επίσης

30

επηρεάζει και την σταθερότητα του πλέγματος των γυαλιών. Το πόσο γρήγορα θα μεταναστεύσουν τα ιόντα από το γυαλί έχει να κάνει με το μέγεθος της ακτίνας που έχουν άρα και πόσο ασθενής θα είναι ο ιοντικός δεσμός που θα σχηματίσουν με τα τερματικά οξυγόνα^[36]. Ειδικότερα η περιεκτικότητα του γυαλιού σε Ca και P_2O_5 επιταχύνει τον σχηματισμό του υδροξυαπατίτη στην επιφάνεια. Αυτό έχει να κάνει με το γεγονός ότι, όταν τα ιόντα Ca⁺² απομακρύνονται από τον κύριο όγκο του γυαλιού αυξάνουν τη συγκέντρωση ασβεστίου στο περιβάλλον διάλυμα κάνοντάς το υπέρκορο.

Η μετανάστευση ιόντων αλκαλίων και αλκαλικών γαιών από το γυαλί συμβάλλει επίσης στην ανάπτυξη αρνητικού φορτίου στην επιφάνεια του γυαλιού. Όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση του γυαλιού σε μορφοποιητές πλέγματος τόσο περισσότερα ιόντα θα φύγουν προς το διάλυμα με αποτέλεσμα την ανάπτυξη μεγαλύτερου αρνητικού φορτίου στην επιφάνεια του γυαλιού. Το αρνητικό αυτό φορτίο λειτουργεί ως πόλος έλξης των θετικών ιόντων Ca⁺² στην επιφάνεια του γυαλιού η οποία φορτίζεται πλέον θετικά. Το θετικό φορτίο έλκει έτσι τα αρνητικά φωσφορικά ιόντα και σχηματίζει άμορφο φωσφορικό ασβέστιο.



Σχήμα 2.5: Προτεινόμενος μηχανισμός ασβεστοποίησης βιοενεργών γυαλιών: (α) Ανταλλαγή ιόντων Ca²⁺ ή και Na⁺ από το γυαλί με ιόντα H3O⁺ από το σωματικό υγρό. (β) Σχηματισμός ομάδων σιλανόλης (Si-OH) στην επιφάνεια μέσω μερικής διάλυσης του πυριτικού δικτύου. (γ) Πολυσυμπύκνωση της πλούσιας σε σίλικα επιφάνειας και δημιουργία άμορφου πυριτικού ασβεστίου. (δ) Ενσωμάτωση ιόντων HPO₄ και Ca από το σωματικό υγρό και δημιουργία στρώματος αμόρφου φωσφορικού ασβεστίου (ε) Μετατροπή του άμορφου στρώματος σε απατίτη.^[11]

Ουσιαστικά, στα ασβεστούχα νανοσύνθετα (BG, HA) λαμβάνει χώρα μία κατιοντοανταλλαγή ιόντων (αλκαλίων και των αλκαλικών γαιών), που δεν ανήκουν στο υαλώδες πλέγμα των βιοκεραμικών αυτών υλικών, με H3O+, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.5.

Οι επικρατούσες συνθήκες, (pH>7.4 στη διεπιφάνεια) ευνοούν και τη διεργασία της διαλυτοποίησης, ταυτόχρονα με την κατιονανταλλαγή.

Ο ρυθμός διαλυτοποίησης εξαρτάται από τη σύσταση της υάλου, όπου για περιεκτικότητα σε SiO₂>60 %, ο αριθμόςγεφυρώνοξυγόνου είναι μεγάλος, οπότε επιτυγχάνεται μικρός ρυθμός διαλυτοποίησης. Ο σχηματισμός –SiOH οδηγεί στην αναδιευθέτηση των γειτονικών ομάδων με πολυμερισμό και γίνεται σχηματισμός πυριτικής ζελατινώδους (silica gel) επιφανειακής στοιβάδας. Στη συνέχεια γίνεται κατακάθιση ιόντων ασβεστίου και φωσφορικών ιόντων κι έτσι προκύπτει η επιφανειακή στοιβάδα, που είναι πλούσια σε φωσφορικό ασβέστιο. Η κρυστάλλωση της άμορφης φάσης οδηγεί σε σύνθεση υδροξυαπατίτη (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂) όπου ισχύει ότι αν είναι ελλιπής σε ασβέστιο, κατάσταση πιθανότερη στα μη ασβεστούχα νανοσύνθετα, η γραμμομοριακή αναλογία Ca/P < 1,67, ενώ σε ένα σε αλκαλικό περιβάλλον, πλούσιο σε ανθρακικά ιόντα μπορεί να είναι Ca/P > 1,67.



Σχήμα 2.6: Μηχανισμός σχηματισμού επιφανειακής στοιβάδας ανθρακικού υδροξυαπατίτη (HA)

Επιπλέον, δεν είναι η ελαστομερική μήτρα, που αποτελεί το πρόβλημα της ασβεστοποίησης (Στάδιο 11 του Πίνακα 2.1), η οποία είναι μάλλον αδρανής. Παρόλα αυτά, στην οξειδωμένη μορφή της, η οποία είναι υδρόφιλη, είναι πιθανόν να προάγει την ασβεστοποίηση καθώς σε επαφή με την υδατική φάση περιέχει υδροξυλομάδες, που μπορούν να δεσμεύουν ιόντα ασβεστίου στις σιλικονούχες επιφάνειες των νανοσυνθέτων. Παράλληλα, το πυρίτιο, που βρίσκεται στην εξωτερική επιφάνεια των νανοσυνθέτων, ενισχύει την άποψη ότι ίσως να παίζει ισχυρό ρόλο στην ασβεστοποίηση αυτών. Στην περίπτωση όμως αυτή δεν είναι γνωστό αν το πυρίτιο πρωτοπαθώς βρίσκεται στο εσωτερικό ή μετακινήθηκε εκεί κατά τη διαδικασία την εμβάπτισης στο διάλυμα, που προσομοιάζει τα υγρά του ανθρωπίνου σώματος (SBF). Ερευνητές σε προηγούμενες μελέτες έχουν ισχυρισθεί ότι υψηλά ενυδατωμένες επιφάνειες νανοσυνθέτων, που περιέχουν πυρίτιο δρουν καταλυτικά για την πυρηνογένεση και εναπόθεση κρυσταλλιτών φωσφορικού ασβεστίου^{[37], [38]}.

Το πυρίτιο έχει διαπιστωθεί να διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην ασβεστοποίηση των οστών. Αυξημένες συγκεντρώσεις πυριτίου σε μη ασβεστοποιημένες περιοχές νέων οστών παρέχουν ικανό αριθμό δραστικών ομάδων για την έναρξη της πυρηνογένεσης και την ανάπτυξη κρυστάλλων φωσφορικού ασβεστίου. Επίσης, έχει παρατηρηθεί ότι το πυρίτιο φυσιολογικά βρίσκεται σε αυξημένες συγκεντρώσεις σε ειδικές περιοχές ιστών, που σχετίζονται με την ασβεστοποίηση^[11]. Αυτές οι παράμετροι ενισχύουν τη βιοσυμβατότητα των νανοσυνθέτων του υδρόφιλου διοξειδίου του πυριτίου (Aerosil 130) και του υδροφοβου, επιφανειακά τροποποιημένου διοξειδίου του πυριτιου (AerosilR972) Οι Stein et al ισχυρίστηκαν ότι ενδεχομένως να υπάρχει κάποια συσχέτιση ανάμεσα στην πυρίτια και στο σχηματισμό κρυσταλλιτών φωσφορικού ασβεστίου στην επιφάνεια καρδιακών βαλβίδων, όπως διαπιστώθηκε μετά από εξέταση του δείγματος με μικροανάλυση και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης^[39]. Παρόλα αυτά το στοιχειακό πυρίτιο δε μπορεί από μόνο του να προάγει το σχηματισμό κρυσταλλιτών φωσφορικού ασβεστίου και πιθανώς να εμπλέκονται και άλλοι παράγοντες.

2.13 Βιοσυμβατότητα διοξειδίου του πυριτίου

Τα νανο-σύμπλοκα πολυμερών / ορυκτών, μία νέα γενιά υβριδικών συστημάτων στα οποία ανόργανα νανοσωματίδια είναι διεσπαρμένα σε πολυμερικές μήτρες, έχουν προκαλέσει ενδιαφέρον. Ενδιαφέρον παρουσιάζουν επίσης και τα μεσοπορώδη νανουλικά του ορυκτού διοξειδίου του πυριτίου.Η μεγάλη ειδική επιφάνεια και η ομοιόμορφη μεσοπορώδης δομή τους προσφέρουν ένα μοναδικό πλεονέκτημα για τον εγκλεισμό και αποδέσμευση μεγάλων ποσοτήτων θεραπευτικών ουσιών. Η πρόοδος σε ότι αφορά τον έλεγχο του μεγέθους σωματιδίων και του σχήματος αυτών των υλικών έχει οδηγήσει σε βελτίωση της βιοσυμβατότητας τους και της αποτελεσματικότητας με την οποία εισάγονται στα κύτταρα.

Τα νανοσωματίδια διοξειδίου του πυριτίου έχουν αποκτήσει αυξανόμενη δημοτικότητα για θεραπευτικές εφαρμογές παρά το σκεπτικισμό, που επικρατεί για το κατά πόσο τα νανοϋλικά είναι επιβλαβή. Η ακριβής φύση της κυτταροτοξικής επίδρασής τους είναι ακόμα άγνωστη, καθώς τα κυτταρικά μονοπάτια, που ακολουθούνται είναι ακόμα ανεπαρκώς κατανοητά^[40]. Σε γενικές γραμμές, δεδομένου ότι όσο μικρότερο είναι το μέγεθος των νανοσωματιδίων, τόσο μεγαλύτερο είναι το εμβαδόν επιφάνειάς τους ανά μονάδα μάζας, η επιφάνεια αποτελεί κομβικό παράγοντα για την εμφανιζόμενη βιολογική δραστικότητα, σύμφωνα με τους Oberdörster et αl. (2005)^[41]. Η παράμετρος επιφάνεια θεωρείται ως επικρατούσα παράμετρος σε σχέση με την αντιδραστικότητα και την κυτταροτοξικότητα των νανοϋλικών, σύμφωνα και με τους Kreylinget αl. (2010)^[42].Σύμφωνα με τους Lisonetal. (2008) η συγκέντρωση κατά μάζα, ο αριθμός των σωματιδίων, η επιφάνειά τους αλλά και η διασπορά στο νανοσύνθετο θεωρούνται κρίσιμοι παράμετροι στην αξιολόγηση της βιοτοξικότητας των νανοσωματιδίων^[43].

2.14 Κυτταρική συμπεριφορά απέναντι στα βιοκεραμικά

Η ικανότητα των κυττάρων να προσκολλώνται σε μη κυτταρικά υποστρώματα βασίζεται σε μια σειρά φυσικοχημικών και γεωμετρικών χαρακτηριστικών των υποστρωμάτων που επηρεάζουν ποικιλοτρόπως τις αντιδράσεις στη διεπιφάνεια επαφής. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες που μπορούν να επηρεάσουν την κυτταρική συμπεριφορά περιλαμβάνουν την χημική σύσταση, τη χημική σταθερότητα και την επιφανειακή ενέργεια των υποστρωμάτων Οι μελέτες αυτές^[44, 45, 46] έχουν καταδείξει καλή κυτταρική πρόσφυση, εξάπλωση και πολλαπλασιασμό σε επιφάνειες με υψηλή επιφανειακή ενέργεια. Ο μηχανισμός ενίσχυσης της κυτταρικής πρόσφυσης σε επιφάνειες με υψηλή επιφανειακή ενέργεια μπορεί να εξηγηθεί με την επιλεκτική προσρόφηση πρωτεϊνών στα υποστρώματα που ευνοούν την προσκόλληση των κυττάρων. Υδρόφιλες επιφάνειες με υψηλή επιφανειακή ενέργεια επηρεάζουν τη δομική διαμόρφωση των προσροφούμενων πρωτεϊνών με αποτέλεσμα να ευνοείται η αλληλεπίδραση με τους υποδοχείς επιφανείας των κυττάρων. Η χημική σταθερότητα είναι μια άλλη παράμετρος που επηρεάζει την κυτταρική συμπεριφορά. Υποστρώματα με αυξημένη τάση διάλυσης απελευθερώνουν διάφορα ιόντα στο κυτταρικό περιβάλλον που μπορεί να είναι καταστροφικά για τη βιωσιμότητα των κυττάρων. Έχει αναφερθεί ότι η απελευθέρωση υψηλής συγκέντρωσης φωσφορικών ιόντων από κεραμικά εμποδίζει την ανάπτυξη ενεργών κυττάρων. Επιπροσθέτως, η απελευθέρωση διαφόρων ιόντων μετά από επαφή κεραμικών υποστρωμάτων με φυσιολογικά υγρά είναι δυνατόν να διαφοροποιήσει το pH και να επηρεάσει σημαντικά τον κυτταρικό μεταβολισμό είτε θετικά είτε αρνητικά ανάλογα πάντα και με το είδος των κυττάρων. Η επιφανειακή τοπογραφία των υποστρωμάτων μπορεί να επηρεάσει σημαντικά την κυτταρική συμπεριφορά καθώς μεταφέρει ποικίλα ερεθίσματα κύτταρα (Curtis και Wilkinson 1999)^[44]. Η προσκόλληση, εξάπλωση, στα 0 προσανατολισμός, η μορφολογία αλλά ακόμα και ο φαινότυπος των κυττάρων μπορεί να επηρεαστεί από γεωμετρικά χαρακτηριστικά των υποστρωμάτων (αύλακες, ακρολοφίες, Ηχημειοταξίαινοβλαστώνκαιεπιθηλιακώνκυττάρωνπαράλληλαμε πόροι κ.λ.π.). τις μικροαύλακες της επιφάνειαςέχειεπιβεβαιωθείσεδιάφορεςμελέτες^[46,47].Παρόλο που δεν υπάρχει ξεκάθαρη εξήγηση για το φαινόμενο αυτό της επιφανειακής καθοδήγησης, έχει προταθεί ότι η αρχική επαφή των κυττάρων με τα υποστρώματα επισυμβαίνει με το σχηματισμό κυτταρικών μικροπροσεκβολών. Μετά από αυτήν την αρχική σύνδεση, παρατηρείται αυξανόμενος αριθμός σχηματιζόμενων περιοχών σύνδεσης, που έχει σαν αποτέλεσμα την εξάπλωση και των προσανατολισμό των κυττάρων. Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι διαφορετικοί τύποι κυττάρων αντιδρούν διαφορετικά στη μικρογεωμετρία της επιφάνειας επαφής και ότι διαφορετικές παράμετροι (π.χ. προσκόλληση, εξάπλωση, προσανατολισμός, μορφολογία ή και ρυθμός πολλαπλασιασμού) είναι δυνατόν να επηρεαστούν κάθε φορά. Πολλοί ερευνητές έχουν μελετήσει in vitro την κυτταρική συμπεριφορά απέναντι σε διάφορα βιοενεργά κεραμικά. Οι Van Blitterswijk et.al. (Blitterswijk et.al., 1986)^[48] μελέτησαν τη συμπεριφορά επιθηλιακών κυττάρων σε επαφή με υδροξυαπατίτη και διαπίστωσαν καλή βιολογική συμπεριφορά χωρίς μορφολογικές διαφοροποιήσεις των κυττάρων. Η θετική συμπεριφορά των κυττάρων και των ιστών στα βιοενεργά κεραμικά οφείλεται στη δυνατότητα που αυτά έχουν να προσροφούν και να απελευθερώνουν αυξητικούς παράγοντες. Η κυτταρική συμπεριφορά απέναντι στις βιοενεργές υάλους έχει διερευνηθεί σε πολλές in vitro μελέτες με μια πληθώρα κυτταρικών σειρών όπως οστεοβλάστες, ινοβλάστες (επίμυος, ανθρώπινοι, ουλικοί ανθρώπινοι, συνοβιακά κύτταρα, κύτταρα ανθρώπινου πολφού κ.λ.π. Από τις μελέτες αυτές γενικά προκύπτει καθόλου έως ήπια τοξική αντίδραση, αργός αλλά σταθερός ρυθμός πρόσφυσης κυττάρων με ικανοποιητικό ρυθμό πολλαπλασιασμού, ενώ η εξάπλωση των κυττάρων στα υποστρώματα βιοενεργών υάλων ποικίλων συνθέσεων συνοδεύεται συνήθως από διατήρηση της αρχικής τους μορφολογίας με μικρές διαφοροποιήσεις ^[46, 47].

Η ευνοϊκή κυτταρική συμπεριφορά απέναντι στις βιοενεργές υάλους αποτελεί ένδειξη ότι η δυνατότητα εκμετάλλευσης των ιδιοτήτων των υλικών αυτών στα όρια των ακίνητων προσθετικών αποκαταστάσεων, θα μπορούσε να οδηγήσει στην εκδήλωση βιοενεργής συμπεριφοράς με πρόσφυση των κυττάρων των περιοδοντικών ιστών στα όρια των αποκαταστάσεων. Έχει αναφερθεί ότι η τροποποίηση οδοντιατρικών κεραμικών με οξείδια όπως CaO και P₂O₅, τα οποία αποτελούν βασικά συστατικά των βιοϋάλων, έχει σαν αποτέλεσμα καλύτερη πρόσφυση και μεγαλύτερο ρυθμό κυτταρικού πολλαπλασιασμού σε κυτταροκαλλιέργειες ινοβλαστών μετά από επωαστική περίοδο 72 ωρών, ενώ παράλληλα τα κύτταρα διατηρούν την μορφολογική τους ακεραιότητα και τη βιοχημική τους ενεργότητα Αργότερα, οι Diendonne et al πραγματοποίησαν καλλιέργειες βλαστικών κυττάρων από νωτιαίο μυελό ποντικών πάνω σε πλάκες τιτανίου καθώς και σε βιοενεργό υλικό πυρίτια. Διαπίστωσαν μεγαλύτερη ικανότητα διαφοροποίησης των οστεοβλαστών και εντονότερη in vitro κρυσταλλοποίηση στο σιλικονούχο υλικό^[49].

Βιβλιογραφία

- T.D. Fomes, P.J. Yoon, H. Keskkula, D.R. Paul. «Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight», Polymer, 2001, Vol. 42, 9929-9940
- [2] Desai, T. G.; Koshy, R.; Keblinski, P. J. Chem. Phys. 2004, 121(14), 6986.
- [3] Liu, J.; Gao, Y.; Cao, D.; Zhang, L.; Guo, Z. Langmuir 2011, 27, 7926–7933.
- [4] Hooper, J.B.; Schweizer, K.S.; Macromolecules, 2005, 38, 8858-8869.
- [5] Starr, F. W.; Douglas, J. F.; Glotzer, S. C. J. Chem. Phys. 2003, 119, 1777.
- [6] Fermeglia, M.; Pricl, S. Multiscale Molecular Modeling of Dispersion of Nanoparticles in Polymer Systems of Industrial Interest: Iutam Symposium on Modeling Nanomaterials and Nanosystems; Springer: Dordrecht, The Netherlands, 2009, p 261.
- [7] Doxastakis, M.; Chen, Y.-L.; de Pablo, J. J. J. Chem. Phys. 2005,123, 034901.
- [8] Rahedi, A. J.; Douglas, J. F.; Starr, F. W. J. Chem. Phys. 2008, 128, 024902.
- [9] Russel, W. B.; Saville, D. A.; Schowalter, W. R. Colloidal Dispersions; Cambridge University Press: New York, 1989; pp 129-158.
- [10] Yamomoto A., Honna R., Sumita M., Hanawa T., Cytotoxicity evaluation of ceramics particles of different sizes and shapes, J. Biomed. Mater. Res., 68(A):244-256 (2004).
- [11] Koutsopoulos S., Synthesis and characterization of hydroxyapatite crystals: A review study on the analytical methods, J. Biomed. Mater. Res., 62(4):600-612 (2002).
- [12] Jones J., Review of bioactive glass: From Hench to hybrids. Acta Biomaterialia, 2013;9(1), 4457-4486
- [13] Zhang R., Ma P.X., Poly(a-hydroxyl acids) / hydroxyapatite porous composite for bonetissue engineering. Preparation and morphology, J. Biomed.Mater. Res., 44:446-455(1999).
- [14] Combes C, Rey C. Adsorption of proteins and calcium phosphate materials bioactivity. Biomaterials 2002; 23:2817-23.
- [15] HenchL.L., PaschallH., Direct chemical bond of bioactive glass-ceramic materials to bone and muscle., J Biomed Mater Res. Symposium,1973;4:25-42
- [16] Andersson ÖH, Liu G, Karlsson KH, Niemi L, Miettinen J, Juhanoja J. In vivo behavior of glasses in the SiO2- Na2O-CaO-P2O5-Al2O3-B2O3 system. J Mater Sci: Mater Med 1990; 1: 219-27.
- [17] HenchL. L., PaschallH., Histo-chemical responsed at bimaterils interface, J Biomed Mater Res.,1974;8(3),49-64
- [18] HenchL. L.,. WilsonJ.and SchaakeH. F., Int Int. J. Non-Cryst. Sol. 8–10 (1991) 837
- [19] Young R. Biological apatites vs. Hydroxyapatite at the atomic level. Clin. Orthop. 1975;113, 249-262.
- [20] Brown W., Chow L., Chemical properties of bone mineral. Annual Review of Materials Science, 1976;6, 213-236.
- [21] LeGeros R., Apatites in biological systems. Prog. Crystal Growth Charact. Mat., 1981;4, 1-45.
- [22] Posner A., The mineral of bone. Clin. Orthop. Relat. Res. 1985;200, 87-99.

- [23] 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.
- [24] Brown W., Chow L., Thermodynamics of apatite crystal growth and dissolution. J Crystal Growth 1981;53(1), 31-41.
- [25] Driessens F., Verbeeck R., Dolomite as a possible magnesiumcontaining phase in human tooth enamel. Calc Tiss Int 1985; 37(4), 376-380.
- [26] 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.
- [27] Dycheyne P. Bioglass coatings and bioglass composites as implant materials. J Biomed Mater Res., 1985;19(3), 273-291.
- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] Filgueiras M., La Torre G., Hench L., (α). Solutions effects on the surface reactions of a bioactive glass. J. Biomed. Mater. Res., 1993; 27(4), 445-453.
- [32] Filgueiras M., La Torre G., Hench L., (b). Solution effects on the surface reactions of three bioactive glass compositions. J. Biomed. Mater. Res. 1993;27(12), 1485-1493.
- [33] Helebrant A., Jonasova L., Sanda L., The influence of simulated body fluid composition on carbonated hydroxyapatite formation. Ceramics-Silikaty 2002;46(1), 9-14.
- [34] Andersson Ö, Vähätalo K, Happonen R, Yli-Upro A, Karlsson K. Short-term reaction kinetics of bioactive glass in simulated body fluid and in subcutaneous tissue In: Andersson Ö, Happonen R, Yli-Urpo A, eds. Bioceramics Volume 7 Proceedings of the 7th International Symposium on Ceramics in Medicine. Turku, Finland: Butterworth-Heinemann Ltd., 1994; 67-72.
- [35]]Palmer L.C., Newcomb C. J., Kaltz S. R., Spoerke E.D., Stupp S. I., Chem. Rev. 108, 4754-4783 (2008).
- [36] Priya Saravanapavan, Julian R. Jones, Russell S. Pryce, Larry L. Hench, J. of Biomed. Mater. Research, Vol 66A (2003) 110
- [37] Leyva AG, Maguid SL, Rodriguez de Benyacar MA, Lazaro MA, Cocco JM, Citera G. Pathological mineralizations: calcifications and Si-bearing particles in soft tissues and their eventual relationship to different prostheses. Artif Organs. 2000 Mar;24(3):179-81
- [38] Li P, Ye X, Kangasniemi I, de Blieck-Hogervorst JM, Klein CP, de Groot K. In vivo calcium phosphate formation induced by sol-gel-prepared silica. J Biomed Mater Res. 1995 Mar;29(3):325-8.
- [39] Stein PD, Wang CH, Riddle JM, Sabbah HN, Stein DA, Magilligan DJ. Deposits of crystalline material containing silicon in surgically excised human valves. J Lab Clin Med. 1990 Nov;116(5):711-6.

- [40] Kasper J, Hermanns M., Bantz Christoph, Koshkina O., Lang T., Maskos M., Interactions of silica nanoparticles with lung epithelial cells and the association to flotillins, Arch Toxicol (2013) 87:1053–1065
- [41] Oberdorster G, Oberdorster E, Oberdorster J (2005) Nanotoxicology: an emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles. Environ Health Perspect 113(7):823–839
- [42] Kreyling WG, Semmler-Behnke M, Chaudhry Q (2010) A complementary definition of nanomaterial. Nano Today 5(3):165–168.
- [43] Lison D, Thomassen LC, Rabolli V, Gonzalez L, Napierska D, Seo JW, Kirsch-Volders M, Hoet P, Kirschhock CE, Martens JA (2008) Nominal and effective dosimetry of silica nanoparticles in cytotoxicity assays. Toxicol Sci 104(1):155–162
- [44] Curtis A, Wilkinson CD. New depths in cell behavior: reactions of cells to nanotopography. Biochem Soc Symp 1999; 65: 15-26.
- [45] Curtis ASG, Clark P.The effects of topographic and mechanical properties of materials on cell behavior. Crit Rev Biocompat 1990; 5: 343-62
- [46] Dalby MJ, Di Silvio L, Davies GW, Bonfield W. Surface topography and HA filler volume effect on primary human osteoblasts in vitro. J Mater Sci: Mater Med 2000; 12: 805-10.
- [47] El-Ghannam A, Ducheyne P, Shapiro IM. (α) Porous bioactive glass and hydroxyapatite ceramic affect bone cell function in vitro along different time lines. J Biomed Mater Res 1997; 36: 167-80.
- [48] Blitterswijk V., Grote J.J., Kuijpers W., Daems W.T. and de Groot K., A Quantitative and Qualitative Study on Hydroxylapatite Ceramic, Biomaterials, 1986, Vol 1.7, 137-143.
- [49] Dieudonné SC, van den Dolder J, de Ruijter JE, Paldan H, Peltola T, van 't Hof MA, Happonen RP, Jansen JA. Osteoblast differentiation of bone marrow stromal cells cultured on silica gel and sol-gel-derived titania. Biomaterials. 2002 Jul;23(14):3041-51.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3° ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

3.1Πρώτες ύλες

3.1.1 Πολυδιμεθυλσιλοξάνη συμπύκνωσης

Οι τρείς τύποι πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης που χρησιμοποιήθηκαν φέρουν ομάδες -ΟΗ 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 3.1: Πολυδιμεθυλσιλοξάνη συμπύκνωσης.

Πίνακας 3.:	Ι: Φυσικές ιδιότητες της	πολυδιμεθυλσιλοξάι	νης συμπύκνωσης.
Πολυδ	ιμεθυλσιλοξάνη συμ	πύκνωσης	
Σημείο Βρασμού	>205°C		
Ειδικό βάρος	0.97		
	LMW	MMW	HMW
Μορίακο Βάρος —	26000 g/mol	49000 g/mol	77000 g/mol
Σημείο Τήξης	<-60°C		
ျင့်ပွဲနိုင်င	LMW	MMW	HMW
ιςωθες	1000 cSt	5000 cSt	18000 cSt
Όψη/Χρώμα	Ŷ	γρό/Διάφανο	

<u>3.1.1.1 Μέσο διασταύρωσης, τετραπροπόξυ σιλάνιο (TPOS)</u>

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



Σχήμα 3.2: Μοριακή δομή του TPOS.

TPOS			
Συνώνυμο	Tetrapropoxysilane		
Μοριακός τύπος	(CH ₃ CH ₂ CH ₂ O) ₄ Si		
Μοριακό βάρος	264.43		
Πυκνότητα ατμού	>1		
Μορφή	υγρό		
Πυκνότητα	0.916 g/mL at 25 °C(lit.)		
Θερμοκρασία σημείου flash	95 °C		

Πίνακας 3.2: Ιδιότητες του μέσου διασταύρωσης, TPOS.

3.1.1.2 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 3.3: Μοριακή δομή του διβουτυλικού διλαυρικού άλατος κασσιτέρου.

Dibutil tin dilaurate			
Moριακός τύπος $(CH_3CH_2CH_2)_2Sn[OCO(CH_2)_{10}CH_3]_2$			
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		

Πίνακας 3.3:Ιδιότητες του διβουτυλικού διλαυρικού άλατος κασσιτέρου.

3.1.2 Μέσα ενίσχυσης

3.1.2.1 Διοξείδιο του πυριτίου

Τασωματίδιατουδιοξειδίουτουπυριτίου,

πουχρησιμοποιήθηκανμετηνεμπορικήονομασίαAerosil

130, είναιυδρόφιλασωματίδια,

τηςεταιρείαςRockwoodClayAdditivesGmbH, ταοποίαπαρουσιάζουντρισδιάστατηδομή,

ηοποίαπρο
έρχεταιαπότηντετραεδρικήδομήτου SiO_4.

Κάθεένααπόταάτοματουπυριτίουσυνδέεται με τα υπόλοιπα, με ένα άτομο οξυγόνου καταλήγοντας σε δομή, παρεμφερή με του διαμαντιού. Η γωνία συνδέσεως των Si-O-Si, το οποίο είναι το δομικό στοιχείο του μορίου SiO₂, είναι 144 μοίρες.Στη συνέχεια παρατίθενται οι φυσικοχημικές ιδιότητες του σχηματισμού αυτού:



Σχήμα 3.4:Σωματίδια διοξειδίου του πυριτίου.

Πίνακας 3.4: Ιδιότητες των τροποποιημένων σωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου

Aerosil 130			
Ειδική επιφάνεια (BET)	130±25m²/g		
Μέσο μέγεθος μορίου	16 nm		
Πυκνότητα	~50 g/l		
Υγρασία	<1.5 wt. %		
Απώλεια Βάρους στην Ανάφλεξη	<1.0 wt. %		
рН	3.6-4.3		
Περιεκτικότητα σε SiO ₂	>99.8 wt. %		

3.1.2.2Τροποποιημένο Διοξείδιο του πυριτίου

Η χημική τροποποίηση του διοξειδίου του πυριτίου αυξάνει τη βιοσυμβατότητά και την ικανότητα προσκόλλησή του στις ελαστομερικές μήτρες, αυξάνοντας έτσι την αντοχή τους. Τα τροποποιημένα σωματίδια διοξειδίου του πυριτίου που χρησιμοποιήθηκαν, με την εμπορική ονομασία AerosilR972 της εταιρείας Degusa, είναι υδρόφοβα σωματίδια τροποποιημένα με διμεθυλδιχλωροσιλάνιο και παρουσιάζουν τις ακόλουθες φυσικές και χημικές ιδιότητες:



Σχήμα 3.5:Τροποποίηση των σωματιδίων του διοξειδίου του πυριτίου με διμεθυλδιχλωροσιλάνιο.

Πίνακας 3.5: Ιδιότητες των τροι	ποποιημένων σωματιδίων διοξειδίου το	υ πυριτίου.
Aerosi	il R972	
Ειδική επιφάνεια (BET)	110±20 m ² /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. %	
рН	3.6-5.5	
Περιεκτικότητα σε SiO ₂	>99.8 wt. %	

Η αντίδραση του υδρόφιλου διοξειδίου του πυριτίου με το διμεθυλδιχλωροσιλάνιο (Σχήμα 3.6) μειώνει την απορρόφηση του σε νερό κι αυξάνει τον οργανόφιλο χαρακτήρα του.



Σχήμα 3.6:Δημιουργία υδροφοβικού διοξειδίου του πυριτίου.

3.1.2.3. Βιοδραστική ύαλος

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

Βιοδραστική ύαλος		
SiO ₂	53 wt.%	
Na ₂ O	23 wt.%	
CaO	20 wt.%	
P_2O_5	4 wt.%	

Πίνακας 3.6: Σύσταση της βιοδοαστικής μάλου

3.1.2.4.Cloisite 20A

Το Cloisite[®]20Α, της εταιρείας Rockwood Clay Additives GmbH,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 3.7: Οργανική τροποποίηση του Cloisite 20A.

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

	Πινακας 3.7:Ιοιοιητε	ες cioisite zua.	
Cloisite 20A			
Χρή	ση/Ιδιότητες	Cloisite [®] 20A	
Οργανικ	ός Τροποποιητής	2M2HT	
Συγκέντρωση Ο	Οργανικού Τροποποιητή	95 meq/100 gclay	
	Υγρασία	<2%	
% Απώλεια Β	άρους στην Ανάφλεξη	38%	
Μέγεθος Μορίων		10% μικρότερο από 2μm	
		50% μικρότερο από 6 μm	
		90% μικρότερο από 13μm	
	Ακατέργαστο σώμα	7.35 lbs/ft ³	
	Συμπιεσμένο σώμα	13.55 lbs/ft ³	
Πυκνότητα	Πυκνότητα	1.77 g/cc	

2 7.15. America Claisite 204

3.1.2.5.Cloisite 30B

Το Cloisite[®]30B,της εταιρείας Rockwood Clay Additives GmbH, 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 3.8:Οργανική τροποποίηση του Cloisite 30B.

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

_,

Πινακάς 3.8:Ιοιοτητές Cloisite 30B.			
Cloisite 30B			
Χρήση/Ιδιότητες		Cloisite [®] 30B	
Οργανικός Τροποποιητής		MT ₂ 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 ³	
	Συμπιεσμένο σώμα	22.71 lbs/ft ³	
	Πυκνότητα	1.98 g/cc	

3.1.2.6.Διαλύτης τολουόλιο

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



Σχήμα 3.9: Μοριακή δομή του τολουολίου.

Πίνακας 3.9:Ιδιότητες τολουλίου			
Τολουόλιο			
Μοριακός τύπος	C_7H_8 ($C_6H_5CH_3$)		
Μοριακό βάρος	92.14 g/mol		
Πυκνότητα	0.8669 g/ml, Liquid		
Σημείο τήξης	-93° C		
Σημείο βρασμού	110.6°C		
Διαλυτότητα στο Η₂Ο	0.47 g/l (20-25 °C)		
Ιξώδες	0.590 cP at 20° C		

3.2 Παρασκευή δοκιμίων

Για την παρασκευή των δοκιμίων της πολυσιλοξάνης, 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 10phr παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.10.

	εςειαζυ	μενες αναλογιες.		
DDMC	Προστι	θέμενη ποσότητα σε 60gPDI	MS (g)	
PDIVIS -	Aerosil 130	Aerosil R972	BG	-
1phr	0.6	-	-	-
2phr	1.2	1.2	1,2	
3.5phr	2.1	-	-	
5phr	3.0	3.0	3.0	
8phr	4.8	4.8	4.8	
10phr	-	6.09	-	

Πίνακας 3.10:Παρουσίαση της προστιθέμενης ποσότητας μέσου ενίσχυσης στη σιλικόνη για τις

Στη συνέχεια εφαρμόστηκαν υπέρηχοι για 6 min, ώστε να επιτευχθεί η διασπορά του μέσου ενίσχυσης στην ελαστομερική μήτρα. Ο χρόνος εφαρμογής των υπερήχω επιλέχθηκε μετά από διεξοδική μελέτη της διασποράς των νανοσωματιδίων στο ελαστομερές. Για χρόνους μικρότερους των 6 min, έγινε η διαπίστωση ότι σχηματίστηκαν συσσωματώματα στη μάζα της πολυσιλοξάνης, με εμφανείς κορυφές κατά την περίθλαση των ακτίνων Χ. Αντίθετα, για μεγαλύτερους χρόνους, η κορυφή περίθλασης ακτίνων Χ, δεν παρουσίαζε σημαντική μεταβολή. 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 προστέθηκαν 0.4gκαταλύτη και 9 g μέσου βουλκανισμού. Στη συνέχεια ακολούθησε ανάδευση για την ομογενοποίηση του καταλύτη και του μέσου διασταύρωσης σε όλη τη μάζα της πολυσιλοξάνης και τέλος έγινε χύτευση του δείγματος σε ειδικά καλούπια αλουμινίου για τη μορφοποίηση και την επίτευξη του επιθυμητού σχήματος.

3.3 Εξοπλισμός και μέθοδοι

3.3.1 Ιξωδομετρία Brookfield

<u>3.3.1.1 Αρχή της μεθόδου</u>

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^[1].

Τα ιξωδόμετρα Brookfield παρέχουν πολλά πλεονεκτήματα. Αυτά είναι:

- η συνεχής περιστροφή του στελέχους επιτρέπει να γίνονται μετρήσεις συναρτήσει του χρόνου, ούτως ώστε να αναλύονται ρευστά που το ιξώδες τους μεταβάλλεται συναρτήσει 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 ΗΑ/ΗΒ: χρησιμοποιούνται για άσφαλτο, πηκτώματα, κόλλες, στεγανωτικές ουσίες.

<u>3.3.1.2 Πειραματική διαδικασία</u>

Στα πλαίσια της εργασίας αυτής, το ιξωδόμετρο BrookfieldDV–II+ Pro της εταιρείας Brookfield (Σχήμα 3.10) 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, 2, 5 κι 8phr. Ακολούθησε ανάδευση για την αποφυγή συσσωματωμάτων και εφαρμογή υπερήχων για 6 min για τη διασπορά του μέσου ενίσχυσης στη σιλικόνη. Κατόπιν κι αφού το δοκίμιο βρισκόταν σε θερμοκρασία δωματίου, προστέθηκαν ο καταλύτης και το μέσο διασταύρωσης. Μετά από σύντομη ανάμειξη το στέλεχος του ιξωδομέτρου εμβαπτίστηκε στο δείγμα και άρχισε η καταγραφή.



Σχήμα 3.10:Ιξωδόμετρο Brookfield.

3.3.2 Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier

3.3.2.1 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^[2].

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

Η φασματοσκοπία εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (ATR) χρησιμοποιείται για συλλογή φασμάτων (Σχήμα 3.11)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 M₁ ανακλάται εσωτερικά στον κρύσταλλο από ZnSe με μια γωνία 45°. Η ακτινοβολία στον κρύσταλλο παράγει πρόσκαιρο κύμα και από τις δύο πλευρές του κρυστάλλου. Έτσι, είναι δυνατή η λήψη φασμάτων ουσιών σε υδατικά μειώνοντας έντονα την απορρόφηση του διαλύτη. Όταν το δείγμα τοποθετείται στην επιφάνεια του κρυστάλλου απόρροφά ακτινοβολία. Η εναπομένουσα ακτινοβολία ανιχνεύεται απευθείας από τον ανιχνευτή μέσω του κατόπτρου M₂.

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



Σχήμα 3.11: Εξάρτημα ATR.

3.3.2.3 Πειραματική διαδικασία

Στην εργασία αυτή, χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Nicolet 6700 FTIR (Σχήμα 3.12) για τη μελέτη της PDMSτων νανοσυνθέτωντης 5phrCloisite 20A, 5phrCloisite 30B, 5 phrAerosilR972, 5 phrHA, 5phrBG πριν και μετά την εμβάπτισή τους σε διάλυμα, που προσομοιάζει τα υγρά του ανθρωπίνου σώματος για 7. 21 και 40 ημέρες. Τα δείγματα, που συλλέχθησαν, τοποθετήθηκαν επιμελώς στον υποδοχέα. Η ταχύτητα σάρωσης καθορίστηκε στα 1.26. Σε όλα τα φάσματα εφαρμόστηκε αυτόματη εξομάλυνση (automaticsmooth) τρεις φορές.



Σχήμα 3.12: Nicolet 6700 FTIR.

3.3.3 Περίθλαση ακτίνων Χ

3.3.3.1 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 Χ από τους κρυστάλλους οι οποίοι ενεργούν σαν φυσικά τρισδιάστατα φράγματα. Η χρησιμοποίηση αυτή των κρυστάλλων είναι άμεση συνέπεια της θεώρησης του φαινομένου της περίθλασης από τον Bragg σαν ισοδύναμου με ανάκλαση της προσπίπτουσας δέσμης από τα διάφορα δικτυωτά επίπεδα του κρυστάλλου. Η περίθλαση μελετάται περισσότερο στην κρυσταλλογραφία, κι αυτό γιατί τα μήκη κύματος των ακτίνων Χ είναι περίπου ίσα με τις αποστάσεις μεταξύ των ατόμων μέσα στον κρύσταλλο.

Ο William L. Bragg έδειξε ότι οι ακτίνες Χ συμπεριφέρονται σαν δημιουργοί της απεικόνισης της κρυσταλλικής δομής, όταν αυτές περιθλώνται σε έναν κρύσταλλο. Η διασπορά από ένα μέσο συνεχές σε δύο διαστάσεις, όπως ένα επίπεδο ατόμων σε μια δομή κρυστάλλου, καλείται ανάκλαση. Εντούτοις, οι όροι περίθλαση και ανάκλαση (Σχήμα 3.13) μπορούν να χρησιμοποιηθούν αδιακρίτως και οι δύο. Έτσι αν ακτίνες Χ πέσουν σε ένα επίπεδο ατόμων με γωνία πρόσπτωσης θ, οι ακτίνες θα διαπεράσουν τα στρώματα των ατόμων και θα δώσουν την απεικόνιση τους. Αυτό μπορούμε να το δούμε και στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 3.13: Ανάκλαση ακτίνων Χ 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:

 $n\lambda=2dsin\theta$

όπου:

η ακέραιος αριθμός,

λ το μήκος κύματος των ακτίνων Χ,

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 3 .14: Ανάκλαση ακτίνων Χ.

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 γωνια θ (Μέθοδοι κόνεως και περιστροφής).

Από τα σημαντικότερα προβλήματα, τα οποία εμφανίζονται κατά την εξέταση των υλικών με ακτίνες-Χ είναι η απορρόφηση των ακτίνων – Χ από τα υλικά, η οποία έχει σαν αποτέλεσμα τον περιορισμό της διεισδυτικότητας των ακτίνων –Χ 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^[4].
3.3.3.2 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 3.15, σε θερμοκρασία δωματίου. Τα πειράματα διεξήχθησαν με περιθλασίμετρο (40 kV, 30 mA), με ακτινοβολία Cu (μήκους κύματος λ=0.154 nm), ρυθμού 2°/min σε εύρος 2–10°. Η περίθλαση ακτίνων X εφαρμόστηκε σε όλα τα συστήματα πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης και προσθήκης.



Σχήμα 3.15: 5000 DiffractometerSiemens.

3.3.4 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

3.3.4.1 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: ScanningElectronMicroscopy) (Σχήμα 3.16)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 (<10⁻³Pa). Η πηγή ηλεκτρονίων η οποία λειτουργεί σε μία περιοχή τάσεων από 0 έως 30 kV, δημιουργεί μια δέσμη ηλεκτρονίων (πρωτογενή ηλεκτρόνια), η οποία διερχόμενη μέσω μιας σειράς μαγνητικών φακών, επιταχύνεται, συγκεντρώνεται και εστιάζεται πάνω στην επιφάνεια του δοκιμίου. Το υπό εξέταση δοκίμιο σαρώνεται από την προσπίπτουσα δέσμη

ηλεκτρονίων και τα εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια από την επιφάνεια του δοκιμίου συλλέγονται και ενισχύονται, έτσι ώστε να δημιουργήσουν ένα οπτικό σήμα.

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

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



Σχήμα 3.16: 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°.

3.3.4.2 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

3.3.5 Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (TGA)

<u>3.3.5.1 Αρχή της μεθόδου</u>

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

<u>3.3.5.2 Πειραματική διαδικασία</u>

Από τα δοκίμια που παρασκευάσθηκαν (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) (Σχήμα 3.17). Επίσης, σε κάθε νανοσύνθετο πραγματοποιήθηκαν τρία δείγματα, έτσι ώστε να διαπιστωθεί η επαναληψιμότητα της μέτρησης.



Σχήμα 3.17: Όργανο TGA. 53

3.3.6 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

3.3.6.1 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 κι 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 3.18).



Σχήμα3.18: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.

<u>3.3.6.2 Πειραματική διαδικασία</u>

Από τα δοκίμια, που παρασκευάσθηκαν ζυγίστηκαν 8–10mg και τοποθετήθηκαν σε ειδικά καψίδια αλουμινίου. Τα δοκίμια τοποθετήθηκαν στο φούρνο του οργάνου (Σχήμα 3.19), 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 3.19:Όργανο DSC.

3.3.7 Δοκιμή σε εφελκυσμό

<u>3.3.7.1 Γενικές αρχές</u>

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 γραμμικήκαι 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: σ=Εε, όπου Ε 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 σ – ε. Το σημείο Α 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.

<u>3.3.7.2 Πειραματική διαδικασία</u>

Από τα δοκίμια που παρασκευάσθηκαν κόπηκαν με ειδικό κοπτικό μηχάνημα της εταιρίας Zwick (τύπος 7103) (Σχήμα 3.20), 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 3.20:Μηχάνημα κοπής δοκιμίων (αριστερά), διάταξη δοκιμής σε εφελκυσμό (δεξιά).

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

Πίνακας 3.11:Διαστάσεις δοκιμίου τύπου ΙV (ASTM D638), Πηγή: Πρότυπο ASTM D638.

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.

3.3.8 Αντοχή στο σχισμό

3.3.8.1 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 3.21, 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.



Σχήμα3.21:Δοκίμιο για μέτρηση της αντοχής σε σχισμό.

3.3.8.2 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 εφελκύονται, 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.

<u>3.3.9 Σκληρότητα</u>

<u>3.3.9.1 Γενικές αρχές</u>

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 χαρακτηρισθεί 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 χαρακτηρισθεί 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 Α 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 Α είναι 882 g ενώ για τον τύπο D είναι 4,54 kg.

3.3.9.2 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.

3.3.10 Διόγκωση σε τολουένιο

<u>3.3.10.1 Αρχή της μεθόδου</u>

Η πιο συνηθισμένη μέθοδος μελέτης της διόγκωσης ενός νανοσυνθέτου είναι μέσω της μέτρησης της μεταβολής της μάζας του κατά την απορρόφηση κατάλληλου διαλύτη.

Έχει βρεθεί ότι το ποσοστό διόγκωσης του νανοσυνθέτου, εξαρτάται κυρίως από τη φύση του διαλύτη. Η έκταση του φαινομένου της διόγκωσης, και ως εκ τούτου, η μεταβολή της μάζας του νανοσυνθέτου, εξαρτάται από τη διαλυτότητα του ελαστομερούς στο συγκεκριμένο διαλύτη. Η επιλογή του τολουενίου ως διαλύτη έγινε καθώς, ισχύει ο γενικός κανόνας, που θέλει το νανοσύνθετο να παρουσιάζει μεγαλύτερη ευαισθησία στους καλούς διαλύτες της PDMS, αφού εάν ένα μη διασταυρωμένο πολυμερές διαλύεται σε ένα διαλύτη, τότε και το διασταυρωμένο πολυμερές θα διογκωθεί στο συγκεκριμένο διαλύτη. Ακόμη, η ευαισθησία αυτή επηρεάζεται και από τη διαδικασία παρασκευής του νανοσύνθετου, καθώς αυτή ευνοεί τη δημιουργία καναλιών στην κύρια μάζα του. Έτσι, σε αυτό το σύστημα, ευνοείται η διάχυση των μορίων του διαλύτη οδηγώντας σε αύξηση της ευαισθησίας του.

Η διάχυση του τολουενίου στην κύρια μάζα του νανοσυνθέτου, δεν οδηγεί σε μετατροπές της διαμόρφωσης (conformation) της κύριας αλυσίδας του ελαστομερούς. Γενικά, η διάχυση των μορίων του τολουενίου διαπιστώνεται ότι είναι γρήγορη διαδικασία έως ότου προσροφηθεί όλη η δυνατή ποσότητα του διαλύτη κι επέλθει η ισορροπία. Το τολουένιο, ως οργανικός διαλύτης είναι πτητική οργανική ένωση (volatile organic compound-VOC) και παρότι δεν είναι δραστικός σε θερμοκρασία δωματίου και ήπιες συνθήκες, μπορεί να αλληλεπιδράσει με ασθενείς διαδικασίες με την ευαίσθητη επιφάνεια των νανοσυνθέτων, οδηγώντας σε απορρόφηση από το πολυμερές και κατά συνέπεια στη διόγκωση του. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις δεν μπορούν να προκαλέσουν μεταβολές στο επίπεδο εμπλουτισμού της PDMS, αλλά μπορούν να επηρεάσουν τις ιδιότητες της.

Όταν το νανοσύνθετο πολυμερές εκτίθεται στο τολουένιο σημειώνεται ρόφηση των μορίων του διαλύτη και το πολυμερές διογκώνεται, γεγονός, που επηρεάζει την επικοινωνία μεταξύ των εγκλεισμάτων του. Συνέπεια της διόγκωσης αυτής, είναι η απομάκρυνση των νανοσωματιδίων μεταξύ τους, και η εισροή του τολουενίου στα κανάλια, που έχουν δημιουργηθεί στο δίκτυο του νανοσύνθετου. Η έκταση της διόγκωσης είναι συνάρτηση της πυκνότητας του πλέγματος για δεδομένο διαλύτη και δεδομένες συνθήκες διόγκωσης. Όσο μεγαλύτερη είναι η διόγκωση, τόσο μικρότερη είναι η πυκνότητα του πλέγματος.

Μεγάλη σημασία στις ιδιότητες ευαισθησίας ενός νανοσύνθετου, κατέχει και η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης του πολυμερούς, που αποτελεί τη μήτρα. Η υαλώδης μετάβαση πρόκειται για μια δευτέρας τάξης μετάβαση, που περιγράφει τη μετάβαση από την υαλώδη στην ιξωδοελαστική φάση των πολυμερών, κατά την αύξηση της θερμοκρασίας. Η θερμοκρασία στην οποία συμβαίνει η μετάβαση, είναι γνωστή ως θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (glass transition temperature) και συμβολίζεται ως Τg. Έχει βρεθεί ότι η διάχυση ευνοείται για πολυμερή που παρουσιάζουν χαμηλή τιμή της Tg και βρίσκονται στην ελαστική φάση σε θερμοκρασία δωματίου. Σε αυτή την περίπτωση, η αυξημένη κινητικότητα των αλυσίδων κάνει ευκολότερη τη διάχυση των μορίων του διαλύτη οδηγώντας σε μεγαλύτερη ευαισθησία και μικρότερο χρόνο απόκρισης.

Η παρουσία του μέσου ενίσχυσης επηρεάζει τις διαδικασίες ρόφησης και διάχυσης επιδρώντας έτσι στη διόγκωση του νανοσυνθέτου. Η διάχυση σε νανοσύνθετα, στα οποία έχει ενσωματωθεί κάποιο μέσο ενίσχυσης, εξαρτάται από την περιεκτικότητα τους σε αυτό, το σχήμα και το μέγεθος του, καθώς και από τη διαβροχή και τη συμβατότητα ανάμεσα στη μήτρα και το μέσο ενίσχυσης. Τα νανοσωματίδια, που διασπείρονται στην πολυμερική μήτρα, εκτός από το ότι καταλαμβάνουν μέρος του ελεύθερου όγκου του πολυμερούς, λειτουργούν και ως εμπόδια της κίνησης των μορίων του διαλύτη μέσα στο νανοσύνθετο. Το γεγονός αυτό προκαλεί επιμήκυνση της διαδρομής των μορίων κατά τη μεταφορά τους, που οδηγεί σε ελάττωση του συντελεστή διάχυσης. Ο βαθμός της δυσκολίας της διαδρομής εξαρτάται από την περιεκτικότητα του.

Η ρόφηση τολουενίου από τα νανοσύνθετα έχει ως συνέπεια τη διόγκωση τους. Ακριβώς αυτή η ιδιότητα, είναι το παρόν αντικείμενο μελέτης για τα υβριδικά συστήματα ανόργανης/οργανικής φάσης. Η διόγκωση των νανοσυνθέτων μπορεί να μελετηθεί μέσω της μεταβολής στο βάρος, που επιφέρει η ρόφηση του τολουενίου. Η διόγκωση είναι έντονη στα νανοσύνθετα, καθώς η ύπαρξη των σταυροδεσμών τους δίνει τη δυνατότητα να απορροφούν μεγάλες ποσότητες διαλύτη και να διογκώνονται χωρίς όμως να διαλύονται σε αυτόν. Κατά τη διάλυση, διαδικασίας εντροπικά υποκινούμενης που ενισχύεται με τη θερμοκρασία, τα μόρια του διαλύτη διεισδύουν στο σώμα του νανοσυνθέτου και παρεμβάλλονται ανάμεσα στις αλυσίδες του, τείνοντας να τις διαχωρίσουν. Η παραπάνω διαδικασία που είναι πολύ εντονότερη κατά τη διάλυση σε υγρούς διαλύτες ισχυρής συνάφειας με τη PDMS, οδηγεί στη διόγκωση του νανοσυνθέτου, το οποίο σταδιακά μαλακώνει. Σε ένα δίκτυο σταυροδεσμών όμως, η επιμήκυνση των αλυσίδων του πολυμερικού δικτύου κατά τη διόγκωση προκαλεί την εμφάνιση ελαστικών δυνάμεων σύμπτυξης που εναντιώνονται στην παραμόρφωση λόγω διάλυσης. Έτσι, τελικά επέρχεται ισορροπία ανάμεσα στις δυο αυτές δυνάμεις, με τη διόγκωση να εξαρτάται από την πυκνότητα του πλέγματος και το είδος των σταυροδεσμών, καθώς και την ισχύ του διαλύτη στο συγκεκριμένο πολυμερές.

Τα μόρια του διαλύτη εισρέουν στη μάζα του νανοσυνθέτου μέσω του φαινομένου της διάχυσης. Διάχυση ονομάζεται το φαινόμενο μεταφοράς ύλης από ένα σημείο ενός συστήματος σε άλλο σαν αποτέλεσμα τυχαίων μοριακών κινήσεων. Για την περιγραφή του φαινομένου της διάχυσης σε ένα σύστημα χρειάζονται οι ακόλουθες βασικές παράμετροι.

Αρχικά, χρειάζεται ο συντελεστής διαλυτότητας (S), ο οποίος περιγράφει τον βαθμό στον οποίο ο διαλύτης ροφάται από το μέσο διάχυσης στην κατάσταση ισορροπίας. Συγκεκριμένα, για τα πολυμερή χρησιμοποιείται ο όρος ρόφηση, ο οποίος αναφέρεται γενικά στην εισχώρηση και την διασπορά ενός διαλύτη σε μια πολυμερική μήτρα. Ο συντελεστής ροφήσεως ή διαλυτότητας (S) (solubility coefficient) χαρακτηρίζει την κατανομή του διαλύτη μεταξύ της πολυμερικής φάσεως και της εξωτερικής (καθαρός διαλύτης) στην κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας. Η ποσότητα του διαλύτη που ροφάται μετά το πέρας της αποκατάστασης της ισορροπίας εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως τη φύση του διαλύτη και του μέσου διάχυσης, τη θερμοκρασία και την πίεση. Οι αλληλεπιδράσεις πολυμερούς – διαλύτη που μπορούν να υπάρξουν οφείλονται σε δυνάμεις Van der Walls, πολικότητα, πολωσιμότητα, και δεσμούς υδρογόνου.

Ένας επιπλέον σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει τον ρυθμό της ρόφησης είναι και ο συντελεστής διάχυσης, οποίος μεγαλώνει ή μικραίνει ανάλογα με την ποσότητα του υγρού που προσροφάται από το νανοσύνθετο.

Συνεπώς, οι παράγοντες, που επηρεάζουν τη διάχυση του τολουενίου διαμέσου της κύριας μάζας των νανοσυνθέτων συνοψίζονται στους ακόλουθους:

 Η κινητικότητα της αλυσίδας του πολυμερούς και η μηχανική αλληλοεμπλοκή της.

- Η πυκνότητα και οι διασταυρούμενοι δεσμοί (crosslinking).
- Η ισορροπία και το ποσοστό διόγκωσης
- Το πορώδες και η κρυσταλλικότητα του πολυμερούς.
- Η παρουσία πλαστικοποιητών επιφανειοδραστικών ουσιών

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

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

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 πήγματος. 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^[3].

3.3.10.2 Πειραματική διαδικασία

Από τα δοκίμια που παρασκευάσθηκαν 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 προσρόφηση 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.

Ελέγχθηκε η αύξηση βάρους μέχρι τελικής σταθεροποίησής του για τη σιλικόνη αναφοράς (Ophr PDMS) και για τα νανοσύνθετά της που είχαν ενισχυθεί με τα μέσα ενίσχυσης Aerosil 130, Aerosil R972 και Bioactive Glass (BG) σε αναλογίες 2, 5 και 8 phr. Οι μετρήσεις έγιναν σε θερμοκρασία δωματίου.

3.3.11 Δυναμική Μηχανική Ανάλυση (DMA)

<u>3.3.11.1 Γενικές αρχές</u>

Η Δυναμική Μηχανική Ανάλυση ή αλλιώς DMA (Dynamic Mechanical Analysis) συνίσταται από την έκθεση του δείγματος σε ένα θερμοκρασιακό πρόγραμμα υπό ταυτόχρονο εφελκυσμό υπό περιοδική ημιτονοειδή τάση και είναι μια τεχνική θερμομηχανικής ανάλυσης των υλικών. Σύμφωνα με τη βασική αρχή αυτών των πειραμάτων το δοκίμιο υπόκειται σε μια ημιτονοειδής μεταβαλλόμενη τάση και ταυτόχρονα γίνεται καταγραφή της προκύπτουσας παραμόρφωσης, η οποία για ένα ιξωδοελαστικό υλικό (όπως είναι γενικά τα πολυμερή) θα μεταβάλλεται επίσης ημιτονοειδώς με το χρόνο, αλλά με διαφορά φάσης.

Επίσης παίρνουμε πληροφορίες σχετικά με τις δυναμικές μηχανικές ιδιότητες, όπως την απόσβεση (damping ή tanδ), το μιγαδικό μέτρο ελαστικότητας και το ιξώδες. Το μέτρο αποθήκευσης στις μεγάλες συχνότητες ή σε θερμοκρασίες της υαλώδους περιοχής, που δίνει το πείραμα είναι εννοιολογικά ισοδύναμο με εκείνο που προκύπτει από τις παραδοσιακές μηχανικές δοκιμές και αποτελεί μια ένδειξη της αντοχής και της ακαμψίας του υπό εξέταση υλικού. Ένα μέτρο της σκέδασης ενέργειας είναι ο υστερητικός βρόχος (hysteretic loop) (Σχήμα 3.22)που επιδεικνύουν τα σύνθετα υλικά κατά την φόρτισή τους με δυναμικό τρόπο.

Υπάρχουν δύο μέθοδοι εφαρμογής της τεχνικής, αυτή της εξαναγκασμένης ταλάντωσης κι εκείνη του ελεύθερου συντονισμού (στην παρούσα διπλωματική εργασία εφαρμόστηκε η δεύτερη μέθοδος). Και οι δύο μέθοδοι, εξαιτίας της μεγάλης ικανότητάς τους στην ανίχνευση των κινήσεων των πολυμερικών αλυσίδων, μπορούν να χρησιμοποιηθούν εξίσου για τον προσδιορισμό των μεταβάσεων (κύριων και δευτερευουσών) των πολυμερών.



Σχήμα 3.22: Υστερητικός βρόχος αναπτυσσόμενος σε δυναμική εναλλασσόμενη φόρτιση.

Η μέθοδος DMA συνίσταται στην επιβολή μιας μικρής ημιτονοειδούς τάσης σ (**Σχήμα 3.23** (a)) σε κατάλληλα διαμορφωμένα δοκίμια σε μια συγκεκριμένη γωνιακή συχνότητα ω και σε θερμοκρασία , με τρόπο ώστε να μην υπερβαίνεται το όριο διαρροής. Εάν το υλικό είναι τέλειο ελαστικό, η παραμόρφωση ε θα είναι σε φάση με την τάση και θα δίνεται από το νόμο του Hooke:

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E}$$

όπου Ε, το μέτρο ελαστικότητας.

Όταν όμως το υλικό είναι ιξωδοελαστικό (viscoelastic), η παραμόρφωση δεν είναι πλήρως επανατάξιμη και αναπτύσσεται ροή. Σε αυτή την περίπτωση η τάση είναι ανάλογη του ρυθμού της παραμόρφωσης ως προς το χρόνο, άρα η ταχύτητα της ροής έ θα δίνεται από τη σχέση:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\sigma}{\eta}$$

όπου η, το ιξώδες.

Η παραμόρφωση θα εμφανίζει μια υστέρηση σε σχέση με την τάση, δηλαδή θα βρίσκεται σε διαφορά φάσης ως προς την τάση κατά μια γωνία δ, με 0≤ δ ≤90°. Εάν:

δ=0° αναπτύσσεται τέλεια ελαστική συμπεριφορά (ή βρίσκεται εντός φάσης) και δεν υπάρχει υστερητικός βρόχος. (**Σχήμα 3.23** (b))

δ=90° αναπτύσσεται ροή ρευστού και το εμβαδό του υστερητικού βρόχου γίνεται μέγιστο. Σε αυτή την περίπτωση η συμπεριφορά του χαρακτηρίζεται εκτός φάσης ή ιξώδης. (Σχήμα 3.23 (c))

0<δ<90° έχουμε ιξωδοελαστική συμπεριφορά (**Σχήμα 3.23** (d)).



Σχήμα 3.23:Καταγραφή της τάσης και της παραμόρφωσης ανάλογα με την διαφορά φάσης (γωνία δ).

Θεωρούμε ότι την χρονική στιγμή *t*επιβάλλεται μια ημιτονοειδής ελαστική παραμόρφωση γωνιακής συχνότητας ω:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t$$

τότε η αναπτυσσόμενη τάση είναι:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) = \sigma_0 \sin \omega t \cos \delta + \sigma_0 \cos \omega t \sin \delta$$

όπου σ₀ είναι η μέγιστη τάση και $ε_0$ η παραμόρφωση στη μέγιστη τάση.

Ο πρώτος όρος $\sigma_0 sin$ ωt cosδ της παραπάνω σχέσης βρίσκεται σε φάση με την παραμόρφωση, ενώ ο δεύτερος σ_0 cosωtsinδ έχει διαφορά φάσης δ. Αυτό σημαίνει ότι η σχέση τάσεων-παραμορφώσεων περιγράφεται από ένα μέτρο G'που ονομάζεται μέτρο αποθήκευσης και βρίσκεται σε φάση με την παραμόρφωση, και από ένα μέτρο G'' που ονομάζεται μέτρο απωλειών κι έχει διαφορά φάσης δ με την παραμόρφωση:

$$G' = \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}\right) \cos\delta$$
$$G'' = \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}\right) \sin\delta$$

Ο υπολογισμός του μέτρου αποθήκευσης (storagemodulus), G', που βρίσκεται σε φάση με την παραμόρφωση γίνεται μέσω του παραπάνω τύπου κι εκφράζει το ποσό ενέργειας που αποθηκεύεται ως ελαστική ενέργεια στο υλικό κατά την διεργασία μιας περιόδου της ανάλυσης, λόγω της επιβαλλόμενης παραμόρφωσης και πρακτικά περιγράφει τη δυναμική δυσκαμψία του υλικού.

Η μηχανική ενέργεια, που αποθηκεύεται κατά την παραμόρφωση του υλικού αποβάλεται εξ'ολοκλήρου κατά την επαναφορά του στην αρχική κατάσταση. Στα ιξωδοελαστικά υλικά από τα οποία αναμένεται τόσο ελαστική όσο και ιξώδης συμπεριφορά, το μέτρο G' αντιπροσωπεύει το ελαστικό μέρος του υλικού ενώ το G' το ιξώδες μέρος του.Το μέτρο απώλειας (lossmodulus), G'', το οποίο είναι 90[°] εκτός φάσης με την επιβαλλόμενη παραμόρφωση υπολογίζεται κι αυτό μέσω του παραπάνω τύπουκι εκφράζει το ποσό μηχανικής ενέργειας που χάνεται ως θερμότητα λόγο τριβής και μπορεί να θεωρηθεί ως ένα μέτρο της δυνατότητας απόσβεσης κραδασμών του υλικού. Ουσιαστικά, το μέτρο απωλειών G'' ορίζει την απώλεια ενέργειας παραμόρφωσης, δηλαδή την ενέργεια ΔΕ που χάνεται λόγω απόσβεσης, αναλισκόμενη σε θερμότητα.

Η διαφορά φάσης δ ορίζεται από τη σχέση:

$$tan\delta = \frac{G''}{G'}$$

κι ονομάζεται συντελεστής απωλειών (loss factor) ήεφαπτομένη απώλειας tanδ, γνωστή και ως tan delta. Δίνει πληροφορίες για τις ενεργειακές μεταβάσεις ενός υλικού, οι οποίες σχετίζονται άμεσα με τις μεταβολές της μοριακής κίνησης του υλικού, που λαμβάνει χώρα σε κάθε θερμοκρασία. Επιπλέον, είναι το μέτρο για τις μεταβολές, που λαμβάνουν χώρα σε κλίμακα μίκρο κι οι οποίες μπορούν να οφείλονται σε διαταραχή της γεωμετρίας του δοκιμίου ή σε διάφορους άλλους εξωτερικούς παράγοντες. Ένα τέλεια ελαστικό υλικό έχει tanδ=0^[7]. Το μέγιστο του tanδ συνδέεται με τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_gκαι η θέση τέτοιων κορυφών του tanδ παρέχει πληροφορίες για την εσωτερική μοριακή κινητικότητα. Όσο μικρότερη είναι η tanδ, τόσο γρηγορότερα το υλικό θα αποκριθεί στη φόρτιση, επιστρέφοντας γρηγορότερα στην αρχική του μορφή, ενώ όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του, τόσο υψηλότερο είναι το ποσό της ενέργειας, που χάνεται ως θερμότητα^[8].

Η εύρεση των μέτρων G' και G'' καθώς και του συντελεστή απωλειών παρέχει χρήσιμες πληροφορίες για την ικανότητα απόσβεσης των σύνθετων πολυμερικών υλικών. Το σημαντικότερο στοιχείο που προκύπτει όμως είναι η εκτίμηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (T_g), καθώς στη θερμοκρασιακή περιοχή αυτή, η ικανότητα αποθήκευσης πέφτει απότομα και οι απώλειες μεγιστοποιούνται. Όταν *T*<T_g, το υλικό αποθηκεύει ενέργεια και οι απώλειες μειώνονται. Πρακτικά, αυτό σημαίνει ότι ο συντελεστής απωλειών εμφανίζει μέγιστο στην περιοχή της Τ_g.

<u>3.3.11.2 Οργανολογία συσκευής DMA</u>

Τα μέρη από τα οποία αποτελείται η συσκευή αυτή είναι τα εξής:

- Γραμμικός κινητήρας, που παράγει την ημιτονοειδή δύναμη παραμόρφωσης, που επιβάλλεται στο δοκίμιο.
- Πιεστήρες αέρα, που βοηθούν στη μεταφορά της δύναμης από τον κινητήρα στις αρπάγες, που συγκρατούν το δοκίμιο.
- Οπτικός κωδικοποιητής, που χρησιμοποιείται για να μετρήσει τη μετατόπιση, δηλαδή, την παραμόρφωση του δοκιμίου, που επιτυγχάνεται από την εφαρμογή της δύναμης.
- 4. Φούρνος, ο οποίος ανοίγει και κλείνει αυτόματα ελέγχοντας τη θερμοκρασία.
- Αρπάγες, που διαφέρουν ανάλογα με τον τύπο του πειράματος, οι οποίες συγκρατούν το δοκίμιο.
- 6. Άξονας μετάδοσης της κίνησης.

Οι αρπάγες, που συγκρατούν το δοκίμιο είναι διαφορετικές,ανάλογα με το πείραμα, που διεξάγεται. Για παράδειγμα, διαφορετικές αρπάγες χρησιμοποιούνται κατά τον εφελκυσμό ενός δοκιμίου και διαφορετικές κατά την κάμψη.

Ο κινητήρας είναι ένα όργανο, που μπορεί να εφαρμόσει δύναμη από 0,0001 έως 18Ν, σε ένα εύρος θερμοκρασιών από -145 έως 600°C, χρησιμοποιώντας το άζωτο ως ψυκτικό μέσο. Τα εύρη ταλάντωσης, που μπορούν να επιλεγούν από το χειριστή σε ένα δυναμικό πείραμα κυμαίνονται από ±0.5 έως ±10.000μm. Λόγω των περιορισμών του οργάνου θα πρέπει να ληφθεί υπόψη η ακαμψία του υλικού κατά τη διάρκεια της επιλογής του εύρους δοκιμής, δεδομένου ότι τα υψηλά εύρη μπορεί να μην είναι προσιτά λόγω των υψηλών δυνάμεων, που απαιτούνται για να επιτευχθούν. Σε μία τέτοια συσκευή, η ταχύτητα ψύξης κυμαίνεται από 0.1 έως 10°C/min, ενώ η ταχύτητα θέρμανσης από 0.1 έως 50°C/min. Επίσης, οι μεταβάσεις της συχνότητας κυμαίνονται από 0.01 έως 200Hz και καθορίζονται κυρίως από την ακαμψία του δείγματος.

Οι πειραματικές μετρήσεις δυναμικής μηχανικής ανάλυσης γίνονται σε δοκίμια κατάλληλων διαστάσεων. Τα δοκίμια βρίσκονται σε περιβάλλον ρυθμιζόμενης θερμοκρασίας, ώστε να μελετάται η απόκρισή τους σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών. Η εξάσκηση του φορτίου γίνεται μέσω μεταλλικής ράβδου, η οποία δέχεται κίνηση από μοτέρ ηλεκτρικής ενέργειας. Ένας αισθητήρας (linear variable differential transformer (LVDT)) παρεμβάλλεται μεταξύ του μοτέρ και της ράβδου ώστε να καταγράφονται η συχνότητα, το πλάτος της δόνησης και η θερμοκρασία (Σχήμα 3.24). Η όλη θερμομηχανική διάταξη είναι αυτοματοποιημένη ως προς τις επιθυμητές παραμέτρους (συχνότητα/περίοδος φόρτισης,μέγιστο πλάτος τάσης, θερμοκρασία).



Σχήμα 3.24: Κατακόρυφη τομή διάταξης δυναμικής μηχανικής ανάλυσης

3.3.11.3 Πειραματική Διαδικασία

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τις πειραματικές μετρήσεις DMA, είναι η Perkin-Elmer DMA 7e του Εργαστηρίου Πολυμερών (Σχήμα 3.25). Το μηχάνημα αυτό είναι συνδεδεμένο με μονάδα ελέγχου λήψης δεδομένων (interface) και με Η/Υ εφοδιασμένο με ειδικό λογισμικό ανάλυσης των πειραματικών μετρήσεων



Σχήμα 3.25: Συσκευή Perkin Elmer (DiamondDMA)

Για την εισαγωγή των νανοσυνθέτων στις αρπάγες της μηχανής έγινε κοπή τους σε ορθογωνική διατομή με διαστάσεις 1,8 x 3,9 mm²και μήκος 20mm(Σχήμα 3.26). Εφαρμόστηκε εκτατική παραμόρφωση με ρυθμό θέρμανσης 1°C/min από τους -130°C, σε συχνότητες 0, 1, 1,5 και 10Hz σε μηχανή DMA μοντέλου PerkinElmer (DiamondDMA).Για τις χαμηλές θερμοκρασίες χρησιμοποιήθηκε υγρό άζωτο. Με την μέτρηση αυτή υπολογίζεται το μέτρο αποθήκευσης *G*', το μέτρο απωλειώνG'' και το συντελεστή απωλειών (loss factor) tanδ συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Σχήμα 3.26: Ορθογωνική διατομή νανοσυνθέτου πολυσιλοξάνης στις αρπάγες της μηχανής DMA.

3.3.12 Μελέτη της βιοσυμβατότητας νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης

3.3.12.1 Μελέτη ανάπτυξης υδροξυαπατίτη στην επιφάνεια δοκιμίων μετά από εμβάπτιση σε διάλυμα που προσομοιώνει τα υγρά του ανθρώπινου σώματος (Simulatedbodyfluid, 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 3.12). 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^[9].

Πίνακας 3.12: Ονομαστική τιμή της συγκέντρωσης των ιόντων του SBF σε σύγκριση με αυτή στο πλάσμα του ανθρώπινου αίματος^[7].

	Na⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl	HCO ₃	HPO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻
SBF (mM)	142.0	5.0	1.5	2.5	147.8	4.2	1.0	0.5
Πλάσμα (mM)	142.0	5.0	1.5	2.5	103.0	27.0	1.0	0.5

3.3.12.2 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.

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

Πίνακας 3.13: Απαιτούμενες ποσότητες α	συστατικών SBF για την παρασκευή	1000 ml SBF	(Kokubo &
	Takadama, 2006).		

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(Πίνακας 3.13), 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 στου 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.

<u>3.3.13 Μελέτη της βιοσυμβατότητας μέσω κυτταροκαλλιεργειών σε υποστρώματα</u> <u>νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης</u>

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

Στιςδοκιμασίες in vitroχρησιμοποιούνται συστήματα προκαρυωτικών ή ευκαρυωτικών κυττάρων στο εργαστήριο, προκειμένου να ελεγχθούν παράμετροι, όπως ο ρυθμός ανάπτυξης, η μεταβολική δραστηριότητα, η μεταλλαξιογόνος δράση των υλικών (π.χ Ames test) και διάφορεςάλλες 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^[10, 11, 12]. Στις*δοκιμασίες σε πειραματόζωα*το υπό εξέταση υλικό τοποθετείται σε επαφή με τους κατάλληλους ιστούςή 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 στιςέρευνες αυτές [10, 11, 12]. Τέλος, οι δοκιμασίες χρήσης (usage tests) αποτελούν στη ουσία κλινικέςέρευνες 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.

3.3.13.1 Πειραματική διαδικασία

Για την μελέτη της βιοσυμβατότητας μέσω κυτταροκαλλιεργειών, χρησιμοποιήθηκαν νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης σε αναλογία 5phr. Τα μέσα ενίσχυσης που χρησιμοποιήθηκαν ήταν: (i) δύο τύποι οργανικά τροποποιημένου μονμοριλλονίτη (Cloisite 30B, Cloisite 20A) (ii) ένας μη τροποποιημένος μοντμοριλλονίτης (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% CO₂ και 95% αέρα(Σχήμα 3.27). Χρησιμοποιήθηκε το θρεπτικό υλικό Dulbecco'sModifiedEagle'sMedium (DMEM), με προσθήκη 10% fetalbovineserum (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 (1x10⁴cells/cm²), όπου και παρέμειναν για 24, 48, 72 ώρες αντίστοιχα.



Σχήμα 3.27: Πειραματική διαδικασία εναπόθεσης κυττάρων στην επιφάνεια νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης.

Η μελέτη της βιωσιμότητας πραγματοποιήθηκε με την αναγωγή του MTT (3-(4,5dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazoliumbromide) 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.

Βιβλιογραφία

[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^η Έκδοση, Αθήνα 2003, σελ. 39

[7]Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction, 2nd Edition, Kevin Menard, CRC Press, 2008.

[8] Principles and Applications of Thermal Analysis, Paul Gabbott, Editor, Blackwell Publishing, Oxford, UK, 2008.

[9] Kokubo T., Takadama H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?.Biomaterials, 2006;27(15), 2907-2915.

[10] 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.

[11] Wataha J., Principles of biocompatibility for dental practitioners. J Prostht Dent 2001;86(2), 203-209.

[12] Geurtsen W., Leyhausen G., Chemical-Biological interactions of the resin monomer triethyneglycol-dimethacrylate (TEGDMA). J Dent Res 2003;80(12), 2046-2050.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4° ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΠΟΛΥΣΙΛΟΞΑΝΗΣ ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗΣ

4.1 Μελέτη αντίδρασης βουλκανισμού νανοσυνθέτων PDMS συμπύκνωσης, ενισχυμένης με διοξείδιο του πυριτίου

4.1.1 <u>Ρεολογική μελέτη μέσω ιξωδομετρίας BROOKFIELD</u>

Δεδομένου ότι η διαδικασία μορφοποίησης αλλά και οι τελικές ιδιότητες των υβριδικών συστημάτων πολυσιλοξάνης εξαρτώνται μεταξύ άλλων κι από την πορεία, που ακολουθεί ο βουλκανισμός τους, κρίθηκε σκόπιμη η μελέτη του, με την παρακολούθηση της μεταβολής του ιξώδους, σε συνάρτηση με το χρόνο βουλκανισμούτων εκάστοτε συστημάτων, με τη βοήθεια της ιξωδομετρίας Brookfield.

Στα σχήματα, που ακολουθούν, απεικονίζεται η μεταβολή του ιξώδους της ελαστομερικής μήτρας και των νανοσυνθέτων Aerosil 130 κι AerosilR972, συναρτήσει του χρόνου.



Σχήμα 4.1: Διάγραμμα μεταβολής του ιξώδους κατά το βουλκανισμό της PDMS και των νανοσυνθέτων Aerosil 130/PDMS.

Στα Σχήματα 4.1 και 4.2 είναι εμφανής,σε σύγκριση με την PDMS, ηαναλογική αύξηση του ιξώδους, με την αύξηση της περιεκτικότητας των υβριδικών συστημάτων

Aerosil 130/PDMS και Aerosil R972 /PDMS,σε μέσο ενίσχυσης. Το γεγονός αυτό, οφείλεται στη φυσική παρεμπόδιση στη ροή, που επέρχεται με την αύξηση της περιεκτικότητας της ρευστής ελαστομερικής μήτρας σε ανόργανο μέσο ενίσχυσης.



Σχήμα 4.2: Διάγραμμα μεταβολής του ιξώδους κατά το βουλκανισμό της PDMS και των νανοσυνθέτων AerosilR972/PDMS.

Συγκρίνοντας δύο μέσα ενίσχυσης,στη χαμηλότερη αναλογία τα (2phr),διαπιστώνεται ταχύτερη αύξηση του ιξώδους με την πάροδο του χρόνου για τα νανοσύνθετα τουAerosilR972, σε σύγκριση με τα νανοσύνθετα του Aerosil 130. Το φαινόμενο αυτό αντιστρέφεται όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε μέσο ενίσχυσης, για να διαπιστωθεί ότι ο βουλκανισμός των νανοσυνθέτων Aerosil 130, σε αναλογία 5 phr, είναι ταχύτερος. Με την περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας σε μέσο ενίσχυσης (8phr), παρατηρείται ότι είναι αδύνατο να γίνει μελέτη της εξέλιξης του ιξώδους του υβριδικού συστήματος Aerosil 130/PDMS, καθώς ο βουλκανισμός του είναι ακαριαίος. Συγκριτικά, στην ίδια αναλογία, ο βουλκανισμός των νανοσυνθέτων του τροποποιημένου διοξειδίου του πυριτίου, αν και ταχύτατος, είναι μετρήσιμος, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.2, όπουη αντίδραση βουλκανισμού του υβριδικού συστήματος AerosilR972/PDMS, εξελίσσεται ταχύτατα και το ιξώδες αυξάνεται απότομα. Οι διαφορές αυτές, οφείλονται σε πιθανές χημικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ της πολυσιλοξάνης με ακραίες υδροξυλικές ομάδες και του μέσου ενίσχυσης, οι οποίες διαφοροποιούν την πορεία της αντίδρασης βουλκανισμού.

Σύμφωνα με το Σχήμα 4.2, κατά την εισαγωγή του Aerosil R972 και σε αναλογία 5phr, διακρίνονται δύο στάδια όσον αφορά στο ρυθμό αύξησης του ιξώδους, καθώς το ιξώδες στα πρώτα λεπτά του βουλκανισμού παρουσιάζει μία απότομη αυξητική τάση, γεγονός, που είχε παρατηρηθεί κι οπτικά κατά την παρασκευή των νανοσυνθέτων, ενώ όσο εξελίσσεται η αντίδραση, το ιξώδες αυξάνεται με διαφορετικό ρυθμό. Η οργανική τροποποίηση, που φέρουν τα νανοσωματίδια του Aerosil R972, πιθανόν δρουν καταλυτικά στην έναρξη του βουλκανισμού συμμετέχοντας στην αντίδραση σχηματισμού σταυροδεσμώνμεταξύ των υδροξυλίων της σιλικόνης και του τετραδραστικού μέσου βουλκανισμού, μέσω χημικών αλληλεπιδράσεων, με αποτέλεσμα να αυξάνουν τον αρχικό ρυθμό μεταβολής του ιξώδους.

4.1.2 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης με ημιτονοειδή ρυθμό θέρμανσης (ADSC)

Η πορεία του βουλκανισμού μελετήθηκε, επίσης, μέσω της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης ημιτονοειδούς ρυθμού θέρμανσης (ADSC). Για την καταγραφή της προόδου του βουλκανισμού με ADSC πραγματοποιήθηκαν 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 του μέσου ενίσχυσης, που χρησιμοποιήθηκε, αλλά και της περιεκτικότητάς του, στην πορεία της αντίδρασης του βουλκανισμού.

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

% ολοκλήρωσης βουλκανισμού = $\frac{\Delta H_o - \Delta H_i}{\Delta H_o}$

όπου ΔH_0 είναι η ενθαλπία κατά την έναρξη της αντίδρασης, και ΔH_t η ενθαλπία κάθε χρονική στιγμή.

Προκύπτει έτσι το Σχήμα 4.3, σύμφωνα με το οποίο, η εισαγωγή των νανοσωματιδίων AerosilR972 στην PDMS, οδηγεί σε ταχύτερη ολοκλήρωση του βουλκανισμού της. Συγκριτικά, ενώ ο βουλκανισμός της καθαρής σιλικόνης παρουσιάζει χρονική υστέρηση, στα πρώτα 150 min, για να επιταχυνθεί στη συνέχεια απότομα έως ολοκλήρωσής του, ο βουλκανισμός των νανοσυνθέτων εξελίσεταιεξ' αρχήςμε ταχύτατο ρυθμό, έως ολοκλήρωσής του.



Σχήμα 4. 3: Η εξέλιξη της αντίδρασης βουλκανισμού νανοσυνθέτων PDMS συμπύκνωσης από την μετατροπή μέσω της μεταβολής της ενθαλπίας κρυστάλλωσης.

Στο Σχήμα 4.4 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 -90 ως -115 °C και διαπιστώνεται ότι όσο η αντίδραση βουλκανισμού εξελίσσεται, η κορυφή της ψυχρής κρυστάλλωσης μετατοπίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, με ταυτόχρονη μείωση και του εμβαδού της.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 μικρότερες οι οποίοι και τήκονται σε χαμηλότερες χαμηλότερες δερμοκρασίες.



Σχήμα 4.4: Εξέλιξη της αντίδρασης βουλκανισμού της πολυσιλοξάνης (PDMS), μέσω της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης.

Στο αντίστοιχο διάγραμμα των νανοσυνθέτων AerosilR972 σε αναλογία 5 phr(Σχήμα 4.5), διαφοροποιείται το φαινόμενο, με τη μετατόπιση της κορυφής κρυστάλλωσης προς τις χαμηλότερες θερμοκρασίες να είναι μικρότερη συγκριτικά με τις αντίστοιχες της μη ενισχυμένης PDMS.



Σχήμα 4.5: Εξέλιξη του βουλκανισμού νανοσυνθέτων AerosilR972/PDMS, μέσω της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης.

Από την ολοκλήρωση των παραπάνω κορυφών, προκύπτει η ενθαλπία κρυστάλλωσης, για διάφορες χρονικές στιγμές, που μελετήθηκε το φαινόμενο, όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.1.Η μείωση της ενθαλπίας«ψυχρής» κρυστάλλωσης συγκριτικά με τη μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη οφείλεται στην ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων, η οποία δημιουργεί παρεμπόδιση μέσω φυσικών και χημικών επιδράσεων,στην ικανότητα κρυστάλλωσης των αλυσίδων, με αποτέλεσμα να λαμβάνονται μικρότερες τιμές ΔΗ_c..Μία άλλη εξήγηση έγκειται στο γεγονός ότι, η μείωση των ελευθέρων ακραίων υδροξυλομάδων της πολυσιλοξάνης λόγω του βουλκανισμού, επιφέρει μείωση της κινητικότητας των αλυσίδων. Το γεγονός αυτό οδηγεί στη μείωση των ελευθέρων αλυσίδων, που μπορούν να ταξινομηθούν στο χώρο για την ανάπτυξη κρυσταλλικής δομής, με αποτέλεσμα να μεταβάλλεται η μετάπτωση της «ψυχρής» κρυστάλλωσης του υλικού.

	AerosilR972.				
Χρόνος (min)	PDMS	5phr Aerosil R972			
0	27.31	23.56			
80	25.96	18.83			
160	25.20	16.61			
240	7.15	15.67			

Πίνακας 4.1: Εξέλιξη των τιμών της ενθαλπίας κρυστάλλωσης κατά το βουλκανισμό νανοσυνθέτων AerosilR972.

Στον Πίνακα 4.2 διαπιστώνεται ότι, όσο εξελίσσεται ο βουλκανισμός, η κρυστάλλωση πραγματοποιείται σε σταδιακά χαμηλότερες θερμοκρασίες της αρχικής και για τα δύο εξεταζόμενα συστήματα. 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 ικανότητα κρυστάλλωσης του ελαστομερούς έως ένα βαθμό, όπου και σταθεροποιείται η δομή του ελαστομερούς^[1].

		, E I
Χρόνος (min)	PDMS (°C)	5phr Aerosil R972 (°C)
0	-91.79	-92.05
80	-91.59	-100.05
160	-101.71	-107.53
240	-110.54	-104.49

Πίνακας 4.2: Εξέλιξη των τιμών της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης κατά το βουλκανισμό νανοσυνθέτων AerosilR972.

Σύμφωνα με τους Carretero-Gonzalezetal^[2], οι οποίοι μελέτησαν την επίδραση μέσου ενίσχυσης σε μήτρα φυσικού ελαστικού, 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, μία πρόωρη ενίσχυση της συνολικής κρυστάλλωσης των αλυσίδων του φυσικού ελαστικού. Η παραπάνω παρατήρηση εξηγεί και το υψηλότερο ιξώδες, που επιδεικνύεται από τα νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης συγκριτικά με τη μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη.

4.2 Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA)

Η θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA) εφαρμόστηκε για τη μελέτη τόσο του μηχανισμού θερμικής διάσπασης όσο και της θερμικής σταθερότητας της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης και των νανοσυνθέτων της. Κατά τη διεξαγωγή των μετρήσεων, γίνεται θέρμανση υπό ελεγχόμενες συνθήκες του υπο εξέταση δείγματος και συνεχής καταγραφή της μεταβολής του βάρους του συναρτήσει της θερμοκρασίας. Στην καμπύλη μεταβολής του βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας φέρονται οι εφαπτόμενες γραμμές στο σημείο πριν την έναρξη της αποδόμησης και στο σημείο όπου επιτυγχάνεται ο μέγιστος ρυθμός αποδόμησης. Η τομή των εφαπτόμενων αυτών γραμμών ορίζει τη θερμοκρασία έναρξης αποδόμησης, Τ_{onset}. Στη συνέχεια, χαράσσεται η πρώτη παράγωγος της καμπύλης βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίαςτου, που ανιστοιχεί στο ρυθμό μεταβολής του βάρους του συλαρτήσει της καμπύλης αυτής αντιστοιχεί στη θερμοκρασίας του μθμού αποδόμησης Τ_{peak}.^[3] Παράλληλα με τα παραπάνω μεγέθη, γίνεται προσδιορισμός του υπολείμματος της καύσης της καθαρής σιλικόνης καθώς και των μεταβολών, που τους επιφέρει η εισαγωγή ,σε διαφορετικές αναλογίες, τροποποιημένων και μη ανόργανων μέσων ενίσχυσης.

Η μέθοδος εφαρμόστηκε για τα εξεταζόμενα μέσα ενίσχυσης: διοξείδιο του πυριτίου (Aerosil 130), τροποποιημένο διοξείδιο του πυριτίου (AerosilR972) και βιοδραστικό γυαλί (BG) σε περιεκτικότητες 1-10phr.



Σχήμα 4.6:Η μεταβολή του βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη δοκιμή TGA νανοσυνθέτων Aerosil 130/PDMS.

Σύμφωνα με το Σχήμα 4.6, η εισαγωγή των νανοσωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου στην ελαστομερική μήτρα σε αναλογίες 1 και 2phrεπιφέρει μείωση της θερμικής σταθερότητας της πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης. Σε υψηλότερες όμως αναλογίες (5 και 8 phr) διαπιστώνεται ανάκτηση και τάση βελτίωσης των θερμικών της ιδιοτήτων.



Σχήμα 4.7:Η παράγωγος μεταβολής βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη δοκιμή TGA νανοσυνθέτων Aerosil 130/PDMS.

Στο Σχήμα 4.8, είναι εμφανές ότι η οργανική τροποποίηση των νανοσωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου με διμεθυλ-διχλωροσιλάνιο εμφανίζει τάση ενίσχυσης της θερμικής σταθερότητας της σιλικόνης μόνο σε υψηλή περιεκτικότητα (10phr), ενώ σε αναλογία 2phr οδηγεί σε μείωση της θερμικής της σταθερότητας,σε σύγκριση με την καθαρή σιλικόνη, η οποία επανέρχεται στην αναλογία 5phr. Παρόλο που, αναλογικά της συμπεριφοράς των συγκεκριμένων νανοσυνθέτων θα ήταν αναμενόμενο τα νανοσύνθετα 8 phrAerosilR972/PDMS να παρουσιάζουν βελτιωμένες θερμικές ιδιότητες σε σύγκριση με την καθαρή σιλικόνης, εμφανίζεται το αντίθετο αποτέλεσμα, γεγονός, που πιθανόν οφείλεται σε κακό βουλκανισμό του συστήματος.



Σχήμα 4.8:Η μεταβολή του βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη δοκιμή TGA νανοσύνθετων AerosilR972/ PDMS.



Σχήμα 4. 9:Η παράγωγος μεταβολής βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη δοκιμήTGA νανοσυνθέτων AerosilR972/ PDMS.

Σύμφωνα με το Σχήμα 4.10, η εισαγωγή των νανοσωματιδίων BG,σε όλες τις αναλογίες, στην ελαστομερική μήτρα,οδηγούν σε μείωση της θερμικής της σταθερότητας, όπως φαίνεται κι από τις τιμές, που έχουν ληφθεί και καταγραφεί στουςΠίνακες 4.3 και 4.4.



Σχήμα 4.10: Η μεταβολή του βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη δοκιμή TGA νανοσυνθέτων BG/PDMS.



Σχήμα 4. 11: Η παράγωγος μεταβολής βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη δοκιμήTGA νανοσυνθέτων BG/ PDMS.

Από την επεξεργασία των φασμάτων TGA προκύπτουν ταακόλουθα αποτελέσματα:

Πίνακας 4.3:Αποτελέσματα θερμοκρασία έναρξης αποδόμησης (°C) για τα νανοσύνθετα Aerosil 130, Aerosil R972 και BG.

PDMS	T _{onset} (°C)			
	Aerosil 130	Aerosil R972	BG	
0phr		415.0±1.3		
1phr	382.0±0.8	-	-	
2phr	384.6±0.4	375.8±0.8	391.6±0.6	
3.5phr	420.2±0.9	-	-	
5phr	424.4±0.9	419.8±0.5	394.1±0.2	
8phr	-	381.7±0.4	382.9±0.4	
10phr	-	410.4±0.6	-	

Σύμφωνα με τα παραπάνω, και τις τιμές τωνΠινάκων 4.3 και 4.4, τα νανοσύνθετα Aerosil 130 παρουσιάζουν τάση αύξησης της θερμοκρασίας έναρξης αποδόμησης και μέγιστου ρυθμού αποδόμησης, αναλογική με την αύξηση της περιεκτικότητας σε μέσο ενίσχυσης.Η τάση αυτή δεν είναι εξίσου αναλογική για τα δύο άλλα μέσα ενίσχυσης.

Συγκριτικά, για τους δύο τύπους διοξειδίου του πυριτίου, η εισαγωγή των τροποποιημένων νανοσωματιδίων (AerosilR972), έχει ως αποτέλεσμα μεγαλύτερη μείωση των θερμοκρασιών έναρξης αποδόμησης και μέγιστου ρυθμού αποδόμησης, σε σχέση με τα μη τροποποιημένα νανοσωματίδια (Aerosil 130), για τις εξεταζόμενες περιεκτικότητες 2 και 5phr.

Συνεπώς, η εισαγωγή των νανοσωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου και βιοδραστικού γυαλιού στην ελαστομερική μήτρα δε συμβάλει στη βελτίωση της θερμικής της σταθερότητας, ούτε με αύξηση της περιεκτικότητας σε αυτά, εκτός από τα νανοσύνθετα Aerosil 130 σε αναλογίες 3.5 και 5 phr.

Σύμφωνα με τις τιμές του Πίνακα 4.4, που προέκυψαν από τα Σχήματα 4.7, 4.9 και 4.11,παρατηρείται ότι εμφανίζεται μία τάση μετατόπισης της θερμικής αποδόμησης των νανοσυνθέτων σε περιοχή χαμηλότερων θερμοκρασιών, με το θερμοκρασιακό εύρος καύσης να μη διαφοροποιείται αισθητά από της μη ενισχυμένης ελαστομερικής μήτρας, ενώ μόνο η εισαγωγή των μη τροποποιημένων νανοσωματίδιων διοξειδίου του πυριτίου (Aerosil 130) σε περιεκτικότητα 5phr δείχνει να επαναφέρει τις θερμικές ιδιότητες της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης.

DDMC	T _{peak} (°C)		
PDIVI3	Aerosil 130	Aerosil R972	BG
0phr		465.8±0.8	
1phr	424.3±0.4	-	-
2phr	455.9±1.3	422.2±0.2	447.3±0.1
3.5phr	461.6±3.1	-	-
5phr	465.6±2.9	459.4±1.0	451.9±1.1
8phr	-	420.7±0.4	417.4±0.2
10phr	-	456.9±2.9	-

Πίνακας 4.4: Αποτελέσματα θερμοκρασίας μέγιστου ρυθμού αποδόμησης (°C) για τα νανοσύνθετα Aerosil 130, Aerosil R972 και BG.

Σύμφωνα με τον Πίνακα 4.5, η ενσωμάτωση και των τριών ανόργανων μέσων ενίσχυσης οδηγεί σε προσαύξηση του υπολείμματος, σε σύγκριση με την καθαρή πολυσιλοξάνη, δεδομένου ότι δεν καίγονται, κατά ποσοστό ανάλογο με την περιεκτικότητά τους στα υβριδικά συστήματα.

Πίνακας 4.5: Αποτελέσματα Υπολείμματος (%) για τα νανοσύνθετα Aerosil 130, Aerosil R972 και BG.

DDMC		Υπόλειμμα (%)			
PDIVIS	Aerosil 130 Aerosil R972 BG				
0phr		6.98±0.46			
1phr	7.67±3.42	-	-		
2phr	9.56±0.79	12.24±0.01	11.66±0.27		
3.5phr	13.64±0.53	-	-		
5phr	14.23±1.20	12.91±0.38	11.35±0.12		
8phr	-	15.59±0.99	13.43±0.84		
10phr	-	17.30±2.51	-		

Η ανάπτυξη αλληλεπιδράσεων μεταξύ των διεσπαρμένων νανοσωματιδίων και των μορίων της πολυσιλοξάνης δεν είναι ικανή να οδηγήσει στη δημιουργία νανοσυνθέτων με σταθερότερη δομή κι επομένως δυσκολότερη θερμική αποδόμηση. Επομένως, διαπιστώνεται ότι δεν είναι επιτυχής η ανάπτυξη μηχανισμών προστασίας των νανοσυνθέτων από τη θερμική τους διάσταση.

4.3 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) εφαρμόζεται για τον προσδιορισμό των θερμικών μεταπτώσεων των πολυμερών. Κατά τη διεξαγωγή των μετρήσεων, γίνεται καταγραφή της διαφοράς ροής θερμότητας μεταξύ του υπό εξέταση δείγματος και της αναφοράς, καθώς το δείγμα και η αναφορά θερμαίνονται και/ή ψύχονται με γραμμικό τρόπο σε ενιαίο χώρο^[4]. Στα γραφήματα, τα οποία ελήφθησαν, παρατηρείται η υαλώδης μετάπτωση ως βηματική αλλαγή στη γραμμή βάσης, η κρυστάλλωση ως εξώθερμη κορυφή και η τήξη ως ενδόθερμη κορυφή. Από τα διαγράμματα αυτά είναι δυνατή η εύρεση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης T_g, της θερμοκρασίας μέγιστου ρυθμού κρυστάλλωσης T_c, της ενθαλπίας κρυστάλλωσης ΔH_c, της θερμοκρασίας μέγιστου ρυθμού

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

Είναι εμφανές στα Σχήματα 4.12 και 4.13 ότι η θέση και το εμβαδόν των κορυφών κρυστάλλωσης και τήξης των νανοσυνθέτων Aerosil 130 δεν παρουσιάζει σημαντικές διαφορές από αυτή της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης. Καθώς η Τςείναι συνδεδεμένη με την ποιότητα των κρυστάλλων των πολυμερών, η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου (Aerosil 130) φαίνεται να μην επηρεάζειτην κρυστάλλωση της ελαστομερικής μήτρας.



Σχήμα 4. 12: Καμπύλες DSC των νανοσυνθέτων Aerosil 130/ PDMS, κατά την ψύξη.



Σχήμα 4.13: Καμπύλες DSC των νανοσυνθέτων Aerosil 130/ PDMS, κατά τη θέρμανση.

Σύμφωνα με τα Σχήματα 4.14 και 4.15 και τα δεδομένα των Πινάκων 4.7 και 4.8, η εισαγωγή τροποποιημένων με διμεθυλδιχλωροσιλάνιο νανοσωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου (Aerosil 972) σε αναλογία 2 phroδηγεί σε μικρή αύξηση της Τ_cσε σύγκριση με την καθαρή σιλικόνη, η οποία όμως μειώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε 5, 8 και 10phr. Μείωση για τις αναλογίες 8 και 10 phr παρουσιάζει και η T_m των νανοσυνθέτων αυτών. Η μείωση του εμβαδού των καμπύλων για τις εξεταζόμενες αναλογίες, εκτός των 10 phr, δηλώνει ότι οι ενθαπίες τήξης και κρυστάλλωσης μειώνονται με την ενσωμάτωση του τροποποιημένου διοξειδίου του πυριτίου στη μάζα του ελαστομερούς, αλλά η μείωση αυτή και στα δύο μεγέθη είναι ανεξάρτητη της συγκέντρωσης.



Σχήμα 4.14: Καμπύλες DSC των νανοσυνθέτων AerosilR972/ PDMS, κατά την ψύξη.



Σχήμα 4.15: Καμπύλες DSC των νανοσυνθέτων AerosilR972/ PDMS, κατά τη θέρμανση.

Σύμφωνα με το Σχήμα 4.16, η ενίσχυση της ελαστομερικής μήτρας με βιοδραστικό γυαλί οδηγεί στην εμφάνιση τάσης μετατόπισης της καμπύλης κρυστάλλωσης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, για όλες τις περιεκτικότητες μέσου ενίσχυσης, συγκριτικά με τη

μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη, ενώ σύμφωνα με το Σχήμα 4.17, η τήξη των νανοσυνθέτων BG/PDMSέχει ενθαλπία παρεμφερή με της καθαρής σιλικόνης.



Σχήμα 4.16: Καμπύλες DSC των νανοσυνθέτων BG/PDMS, κατά την ψύξη.



Σχήμα 4.17: Καμπύλες DSC των νανοσυνθέτων BG/PDMS, κατά τη θέρμανση.

Πίνακας 4.6:Αποτελέσματα θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης (°C) των νανοσυνθέτων Aerosil 130, AerosilR972 και BG.
PDMS	T _g (°C)			
-	Aerosil 130	Aerosil R972	BG	
0phr		-121.4±0.8		
1phr	-122.6±0.6	-	-	
2phr	-122.3±0.9	-121.7±0.0	-119.2±0.9	
3.5phr	-122.8±0.4	-	-	
5phr	-122.7±1.5	-125.2±1.1	-120.8±0.2	
8phr	-	-124.7±2.3	-123.2±0.5	
10phr	-	-126.1±0.3	-	

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.6, η υαλώδης μετάβαση των νανοσυνθέτων παρατηρείται στις θερμοκρασίες μεταξύ των -119.2 και -126.1°C συγκριτικά με της καθαρής σιλικόνης, που παρατηρείται στους -121.4°C.Η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου (Aerosil 130) στην ελαστομερική μήτρα διατήρησε την Tg στα επίπεδα της σιλικόνης, εμφανίζοντας μία μικρή τάση μείωσης με αύξηση της περιεκτικότητας, σε σύγκριση με των τροποποιημένων νανοσωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου (Aerosil 972), που οδήγησαν σε μείωση της Tg. Όσον αφορά στα νανοσύνθετα του βιοδραστικού γυαλιού (BG), αυτά παρουσίασαν αύξηση της Tg σε χαμηλές περιεκτικότητες, σε σύγκριση με των τοι

Η επίδραση της προσθήκης νανοσωματιδίων δεν είναι τόσο ισχυρή στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης *T*_g. Στα νανοσύνθετα, η υαλώδης μετάβαση γίνεται σύνθετη καθώς στην περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών υπάρχει περιορισμός της κρυσταλλικής φάσης και στην περιοχή υψηλότερων θερμοκρασιών γίνεται ανάπτυξη ενός διεπιφανειακού στρώματος μεταξύ πολυμερούς και νανοσωματιδίων. Το διεπιφανειακό στρώμα πολύ κοντά στα νανοσωματίδια, χαρακτηρίζεται από πολύ περιορισμένη κινητικότητα εξαιτίας των ισχυρών αλληλεπιδράσεων πολυμερούς-νανοσωματιδίων^[5].

		T _c (°C)			$\Delta H_{c}(J/g)$	
PDMS	Aerosil	Aerosil	Bioactive	Aerosil	Aerosil	Bioactive
	130	R972	Glass	130	R972	Glass
0phr		-70.9±0.1			26.37±1.61	
1phr	- 71.9± 1.0	-	-	-18.98±1.41	-	-
2phr	-72.0±0.2	-69.7±0.00	-75.7±0.7	-21.84±0.77	20.69±0.27	-22.61±0.4
3.5phr	-69.9±0.0	-	-	- 22.66± 0.71	-	-
5phr	- 70.1± 0.9	-74.2±1.2	- 81.5± 1.9	-19.28±0.01	20.80±0.72	-20.77±0.1
8phr	-	- 74.1 ±0.7	- 72.5± 0.4	-	21.05±0.63	-20.89±0.95
10phr	-	-71.9±0.3	-	-	21.97±0.40	-

Πίνακας 4. 7: Αποτελέσματα θερμοκρασίας κρυσταλλώσεως(°C) κι ενθαλπίας κρυσταλλώσεως (J/g) των νανοσυνθέτων Aerosil 130, AerosilR972 και BG.

Η αύξηση της περιεκτικότητας της πολυσιλοξάνης σε βιοδραστικό γυαλί από 2 σε 5 phr, οδηγεί σε μείωση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης (Πίνακας 4.7), ενώ, τα νανοσύνθετα, που έχουν ενισχυθεί με BG σε περιεκτικότητα 8 και 10phr παρουσιάζουν μικρότερη μείωση. Μικρότερη ενθαλπία κρυστάλλωσης και τήξης σε σύγκριση με την καθαρή σιλικόνη διαπιστώνεται από τα δεδομένα του Πίνακα 4.8. Η μείωση όμως των τιμών και στα δύο μεγέθη είναι ανεξάρτητη της ποσότητας του μέσου ενίσχυσης, που προστίθεται.

		T _m (°C)			ΔH _m (J/g)	
PDMS	Aerosil	Aerosil	Bioactive	Aerosil 130	Aerosil	Bioactive
	130	R972	Glass		R972	Glass
0phr		-44.5±0.5			27.56±0.28	
1phr	-45.3±0.7	-	-	19.28±1.36	-	-
2phr	-45.2±0.6	-44.3±0.1	-44.7±0.4	21.40± 1.34	21.76±1.48	22.61±0.32
3.5phr	-44.6±0.4	-	-	22.81± 0.61	-	-
5phr	-44.5±0.8	-46.1±0.3	-45.7±0.3	21.52±1.28	20.81±0.27	21.86±0.03
8phr	-	-46.2±0.8	-44.4±0.1	-	21.54 ±1.41	21.80±0.77
10phr	-	-46.6±0.8	-	-	21.85±0.10	-

Πίνακας 4. 8: Αποτελέσματα θερμοκρασίας τήξης(°C) κι ενθαλπίας τήξης (J/g) των νανοσυνθέτων Aerosil 130, AerosilR972 και BG.

Η ενσωμάτωση του μη τροποποιημένου διοξειδίου του πυριτίου (Aerosil 130) στην ελαστομερική μήτρα φαίνεται να μη διαφοροποιεί έντονα τις θερμοκρασίες κρυστάλλωσης και τήξης. Παρατηρούνται βέβαια διαφοροποιήσεις τόσο στην ενθαλπία κρυστάλλωσης (αύξηση) όσο και στην ενθαλπία τήξης (μείωση), που οφείλονται στην επίτευξη μικρότερης κρυσταλλικότητας συγκριτικά με τη μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη.

4.4 Δοκιμή σε εφελκυσμό

Στις μελετούμενες μηχανικές ιδιότητες, η συμπεριφορά των νανοσυνθέτων είναι συνδεδεμένη με την περιεκτικότητα τους σε μέσο ενίσχυσης, την καλή διασπορά του στην ελαστομερική μάζα και τη διεπιφάνεια, που σχηματίζεται μεταξύ νανοσωματιδίων και ελαστομερούς.

Από τα εξεταζόμενα μέσα ενίσχυσης στον Πίνακα 4.9, η εισαγωγή του μη τροποποιημένου διοξειδίου του πυριτίου (Aerosil 130) παρουσιάζει μεγαλύτερη ενισχυτική ικανότητα τόσο στην αντοχή σε εφελκυσμό, όσο και στο μέτρο ελαστικότητας, σε σύγκριση με τα αντίστοιχα νανοσύνθετα του τροποποιημένου διοξειδίου του πυριτίου, ενώ ακολουθούν αυτά, που ενισχύθηκαν με το βιοδραστικό γυαλί (BG). Συγκεκριμένα, η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων BG στην ελαστομερική μήτρα φαίνεται να διατηρεί το μέτρο ελαστικότητας στα επίπεδα σχεδόν της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης. Σύμφωνα όμως με τον Πίνακα 4.10,η εισαγωγή του BG έχει την ισχυρότερη βελτιωτική δράση στην επιμήκυνση σε θραύση συγκριτικά με την καθαρή πολυσιλοξάνη, σε σχέση με τα δύο άλλα συστήματα, σε μικρή περιεκτικότητα (2phr),εμφανίζοντας την τάση να σταθεροποιείται, χωρίς να αυξάνεται με τη περαιτέρω αύξηση στην περιεκτικότητα των σωματιδίων στην ελαστομερική μήτρα, ενώ τα νανοσύνθετα του διοξειδίου του πυριτίου παρουσιάζουν βελτίωση στην επιμήκυνση σε θραύση συ γκριτικά με το βιοδραστικότητας την τάση το με τα διο άλλα

	Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)		Μέτρο ελαστικότ (Mpa)		ητας	
PDMS	Aerosil 130	Aerosil R972	BG	Aerosil 130	Aerosil R972	BG
0phr		0.32±0.06			1.27±0.12	
1phr	0.59±0.08	-	-	1.34±0.08	-	-
2phr	0.68±0.06	0.47±0.05	0.54±0.02	1.47±0.10	1.32±0.05	1.13±0.09
3.5phr	0.64±0.06	-	-	1.40±0.02	-	-
5phr	0.71±0.01	0.63±0.04	0.70±0.04	1.72±0.05	1.48±0.06	1.27±0.08
8phr	-	1.15±0.07	0.82±0.02	-	2.10±0.02	1.27±0.04

Πίνακας 4. 9: Αποτελέσματα αντοχής σε εφελκυσμό και μέτρου ελαστικότητας νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης.

Πίνακας 4. 10: Αποτελέσματα παραμόρφωσης σε θραύση νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης

PDMS	Aerosil 130	Aerosil R972	BG	
0phr		35.90±9.53		
1phr	64.54±4.97	-	-	
2phr	70.37±5.18	56.42±1.90	102.69±10.77	
3.5phr	65.05±9.35	-	-	
5phr	58.76±2.34	67.49±14.25	97.08±8.80	
8phr	-	71.15±7.97	101.12±5.18	

Επιμήκυνση σε θοαύση (%)

Η υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων και συγκεκριμένα, του μέτρου ελαστικότητας, που διαπιστώνεται από τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.9, αποδίδεται σε ατέλειες στην κύρια μάζα των νανοσυνθέτων λόγω κακής διασποράς και ανομοιογένειας του μέσου ενίσχυσης στην ελαστομερική μήτρα. Δημιουργούνται δηλαδή συσσωματώματα, που με την αύξηση της περιεκτικότητας σε μέσο ενίσχυσης, αυξάνεται και η παρουσία τους μέσα στη μήτρα.

Ο υδρόφιλος χαρακτήρας της επιφάνειας των νανοσωματιδίων Aerosil 130 και BG συμβάλει στην αύξηση της συμβατότητας μεταξύ του μέσου ενίσχυσης και του ελαστομερούς. Για τον παραπάνω λόγο, οι αλυσίδες του ελαστομερούς μπορούν να ελιχθούν με μεγαλύτερη ευκολία μεταξύ των νανοσωματιδίων, κατά το στάδιο της ανάμιξης με χρήση υπερήχων και να προκύψουν καλύτερα διεσπαρμένες δομές, με λιγότερα δηλαδή συσσωματώματα, οι οποίες παρέχουν μεγαλύτερη διεπιφάνεια αλληλεπίδρασης του μέσου ενίσχυσης με τη σιλικόνη, βελτιώνοντας την αντοχή σε εφελκυσμό και την επιμήκυνση σε θραύση.

Η δημιουργία, κατά τη διάρκεια του βουλκανισμού, αραιότερου πλέγματος στα νανοσύνθετα, σε σύγκριση με τη μη εχισχυμένη πολυσιλοξάνη, όπως αυτό έχει μελετηθεί από τα αποτελέσματα της διόγκωσης σε τολουένιο, οδηγεί σε μεγαλύτερες επιμηκύνσεις με ταυτόχρονη μείωση του μέτρου ελαστικότητας. Η συμπεριφορά αυτή επιβεβαιώνεται από τα νανοσύνθετα του βιοδραστικού γυαλιού (BG) για τα οποία η μελέτη διόγκωσης σε τολουένιο έδειξε ότι το πλέγμα, που σχηματίζεται είναι παρεμφερές ή και λίγο αραιότερο από αυτό της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης, γεγονός, που οδηγεί σε μικρότερο ή παρεμφερές μέτρο ελαστικότητας με την ελαστομερική μήτρα.

4.5 Αντοχή σε σχισμό

Η αντοχή σε σχισμό, σε συνδυασμό με τη σκληρότητα, αποτελούν κρίσιμες δοκιμές για την αξιολόγηση της καταλληλότητας χρήσης των νανοσυνθέτων σε βιοϊατρικές εφαρμογές.

Σύμφωνα με τον Πίνακα 4.11, τα νανοσύνθετα του Aerosil 130 παρουσίασαν σημαντική βελτίωση στην αντοχή σε σχισμό, σε σχέση με τη μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη κι ακολουθούν τα νανοσύνθετα του BG και τα νανοσύνθετα του Aerosil R972. Συγκεκριμένα, παρόλο που η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων του Aerosil R972 και του BG σε αναλογία 2 phr οδηγεί σε δημιουργία τάσης μείωσης της αντοχής σε σχισμό των νανοσυνθέτων, σε σύγκριση με την καθαρή σιλικόνη, η ενισχυτική τους δράση γίνεται εμφανής στην αναλογία ενσωμάτωσής τους, 5phr, χωρίς όμως να ξεπερνά του Aerosil 130. Αυτή η πρόωρη αστοχία των συγκεκριμένων υλικών, που συνεπάγεται μείωση στην αντοχή τους σε σχέση με την καθαρή σιλικόνη, πιθανώς οφείλεται στην παρουσία συσσωματωμάτων στη μάζα των ελαστομερών.

Σημαντική είναι η επίδραση των μέσων ενίσχυσης, όπως φαίνεται, στις υψηλές αναλογίες, όπου οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ του μέσου ενίσχυσης και των αλυσίδων του ελαστομερούς ενισχύονται.

	Αντοχή σε σχισμό (Nt/mm)					
PDMS	Aerosil 130	Aerosil R972	BG			
0phr		0.114±0.017				
1phr	-	-	-			
2phr	0.135±0.038	0.110±0.007	0.112±0.008			
3.5phr	-	-	-			
5phr	0.147±0.033	0.122±0.005	0.147±0.028			
8phr	-	0.155±0.018	0.183±0.012			

Ιίνακας 4. 11: Αποτελέσματα αντοχής α	σε σχισμό νανοσι	ινθέτων πολυσιλοξάνης.
--	------------------	------------------------

4.6 Μέτρηση επιφανειακής σκληρότητας

Από τον Πίνακα 4.13, διαπιστώνεται ότι η ενσωμάτωση των μέσων ενίσχυσης στην ελαστομερική μήτρα σε μικρές αναλογίες οδηγεί σε τάση μείωσης της επιφανειακής σκληρότητας των νανοσυνθέτων σε σύγκριση με τη μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη. Η αύξηση της συγκέντρωσης των νανοσωματιδίων οδηγεί σε ενίσχυση της τιμής της επιφανειακής σκληρότητας, ιδιαίτερα στην περίπτωση των νανοσυνθέτων του AerosilR972, όπου και τελικά ενισχύεται η επιφανειακή σκληρότητα στην περιεκτικότητα στην περίωση

των τιμών σκληρότητας, που διαπιστώνεται στα νανοσύνθετα του μη τροποποιημένου διοξειδίου του πυριτίου (Aerosil 130) και του βιοδραστικού γυαλιού (BG) σε σχέση με τη μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη, δικαιολογείται από τα χαρακτηριστικά των συγκεκριμένων μέσων ενίσχυσης.

	Σκληρότητα (Shore A)				
PDMS	Aerosil 130	Aerosil R972	BG		
0phr		49.6±1.3			
1phr	38.5±0.6	-	-		
2phr	40.3±1.4	46.2±1.3	35.9±1.6		
3.5phr	44.0±0.6	-	-		
5phr	48.7±1.0	52.0±0.8	41.0±1.1		
8phr	-	56.0±1.0	43.1±1.5		

Πίνακας 4.	12: Αποτελέσματα	επιφανειακής	σκληρότητας	νανοσυνθέτων	πολυσιλοξάνης

4.7 Μελέτη διόγκωσης σε τολουένιο

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε προσδιορισμός των ιδιοτήτων του πλέγματος των νανοσυνθέτων σιλικόνης μέσω της διόγκωσής τους σε θερμοκρασία δωματίου. Η προσθήκη των διάφορων μέσων ενίσχυσης στη χρησιμοποιούμενη σιλικόνη, αποτελεί σημαντικό παράγοντα διαφοροποίησης του πλέγματος των νανοσυνθέτων επιδρώντας έτσι και στις περαιτέρω ιδιότητες των νανοσυνθέτων.

Η πολυδιμεθυλοσιλοξάνη είναι γνωστή ως πολυμερές, που διογκώνεται σε μη πολικούς οργανικούς διαλύτες, όπως είναι το τολουένιο, εξαιτίας της ύπαρξης κενών στο πλέγμα του πολυμερούς. Δεδομένου ότι η παράμετρος διαλυτότητας δ (cal^{1/2}cm^{-3/2}), αποτελεί σημαντικό μέτρο συσχέτισης της συμπεριφοράς πολυμερούς-διαλύτη, έγινε επιλογή του τολουενίου, ως οργανικού διαλύτη, αφού έχει παραπλήσια παράμετρο διαλυτότητας με την PDMS, γεγονός, που οδηγεί σε μεγαλύτερο ποσοστό διόγκωσης^[6].

Η αυξημένη διεπιφάνεια μεταξύ των νανοσωματιδίων και της μήτρας πολυσιλοξάνης συμβάλει στη μεταξύ τους αλληλεπίδραση κι επομένως μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία επιπλέον των υπαρχόντων σταυροδεσμών, που επιφέρει αύξηση στην πυκνότητα του πλέγματος των νανοσυνθέτων^[7].

Σύμφωνα με τους Burnsideet.al. η προσρόφηση τολουενίου στις διεσπαρμένες δομές των αργιλοπυριτικών νανοσυνθέτων της PDMS οδηγεί σε μείωση του ρυθμού αύξησης βάρους των εμβατισμένων σε τολουένιο νανοσυνθέτων. Αυτή η συμπεριφορά αποδόθηκε στο σχηματισμό ενός 'δεσμευμένου πολυμερούς', δηλαδή πολυμερούς με ισχυρή συνάφεια προς το μέσο ενίσχυσης, το οποίο άλλοτε συγκρατείται με φυσικούς κι άλλοτε με χημικούς δεσμούς. Η συμπεριφορά κατά τη διόγκωση της σιλικόνης καθορίζεται από την ποσότητα του 'δεσμευμένου πολυμερούς' στο νανοσύνθετο κι όχι από τον αυξημένο αριθμό των διασταυρούμενων συνδέσεων στο πλέγμα του ελαστομερούς.^[8]

Για τον υπολογισμό του μοριακού βάρους ανάμεσα στις συνδέσεις διασταύρωσης (M_c), χρησιμοποιείται η σχέση των Flory-Huggins:

$$\frac{\rho_p}{M_c} = -\frac{\left[\ln(1-u_2) + u_2 + \chi u_2^2\right]}{\nu_1(u_2^{-1/3} - \frac{u_2}{2})}$$

Με την παραδοχή ότι δεν υπάρχουν ατέλειες πλέγματος.

Όπου:

 $u_2 = \frac{V_0}{V}$: το κλάσμα όγκου του πολυμερούς πριν από τη διόγκωση V₀: ο αρχικός όγκος του πολυμερούς πριν τη διόγκωση V: ο όγκος του διογκωμένου πολυμερούς στην τελική κατάσταση ισορροπίας χ: η παράμετρος αλληλεπίδρασης του Flory για το σύστημα πολυμερές-διαλύτης v₁: ο γραμμομοριακός όγκος του διαλύτη

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

Ο υπολογισμός της παραμέτρου αλληλεπίδρασης πολυμερούς-διαλύτη (χ) για το τολουένιο, γίνεται από τη σχέση :

 $\chi = x_1 + x_2 u_2$

Από τη σχετική βιβλιογραφία εντοπίστηκε ότι για το σύστημα τολουενίου-PDMS στους 25°C, η σχέση γίνεται ως εξής:

κι ο γραμμομοριακός όγκος του τολουενίου είναι v_1 =105.77*10⁻⁶m³/mole. Το κλάσμα όγκου του πολυμερούς u_2 , δίνεται από τη σχέση:

$$u_{2} = \frac{V_{0}}{V} = \frac{\frac{M_{p}}{\rho_{p}}}{\frac{M_{p}}{\rho_{p}} + \frac{M_{s}}{\rho_{s}}}$$

όπου:

Μ_p: η μάζα του πολυμερούς πριν από τη διόγκωση

 $ρ_p$: η πυκνότητα του πολυμερούς (κατά προσέγγιση 970 kg/m³)

Ms: η μάζα του προσροφημένου διαλύτη στην κατάσταση ισορροπίας

 $ρ_s: η πυκνότητα του διαλύτη (867kg/m³).$

Στα παρακάτω Σχήματα 4.18, 4.19 και 4.20, φαίνεται η πορεία της εξέλιξης της διόγκωσης για τα νανοσύνθετα της PDMS, που μελετήθηκαν. Η προσρόφηση του οργανικού διαλύτη στην κύρια μάζα των νανοσυνθέτων οδηγεί σε απότομη αρχικά αύξηση του όγκου, και τελικά μετά την κατά το μέγιστο ρόφηση του διαλύτη, επέρχεται ισορροπία (πλατώ) και μη περαιτέρω διόγκωση, δεδομένου ότι τα νανοσύνθετα, έχουν ένα πεπερασμένο, πλήρως ανεπτυγμένο πλέγμα. Συγκεκριμένα, όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των σταυροδεσμών, που έχουν δημιουργηθεί από τη διαδικασία του βουλκανισμού, τόσο ασθενέστερο είναι το φαινόμενο της διόγκωσης των αλυσίδων, όταν βρίσκονται σε δεδομένη ποσότητα διαλύτη.



Σχήμα 4. 18:Διόγκωση σε τολουένιο της PDMS και των νανοσυνθέτων Aerosil 130/PDMS



Σχήμα 4.19:Διόγκωση σε τολουένιο της PDMS και των νανοσυνθέτων AerosilR972/PDMS



Σχήμα 4.20:Διόγκωση σε τολουένιο της PDMS και των νανοσυνθέτων BG/PDMS

Από τα παραπάνω διαγράμματα, προήλθαν τα δεδομένα των πινάκων, που ακολουθούν.

	Διόγκωση σε τολουένιο (%κ.β.)				
PDMS	Aerosil 130	Aerosil R972	Bioactive Glass		
0phr		196.45±0.40			
2phr	174.88±0.96	176.53±0.27	195.97±0.93		
5phr	157.06±0.11	161.13±0.20	186.19±0.57		
8phr	143.92±0.78	146.42±0.38	175.59±0.96		

Πίνακας 4. 13: Αποτελέσματα διόγκωσης σε τολουένιο της PDMS και των νανοσυνθέτων Aerosil 130, AerosilR972, BG/PDMS

Σύμφωνα με τον Πίνακα 4.13, διαπιστώνεται ότι με την αύξηση του ποσοστού του μέσου ενίσχυσης στα νανοσύνθετα, μειώνεται το ποσοστό διόγκωσης. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η αυξανόμενη παρουσία των διασπαρμένων νανοσωματιδίων στην πολυμερική μήτρα, αυξάνει το δαιδαλώδες του μονοπατιού διάχυσης (tortuositypath) του διαλύτη, αποτελώντας φυσικό φραγμό στη ροή του στον κύριο όγκο του νανοσυνθέτου.

Το υδρόφιλο διοξείδιο του πυριτίου, Aerosil 130, παρουσιάζει σε όλες τις αναλογίες ελαφρά μικρότερη προσρόφηση τολουενίου σε σχέση με το τροποποιημένο με διμεθυλδιχλωροσιλάνιο, διοξείδιο του πυριτίου, (AerosilR972).

Η προσθήκη του μέσου ενίσχυσης BG σε αναλογία 2phr, δε φαίνεται να επηρεάζει το ποσοστό διόγκωσης σε σχέση με τη μη-ενισχυμένηPDMS και με την αύξηση της πριεκτικότητας στο μέσο ενίσχυσης, τα νανοσύνθετα του βιοδραστικού γυαλιού, παρουσίασαν υψηλό ποσοστό διόγκωσης, σε σύγκριση με τα νανοσωματιδια τροποποιημένου και μη διοξειδίου του πυριτίου.

	Μc από διόγκωση (g/mol)				
PDMS	Aerosil 130	Aerosil R972	BG		
0phr		5565±21			
2phr	4462±47	4542±72	5554±47		
5phr	3674±67	3817±32	5026±29		
8phr	3077±32	3180±44	4496±47		

Πίνακας 4.14:Αποτελέσματα μοριακού βάρους (Μc) από τη διόγκωση με τη χρήση της εξίσωσης Flory για την PDMS και τα νανοσύνθετα Aerosil 130, AerosilR972, BG/PDMS.

Πίνακας 4.15: Αποτελέσματα μοριακού βάρους (Mc) από το μέτρο ελαστικότητας για την PDMS και τα νανοσύνθετα Aerosil 130, AerosilR972, BG/PDMS.

	Μς από μέτρο ελαστικότητας (g/mol)				
PDMS	Aerosil 130	Aerosil R972	Bioactive Glass		
0phr		5611±257			
2phr	4847±264	5398±212	6305±212		
5phr	4142±193	4814±341	5610±135		
8phr	-	3393±261	5610±103		

Παρόλο που, από τους δύο τρόπους υπολογισμού, παρατηρείται απόκλιση των τιμών μοριακού βάρους της σιλικόνης αναφοράς και των νανοσυνθέτων, το μοριακό βάρος των νανοσυνθέτων έχει την τάση να μειώνεται σε σχέση με τη σιλικόνη αναφοράς.

Και στα τρία μέσα ενίσχυσης ακολουθείται αυξητική τάση στην πυκνότητα του πλέγματος με την αύξηση της περιεκτικότητας σε μέσο ενίσχυσης.

Σε κάθε μία από τις περιεκτικότητες των νανοσυνθέτων σε μέσο ενίσχυσης, διαπιστώνεται ότι τα νανοσύνθετα του βιοδραστικού γυαλιού έχουν το μεγαλύτερο μοριακό βάρος, παραπλήσιο της καθαρής σιλικόνης, με τα νανοσύνθετα του υδρόφιλου διοξειδίου του πυριτίου, Aerosil 130, να παρουσιάζουν σε όλες τις αναλογίες ελαφρώς μικρότερο μοριακό βάρος σε σχέση με αυτά του τροποποιημένου.

4.8 Δυναμομηχανική ανάλυση (DMA)

Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, στην υαλώδη δηλαδή περιοχή, όπου οι κινήσεις των μακρομορίων είναι περιορισμένες, το G' έχει υψηλή τιμή η οποία διατηρείται σταθερή σε κάποια περιοχή θερμοκρασιών. Στη συνέχεια, στην περιοχή υαλώδους μετάβασης όπου οι κινήσεις τμημάτων των μακρομορίων αρχίζουν να ενεργοποιούνται ώστε να συμβεί η μετάβαση του υλικού από την υαλώδη στην ελαστόμορφη περιοχή, η τιμή του G' μειώνεται απότομα. Επίσης, στην περιοχή αυτή υπάρχει μεγάλη μεταβολή του G' για μικρή μεταβολή της θερμοκρασίας. Τα G'' και tanδ στην περιοχή αυτή παρουσιάζουν μέγιστα, τα οποία αντιστοιχούν στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g.Τέλος, σε υψηλές θερμοκρασίες, λόγω των κινήσεων της κύριας αλυσίδας του μακρομορίου το G' έχει πολύ χαμηλή τιμή, η οποία διατηρείται σταθερή και το υλικό χαρακτηρίζεται ως εύκαμπτο.

Σύμφωνα με το Σχήμα 4.21η παρουσία του μη τροποποιημένου διοξειδίου του πυριτίου (Aerosil 130) βελτιώνει σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος, που μελετάται, τις τιμές στο μέτρο αποθήκευσης (G') και ειδικά στην αναλογία 5phr,με την αναλογία 2 phrva ακολουθεί.



Σχήμα 4. 21:Η μεταβολή του μέτρου αποθήκευσης συναρτήσει της θερμοκρασίας για την καθαρή σιλικόνη και τα νανοσύνθετά της με το Aerosil 130 σε αναλογίες 2 και 5phr.



Σχήμα 4. 22:Η μεταβολή του συντελεστή απόσβεσης συναρτήσει της θερμοκρασίας για την καθαρή σιλικόνη και τα νανοσύνθετά της με το Aerosil 130 σε αναλογίες 2 και 5phr.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.23, η ενσωμάτωση των τροποποιημένων νανοσωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου δρα ενισχυτικά του μέτρου αποθήκευσης μόνο σε αναλογία 5 phr και για όλο το θερμοκρασιακό εύρος.



Σχήμα 4. 23:Η μεταβολή του μέτρου αποθήκευσης συναρτήσει της θερμοκρασίας για την καθαρή σιλικόνη και τα νανοσύνθετά της με το AerosilR972 σε αναλογίες 2 και 5phr.



Σχήμα 4. 24:Η μεταβολή του συντελεστή απόσβεσης συναρτήσει της θερμοκρασίας για την καθαρή σιλικόνη και τα νανοσύνθετά της με το AerosilR972 σε αναλογίες 2 και 5phr.

Στο Σχήμα 4.25 είναι εμφανές ότι το υβριδικό σύστημα BG/PDMSδεν έχει ενισχυτική δράση στην καθαρή σιλικόνη, για το μέτρο αποθήκευσης, στο εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος.



Σχήμα 4. 25:Η μεταβολή του μέτρου αποθήκευσης συναρτήσει της θερμοκρασίας για την καθαρή σιλικόνη και τα νανοσύνθετά της με το BG σε αναλογίες 2 και 5phr.



Σχήμα 4. 26:Η μεταβολή του συντελεστή απόσβεσης συναρτήσει της θερμοκρασίας για την καθαρή σιλικόνη και τα νανοσύνθετά της με το BG σε αναλογίες 2 και 5phr.

Τα νανοσύνθετα του Cloisite 30B εμφανίζουν μία μικρή βελτιωτική δράση στο G', σε σύγκριση με τη μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη, για το εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος, που όμως δεν είναι αναλογική της συγκέντρωσης, καθώς τα νανοσύνθετα σε αναλογία 2 phr έχουν μεγαλύτερη επίδραση απ΄ότι σε αναλογία 5 phr.



Σχήμα 4. 27:Η μεταβολή του μέτρου αποθήκευσης συναρτήσει της θερμοκρασίας για την καθαρή σιλικόνη και τα νανοσύνθετά της με το Cloisite 30B σε αναλογίες 2 και 5phr.



Σχήμα 4. 28:Η μεταβολή του συντελεστή απόσβεσης συναρτήσει της θερμοκρασίας για την καθαρή σιλικόνη και τα νανοσύνθετά της με το Cloisite 30B σε αναλογίες 2 και 5phr.

Όσον αφορά στο συντελεστή απόσβεσης των νανοσυνθέτων διοξειδίου του πυριτίου (Σχήμα 4.22), αυτός είναι αυξημένος για την αναλογία 2 phr, ενώ μειώνεται με την αύξηση περιεκτικότητας σε μέσο ενίσχυσης, δηλώνοντας γρηγορότερη απόκριση του νανοσυνθέτου στη φόρτιση, σε σύγκριση με την PDMS. Την ίδια τάση εμφανίζουν και τα νασύνθετα AerosilR972 (Σχήμα 4.24) και BG (Σχήμα 4.26). Σύμφωνα με το Σχήμα 4.28, τα νανοσύνθετα του Cloisite 30B τόσο σε περιεκτικότητα 2 όσο και 5 phr έχουν υψηλές απώλειες ενέργειας ως θερμότητα, καθώς εμφανίζουν εξίσου υψηλό συντελεστή απόσβεσης, σε σχέση με την καθαρή σιλικόνη.

Στο συγκριτικό διάγραμμα, που ακολουθεί, είναι πλέον εμφανές ότι σε αναλογία 2 phr, τα νανοσύνθετα τουCloisite 30B εμφανίζουν τη μεγαλύτερη ενισχυτική δράση στο μέτρο αποθήκευσης με τουAerosil 130 και τουBG να ακολουθούν με συμπεριφορά παρεμφερή με την καθαρή σιλικόνη, ενώ αυτά των τροποποιημένων νανοσωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου οδηγούν σε μείωση του μέτρου αποθήκευσης.



Σχήμα 4. 29:Η μεταβολή του μέτρου αποθήκευσης συναρτήσει της θερμοκρασίας για την καθαρή σιλικόνη και τα νανοσύνθετά της με το Aerosil 130,το AerosilR972, το BG και το Cloisite 30B σε αναλογία2 phr.

Στο Σχήμα 4.30, είναι εμφανής η αύξησητου συντελεστή απωλειών για όλα τα μέσα ενίσχυσης σε αναλογία 2phr.



Σχήμα 4. 30:Η μεταβολή του συντελεστή απόσβεσης συναρτήσει της θερμοκρασίας για την καθαρή σιλικόνη και τα νανοσύνθετά της με το Aerosil 130,το AerosilR972, το BG και το Cloisite 30B σε αναλογία2 phr.

Όσον αφορά στην ενισχυτική δράση των εξεταζόμενων μέσων ενίσχυσης σε αναλογία 5 phr, διαπιστώνεται σύμφωνα με το Σχήμα 4.31 ότι στο εξεταζόμενο εύρος θερμοκρασιών τα νανοσύνθετα BGκαι Cloisite 30B δεν έχουν ενισχυτική δράση στην ελαστομερική μήτρα. Αντίθετα, τα υβριδικά συστήματα Cloisite 20A/PDMSκαι Aerosil 130/PDMS εμφανίζουν τη μεγαλύτερη αύξηση στο μέτρο αποθήκευσης. Ενισχυτικά, αλλά σε μικρότερο βαθμό εμφανίζονται τα νανοσύνθετα του τροποποιημένου διοξειδίου του πυριτίου και του υδροξυαπατίτη.



Σχήμα 4. 31:Η μεταβολή του μέτρου αποθήκευσης συναρτήσει της θερμοκρασίας για την καθαρή σιλικόνη και τα νανοσύνθετά της με το AerosilR972, τον ΗΑ, το BG, το Cloisite 30B, το Cloisite 20A και το Aerosil 130 σε αναλογία5 phr.



Σχήμα 4. 32:Η μεταβολή του συντελεστή απόσβεσης συναρτήσει της θερμοκρασίας για την καθαρή σιλικόνη και τα νανοσύνθετά της με το AerosilR972, τον HA, το BG, το Cloisite 30B, το Cloisite 20A και το Aerosil 130 σε αναλογία5 phr.

Αναφορικά με το συντελεστή απωλειών, είναι εμφανές ότι η εισαγωγή των μέσων ενίσχυσης σε αναλογία 5 phr (Σχήμα 4.32)έχει βελτιωτική δράση, καθώς η μείωσή του συνεπάγεται δυνατότητα γρηγορότερης επιστροφής των νανοσυνθέτων στην αρχική τους μορφή. Την τάση αυτή δεν ακολουθούν τα νανοσύνθετα του υδροξυαπατίτη (HA).

	pnr.					
	T _g (G'	') (°C)	T _g (ta	n(δ)) ([°] C)		
PDMS	-11	18.7	-118.7			
	2phr	5phr	2phr	5phr		
CI20A	-	-126.6	-	-126.6		
CI30B	-129.5	-117	-129.5	-116.3		
Aerosil 130	-125.5	-121.4	-125.5	-118.5		
Aerosil R972	-120.3	-119.5	-118.5	-116.8		
HA	-	-120.1	-	-117		
BG	-124.2	-117.1	-120.2	-116.4		

Πίνακας 4. 16: Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης όπως προκύπτει από τον συντελεστή απωλειών και το συντελεστή απόσβεσης για την καθαρή σιλικόνη και τα νανοσύνθετά της, σε αναλογία 2 και 5

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.16, η ενσωμάτωση των μέσων ενίσχυσης σε αναλογία 2 phr, οδηγεί σε μείωση της τιμής υαλώδους μετάπτωσης, ενώ σε αναλογία 5 phr, σε

αύξηση, για τα εξεταζόμενα, στο δεδομένο θερμοκρασιακό εύρος, μέσα ενίσχυσης. Στη χαμηλότερη αναλογία φαίνεται ότι μειώνεται η ικανότητα των νανοσυνθέτων να αποθηκεύουν ενέργεια, αυξάνοντας έτσι τις απώλειες, ενώ η αύξηση σε μέσο ενίσχυσης φαίνεται ότι περιορίζει την κίνηση των αλυσίδων ως ένα βαθμό, καθιστώντας τα νανοσύνθετα πιο δύσκαμπτα.

Βιβλιογραφία

- 1. Tang Y., Tsiang R., Rheological, extractive and thermal studies of room temperature vulcanized polydimethylsiloxane. Polymer 1999; 40(22), 6135-6146.
- 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.
- Παππά Α., Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης-Χρωματογραφικές, Θερμικές, Ηλεκτρομετρικές, Φασματομετρία μάζας, Εκδόσεις Ε.Μ.Π., 2004, σελ. 119, 123-4, 143, 148.
- Παππά Α., Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης-Χρωματογραφικές, Θερμικές, Ηλεκτρομετρικές, Φασματομετρία μάζας, Εκδόσεις Ε.Μ.Π., 2004, σελ. 119, 123-4, 143, 148.
- 5. (Lee, J.N.; Park, C.; Whitesides, G.M. Solvent compatibility of poly(dimethylsiloxane)based microfluidic devices. Anal. Chem. 2003, 75, 6544–6554
- 6. Chaudhury, M.K.; Whitesides, G.M. Direct measurement of interfacial interaction betweensemispherical lenses and flat sheets of poly(dimethylsiloxane) and their chemical derivatives.Langmuir 1991, 7, 1013–1025.
- 7. S. D. Burnside, E. P. Giannelis, 'Synthesis and properties of new poly(dimethylsiloxane) nanocomposites', Chem. Mater.,pp 1597-1600 (1995)
- 8. Flory, P.J.; Rehnerj, J. Annals of the New York Academy of Sciences, High Polymers, 1943, 44, 419 429.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5° ΜΕΛΕΤΗ ΒΙΟΣΥΜΒΑΤΟΤΗΤΑΣ-ΒΙΟΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΠΟΛΥΣΙΛΟΞΑΝΗΣ ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗΣ

5.1. Μελέτη ανάπτυξης υδροξυαπατίτη μετά από εμβάπτιση σε διάλυμα προσομοίωσης σωματικών υγρών (Simulated Body Fluid)

Ο έλεγχος σχηματισμού επιφανειακού στρώματος υδροξυαπατίτη, μετά από εμβάπτιση σε διάλυμα προσομοίωσης των σωματικών υγρών, αποτελεί μία από τις μεθόδους για τη μελέτη της βιοσυμβατότητας των νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης. Η ευρεία χρήση της ενισχυμένης πολυσιλοξάνης στην πλαστική χειρουργική, για την παρασκευή εμφυτευμάτων, που θα έρθουν σε επαφή με τους ζωντανούς ιστούς, καθιστά τον έλεγχο της βιοσυμβατότητάς της απολύτως αναγκαίο. Συγκεκριμένα όμως, ο έλεγχος της βιοσυμβατότητας της ενισχυμένης με νανοσωματίδια πολυσιλοξάνης κρίνεται επιπροσθέτως αναγκαία και κρίσιμη. Η εισαγωγή εμφυτευμάτων στον ανθρώπινο οργανισμό και η αλληλεπίδρασή τους με τους ζωντανούς του ιστούς οδηγεί στην ανάγκη εξασφάλισης βιοσυμβατότητας σε κυτταρικό επίπεδο. Στα in-vivo συστήματα, τα κύτταρα αλληλεπιδρούν ομαλότερα με νανοδομημένες επιφάνειες κι επομένως η δημιουργία εμφυτευμάτων πολυσιλοξάνης, όπου το μέσο ενίσχυσης έχει μία διάσταση σε νανοκλίμακα,είναι βιολογικά επιθυμητή. Η νανοδιάσταση των μέσων ενίσχυσης έρχεται να επηρεάσει τις κυτταρικές λειτουργίες και να επιφέρει τα επιθυμητά αποτελέσματα σε ακόμα πλησιέστερο στη διάσταση του κυττάρου επίπεδο. Η παρουσία υδροξυαπατίτη στην εξωτερική επιφάνεια ενός βιοϋλικού, που θα χρησιμοποιηθεί ως εμφύτευμα βοηθά στην πρόσδεσή του με γειτονικά οστά και μαλακούς ιστούς. Για το λόγο αυτό, οι έρευνες και στην Ιστική Ιατρική Μηχανική,αξιοποιώντας χαρακτηριστικά του υδροξυαπατίτη, όπως την αυξημένη βιοσυμβατότητα και βιοδραστικότητα, που είναι ικανές να διεγείρουν την κυτταρική απόκριση και οστική ανάπλαση, χρησιμοποιούννανοκρυστάλλους του στη βιομιμητική σύνθεση υβριδικών τρισδιάστατων ικριωμάτων.

Ο συνθετικός υδροξυαπατίτης, (HAp), Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, ο οποίος αποτελεί εξαιρετικά βιοσυμβατό υλικό, καθώς εμφανίζει δομή παρόμοια με αυτή του βιοαπατίτη, μπορεί να παρασκευασθεί με μία πληθώρα μεθόδων, χωρίς ωστόσο να επιτυγχάνεται η μορφολογία που συναντάται σε αυτόν του φυσικού οστού. Ουσιαστικά, η ύπαρξη υδροξυαπατίτη βελτιώνει τη διεπιφανειακή συνεργασία των νανοσυνθέτων, που έρχονται σε επαφή με τους ζωντανούς ιστούς κατά την κατασκευή εμφυτευμάτων ή σε εφαρμογές προσθετικής. Για τις παραπάνω ιδιότητες του υδροξυαπατίτη γίνεται η μελέτη ανάπτυξής του στα νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης, που προορίζονται για βιοϊατρικές εφαρμογές.

Ο υδροξυαπατίτης αποτελεί το βασικό δομικό κι ανόργανο συστατικό των οστών και των δοντιών με χημική δομή Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, που προσδίδει σκληρότητα κι ανθεκτικότητα. Οι κρυσταλλίτες του υδροξυαπατίτη έχουν την μορφή λεπτών πλακών με διαστάσεις μερικών δεκάδωνηm. Η πλειονότητα αυτών περιέχουν σφάλματα επιστοίβαξης, με συνέπεια οι υποκρυσταλλίτες να έχουν τη μορφή κυλίνδρων ή βελόνων.Ο τεχνητός υδροξυαπατίτης, ο οποίος και μελετάται, έχει άριστη βιοσυμβατότητα με τον ανθρώπινο οργανισμό εξαιτίας της μεγάλης ομοιότητας του με την δομή των οστών. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται και στα οστικά εμφυτεύματα. Η μελέτη ανάπτυξης υδροξυαπατίτη ως δείκτη βεβαίωσης της βιοσυμβατότητας των νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης οφείλεται στο γεγονός ότι η ανάπτυξη του θα καθιστούσε το νανοσύνθετο ικανό να ενσωματωθεί στον ανθρώπινο οργανισμό καθώς ο υδροξυαπατίτης, χάρη στις οστεοεπαγωγικές του ιδιότητες, ενισχύει τον άμεσο σχηματισμό οστίτη ιστού στο διάκενο μεταξύ εμφυτεύματος και οστού, χωρίς ενδιάμεσο στρώμα ινώδους ιστού^{[1],[2]} Αυτή η διαδικασία δημιουργίας του οστίτη ιστού και η σύνδεσή του με το υπάρχον οστό συντελείται σε σχετικά μικρό χρονικό διάστημα, της τάξεος των 10 ημερών, ακόμη και υπό συνθήκες φόρτισης του εκάστοτε σκέλους^{[3],[4]}.Επιπλέον, μελέτες σε πειραματόζωα έχουν δείξει ότι ο υδροξυαπατίτης έχει θετική επίδραση στην κάλυψη των διάκενων μεταξύ προθέσεων και οστού, με τη μετατροπή του ινώδους ιστού σε οστίτη σε φορτιζόμενη πρόθεση^[5] και δρα ευεργετικά στην κυτταρική διασύνδεση.

Η μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη και τα νανοσύνθετά της εξετάστηκαν πριν και μετά την εμβάπτισή τους σε διάλυμα, προσομοίωσης σωματικών υγρών (SBF) για 7, 14, 21 και 40 ημέρες. Δεδομένου ότι ο υδροξυαπατίτης δημιουργείται μόνο όταν είναι παρόντα αρκετά ιόντα υδροξυλίου (OH⁻) και φωσφορικά (PO4³⁻) και κάτι τέτοιο συμβαίνει σε αλκαλικό περιβάλλον(pH=7.4), το διάλυμα, ανανεωνόταν κάθε 2 ημέρες.

Αξίζει να σημειωθεί ότι το διάλυμα προσομοίωσης σωματικών υγρών δρα ευεργετικά της ανάπτυξης του υδροξυαπατίτη στην επιφάνεια των εμβαπτισμένων νανοσυνθέτων καθώς σαν περιβάλλον χώρος ευνοεί τις διεργασίες πυρήνωσης κι ανάπτυξής του.

Η επιφάνεια των κρυστάλλων υδροξυαπατίτη είναι ευαίσθητη σε αλλαγές στη σύνθεση των σωματικών υγρών και υποβάλλεται σε διαρκή ανακατασκευή. Η ανανέωση του διαλύματος συνέβαλε στην δημιουργία του κρυσταλλικού υδροξυαπατίτη και τη διατήρηση της κρυσταλλικότητάς του.Η μη ανανέωση του διαλύματος θα είχε ως αποτέλεσμα τη δημιουργία όξινου μικροκλίματος, το οποίο θα οδηγούσεσε διάλυση της κρυσταλλικής δομής του υδροξυαπατίτη. Το ασβέστιο και τα φωσφορικά ιόντα, που θα απομακρύνονταν από τον σχηματισμένο στην επιφάνεια των νανοσυνθέτων υδροξυαπατίτη, μέσω της δράσης του οξινισμένου διαλύματος και του μη ρυθμισμένουρΗ, δεν θα μπορούσαν να αντικατασταθούν. Οι κρύσταλλοι του υδροξυαπατίτη που αναπτύσσονται με αυτόν τον τρόπο, χαρακτηρίζονται ως προς τη μορφολογία τους, τη σύσταση, την κρυσταλλικότητά τους κ.λπ. με χρήση των μεθόδων: Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (ATR-FTIR), thwHλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM-EDAX) και τέλος με.Περίθλαση Ακτίνων X (XRD).

φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (ATR-Н FTIR)χρησιμοποιήθηκε για τον χαρακτηρισμό των σχηματιζόμενων κρυσταλλικών φάσεων στην επιφάνεια των νανοσυνθέτων μετά την έκθεσή τους στο διάλυμα SBF. Για την συσχέτιση των κορυφών, που εμφανίζονται στα φάσματα που ελήφθησαν, με την κρυσταλλογραφική δομή του υδροξυαπατίτη, παρατίθεται στο **Σχήμα 5.1**το φάσμα FT-IR συνθετικού υδροξυαπατίτη. Για την παρασκευή των κρυστάλλων υδροξυαπατίτη έχουν ερευνηθεί διάφορες μέθοδοι, όπως αντίδραση σε στερεά κατάσταση, υδροθερμική κρυστάλλωση σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση, ανεξέλεγκτη καταβύθιση και ακόλουθη υδρόλυση των φωσφορικών αλάτων του ασβεστίου που προκύπτουν, σε διαλύματα συγκεκριμένης οξύτητας, ηλεκτρολυτική μέθοδος κ.ά^[6].



Σχήμα 5. 1: Φάσμα FTIR (Απορρόφηση συναρτήσει του κυματάριθμου (cm⁻¹)) του συνθετικού απατίτη στην περιοχή 2000-450 cm^{-1.}

Οι κορυφές, που παρατηρούνται στο φάσμα, αποδίδονται ως εξής: Οι κορυφές στα 604 (s), 564 (s) και 475 (w) και 1030 (vs) cm⁻¹ αποδίδονται στις δονήσεις της φωσφορικής ομάδας, PO₄. Συγκεκριμένα οι κορυφές στα 604 (s) και 564 (s) σχετίζονται με την τριπλά εκφυλισμένη δόνηση του δεσμού Ο-Ρ-Ο. Η τρίτη συνιστώσα πρέπει να εμφανίζεται στα 574 (s,sh). Αυτές οι κορυφές δίνουν μια εικόνα για την κρυσταλλικότητα του υδροξυαπατίτη, καθώς όσο περισσότερο διαχωρισμένες είναι τόσο πιο κρυσταλλικό είναι το υλικό. Η κορυφή στα 1030 (vs) cm-¹ οφείλεται στην δόνηση τάσης του Ρ-Ο δεσμού. Η ασθενής κορυφή που εμφανίζεται στα 475 cm⁻¹ προκαλείται από την διπλά εκφυλισμένη δόνηση κάμψης των φωσφορικών ομάδων. Η κορυφή στα 962 cm⁻¹ αποδίδεται στη μη εκφυλισμένη, συμμετρική δόνηση τάσης, του δεσμού Ρ-Ο της φωσφορικής ομάδας ΡΟ4. Οι ασθενείς κορυφές στα 870 και 1454 cm⁻¹ είναι ενδεικτικές της ύπαρξης ανθρακικών ιόντων στον υδροξυαπατίτη. Η παρουσία των ανθρακικών ιόντων δεν μπορεί να θεωρηθεί σαν μια ανεπιθύμητη πρόσμιξη στο πλέγμα του καθώς τα ιόντα αυτά υπάρχουν σε όλους του απατίτες των οστών και δοντιών σε κάποιο ποσοστό. Τέλος η κορυφή στα 1641 cm⁻¹ αποδίδεται στην δόνηση έκτασης και τις μεταφορικές κινήσεις του υδροξυλίου^[7].

Στα σχήματα, που παρατίθενται, παρουσιάζονται τα φάσματα ATR-FTIR των νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης, πριν και μετά την εμβάπτισή τους σε διάλυμα, που προσομοιάζει τα σωματικά υγρά (SBF), για 7, 14, 21 και 40 ημέρες. Για τη διεξαγωγή του φασματοσκοπικού ελέγχου έγινε οπτική επιλογή στην επιφάνεια των νανοσυνθέτων,περιοχών, που εμφάνιζαν χρωματική διαφοροποίηση.



Σχήμα 5. 2:Φάσματα ATR-FTIR νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης, πριν και μετά την εμβάπτιση για 7, 14, 21, 40 μέρες σε διάλυμα SBF.

Στα φάσματα του Σχήματος 5.2, που αφορούν στην εξέταση της επιφάνειας των εμβαπτισμένων για 7, 14 και 21 ημέρες νανοσυνθέτων, δε διαπιστώνεται καμία διαφοροποίηση στις κορυφές, που λαμβάνονται. Οι χρόνοι αυτοί εμβάπτισης, για τις δεδομένες συνθήκες και τα χρησιμοποιούμενα μέσα ενίσχυσης φαίνεται ότι δεν επαρκούν για τις διεργασίες πυρήνωσης και ανάπτυξης των κρυστάλλων του υδροξυαπατίτη.

Στα φάσματα ανάλυσης με FTIR παρατηρείται σε όλες τις περιπτώσεις μία χαρακτηριστική κορυφή στα 3569 cm⁻¹, που αντιστοιχεί στη συμμετρική έκταση καθώς και μία κορυφή στα 629 cm⁻¹, που αναφέρεται στην κάμψη της ομάδας του OH. Η κορυφή στα 1020 cm⁻¹αναφέρεται στις χαρακτηριστικές συμμετρικές και μη συμμετρικές εκτάσεις του δεσμού P-Oκαι η κορυφή στα 961 cm⁻¹αντιστοιχεί στην εκτατική δόνηση του ίδιου δεσμού. Επιπλέον, παρατηρούνται οι κορυφές στα 599 και 558 cm⁻¹, που αναφέρονται στις κάμψεις του δεσμού O-P-O.

Στα εξεταζόμενα νανοσύνθετα, που παρέμειναν για 40 ημέρες εμβαπτισμένα στο διάλυμα προσομοίωσης των σωματικών υγρών, είναι εμφανής η δημιουργία νέων κορυφών στην περιοχή 601-568 cm⁻¹ του φάσματος^{[8],[9]}, σε σύγκριση με τη μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη. Η εμφάνιση της διπλής χαρακτηριστικής κορυφή του κρυσταλλικού φωσφορικού ασβεστίου δ(P-O-P) υποδεικνύει ότιη ενσωμάτωση όλων των μέσων ενίσχυσης στην ελαστομερική μήτρα δρα ενισχυτικά τόσο των μηχανισμών ανάπτυξης πυρήνων φωσφορικού ασβεστίου όσο και της τάσης ανάπτυξης του υδροξυαπατίτη. Επιβεβαιώνεται έτσι ως ένα βαθμό η βιοσυμβατότητα των νανοσυνθέτων. Σύμφωνα με το Σχήμα 5.2, βάσει των ορίων ακριβείας της συγκεκριμένης μεθόδου, το φαινόμενο αυτό είναι εντονότερο για τα νανοσύνθετα



Σχήμα 5. 3: Φάσματα ATR-FTIR νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης, πριν και μετά την εμβάπτιση για 40 μέρες σε διάλυμα SBF.

Η επιφάνεια των νανοσυνθέτων στη συνέχεια μελετήθηκε οπτικά με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης και ταυτόχρονα πραγματοποιήθηκε στοιχειακή ανάλυση EDAX.Η χρήση αυτής της μεθόδου είναι απαραίτητη για τη μελέτη της σύστασης της μικροδομής των νανοκρυστάλλων, που έχουν προκύψει με βάση τη στοιχειομετρικότητα του υδροξυαπατίτη, που έχει δημιουργηθεί. Η στοιχειακή ανάλυση, που έγινε, αφορούσε στην % συγκέντρωση (w%) του ασβεστίου και του φωσφόρου στην επιφάνεια των νανοσυνθέτων, για τον υπολογισμό, βάσει της στοιχειομετρικής παρουσίας του ασβεστίου και του φωσφόρου σε σημεία της επιφάνειας των νανοσυνθέτων (spot), αλλά και συνολικά (map) της γραμμομμοριακής αλλά και της ατομικής αναλογίαςCa/P.

Η γραμμομμοριακή αναλογία Ca/P στον υδροξυαπατίτη ποικίλει από 1.2 μέχρι σχεδόν 2. Η στοιχειομετρική γραμμομμοριακή αναλογία του είναι 1.67, χωρίς όμως αυτό να σημαίνει ότι διαπιστώνεται πάντα η ίδια μέσα στον οργανισμό, αφού γίνεται ενσωμάτωση στον υδροξυαπατίτη μικρής ποσότητας στοιχείων όπως είναι ο άνθρακας, το άζωτο και ο σίδηρος^[10]. Ο κρυσταλλικός υδροξυαπατίτης έχει σύσταση Ca10(PO4)6(OH)2, η μη επίτευξη όμως πλήρους ανάπτυξης της κρυσταλλικότητας του εμβάπτισης σχηματιζόμενου υδροξυαπατίτη στα διαλύματα οδηγεί σε στοιχειομετρικές μορφές που ακολουθούν την εξής φόρμουλα:Ca_{10-x}(HPO₄)_x(PO₄)₆₋ _x(OH)_{2-x}, όπου 0·≤x≤2^{[11],[12]}. Όπως φαίνεται από τα Σχήματα 5.4 έως 5.27, ήδη μετά το πέρας της έβδομης ημέρας εμβάπτισης στο διάλυμα SBF αρχίζει ο σχηματισμός μικρών σφαιριδίων στην επιφάνεια τόσο της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης όσο και των νανοσυνθέτων. Οι σχηματισμοί αυτοί σε συνδυασμό με τα στοιχεία για το πέρας των 7 ημερών, των Πινάκων 5.1 έως 5.6, που υποδηλώνουν ισχυρή παρουσία ασβεστίου και φωσφόρου, δηλώνουν την πιθανή δημιουργία πυρήνων για την ανάπτυξη απατίτη.

Η δημιουργία στρώματος υδροξυαπατίτη γίνεται αισθητή μετά το πέρας των 40 ημερών όπου γίνεται κι οπτικά εμφανής η δομή των κρυστάλλων του υδροξυαπατίτη.Στους πίνακες, που ακολουθούν, οι υψηλές τιμές του λόγου Ca/P, που υπολογίζονται μέσω της στοιχειακής ανάλυσης μετά από 7 και 21 ημέρες εμβάπτισης στο διάλυμα SBF, υποδεικνύουν τη δημιουργία ασβεστούχων ενώσεων κι όχι απαραίτητα την παρουσία κρυσταλλικού απατίτη. Μετά το πέρας των 40 ημερών, ο υδροξυαπατίτης, που πλέον έχει σχηματιστεί, εμφανίζεται περισσότερο κρυσταλλικός, χωρίς όμως να είναι πλήρως κρυσταλλικός αφού ο γραμμομοριακός λόγος Ca/P συνεχίζει να έχει αποκλίσεις από τη συνιστώμενη από τη διεθνή βιβλιογραφία τιμή (1.67)^[13]. Οι απατίτες, που σχηματίζονται στα βιολογικά συστήματα (οστά, δόντια κλπ.) είναι κατά κανόνα μη στοιχειομετρικοί καθώς παρουσιάζουν είτε δομικές ατέλειες (π.χ. κρυσταλλικά κενά) είτε αντικαταστάσεις των ιόντων Ca²⁺, PO₄³⁺καιOH⁻ από ξένα ιόντα, όπως για παράδειγμα αντικατάσταση των φωσφορικών ή των υδροξυλιόντων από ανθρακικά ιόντα. Υπάρχει δηλαδή μεταβολή στις τιμές του λόγου Ca/P όπως και στην περίπτωση των νανοσυνθέτων,στα οποία έχει ενσωματωθεί ο οργανικά τροποποιημένος μοντμοριλλονίτης, το διοξείδιο του πυριτίου και του βιοδραστικού γυαλιού.



Σχήμα 5. 4: Μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη συμπύκνωσης πριν την εμβάπτιση σε διάλυμα SBF.



Σχήμα 5. 5: Μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη συμπύκνωσης μετά το πέρας 7 ημερών σε διάλυμα SBF.



Σχήμα 5. 6: Μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη συμπύκνωσης μετά το πέρας 21 ημερών σε διάλυμα SBF.



Σχήμα 5. 7: Μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη συμπύκνωσης μετά το πέρας 40 ημερών σε διάλυμα SBF.



Σχήμα 5. 8: Νανοσύνθετο 5phrCl2OA/LMWPDMS συμπύκνωσης πριν την εμβάπτιση σε διάλυμα SBF.



Σχήμα 5. 9: Νανοσύνθετο 5phrCl20A/LMWPDMS συμπύκνωσης μετά το πέρας 7 ημερών σε διάλυμα SBF.



Σχήμα 5. 10: Νανοσύνθετο 5phrCl20A/LMWPDMS συμπύκνωσης μετά το πέρας 21 ημερών σε διάλυμα SBF.



Σχήμα 5. 11: Νανοσύνθετο 5phrCl20A/LMWPDMS συμπύκνωσης μετά το πέρας 40 ημερών σε διάλυμα SBF.



Σχήμα 5. 12: Νανοσύνθετο 5phrCl30B/LMWPDMS συμπύκνωσης πριν την εμβάπτιση σε διάλυμα SBF.



Σχήμα 5. 13: Νανοσύνθετο 5phrCl30B/LMWPDMS συμπύκνωσης μετά το πέρας 7 ημερών σε διάλυμα SBF.



Σχήμα 5. 14: Νανοσύνθετο 5phrCl30B/LMWPDMS συμπύκνωσης μετά το πέρας 21 ημερών σε διάλυμα SBF.



Σχήμα 5. 15: Νανοσύνθετο 5phrCl30B/LMWPDMS συμπύκνωσης μετά το πέρας 40 ημερών σε διάλυμα SBF.



Σχήμα 5. 16: Νανοσύνθετο 5phrAerR972/LMWPDMS συμπύκνωσης πριν την εμβάπτιση σε διάλυμα SBF.



Σχήμα 5. 17: Νανοσύνθετο 5phrAerR972/LMWPDMS συμπύκνωσης μετά το πέρας 7 ημερών σε διάλυμα SBF.



Σχήμα 5. 18: Νανοσύνθετο 5phrAerR972/LMWPDMS συμπύκνωσης μετά το πέρας 21 ημερών σε διάλυμα SBF.



Σχήμα 5. 19: Νανοσύνθετο 5phrAerR972/LMWPDMS συμπύκνωσης μετά το πέρας 40 ημερών σε διάλυμα SBF.



Σχήμα 5. 20: Νανοσύνθετο 5phr HA/LMWPDMS συμπύκνωσης πριν την εμβάπτιση σε διάλυμα SBF.



Σχήμα 5. 21: Νανοσύνθετο 5phr HA/LMWPDMS συμπύκνωσης μετά το πέρας 7 ημερών σε διάλυμα SBF.



Σχήμα 5. 22: Νανοσύνθετο 5phr HA/LMWPDMS συμπύκνωσης μετά το πέρας 21 ημερών σε διάλυμα SBF.



Σχήμα 5. 23: Νανοσύνθετο 5phr HA/LMWPDMS συμπύκνωσης μετά το πέρας 40 ημερών σε διάλυμα SBF.



Σχήμα 5. 24: Νανοσύνθετο 5phrBG/LMWPDMS συμπύκνωσης πριν την εμβάπτιση σε διάλυμα SBF.



Σχήμα 5. 25: Νανοσύνθετο 5phrBG/LMWPDMS συμπύκνωσης μετά το πέρας 7 ημερών σε διάλυμα SBF.



Σχήμα 5. 26: Νανοσύνθετο 5phrBG/LMWPDMS συμπύκνωσης μετά το πέρας 21 ημερών σε διάλυμα SBF.



Σχήμα 5. 27: Νανοσύνθετο 5phrBG/LMWPDMS συμπύκνωσης μετά το πέρας 40 ημερών σε διάλυμα SBF.

Στα Σχήματα 5.4 έως 5.27 παρουσιάζεται η επιφάνεια των εμβαπτισμένων δοκιμίων νανοσυνθέτων, όπου παρατηρούνται μορφώματα, που αποδίδονται στη δημιουργία κρυστάλλων υδροξυαπατίτη. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι τα δείγματα που αναπτύχθηκαν με τη στοιχειομετρική αναλογία Ca/P=1,67 εμφανίζουν μεγαλύτερη ομοιογένεια στη δομή τους.

EDAX 0phr	w%Ca	w%P	Ca/P	At%Ca	At%P	Ca/P
			πριν			
map	-	-	-	-	-	-
spot	-	-	-	-	-	-
			μετά από 7 ημέρες			
map	0.34	0.16	1.64	0.15	0.09	1.67
spot 1	3.78	0.26	11.24	1.62	0.15	10.80
spot 2	3.20	0.25	9.89	1.43	0.15	9.53
spot 3	8.29	0.29	22.09	3.76	0.17	22.12
			μετά από 21 ημέρες			
map	-	-	-	-	-	-
spot 1	0.8	0.41	1.51	0.33	0.22	1.50
spot 2	4.06	0.39	8.05	1.76	0.22	8.00
spot 3	2.14	0.5	3.31	0.92	0.27	3.41
			μετά από 40 ημέρες			
map	30.83	15.57	1.53	16.37	10.7	1.53
spot 1	26.49	12.58	1.63	16.83	10.34	1.63
spot 2	27.11	12.65	1.66	17.21	10.39	1.66

Πίνακας 5. 1: Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης του λόγου Ca/P σε σημεία της καθαρής πολυσιλοξάνης.

Είναι εμφανές ότι η καθαρή πολυσιλοξάνη έχει καλή ανταπόκριση στην εμβάπτισή της στο διάλυμα SBF, από τις πρώτες κιόλας ημέρες, καθώς στον Πίνακα 5.1 φαίνεται ότι η γραμμομοριακή αναλογία Ca/P από τη σάρωση της επιφάνειας του νανοσυνθέτου, υπολογίστηκε 1.67. Στη συνέχεια των μετρήσεων, ο λόγος αυτός παίρνει τιμές, που τείνουν στο 1.67.

Πίνακας 5. 2: Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης του λόγου Ca/P σε σημεία των νανοσυνθέτων του Cloisite20A.

EDAX CI20A	w%Ca	w%P	Ca/P	At%Ca	At%P	Ca/P
			πριν			
map	-	-	-	-	-	-
spot	-	-	-	-	-	-
			μετά από 7 ημέρες			
map	0.59	0.11	4.15	0.27	0.06	4.50
spot 1	12.46	0.42	22.93	5.57	0.24	23.21
spot 2	4.06	0.08	39.22	1.89	0.05	37.80

Διπλωματική Εργασία Ι-Γ.Ι. Αθανασούλια

μετά από 21 ημέρες									
spot 1	0.67			0.3					
			μετά από 40 ημέρες						
map	30.24	14.16	1.65	17.16	10.4	1.65			
spot 1	23.82	12.03	1.53	12.61	8.24	1.53			
spot 2	25.41	12.94	1.52	13.84	9.12	1.52			

Σύμφωνα με τον Πίνακα 5.2, από τη σάρωση της επιφάνειας (map) των νανοσυνθέτων του Cloisite 20Αμετά το πέρας 40 ημερών εμβάπτισης στο διάλυμα SBF, διαπιστώνεται γραμμομοριακή αναλογία Ca/P=1.65, που παραπέμπει σε δημιουργία στρώματος πλήρως στοιχειομετρικού υδροξυαπατίτη (Ca/P=1.67).

Πίνακας 5. 3: Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης του λόγου Ca/P σε σημεία των νανοσυνθέτων του Cloisite30B.

EDAX CI30B	w%Ca	w%P	Ca/P	At%Ca	At%P	Ca/P
			πριν			
map	0.09	0.08	0.87	0.04	0.05	0.80
			μετά από 7 ημέρες			
map	0.41	-	-	0.19	-	-
spot 1	9.82	0.2	37.95	4.38	0.12	36.50
			μετά από 21 ημέρες			
spot 1	3.24	-	-	1.39	-	-
spot 2	4.11	0.22	14.44	1.73	0.12	14.42
			μετά από 40 ημέρες			
spot 1	29.46	10.01	2.27	17.69	7.78	2.27
spot 2	11.17	7.34	1.18	5.45	4.64	1.17

Τα αποτελέσματα του Πίνακα 5.3, ενώ επιβεβαιώνουν το σχηματισμό υδροξυαπατίτη στην επιφάνεια των νανοσυνθέτων Cloisite 30B, δείχνουν ότι αυτός δεν έχει την αναμενόμενη κρυσταλλική δομή, καθώς υπερισχύει το ασβέστιο, που δεν έχει δεσμευτεί στη γραμμομοριακή αναλογία Ca/P.

νανοσυνθετων του AerosilR972.							
EDAX Aerosil	w%Ca	w%P	Ca/P	At%Ca	At%P	Ca/P	
R972							
			πριν				
map	0.12	0.1	0.93	0.06	0.06	1.00	
			μετά από 7 ημέρες				
map	0.16	0.22	0.56	0.07	0.13	0.54	
spot 1	3.57	0.24	11.50	1.62	0.14	11.57	
spot 2	8.51	0.28	23.49	3.67	0.16	22.94	

Πίνακας 5. 4: Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης του λόγου Ca/P σε σημεία των νανοσυνθέτων του AerosilR972.

			μετά από 21 ημέρες			
spot 1	0.24	0.72	0.26	0.1	0.38	0.26
			μετά από 40 ημέρες			
map	29.87	14.52	1.59	17.16	10.8	1.59
spot 1	22.67	12.61	1.39	11.96	8.61	1.39
spot 2	27.88	12.64	1.70	16.02	9.4	1.70

Πίνακας 5. 5: Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης του λόγου Ca/P σε σημεία των νανοσυνθέτων τουΗΑ.

			1410001001001			
EDAX HA	w%Ca	w%P	Ca/P	At%Ca	At%P	Ca/P
			πριν			
map	0.44	0.25	1.36	0.2	0.15	1.33
spot 1	0.71	0.16	3.43	0.3	0.09	3.33
			μετά από 7 ημέρες			
map	0.41	0.19	1.67	0.18	0.11	1.64
spot 1	6.18	0.46	10.38	2.54	0.25	10.16
spot 2	5.15	0.12	33.17	2.25	0.07	32.14
			μετά από 21 ημέρες			
spot 1	0.81	0.39	1.61	0.37	0.23	1.61
spot 2	4.29	0.2	16.58	1.92	0.11	17.45
			μετά από 40 ημέρες			
map	20.05	12.25	1.26	10.66	8.42	1.27
spot 1	18.42	11.06	1.29	9.8	7.61	1.29
spot 2	18.26	10.56	1.34	10.13	7.58	1.34
spot 3	28.84	13.68	1.65	16.86	10.35	1.63

Σύμφωνα με τον Πίνακα 5.5 σε ανάλυση σε εστιασμένη περιοχή της επιφάνειας (spot3) των νανοσυνθέτων του ΗΑ μετά το πέρας 40 ημερών εμβάπτισης στο διάλυμα SBF, διαπιστώνεται γραμμομοριακή αναλογία Ca/P=1.63, που παραπέμπει σε σημειακή δημιουργία στρώματος πλήρως στοιχειομετρικού υδροξυαπατίτη (Ca/P=1.67).

Πίνα	κ ας 5. 6: Από	οτελέσματα στ	οιχειακής ανάλυσης τ	του λόγου Ca/Ρ	σε σημεία τ	ων
		V	ανοσυνθέτων του BG.			
DAX BG	w%Ca	w%P	Ca/P	At%Ca	At%P	Ca/P

EDAX BG	w%Ca	w%P	Ca/P	At%Ca	At%P	Ca/P
			πριν			
map	0.2	0.22	0.7	0.09	0.13	0.69
spot 1	2.67	0.22	9.38	1.22	0.13	9.38
			μετά από 7 ημέρες			
map	0.23	0.4	0.44	0.09	0.22	0.41
spot 1	6.33	0.55	8.89	2.61	0.29	9.00
spot 2	7.48	0.89	6.5	3.05	0.47	6.49

Διπλωματική Εργασία Ι-Γ.Ι. Αθανασούλια

			μετά από 21 ημέρες			
map 1	4.59	2.8	1.27	2.11	1.66	1.27
map 2	152.26	60.86	1.93	4.45	8.24	0.54
map 3	9.68	6.31	1.19	4.43	3.74	1.18
map 4	13.04	3.72	2.71	6.04	2.23	2.71
spot 1	7.27	0.42	13.38	3.19	0.24	13.29
spot 2	21.56	12.16	1.37	10.65	7.77	1.37
spot 3	12.2	8	1.18	5.59	4.74	1.18
spot 4	21.07	9.17	1.78	10.43	5.87	1.78
			μετά από 40 ημέρες			
spot 1	13.15	8.4	1.21	6.14	5.07	1.21
spot 2	14.12	8.35	1.31	7.04	5.39	1.31
spot 3	12.99	8.3	1.21	6.3	5.21	1.21

Σύμφωνα με τους Πίνανες 5.5 και 5.6κατά την εμβάπτιση των νανοσυνθέτων ΗΑ και BG για 7 και 21 ημέρες στο διάλυμα SBF, παρατηρείται ανταπόκρισή τους στις συνθήκες, με δημιουργία μορφών απατίτη, που πλησιάζουν στοιχειομετρικά την επιθυμητή δομή. Η συμπεριφορά αυτή δηλώνει την παρουσία ενεργών κέντρων πυρήνωσης στην επιφάνεια του υλικού τα οποία ευνοούν την ανάπτυξη στρώματος υδροξυαπατίτη. Όσον αφορά δηλαδή στην επίδραση του μέσου ενίσχυσης στη δημιουργία υδροξυαπατίτη διαπιστώνεται ότι η παρουσία των ασβεστούχων και φωσφορούχων ομάδων στη δομή των νανοσωματιδίων (HA, BG) ευνοεί το ρυθμό ανάπτυξης των κρυστάλλων, ειδικότερα στο αρχικό στάδιο της εμβάπτισης. Η συμπεριφορά αυτή οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η ενσωμάτωση του υδροξυαπατίτη και του βιοδραστικού γυαλιού, αυξάνουν σε μεγαλύτερο βαθμό τη βιοδραστικότητα και τη βιοσυμβατότητας της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης, συγκριτικά με τα υπόλοιπα μέσα ενίσχυσης, που χρησιμοποιήθηκαν.

Από τα Σχήματα 5.2, 5.3, 5.4, φαίνεται ότι τα σύνθετα του Cloisite 20Α, παρουσιάζουν την υψηλότερη συγκέντρωση υδροξυαπατίτη, ακολουθούν τα σύνθετα του διοξειδίου του πυριτίου και τέλος τα αντίστοιχα του Cloisite 30Β. Συμπερασματικά, η ενσωμάτωση του Cloisite 20Α, αυξάνει τη βιοενεργότητα των αντίστοιχων νανοσυνθέτων της πολυσιλοξάνης, και βάσει και των επιθυμητών μηχανικών ιδιοτήτων της, καθίσταται υποψήφια στο σχεδιασμό υβριδικών συστημάτων, που πρόκειται να έρθουν σε επαφή με τους ιστούς. Για την περαιτέρω επιβεβαίωση της καταλληλότητάς τους είναι απαραίτητοι επιπλέον έλεγχοι βιοσυμβατότητας invitroαλλά κυρίως invivo.

Στη συνέχεια, έγινε μελέτη της επιφάνειας της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης και των νανοσυνθέτων της, μετά την εμβάπτισή τους σε διάλυμα SBF για 7, 14, 21 και 40 ημέρες, με τη μέθοδο της περίθλασης ακτίνων Χ. Τα φάσματα XRD των νανοσυνθέτων δεν έδειξαν παρουσία απατίτη. Παρόλο που, η μέθοδος FTIR έδειξε παρουσία απατίτη, στα νανοσύνθετα Cloisite 20A, HAκαιAerosilR972, η απουσία στα φάσματα XRD οφείλεται στη χαμηλή ευαισθησία της μεθόδου, το όριο ανίχνευσης της οποίας είναι περίπου 5 %.Σύμφωνα με το Σχήμα 5.28, μετά το πέρας των 7, 14 και 21 ημερών δε διαπιστώνεται κορυφή περίθλασης, που να ταυτοποιεί τη δημιουργία κρυσταλλικού απατίτη στην επιφάνεια των εμβαπτισμένων νανοσυνθέτων. Η
εμφάνιση όμως αύξησης της έντασης και του εμβαδού της κορυφής, μετά το πέρας των 40 ημερών εμβάπτισης, σε γωνία 2θ=32° στα νανοσύνθετα, στα οποία είχε ενσωματωθεί υδροξυαπατίτης, ταυτίζεται με τη δημιουργία στρώματος υδροξυαπατίτηστην επιφάνειά τους.Η αύξηση σε ένταση και πλάτος των συγκεκριμένων κορυφών περίθλασης υποδεικνύει την επιπλέον παρουσία υδροξυαπατίτη. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι στα φάσματα των νανοσυνθέτων, που αναπτύχθηκαν κρύσταλλοι υδροξυαπατίτη, που προσεγγίζουν τη τη γραμμομοριακή αναλογία Ca/P=1.67 (Cloisite 20A, AerosilR972, HA, BG) εμφανίζονται ελαφρώς πιο έντονες κι οξείες κορυφές.



Σχήμα 5. 28: Διάγραμμα XRD νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης, πριν και μετά την εμβάπτιση για 7, 14, 21, 40 μέρες σε διάλυμα SBF.

Οι Chen et al.^[14]μελέτησαν τη δυνατότητα σχηματισμού απατίτη στην επιφάνεια νανοσυνθέτων τροποποιημένης πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης με σωματίδια CaO-SiO2-TiO2, μετά την εμβάπτιση σε διάλυμα, προσομοίωσης των υγρών του ανθρωπίνου σώματος. Από τα αποτελέσματα της μελέτης τους, διαπιστώθηκε η δημιουργία απατίτη στην επιφάνεια των δοκιμίων μετά από την τρίτη κιόλας μέρα εμβάπτισης. Η δομή του σχηματιζόμενου απατίτη ανιχνεύθηκε μέσω της περίθλασης ακτίνων X, της φασματοσκοπίας Raman και μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης. Μετά την εμβάπτιση των νανοσυνθέτων στο διάλυμα SBF παρατηρείται αποδέσμευση ιόντων ασβεστίου, με αποτέλεσμα την αύξηση της ιοντικής δραστηριότητας στο διάλυμα. Η ιοντοεναλλαγή μεταξύ ιόντων ασβεστίου και H3O+ 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.^[15], 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 εμβάπτιση σε διάλυμα SBF.

Οι Yabuta et al.^[16] χρησιμοποίησαν χλωριούχο ασβέστιο, για την ενίσχυση της βιοδραστικότητας της πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης. Η δημιουργία του απατίτη στην επιφάνεια του υλικού μελετήθηκε μέσω της περίθλασης ακτινών 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 εμβάπτισης, ενώ σε αντίστοιχα πορώδη πολυσιλοξάνης χωρίς την παρουσία ιόντων ασβεστίου δε διαπιστώθηκε αντίστοιχη συμπεριφορά ακόμη και μετά από επτά ημέρες εμβάπτισης. Η περαιτέρω αύξηση του χρόνου εμβάπτισης οδηγεί σε περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας των σωματιδίων απατίτη στην επιφάνεια της τροποποιημένης πολυσιλοξάνης.

Οι Karamitakahara et al. ^[17]συνέθεσαν νανοσύνθετα PDMS – CaO – SiO2. Η μελέτη της δημιουργίας απατίτη στην επιφάνεια του υλικού πραγματοποιήθηκε μέσω της περίθλασης ακτίνων Χ, μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης και τέλος μέσω της στοιχειακής ανάλυσης ICP. Από τα αποτελέσματα της μελέτης διαπιστώθηκε ότι η εμβάπτιση 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 εμβάπτισης, ενώ η αποδέσμευση των ιόντων ασβεστίου ανιχνεύθηκε από την αρχή της εμβάπτισης. Τέλος, δε διαπιστώθηκε μεταβολή των μηχανικών ιδιοτήτων με τη μεταβολή της συγκέντρωσης ιόντων ασβεστίου, λόγω της μη μεταβολής του ανόργανου SiO2 στη μήτρα της πολυσιλοξάνης.

Σε περαιτέρω έρευνα των Kamitakahara et al.^[18]χρησιμοποιήθηκε πολυσιλοξάνη συμπύκνωσης ενισχυμένη με σωματίδια διοξειδίου του τιτανίου, έτσι ώστε να μελετηθεί η ικανότητας σχηματισμού απατίτη στην επιφάνεια του υλικού. Μέσω της περίθλασης ακτίνων X και της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης διαπιστώθηκε ότι, η παρουσία του TiO2 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, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η απουσία του οξειδίου του ασβεστίου δεν επηρεάζει την ανάπτυξη κρυσταλλικού απατίτη στην επιφάνεια του υλικού.

Οι Salinas et al.^[19] 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 υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier, διαπιστώθηκαν δύο νέες κορυφές (601-568 cm-1), 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, το οποίο επιβεβαιώθηκε και μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, καθώς και μέσω της στοιχειακής ανάλυσης EDAX.

Οι Prokopowicz et al.^[20]χρησιμοποίησαν χλωριούχο ασβέστιο και τριαιθυλοφώσφορο, για την ενίσχυση της βιοδραστικότητας της πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης. Μετά το πέρας της πέμπτης ημέρας εμβάπτισης σε διάλυμα προσομοίωσης των υγρών του ανθρωπίνου σώματος, 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 Χ διαπιστώθηκε η εναπόθεση χλωριούχου νατρίου στην επιφάνεια της ενισχυμένης πολυσιλοξάνης, η οποία μετά το πέρας δέκα ημερών αντικαταστάθηκε από κρυσταλλικό υδροξυαπατίτη, συμπεριφορά ασβεστίου σε ημικρυσταλλικό υδροξυαπατίτη.

5.2 Μελέτη της βιοσυμβατότητας κυτταροκαλλιεργειών

μέσω

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^[21].

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 5.29διαπιστώνεται 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 (Σχήμα 5.30), 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, διαιθυλολ-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 (Σχήμα 5.31), όπου τα νανοσύνθετα με βιοδραστικό γυαλί επιδεικνύουν την υψηλότερη βιωσιμότητα όλων των υπολοίπων νανοσυνθέτων που μελετήθηκαν.



Σχήμα 5.299: Έλεγχος βιωσιμότητας νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης μέσω της τεχνικής ΜΤΤ μετά από 24h καλλιέργειας ινοβλαστών (3T3).



Σχήμα 5.30: Έλεγχος βιωσιμότητας νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης μέσω της τεχνικής ΜΤΤ μετά από 48h καλλιέργειας ινοβλαστών (3T3).



Σχήμα 5.31: Έλεγχος βιωσιμότητας νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης μέσω της τεχνικής ΜΤΤ μετά από 72h καλλιέργειας ινοβλαστών (3T3).

Η συμπεριφορά αυτή επιβεβαιώθηκε και με τον έλεγχο των δοκιμίων μετά την καλλιέργεια με SEM (Σχήμα 5.32), όπου διαπιστώνεται ότι τα κύτταρα στα νανοσύνθετα του βιοδραστικού γυαλιού αποκοτούν "ανοικτή" διαμόρφωση με χαρακτηριστικές κυτταροπλασματικές προεκτάσεις. Η σύσταση βιοδραστικού γυαλιού και ιδιαίτερα η παρουσία ενώσεων CaO και P₂O₅, ευνοεί τη δημιουργία "κέντρων" προσκόλλησης των κυττάρων. Η βιωσιμότητα των ινοβλαστών μειώνεται σημαντικά σε όλα τα εξεταζόμενα συστήματα πολυσιλοξάνης μετά από καλλιέργεια 48 και 72 ωρών, συμπεριφορά που αποδίδεται στην αποκόλληση των κυττάρων λόγω της αυξημένης υδροφοβικότητας της πολυσιλοξάνης.



Σχήμα 5.32: Έλεγχος της προσκόλλησης των κυττάρων στην επιφάνεια δοκιμίων
(a) καθαρής PDMS και νανοσυνθέτων της με (b) βιοδραστικό γυαλί και (c)
υδροξυαπατίτη, μετά από 48h 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 πολυστυρενίου.

Μετά το πέρας 24 ωρών καλλιέργειας οστεοβλαστών στα υποστρώματα νανοσυνθέτων (Σχήμα 5.33)., διαπιστώνεται μικρή αύξηση της βιωσιμότητας των κυττάρων συγκριτικά με τη μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη. 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

Μετά από 48 ώρες καλλιέργειας (Σχήμα 5.34), η βιωσιμότητα των οστεοβλαστών διατηρείται σε ικανοποιητικά επίπεδα σε όλους του εξεταζόμενους

τύπους υποστρώματος/νανοσύνθετου. Τα νανοσύνθετα του διοξειδίου του πυριτίου παρουσιάζουν μεγαλύτερο ποσοστό βιωσιμότηταςαπό 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 5.33: Έλεγχος βιωσιμότητας νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης μέσω της τεχνικής ΜΤΤ μετά από 24h καλλιέργειας οστεοβλαστών (MG 63).







Σχήμα 5.35: Έλεγχος βιωσιμότητας νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης μέσω της τεχνικής ΜΤΤ μετά από 72h καλλιέργειας οστεοβλαστών (MG 63).

Μείωση της βιωσιμότητας διαπιστώνεται και μετά το πέρας των 72h καλλιέργειας(Σχήμα 5.35), όπου η παρουσία των ασβεστούχων νανοσωματιδίων (βιοδραστικό γυαλί και υδροξυαπατίτης) και του Cloisite 30B οδηγεί σε μικρότερη μείωση έναντι των υπολοίπων νανοσυνθέτων. 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 5.36, η υδρόφοβη επιφάνεια των ελαστομερών, επηρεάζει την κυτταρική προσκόλληση των κυττάρων, ειδικότερα στις 24 ώρες καλλιέργειας.



Σχήμα 5.36: Έλεγχος της προσκόλλησης των κυττάρων σε νανοσύνθετο Cloisite 20Α μετά από 24, 48, 72h καλλιέργειας οστεοβλαστών (MG 63).

Μετά από 48 ώρες καλλιέργειας(Σχήμα 5.37), 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(Σχήμα 5.38), ο πληθυσμός των κυττάρων φαίνεται να μειώνεται, γεγονός που αποδίδεται στην πιθανή αποκόλλησή τους από το υπόστρωμα της καλλιέργειας.



Σχήμα 5.37: Έλεγχος της προσκόλλησης των κυττάρων σε νανοσύνθετο Cloisite 20Α μετά από 24, 48, 72h καλλιέργειας οστεοβλαστών (MG 63).



Σχήμα 5.38: Έλεγχος της προσκόλλησης των κυττάρων σε νανοσύνθετο Cloisite 20Α μετά από 24, 48, 72h καλλιέργειας οστεοβλαστών (MG 63).

Παρόμοια συμπεριφορά διαπιστώθηκε και από τους Baletal. ^[21], 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 Polyzoisetal. ^[22], 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 απελευθερώνονται στο περιβάλλον μέσο.

Οι Mirzadehetal. ^[23], μελέτησαν την επίδραση της πυκνότητας πλέγματος ελαστομερούς πολυσιλοξάνης στη βιοσυμβατότητα μέσω πειραμάτων καλλιέργειας ινοβλαστικής σειράς ποντικιών (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 Whitesidesetal. ^{[24}. 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. ^[25], 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 Shansongetalet al.^[26].

Οι Ignjatovicetal et al.^[27], μελέτησαν την επίδραση των νανοσωματιδίων υδροξυαπατίτη στην βιοσυμβατότητα των νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης, μέσω *invivo* 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.

Βιβλιογραφία

- FRAySSINET P, HARDy D, CONTE P, DELINCE P, GUILHEM A, BONELG. Histological analysis of the bone/prosthesis interface in man after implantation of a hip prosthesis coated with plasma-sprayed hydroxyapatite. Rev ChirOrthopReparatriceAppar Mot 1993, 79:177–184
- 2. ToNINO AJ, RAHMY A, THERIN M, DoyLE C. Histological and histomorphometric analysis of six cups retrieved at autopsy between three and seven years after successful implantation. J Bone Joint Surg Am 2001, 83A:817–825
- DoNNELLy WJ, KoBAyASHI A, FREEMAN MA, CHIN TW, yEo H, WESTM ET AL. Radiological and survival comparison of four methods of fixation of a proximal femoral stem. J Bone Joint Surg1997, 79:351–360
- SOBALLE K, HANSEN ES, BROCKSTEDT-RASMuSSEN H, HJORTDALVE, JuHL GI, PEDERSEN CM ET AL. Gap healing enhanced by hydroxyapatite coating in dogs. ClinOrthopRelat Res 1991, 272:300–307
- SOBALLE K, HANSEN ES, BRoCKSTEDT-RASMuSSEN H, BuNGERC. Hydroxyapatite coating converts fibrous tissue to bone around loaded implants. J Bone Joint Surg 1993, 75:270–278
- 6. M.P.Ferraz, F.J.Monteiro, C.M. Manuel "Hydroxyapatite nanoparticles: a review of Preparation Methodologies" Journal of Applied Biomaterials & Biomechanics" Journal of Applied Biomaterials & Biomechanics 2004; 2: 74-80.
- 7. A. Ramila, M. Vallet-Regi, Biomaterials 22 (2001) 2301
- Salinas A., Merino J., Babonneau F., Gil F., Vallet-Regi M., Microstructure and Maroscopic properties of Bioactive CaO-SiO₂-PDMS Hybrids. J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater., 2007; 8191), 274-282.
- 9. Elliott J. Structure and Chemistry of the Apatites and other Calcium Orthophosphates. Amsterdam: Elsevier; 1994. Studies in Inorganic Chemistry 18, p59.
- 10. Guzman Vazquez C., PinaBarba C., and Mungua N, Stoichiometric hydroxyapatite obtained by precipitation and sol gel processes, REVISTA MEXICANA DE FISICA 2005; 51 (3) 284–293.
- 11. Slosarczyk A., Stobierska E, Paskiewics Z., Gawlicki M., J. Am. Ceram. Soc. 79 (1996) 2539.
- Yamamuro T.,. Hench L.L, Wilson J., CRC Handbook of Bioactive Ceramics, Vol.II: Calcium phosphate and hidroxilapatite ceramic (CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 2000)
- 13. Prokopowich M., Zeglinski J., Gandhi A., Sawicki W., Tofail S., Bioactive silia based drug delivery systems containing doxorubicin hydrochloride: in vitro studies. Colloids Surf B Biointerfaces. 2012; 1(93). 249-259.
- 14. Chen Q., Miyaji F., Kokubo T., Nakamura T., Apatite formation on PDMSmodified CaO-SiO2-TiO2 hybrids prepared by sol-gel process. Biomaterials 1999;20(12), 1127-1132.

- 15. 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.
- 16. 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.
- 17. Kamitakahara M., Kawashita M., Miyata N., Kokubo T., Nakamura T., Bioactivity and Mechanical Properties of Polydimethylsiloxane (PDMS)-CaO-SiO2 Hybrids with Different PDMS Contents. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2001;21(1-2), 75-81.
- 18. Kamitakahara M., Kawashita M., Miyata N., Kokubo T., Nakamura T., Apatite formation on CaO-free polydimethylsiloxane (PDMS)-TiO2 hybrids. J. Mater Sci Mater Med., 2003;14(12), 1067-1072.
- 19. Salinas A., Merino J., Babonneau F., Gil F., Vallet-Regi M., Microstructure and Macroscopic Properties of Bioactive CaO–SiO2–PDMS Hybrids. J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater., 2007;81(1), 274-282.
- Prokopowicz M., Zegliński J., Gandhi A., Sawicki W., Tofail S., Bioactive silicabased drug delivery systems containing doxorubicin hydrochloride: in vitro studies. Colloids Surf B Biointerfaces. 2012;1(93), 249-259.
- [21] 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.
- 22. [22] 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.
- [23] 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.
- 24. [24] Lee J., Jiang X., Ryan D., Whitesides G., Compatibility of Mammalian Cells on Surfaces of Poly(dimethylsiloxane). Langmuir 2004;20(26), 11684-11691.
- [25Thein-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.
- 26. [26] 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.
- 27. [27] Ignjatović N., Jovanović J., Suljovrujić E., Uskoković D., Injectable polydimethylsiloxane hydroxyapatite composite cement. Biomed Mater Eng. 2003;13(4), 401-410.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6° ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, έγινε μελέτη των θερμομηχανικών ιδιοτήτων και της βιοσυμβατότητας υβριδικών συστημάτων πολυσιλοξάνης με ανόργανα νανοσωματίδιαμε σκοπό την πρόβλεψη της συμπεριφοράς τους κατά την αξιοποίησή τους σε βιοϊατρικές εφαρμογές. Η ελαστομερική μήτρα, που χρησιμοποιήθηκε ήταν πολυσιλοξάνη με ακραίες υδροξυλικές ομάδες, που ακολουθεί βουλκανισμό συμπύκνωσης. Αξίζει να σημειωθεί ότι με στόχο την αριστοποίηση των υβριδικών συστημάτων, δόθηκε έμφαση στην καλή διασπορά των μέσων ενίσχυσης, που χρησιμοποιήθηκαν.

Τα μέσα ενίσχυσης, που χρησιμοποιήθηκαν ήταν νανοσωματίδια διοξειδίου 130), τροποποιημένα με του πυριτίου (Aerosil διμεθυλ-διχλωροσιλάνιο νανοσωματίδια διοξειδίου του πυριτίου (Aerosil R972) και βιοδραστικό γυαλί (BG), σε περιεκτικότητες από 0 έως 10 phr. Στα υβριδικά αυτά συστήματα έγινε μελέτη της αντίδρασης βουλκανισμού, χαρακτηρισμός της δομής και των θερμομηχανικών τους ιδιοτήτων, καθώς και μελέτη της βιοσυμβατότητας και της βιοδραστικότητάς τους.Εκτός των προαναφερθέντων μέσων τροποποίησης της πολυσιλοξάνης, επιπλέον και για συγκριτικούς λόγους με προηγούμενη ερευνητική εργασία, η μελέτη των δυναμομηχανικών ιδιοτήτων (DMA) και της βιοσυμβατότητας πραγματοποιήθηκε και σε δύο εμπορικούς τύπους οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη (Cloisite 20A, Cloisite 30B) καθώς και σε υδροξυαπατίτη (HA).

Η επίδραση του ενσωματωμένου μέσου ενίσχυσης στην αντίδραση βουλκανισμού αποτελεί βασική σχεδιαστική παράμετρο των νανοσυνθέτων, επηρεάζοντας τόσο τον τρόπο και το χρόνο μορφοποίησης, όσο και τη δομή και κατ΄ επέκταση τις τελικές ιδιότητες των προκύπτοντων υβριδικών συστημάτων. Στη διπλωματική αυτή εργασία έγινε εκτενής μελέτη της ρεολογικής και θερμικής συμπεριφοράς του βουλκανισμού της πολυσιλοξάνης και των νανοσυνθέτων της, μέσω της ιξωδομετρίαςBrookfield και της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης, αντίστοιχα. Από τα αποτελέσματα της ιξωδομετρίαςBrookfield για την καθαρή σιλικόνη και τα νανοσύνθετα Aerosil 130/PDMSκαιAerosl R972/PDMS, έγινε εμφανές ότι η ενσωμάτωση όλων των τύπων μέσου ενίσχυσης και η αύξηση της συγκέντρωσής τους, ευνοεί την ταχύτερη εξέλιξη κι ολοκλήρωση της αντίδρασης σε σύγκριση με τη μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη.Το γεγονός αυτό, οφείλεται στη φυσική παρεμπόδιση στη ροή, που επέρχεται με την αύξηση της περιεκτικότητας της ρευστής ελαστομερικής μήτρας σε ανόργανο μέσο ενίσχυσης.

Τα αποτελέσματα της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης, για την καθαρή σιλικόνη και τα νανοσύνθετα Aerosil R972/PDMS, έδειξαν ότι όσο εξελίσσεται ο βουλκανισμός, η κινητικότητα των αλυσίδων μειώνεται με αποτέλεσμα να μειώνεται και η ικανότητα κρυστάλλωσης του ελαστομερούς έως ένα βαθμό, όπου και σταθεροποιείται η δομή του ελαστομερούς. Για το υβριδικό σύστημα Aerosil R972/MMWPDMS φάνηκε ότι η εισαγωγή των νανοσωματιδίων του τροποποιημένου διοξειδίου του πυριτίου επιταχύνει αρχικά την αντίδραση,σε σύγκριση με την καθαρή σιλικόνη, οδηγώντας την όμως σε επόμενο στάδιο με χαμηλότερο ρυθμό στην ολοκλήρωσή της.Η οργανική τροποποίηση, που φέρουν τα νανοσωματίδια του Aerosil R972, πιθανόν δρουν καταλυτικά στην έναρξη του βουλκανισμού της PDMS συμμετέχοντας στην αντίδραση σχηματισμού σταυροδεσμώνμεταξύ των υδροξυλίων της σιλικόνης και του τετραδραστικού μέσου βουλκανισμού, μέσω χημικών αλληλεπιδράσεων, με αποτέλεσμα να αυξάνουν τον αρχικό ρυθμό μεταβολής του ιξώδουςτης.Η μείωση της ενθαλπίας «ψυχρής» κρυστάλλωσης συγκριτικά με τη μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη πιθανώς οφείλεται στην ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων, η οποία δημιουργεί παρεμπόδιση μέσω φυσικών και χημικών επιδράσεων,στην ικανότητα κρυστάλλωσης των αλυσίδων, με αποτέλεσμα να λαμβάνονται μικρότερες τιμές ΔΗ_c. Μία άλλη εξήγηση έγκειται στο γεγονός ότι, η μείωση των ελευθέρων ακραίων υδροξυλομάδων της πολυσιλοξάνης λόγω του βουλκανισμού, επιφέρει μείωση της κινητικότητας των αλυσίδων. Το γεγονός αυτό οδηγεί στη μείωση των ελευθέρων αλυσίδων, που μπορούν να ταξινομηθούν στο χώρο για την ανάπτυξη κρυσταλλικής δομής, με αποτέλεσμα να μεταβάλλεται η μετάπτωση της «ψυχρής» κρυστάλλωσης του υλικού.

Σύμφωνα με τη θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA) σε αδρανές περιβάλλον, η εισαγωγή των νανοσωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου και βιοδραστικού γυαλιού στην ελαστομερική μήτρα δε συμβάλει στη βελτίωση της θερμικής της σταθερότητας, ούτε με αύξηση της περιεκτικότητας σε αυτά, εκτός από τα νανοσύνθετα Aerosil 130 σε αναλογίες 3.5 και 5 phr και Aerosil R972 σε αναλογία 5phr (Σχήμα 6.1). Η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων στην πολυσιλοξάνη δεν οδήγησε στην ανάπτυξη μηχανισμών θερμικής προστασίας των υβριδικών συστημάτων, καθώς η ανάπτυξη αλληλεπιδράσεων μεταξύ των διεσπαρμένων νανοσωματιδίων και των μορίων της πολυσιλοξάνης δεν ήταν ικανή να οδηγήσει στη δημιουργία νανοσυνθέτων με σταθερότερη δομή κι επομένως δυσκολότερη θερμική αποδόμηση. Επίσης, δεν εμφανίζεται βελτίωση της θερμικής περιοχής (Σχήμα 6.2), στην οποία πραγματοποιείται η αποδόμηση της πολυσιλοξάνης, ενώ η ενσωμάτωση και των τριών ανόργανων μέσων ενίσχυσης οδηγεί σε προσαύξηση του υπολείμματος, σε σύγκριση με την καθαρή πολυσιλοξάνη, δεδομένου ότι δεν καίγονται, κατά ποσοστό ανάλογο με την περιεκτικότητά τους στα υβριδικά συστήματα.



Σχήμα 6.1: Συγκριτικό διάγραμμα της μεταβολής βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη δοκιμή TGA της καθαρής σιλικόνης και των νανοσυνθέτων της σε αναλογία 5 phr.τη δοκιμή TGA της καθαρής σιλικόνης και των νανοσυνθέτων της.



Σχήμα 6.2: Συγκριτικό διάγραμμα της παραγώγου μεταβολής βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη δοκιμή TGA της καθαρής σιλικόνης και των νανοσυνθέτων της σε αναλογία 5 phr.

Από την περαιτέρω εξέταση με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) της επίδρασης των μέσων ενίσχυσης Aerosil 130, Aerosil R972 και BG στην PDMS, διαπιστώθηκε ότι η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου (Aerosil 130) στην ελαστομερική μήτρα διατήρησε την Tg στα επίπεδα της σιλικόνης, εμφανίζοντας μία μικρή τάση μείωσης με αύξηση της περιεκτικότητας, σε σύγκριση

με των τροποποιημένων νανοσωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου (Aerosil 972), που οδήγησαν σε μείωση της Tg. Όσον αφορά στα νανοσύνθετα του βιοδραστικού γυαλιού (BG), αυτά παρουσίασαν αύξηση της Tg σε χαμηλές περιεκτικότητες, σε σύγκριση με την καθαρή σιλικόνη. Η εισαγωγή και των τριών μέσων ενίσχυσης οδήγησε σε μείωση των ενθαλπιών τήξης και κρυστάλλωσης (Σχήμα 6.3), αλλά η μείωση αυτή και στα δύο μεγέθη ήταν ανεξάρτητη της συγκέντρωσης.



Σχήμα 6. 3: Συγκριτικό διάγραμμα καμπύλων DSC κατά τη θέρμανση και την ψύξη της καθαρής σιλικόνης και των νανοσυνθέτων της σε αναλογία 5 phr.

Η πραγματοποίηση δοκιμών εφελκυσμού είναι καθοριστικής σημασίας για τη εξαγωγή συμπερασμάτων αναφορικά με τις μελετώμενες μηχανικές ιδιότητες των νανοσυνθέτων, καθώς η συμπεριφορά των νανοσυνθέτων είναι συνδεδεμένη τόσο με την περιεκτικότητα τους σε μέσο ενίσχυσης, την καλή διασπορά του στην ελαστομερική μάζα και τη διεπιφάνεια, που σχηματίζεται μεταξύ νανοσωματιδίων και ελαστομερούς, όσο και με τη διαφορετική σύσταση των νανοσωματιδίων, που επιφέρει διαφορετικές αλληλεπιδράσεις με την ελαστομερική μήτρα. Συγκεκριμένα, καλύτερη διασπορά στα νανοσύνθετα του τροποποιημένου διοξειδίου του πυριτίου, φαίνεται να ευνόησε τόσο φυσικές όσο και χημικές αλληλεπιδράσεις, ώστε να διαπιστωθεί σημαντική αύξηση της αντοχής σε εφελκυσμό (Σχήμα 6.4), στις εξεταζόμενες αναλογίες,των συγκεκριμένων νανοσωματιδίων σε σύγκριση με τα αντίστοιχα νανοσύνθετα του τροποποιημένου διοξειδίου του πυριτίου, ενώ ακολούθησαν αυτά, που ενισχύθηκαν με το βιοδραστικό γυαλί (BG). Στη συνέχεια, σημαντική επίδραση φαίνεται να έχει και ο τύπος του μέσου ενίσχυσης στην τιμή του μέτρου ελαστικότητας των νανοσυνθέτων, καθώς παρατηρήθηκε ότι τα νανοσωματίδια τύπου διοξειδίου του πυριτίου προσδίδουν σημαντική αύξηση του μέτρου ελαστικότητας της ελαστομερικής μήτρας. Μεγαλύτερη αύξηση για τις εξεταζόμενες αναλογίες διαπιστώθηκε στα νανοσύνθετα του μη τροποποιημένου σε σύγκριση με του τροποποιημένου διοξειδίου του πυριτίου. Τα νανοσωματίδια του βιοδραστικού γυαλιού δε φάνηκε να επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την τιμή του μέτρου ελαστικότητας της καθαρής πολυσιλοξάνης (Σχήμα 6.5). Η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων BG στην ελαστομερική μήτρα οδήγησε σε μεγαλύτερη επιμήκυνση θραύσης συγκριτικά με την καθαρή πολυσιλοξάνη, σε σχέση με τα δύο άλλα συστήματα.



Σχήμα 6.4: Αντοχή σε εφελκυσμό της καθαρής σιλικόνης και των νανοσυνθέτων της.



Σχήμα 6.5: Μέτρο ελαστικότητας της καθαρής σιλικόνης και των νανοσυνθέτων της.

Η αντοχή σε σχισμό (Σχήμα 6.6) αποτελεί κρίσιμη ιδιότητα για την αξιολόγηση της καταλληλότητας χρήσης των νανοσυνθέτων σε βιοϊατρικές εφαρμογές. Στην περιοχή των χαμηλών περιεκτικοτήτων (2phr), η παρουσία συσσωματωμάτων νανοσωματιδίων AerosilR972 και BG στα σύνθετα υλικά οδηγεί σε πρόωρη αστοχία τους, με μικρότερη τιμή αντοχής σε σχισμό ακόμη και από την καθαρή πολυσιλοξάνη.Τα νανοσύνθετα του Aerosil 130 παρουσίασαν σημαντική βελτίωση στην αντοχή σε σχισμό, στις εξεταζόμενες αναλογίες σε σχέση με τη μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη, ενώ ακολούθησαν τα νανοσύνθετα του BG και τα νανοσύνθετα του Aerosil R972, με έντοχη ενίσχυση της αντοχή σε σχισμό στην περιοχή υψηλών περιεκτικοτήτων (8phr).



Σχήμα 6.6: Αντοχή σε σχισμό της καθαρής σιλικόνης και των νανοσυνθέτων της.

Εξετάζοντας τα υβριδικά συστήματα διοξειδίου του πυριτίου και βιοδραστικού γυαλιού, ως προς τη σκληρότητά τους σε σύγκριση με τη μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη (Σχήμα 6.7), διαπιστώνεται ότι η ενσωμάτωση των μέσων ενίσχυσης στην ελαστομερική μήτρα σε μικρές αναλογίες οδηγεί σε τάση μείωσης της επιφανειακής σκληρότητας των νανοσυνθέτων σε σύγκριση με τη μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη. Η αύξηση της συγκέντρωσης των νανοσωματιδίων οδηγεί σε αναλογική ενίσχυση της τιμής της επιφανειακής σκληρότητας, ιδιαίτερα στην περίπτωση των νανοσυνθέτων του Aerosil R972, όπου και τελικά ενισχύεται η επιφανειακή σκληρότητα σε υψηλότερη περιεκτικότητα.



Σχήμα 6.7: Σκληρότητα της καθαρής σιλικόνης και των νανοσυνθέτων της.

Η αξιολόγηση της επίδρασης του πλέγματος της πολυσιλοξάνης στις ιδιότητες των εξεταζόμενων υβριδικών της συστημάτων, γίνεται μέσω πειραμάτων διόγκωσης σε τολουόλιο, σε θερμοκρασία δωματίου. Η εισαγωγή των εξεταζόμενων ανόργανων μέσων ενίσχυσης στην ελαστομερική μήτρα αποτελεί φυσικό φραγμό στο μηχανισμό μεταφοράς μάζας με διάχυση του τολουολίου στα νανοσύνθετα της πολυσιλοξάνης, αυξάνοντας το δαιδαλώδες του μονοπατιού διάχυσης (tortuosity path) του διαλύτηοδηγώντας σε μείωση του ποσοστού διόγκωσης, η οποία γίνεται εντονότερη με την αύξηση του ποσοστού ενσωμάτωσης των νανοσωματιδίων. Η αποτελεσματική διασπορά των μέσων ενίσχυσης με την τεχνική των υπερήχων, που χρησιμοποιήθηκε, συνεπάγεται αύξηση της διεπιφάνειας μεταξύ των νανοσωματιδίων και της σιλικόνης.Αυξάνεται έτσι η πιθανότητα ανάπτυξης φυσικοχημικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ τους, ανάλογα με τη σύσταση των νανοσωματιδίων, που επιφέρει μεγαλύτερη αντίσταση στη διείσδυση του διαλύτη. Βέβαια, η αυξηση των αλληλεπιδράσεων, συμβάλει στην ανάπτυξη μικροκαναλιών στη διεπιφάνεια νανοσωματιδίων-σιλικόνης, μέσω τον οποίων μπορεί να διαχυθεί ο διαλύτης. Η εισαγωγή των νανοσωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου στην ελαστομερική μήτρα οδήγησε σε μεγαλύτερη μείωση του ποσοστού διόγκωσής της σε σύγκριση με τα τροποποιημένα νανοσωματίδια διοξειδίου του πυριτίου. Είναι δυνατό με την εισαγωγή του συγκεκριμένου μέσου ενίσχυσης να ευνοείται η ανάπτυξη φυσικοχημικών αλληλεπιδράσεων με ισοδυναμία δεσμού στο πλέγμα της ελαστομερικής μητρας, που παρεμποδίζουν την προσρόφηση του διαλύτη. Η προσθήκη του μέσου ενίσχυσης BG σε αναλογία 2phr, δε φάνηκε μειώνει το ποσοστό διόγκωσης σε σχέση με τη μη-ενισχυμένη PDMS.Επίσης, τα νανοσύνθετα του βιοδραστικού γυαλιού, παρουσίασαν υψηλότερο ποσοστό διόγκωσης, σε σύγκριση με τα νανοσύνθετα του διοξειδίου του πυριτίου.Είναι πιθανόν, η μη καλή διασπορά του μέσου ενίσχυσης στην ελαστομερική μήτρα, να οδήγησε στη δημιουργία συσσωματωμάτων, παρεμποδίζοντας τη διέλευση του

τολουολίου. Επιπλέον, τα νανοσωματίδια του βιοδραστικού γυαλιού είναι δυνατόν να δεσμεύουν τον καταλύτη, ή να αναστέλουν τη δράση του μέσου διασταύρωσης, παρεμποδίζοντας έτσι την ανάπτυξη σταυροδεσμών κι οδηγώντας σε αραιότερο πλέγμα, το οποίο διογκώνεται σε μεγαλύτερο βαθμό. Σε κάθε μία από τις περιεκτικότητες των νανοσυνθέτων σε μέσο ενίσχυσης, διαπιστώθηκε ότι τα νανοσύνθετα του βιοδραστικού γυαλιού έχουν το μεγαλύτερο μοριακό βάρος, παραπλήσιο της καθαρής σιλικόνης, με τα νανοσύνθετα του υδρόφιλου διοξειδίου του πυριτίου, Aerosil 130, να παρουσιάζουν σε όλες τις αναλογίες ελαφρώς μικρότερο μοριακό βάρος σε σχέση με αυτά του τροποποιημένου.

Όσον αφορά στη διεξαγωγή δυναμομηχανικής ανάλυσης (DMA) στα εξεταζόμενα συστήματα πολυσιλοξάνης, στο δεδομένο θερμοκρασιακό εύρος,η ενσωμάτωση των μέσων ενίσχυσης σε αναλογία 2 phr, οδηγεί σε μείωση της τιμής υαλώδους μετάπτωσης, ενώ σε αναλογία 5 phr, σε αύξηση. Στη χαμηλότερη αναλογία φαίνεται ότι μειώνεται η ικανότητα των νανοσυνθέτων να αποθηκεύουν ενέργεια, αυξάνοντας έτσι τις απώλειες, ενώ η αύξηση σε μέσο ενίσχυσης φαίνεται ότι περιορίζει την κίνηση των αλυσίδων ως ένα βαθμό, καθιστώντας τα νανοσύνθετα πιο δύσκαμπτα. Σε αναλογία 2 phr, διαπιστώθηκε ότι τα νανοσύνθετα του Cloisite 30B εμφανίζουν τη μεγαλύτερη ενισχυτική δράση στο μέτρο αποθήκευσης με του Aerosil 130 και του BG να ακολουθούν με συμπεριφορά παρεμφερή με την καθαρή σιλικόνη, ενώ αυτά των τροποποιημένων νανοσωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου οδήγησαν σε μείωση του μέτρου αποθήκευσης. Όσον αφορά στην ενισχυτική δράση των εξεταζόμενων μέσων ενίσχυσης σε αναλογία 5 phr, διαπιστώθηκε ότι στο εξεταζόμενο εύρος θερμοκρασιών τα νανοσύνθετα BG και Cloisite 30B δεν έχουν ενισχυτική δράση στην ελαστομερική μήτρα. Αντίθετα, τα υβριδικά συστήματα Cloisite 20A/PDMS και Aerosil 130/PDMS εμφάνισαν τη μεγαλύτερη αύξηση στο μέτρο αποθήκευσης. Ενισχυτικά, αλλά σε μικρότερο βαθμό εμφανίστηκαν τα νανοσύνθετα του τροποποιημένου διοξειδίου του πυριτίου και του υδροξυαπατίτη.Αναφορικά με το συντελεστή απωλειών, έγινε εμφανές ότι η εισαγωγή των μέσων ενίσχυσης σε αναλογία 5 phr έχει βελτιωτική δράση, καθώς η μείωσή του συνεπάγεται δυνατότητα γρηγορότερης επιστροφής των νανοσυνθέτων στην αρχική τους μορφή. Την τάση αυτή δεν ακολούθησαν τα νανοσύνθετα του υδροξυαπατίτη (ΗΑ).

Η αξιοποίηση των υβριδικών συστημάτων της πολυσιλοξάνης σε βιοϊατρικές εφαρμογές, όπως στην παρασκευή εμφυτευμάτων στην πλαστική χειρουργική, καθιστά αναγκαίο τον προσεκτικό έλεγχο της βιοσυμβατότητάς τους όταν έρθουν σε επαφή με ζωντανούς ιστούς. Δεδομένου ότι στα «invivo» συστήματα, τα κύτταρα αλληλεπιδρούν με νανοδομημένες επιφάνειες είναι βιολογικά επιθυμητό να εμφανίζεται μια τουλάχιστον διάσταση των μέσων ενίσχυσης, σε νανοκλίμακα. Η παρουσία υδροξυαπατίτη στην εξωτερική επιφάνεια ενός βιοϋλικού που θα χρησιμοποιηθεί ως εμφύτευμα βοηθά στην πρόσδεσή του με γειτονικά οστά και μαλακούς ιστούς. Στην παρούσα διπλωματική εργασία η βιοσυμβατότητα εξετάσθηκε αρχικά με εμβάπτιση μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης αναφοράς καθώς και νανοσυνθέτων της ενισχυμένων με μοντμοριλλονίτη (Cloisite 20A, Cloisite 30B), διοξείδιο του πυριτίου, υδροξυαπατίτη και βιοδραστικό γυαλί, σε διάλυμα προσομοίωσης σωματικών υγρών, ενώ στη συνέχεια έγινε έλεγχος του σχηματισμού στρώματος υδροξυαπατίτη στην επιφάνεια του υλικού.

Από τον «invitro» έλεγχο της βιοσυμβατότητας των υβριδικών συστημάτων πολυσιλοξάνης, με εμβάπτιση σε διάλυμα προσομοίωσης των σωματικών υγρών, μετά από 40 ημέρες διαπιστώθηκε η δημιουργία επιφανειακού υδροξυαπατίτη σε όλα τα εξεταζόμενα υβριδικά συστήματα πολυσιλοξάνης. Οι απατίτες, που σχηματίζονται στα βιολογικά συστήματα (οστά, δόντια κ.λπ.) είναι κατά κανόνα μη στοιχειομετρικοί και παρουσιάζουν είτε δομικές ατέλειες (π.χ. κρυσταλλικά κενά), είτε αντικαταστάσεις των ιόντων Ca²⁺, PO4³⁻ 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.

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 εμφανίζεται μετά το πέρας των 40 ημερών. Οι υψηλές τιμές του λόγου Ca/P, που υπολογίζονται μέσω της στοιχειακής ανάλυσης μετά από 7 και 21 μέρες εμβάπτισης, υποδηλώνουν τη δημιουργία ασβεστούχων ενώσεων και όχι την παρουσία κρυσταλλικού απατίτη. Μετά το πέρας των 40 ημερών εμβάπτισης στο διάλυμα SBF, ο γραμμομοριακός λόγος Ca/P που υπολογίζεται για την καθαρή πολυσιλοξάνη και για τα σύνθετα του υδροξυαπατίτη, είναι παραπλήσιος με αυτόν του στοιχειομετρικούαπατίτη. Μέσω της φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR-ATR), και δεδομένης της ευαισθησίας της μεθόδου και του ορίου ανίχνευσής της, δεν παρατηρήθηκε διαφοροποίηση των φασμάτων μετά την παραμονή των δοκιμίων για 7, 14, και 21 ημέρες στο υγρό εμβάπτισης. Μόνο μετά το πέρας των 40 ημερών εμβάπτισης, έγινε εμφανής η διπλή χαρακτηριστική κορυφή του κρυσταλλικού φωσφορικού ασβεστίου δ(P-O-P) στην περιοχή 601-568cm⁻¹,σε όλους τους εξεταζόμενους τύπους νανοσυνθέτων εκτός αυτών του Cloisite 30Β.Από την τεχνική της περίθλασης ακτίνων Χ, δεν έγινε εμφανής κορυφή, που να αποδίδεται στην παρουσία υδροξυαπατίτη στην επιφάνεια των νανοσυνθέτων, παρά μόνο στην περίπτωση των νανοσυνθέτων του υδροξυαπατίτη μετά το πέρας των 40 ημερών στο διάλυμα SBF όπου και διαπιστώθηκε μικρή αύξηση στην ένταση και στο εμβαδόν της ήδη υπάρχουσας κορυφής του μέσου ενίσχυσης.

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, σε σχέση με το Cloisite 30B, που σε συνδυασμό με τις αυξημένες μηχανικές αντοχές που διαπιστώθηκαν το καθιστούν ενδιαφέρον μέσο

ενίσχυσης για βιοϊατρικές εφαρμογές όπου απαιτείται συνδυασμός υψηλών μηχανικών αντοχών και βιοσυμβατότητας.

Ο έλεγχος βιωσιμότητας πραγματοποιήθηκε σε δύο κυτταρικές σειρές [(ινοβλαστική (3T3) και οστεοβλαστική (MG 63) σειρά)], μετά από κυτταροκαλλιέργεια για 24, 48 και 72h κι έδειξε ότι η παρουσία όλων των εξεταζόμενων ανόργανων μέσων ενίσχυσης οδηγεί σε αύξηση της βιωσιμότητας των κυττάρων σε σύγκριση με τη μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη, ενώ ταυτόχρονα διαπιστώθηκε και ισχυρότερη κυτταρική πρόσδεση, ιδιαίτερα στις καλλιέργειες κατά τις πρώτες 24 ώρες. Η κυτταρική αυτή πρόσδεση εξασθενεί με το πέρας 48 και 72h στις καλλιέργειες, γεγονός, που πιθανώς οφείλεται σε πιθανή αποκόλληση της καλλιέργειας από την υδρόφοβη επιφάνεια της πολυσιλοξάνης. Συγκεκριμένα, η ενσωμάτωση του βιοδραστικού γυαλιού στην πολυσιλοξάνη φαίνεται να οδηγεί στα υψηλότερα ποσοστά βιωσιμότητας των ινοβλαστών, σε σύγκριση με τα υπόλοιπα μέσα ενίσχυσης που μελετήθηκαν.Η συμπεριφορά αυτή επιβεβαιώθηκε και με τον έλεγχο των δοκιμίων με SEM, όπου διαπιστώνεται ότι τα κύτταρα στα νανοσύνθετα του βιοδραστικού γυαλιού αποκτούν "ανοικτή" διαμόρφωση με χαρακτηριστικές κυτταροπλασματικές προεκτάσεις. Η σύσταση βιοδραστικού γυαλιού και ιδιαίτερα η παρουσία ενώσεων CaO και P₂O₅, ευνοεί τη δημιουργία "κέντρων" προσκόλλησης των κυττάρων. Η βιωσιμότητα των ινοβλαστών μειώνεται σημαντικά σε όλα τα εξεταζόμενα συστήματα πολυσιλοξάνης μετά από καλλιέργεια 48 και 72 ωρών, συμπεριφορά, που επίσης αποδίδεται στην αποκόλληση των κυττάρων λόγω της αυξημένης υδροφοβικότητας της πολυσιλοξάνης. Ανάλογα αποτελέσματα διαπιστώθηκαν και στην περίπτωση των οστεοβλαστών, όπου η χρήση των γυαλί βιοδραστικών κεραμικών ως μέσων ενίσχυσης (βιοδραστικό 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 20Α 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 καθιστά ενδιαφέρουσα επιλογή για χρήση σε βιοϊατρικές εφαρμογές υψηλών απαιτήσεων.

Ως γενικό συμπέρασμα μπορεί να αναφερθεί πως η χρήση του κατάλληλου ανόργανου μέσου ενίσχυσης υβριδικού συστήματος πολυσιλοξάνης για βιοϊατρικές εφαρμογές μπορεί να προσφέρει σημαντικά αναβαθμισμένη θερμική σταθερότητα, υψηλές μηχανικές αντοχές αλλά και βιοσυμβατότητα ανάλογη με αυτήν των άλλων βιοδραστικών μέσων (υδροξυαπατίτης και βιοδραστικό γυαλί). Το βιοδραστικό γυαλί αποτελεί μια καινούργια πρόταση για την τροποποίηση πολυσιλοξανών κατάλληλων για βιοϊατρικές εφαρμογές, επειδή τους προσδίδει βελτιωμένα χαρακτηριστικά βιοσυμβατότητας παρά το γεγονός ότι δεν αναβαθμίζει τη μηχανική συμπεριφορά.

ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Βάσει των αποτελεσμάτων της παρούσης έρευνας προτείνεται περαιτέρω εμβάθυνση στην αναβάθμιση των θερμομηχανικών ιδιοτήτων των βιοδραστικών κεραμικών υλικών (βιοδραστικό γυαλί και υδροξυαπατίτης), για την τελική παρασκευή βιοσυμβατών εμφυτευμάτων μαλακών ιστών, ικανών να ανταπεξέλθουν στις ανάγκες του ανθρώπινου οργανισμού. Επιπλέον, κρίνεται σκόπιμο να ερευνηθεί διεξοδικά η επίδραση των ασβεστούχων αυτών μέσων ενίσχυσης στα υβριδικά συστήματα.Δεδομένου ότι τα ασβεστούχα νανοσωματίδια του βιοδραστικού γυαλιού φάνηκε να προσδίδουν τα καλύτερα χαρακτηριστικά βιοσυμβατότητας στην πολυσιλοξάνη, η περαιτέρω αναβάθμιση των θερμομηχανικών ιδιοτήτων των υβριδικών συστημάτων, στα οποία ενσωματώνονται, μπορεί να τα καταστήσει έξυπνα βιοϋλικά για την αξιοποίησή τους τα επόμενα χρόνια σε εφαρμογές, που αφορούν σε ικριώματα με ελεγχόμενη δομή για μηχανική ιστών, στον έλεγχο της ασυμβατότητας απόρριψής τους αλλά και ως βιοϋλικό, που διεγείρει την εξωκυτταρική μεμβράνη των ιστών.

Αναφορικά με τη μελέτη βιοσυμβατότητας, που διεξήχθη στην παρούσα διπλωματική εργασία, αξίζει να σημειωθεί ότι είναι απαραίτητο να διεξαχθούν πειράματα invivo, με εμφυτεύματα νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης σε πειραματόζωα, έτσι ώστε να μελετηθεί η απόκριση του ζωντανού οργανισμού στην παρουσία του συνθετικού εμφυτεύματος.