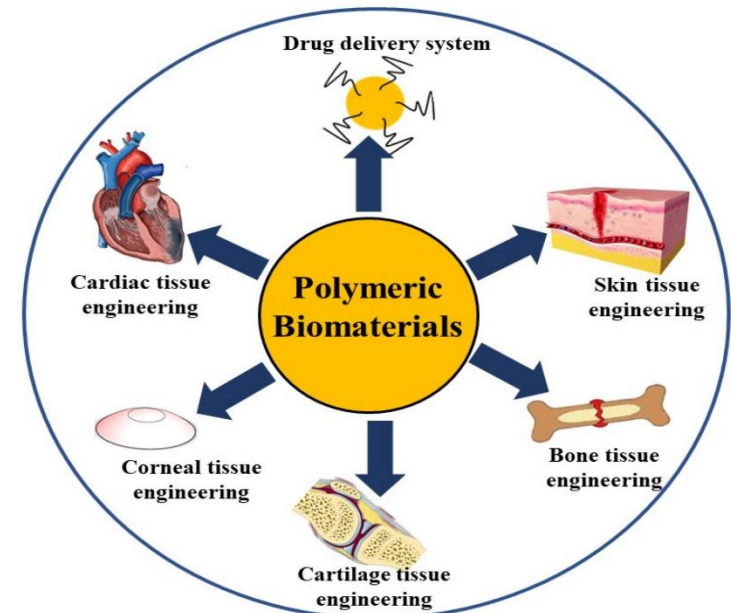
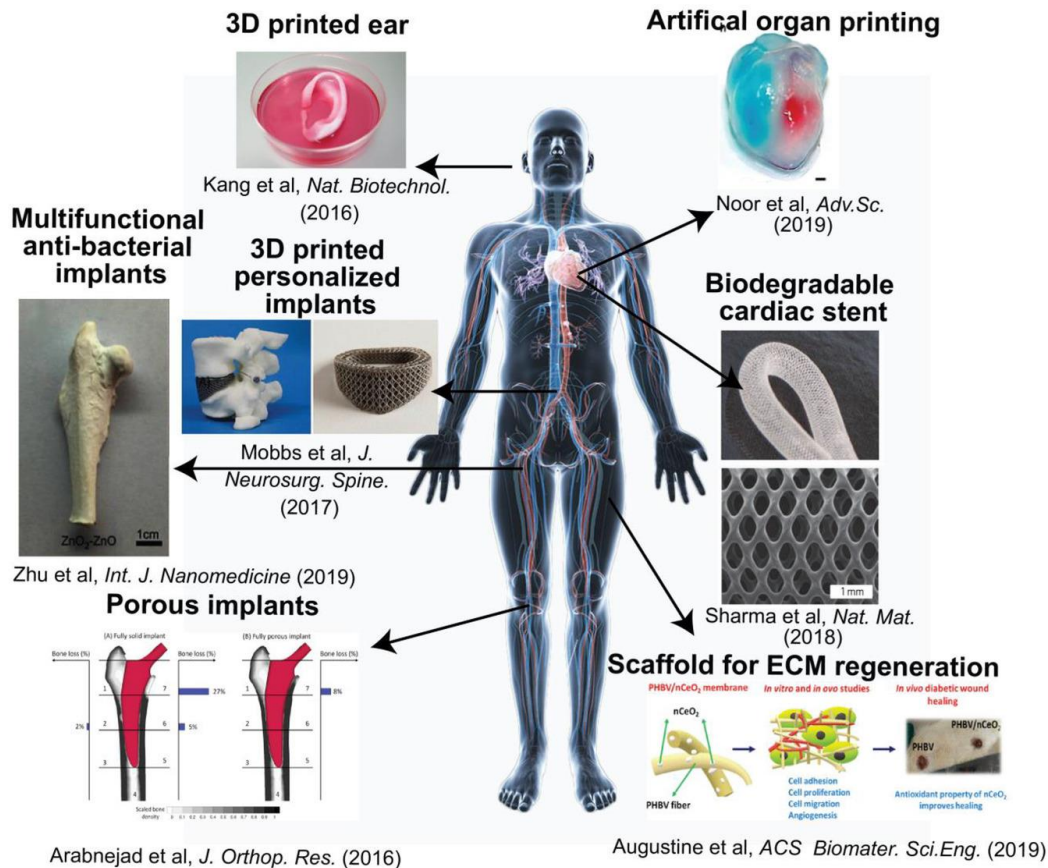


Πολυμερή Υλικά

2

Τι είναι ένα πολυμερές βιοϋλικό;

Examples of Biomaterials for Restoration of Tissue Function



Schematic illustrating the applications of polymeric biomaterials in different biomedical field.

A schematic of recent biomaterials developed for application in a variety of tissue engineering applications.

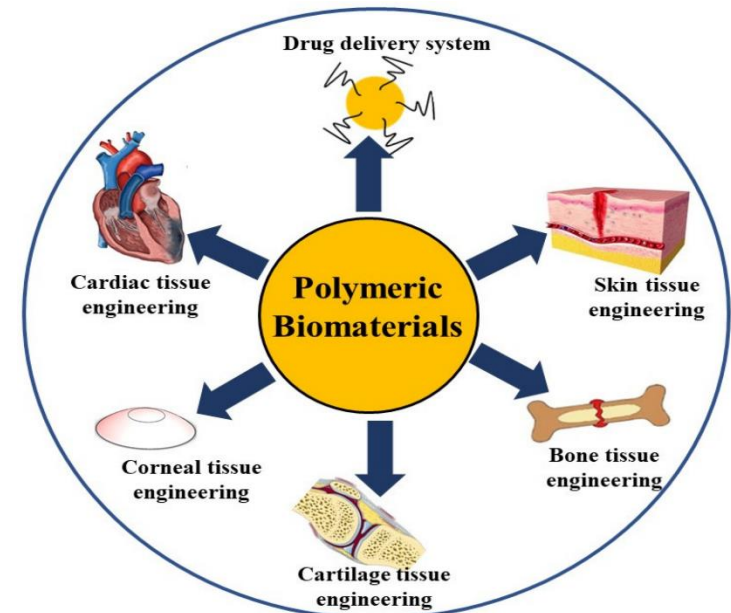
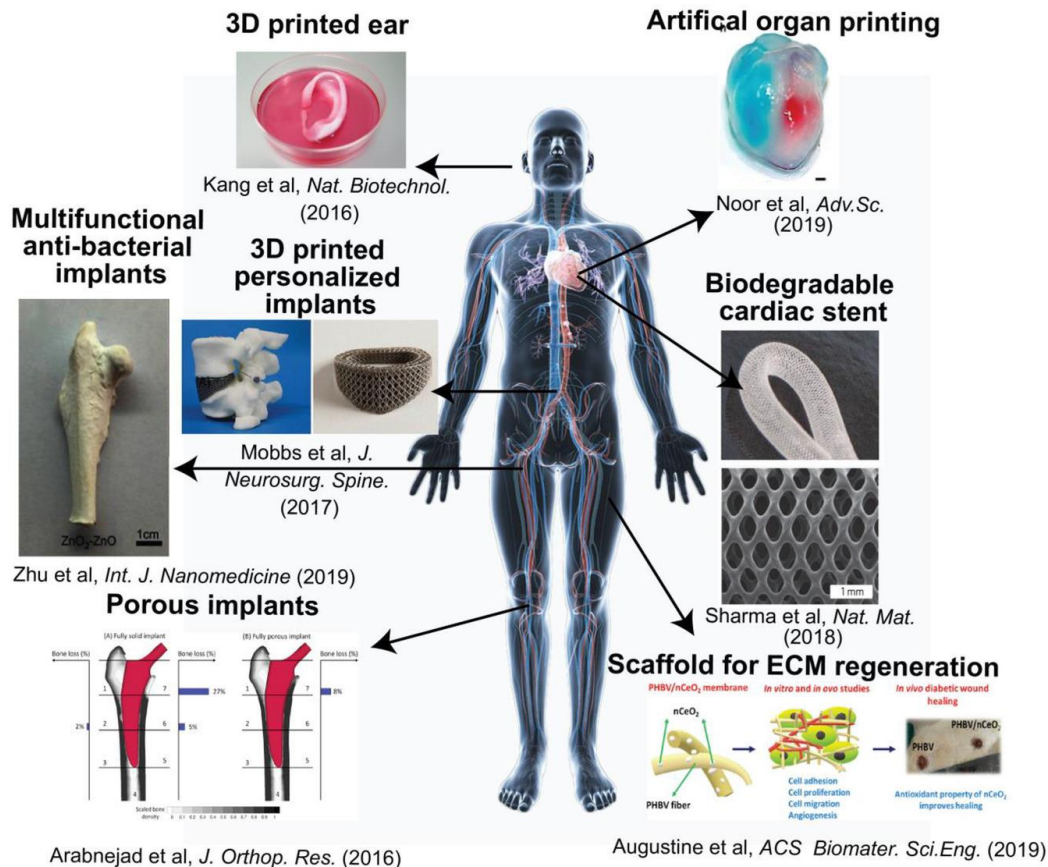
H. K. Raut, R. Das, Z. Liu, X. Liu, and S. Ramakrishna, "Biocompatibility of Biomaterials for Tissue Regeneration or Replacement," *Biotechnology Journal*, vol. 15, no. 12, p. 2000160, 2020.

C. Kalirajan, A. Dukle, A. J. Nathanael, T.-H. Oh, and G. Manivasagam, "A Critical Review on Polymeric Biomaterials for Biomedical Applications," *Polymers*, vol. 13, no. 17, Art. no. 17, Jan. 2021, doi: 10.3390/polym13173015.

Τι είναι ένα πολυμερές βιοϋλικό;



Examples of Biomaterials for Restoration of Tissue Function



Schematic illustrating the applications of polymeric biomaterials in different biomedical field.

A schematic of recent biomaterials developed for application in a variety of tissue engineering applications.



Τι είναι το πολυμερές;

- Πολυμερή ονομάζονται οι χημικές ενώσεις με μεγάλα μόρια, τα μακρομόρια, που σχηματίζονται από τη σύνδεση πολλών όμοιων μικρών μορίων που λέγονται "μονομερή".
- Αν κάποιος παραβλέψει τις τελικές χρήσεις οι διαφορές, μεταξύ όλων των πολυμερών καθορίζονται από τις **διαμοριακές** και **ενδομοριακές** δυνάμεις μεταξύ των μορίων και των λειτουργικών ομάδων τους.

▶ "polymer," *The Free Dictionary*. Available: <https://www.thefreedictionary.com/polymer>



Πολυμερή

Διάκριση

Τα πολυμερή διακρίνονται εκ της προέλευσής τους σε φυσικά πολυμερή και συνθετικά πολυμερή.

► Φυσικά

Φυσικά πολυμερή είναι για παράδειγμα το DNA, το καουτσούκ, το άμυλο, η κυτταρίνη, οι πρωτεΐνες κ.λπ.

► Συνθετικά

Συνθετικά πολυμερή είναι αυτά που παράγονται με τη βοήθεια της χημείας, και περιλαμβάνουν: τα πλαστικά, πολυαιθυλένιο, πολυπροπυλένιο, πολυστυρόλιο, σιλικόνη και πολλά άλλα.

Συνθετικά Πολυμερή

Πλεονεκτήματα συνθετικών πολυμερών

- ▶ Ease of manufacturability
- ▶ Process ability
- ▶ Reasonable cost

Απαιτούμενες ιδιότητες

- ▶ Biocompatibility
- ▶ Sterilizability
- ▶ Physical Property
- ▶ Manufacturability

Εφαρμογές

- ▶ Medical disposable supplies,
- ▶ Prosthetic materials,
- ▶ Dental materials,
- ▶ Implants,
- ▶ Polymeric drug delivery,
- ▶ Tissue engineering products.



Πλαστικά υλικά

- ▶ Η χρήση πλαστικών στον τομέα της υγείας περιλαμβάνει αρκετά ξεχωριστά βιοϋλικά συμπεριλαμβανομένων υλικών μιας χρήσης.
- ▶ Χρησιμοποιούνται κυρίως σε ιατρικές συσκευές και σχετικά προϊόντα ή συσκευασίες τους.



Αγορά πλαστικών υλικών

- Τα αντικείμενα για περισσότερες της μιας χρήσης αποτελούν το 50% του συνόλου.
- Τα θερμοπλαστικά κυριαρχούν προς το παρόν στην αγορά με ποσοστό λίγο μικρότερο του 50%.
- Περίπου 80% των πολυμερών που χρησιμοποιούνται στην ιατρική βιομηχανία είναι PVC, πολυπροπυλένιο και πολυστυρένιο.



Η επιστήμη των πολυμερών και η τεχνολογία της επεξεργασίας τους

Η επιτυχία του σχεδιασμού των προϊόντων απαιτεί γνώσεις σχετικές με:

Τις απαιτήσεις του τελικού προϊόντος.



Την τεχνολογία επεξεργασίας των εμπορικών πολυμερών.



Τη συμπεριφορά των πολυμερών.



Το σχετικό κόστος και τους παράγοντες της αγοράς.





Πολυμερισμός

- ▶ Κεντρικός πυλώνας της επιστήμης και της τεχνολογίας των πολυμερών είναι η μοριακή δομή.
- ▶ Η δομή δεν υπαγορεύει μόνο τις τελικές ιδιότητες του προϊόντος, αλλά και τον τύπο σύνθεσης του πολυμερούς και τις πιθανές μεθόδους επεξεργασίας.

Structural
Modification

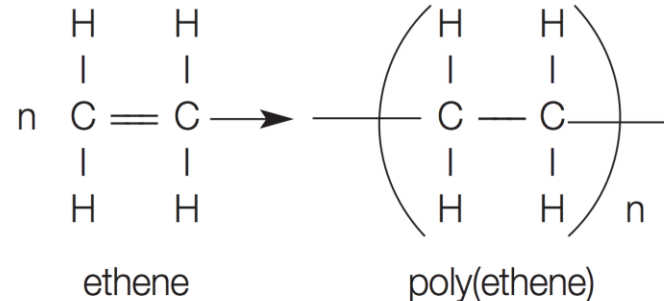


- Molecular Weight
- Cross-linking
- Effect of Temperature



Η δομή των πολυμερών

- ▶ Το πιο απλό σε δομή πολυμερές είναι το πολυαιθυλένιο.
- ▶ Υπάρχουν πολυμερή που περιέχουν μόνο άνθρακα και υδρογόνο.
- ▶ Αυτά ονομάζονται υδρογονάνθρακες (π.χ. πολυπροπυλένιο, πολυβουτυλένιο, πολυστυρένιο, πολυμεθυλπεντένιο).





Η δομή των πολυμερών

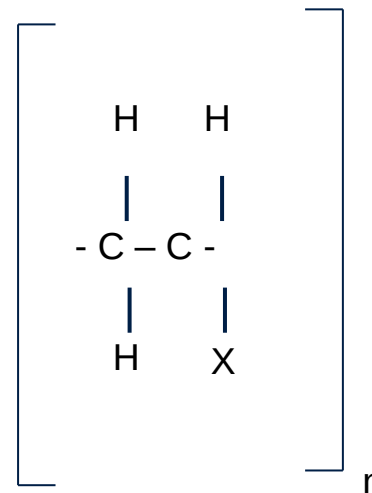
- ▶ Αν και οι κύριες βασικές μονάδες των πολυμερών είναι ο άνθρακας και το υδρογόνο, μπορεί να περιλαμβάνονται και άλλα χημικά στοιχεία.
- ▶ Οξυγόνο, χλώριο, φθόριο, άζωτο, σιλικόνη, φώσφορος και θείο είναι μερικά από τα υλικά που συναντάμε στη μοριακή δομή των πολυμερών.
- ▶ Το PVC (πολυβινυλοχλωρίδιο) περιέχει χλώριο.
- ▶ Το νάιλον περιέχει άζωτο.
- ▶ Το τεφλόν περιέχει χλώριο.
- ▶ Ο πολυεστέρας και οι πολυάνθρακες περιέχουν οξυγόνο.
- ▶ Τέλος, ανόργανα πολυμερή όπως σιλικόνες (πολυσυλοξάνες) και πολυφωσφαζένια.



Η δομή των πολυμερών

Ομο-πολυμερές

01	Αν $X=H$ τότε πολυαιθυλένιο	✓ πολυαιθυλένιο
02	Αν $X=CH_3$	✓ πολυπροπυλένιο
03	Αν $X=Cl$	✓ πολυβινυλοχλωρίδιο
04	Αν $X=$ δακτύλιος βενζενίου	✓ πολυστηρένιο



Σύνδεση και δομή των πολυμερών

- Δεσμοί στην αλυσίδα: ομοιοπολικοί.
- Μοριακοί δεσμοί:
 - ✓ Μόνιμο δίπολο
 - ✓ Δυνάμεις επαγωγής: επαγωγικό δίπολο
 - ✓ Δεσμοί υδρογόνου
 - ✓ Απωθητικές δυνάμεις (αρχή Pauli)
 - ✓ Αλληλεπίδραση Van der Waals

Synthetic Polymers Used as Biomaterials



Synthetic Polymers Used as Biomaterials

Polyvinylchloride (PVC)

- ▶ Amorphous & rigid polymer
 - ▶ High melt viscosity
 - ▶ Made flexible and soft by the addition of plasticizers
 - ▶ For: blood and solution bag, surgical packaging
- ▶ Polymethyl metacrylate (PMMA)
 - ▶ Resistant to inorganic solutions
 - ▶ Excellent optical properties
 - ▶ For: Blood pump and reservoir, implantable ocular lenses, bone cement



Synthetic Polymers Used as Biomaterials

Polypropylene (PP)

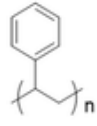
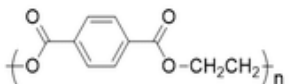
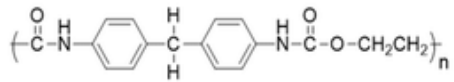
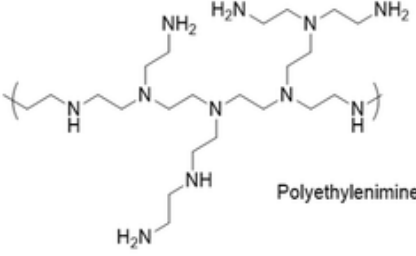
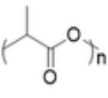
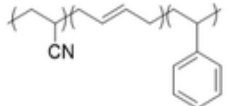
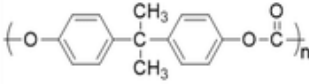
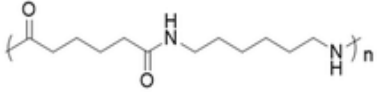
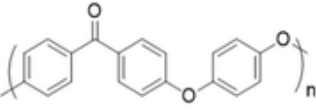
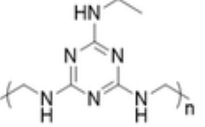
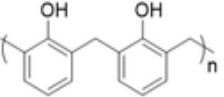
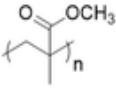
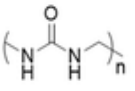
- ▶ High tensile
- ▶ Excellent stress-cracking resistant
- ▶ For: Disposable syringes, blood oxygenator membrane, artificial vascular grafts

Polystyrene (PS)

- ▶ Unmodified General Purpose Polystyrene (GPPS)
 - Good transparency, ease of fabrication, thermal stability, relatively high modulus
 - Used in tissue culture flasks, vacuum canisters, filterwave.



Πολυμερή

				
Polystyrene	Polyethylene terephthalate	Polyethylene	Polyvinyl chloride	Polyvinylidene chloride
				
Polypropylene	Polyurethane	Polyethylenimine		
				
Polylactic acid	Acrylonitrile butadiene styrene	Polycarbonate		
				
Nylon	Polyether ether ketone		Polytetrafluoroethylene	
				
Melamin formaldehyde	Phenolics formaldehyde	Poly(methyl methacrylate)	Urea formaldehyde	

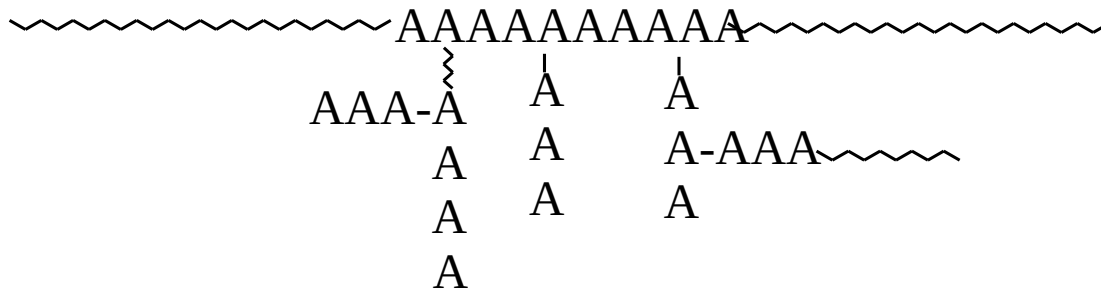
Κατηγορίες πολυμερών

Κατηγορίες πολυμερών Ανάλογα με την Χημική τους Δομή

Ομοπολυμερή που προέρχονται από επανάληψη της ίδιας δομικής μονάδας.



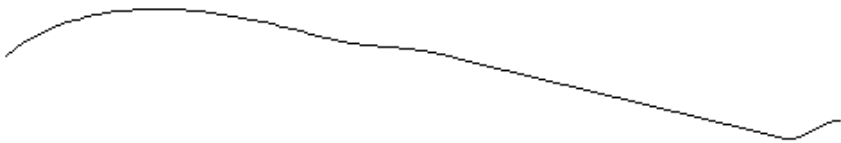
γραμμικό ομοπολυμερές (linear)



διακλαδισμένο πολυμερές
(branched polymer)

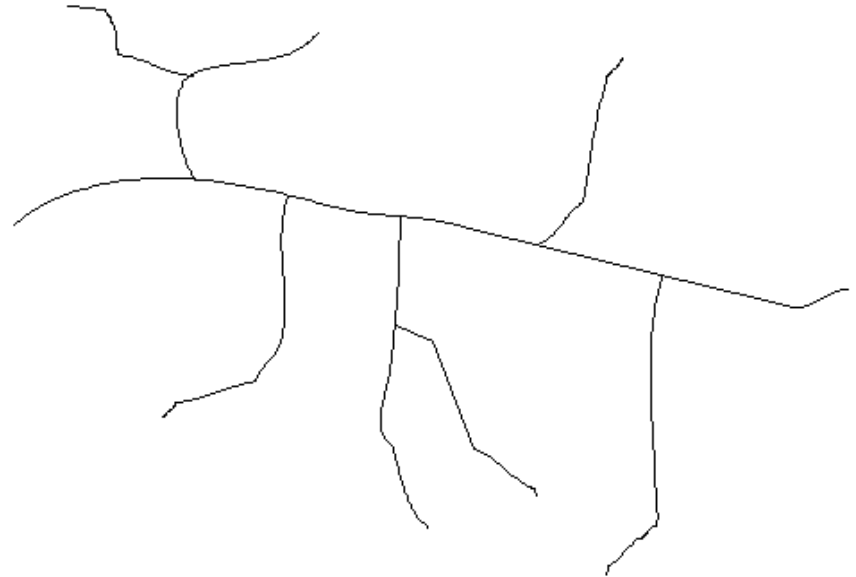
HDPE vs LDPE

HDPE



a linear polymer

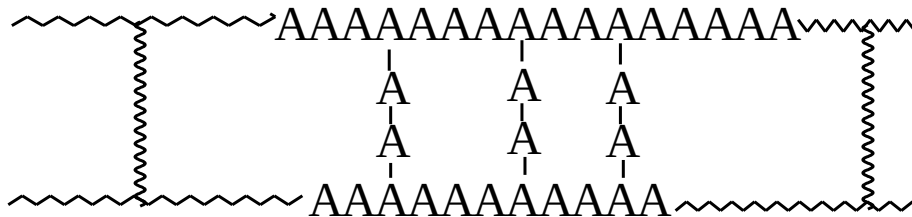
LDPE



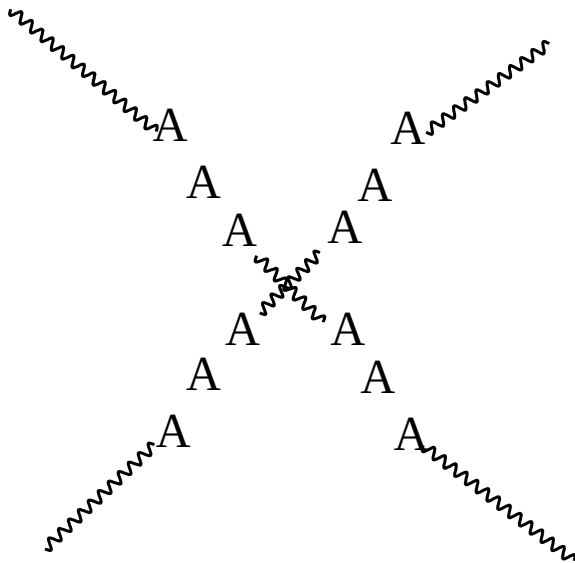
a branched polymer

Οι διακλαδώσεις αυξάνουν τον όγκο και επομένως μειώνουν την πυκνότητα του πολυμερούς

Κατηγορίες πολυμερών Ανάλογα με την Χημική τους Δομή



διακλαδισμένο πολυμερές
σε σχήμα σκάλας
(ladder polymer)



διακλαδισμένο πολυμερές
σε σχήμα αστεριού
(star polymer)

Κατηγορίες πολυμερών Ανάλογα με την Συμπεριφορά τους στην Θέρμανση

- **Θερμοπλαστικά** πολυμερή ορίζονται ως υλικά τα οποία μαλακώνουν, τήκονται και ρέουν όταν εφαρμόζεται ζέστη. Τα κολλώδη στερεοποιούνται όταν κρυώνουν. Η πλειοψηφία των γνωστών πλαστικών μπορούν να επεξεργαστούν εκ νέου (πολυστυρένιο, πολυβινυλοχλωρίδιο).
- ▶ **Θερμοσκληρυνόμενα** είναι τα πολυμερή μόνιμης διαμόρφωσης θερμοκρασίας, διαμορφώνεται μέσα σε ένα δεδομένο δίκτυο μέσω της δράσης ενός καταλύτη - ζέστη, ακτινοβολία ή συνδυασμός αυτών των παραγόντων - κατά τη διάρκεια διασταύρωσης ατόμων. η διαδικασία έχει σαν αποτέλεσμα τα θερμοσκληρυνόμενα να μην τήκονται εύκολα και να μην διαλύονται εύκολα.
- Πολυμερή που έχουν την δυνατότητα κρυστάλλωσης λέγονται **κρυσταλλικά**, ενώ εκείνα χωρίς κρυσταλλικότητα λέγονται **άμορφα**. Όταν συνυπάρχουν κρυσταλλικές και άμορφες περιοχές το υλικό λέγεται **ημικρυσταλλικό**.

Θερμοπλαστικά

Ιδιότητες:

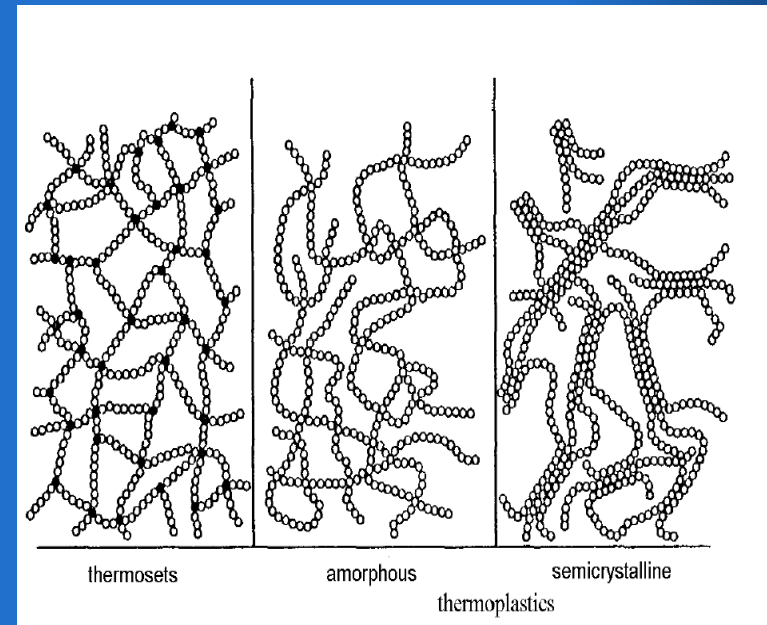
- Τυχαία δομή.
 - Άμορφα
 - Καλή διαύγεια.
 - Ευρεία θερμοκρασία τήξεως.
 - Χαμηλή ελάττωση καλουπιού ($<0.005 \text{ in./in.}$).
 - Ακρυλικά, πολυακρυλικά, PETG, πολυστυρένια, PVC, TPU.
- ▶ Μετάπτωση σε γυαλί στο T_g : αρχικό σημείο μεγάλης κινητικότητας της αλυσίδας.
 - ▶ Αν τα πλαστικά είναι ημικρυσταλλικά: σημείο τήξεως των κρυστάλλων στο T_m .
 - ▶ - $T > T_g$: μπορεί να πάρει οποιοδήποτε σχήμα.
 - ▶ - $T < T_g$: εύρος χρήσεων.

Θερμοσκληρυνόμενα

Ιδιότητες:

- Σκληρά, ανθεκτικά, άκαμπτα.
 - Εξαιρετικά ανθεκτικά στις υψηλές θερμοκρασίες.
 - Δεν μπορούν να επεξεργαστούν εκ νέου.
 - Κρυσταλλικά.
 - Συγκολλητικά, φαινολικά, πολυεστέρας.
 - Άμορφα.
 - Λάστιχο, σιλικόνη, πολυουρεθάνη.
 - Δεν τήκονται.
 - Δεν διαλύονται.
 - Δεν διακυμαίνεται ο όγκος τους.
 - Η επεξεργασία γίνεται συνήθως πριν την διασταύρωση των ατόμων.
- Οι ρητίνες της κατηγορίας αυτής (εποξικές κόλλες, πολυεστέρες και φαινολικές ενώσεις) είναι βασικά στοιχεία πολλών δομικών συγκολλητικών ουσιών για ιατρικές εφαρμογές που δέχονται μεγάλη καταπόνηση καθώς και για την σύνδεση ακριβείας ηλεκτρονικών μερών.

- ▶ Τα θερμοπλαστικά μπορεί να είναι άμορφα ή να έχουν μια δομή παρόμοια με τα θερμοσκληρυνόμενα αλλά με χαμηλότερη πυκνότητα εσωτερικών δεσμών.



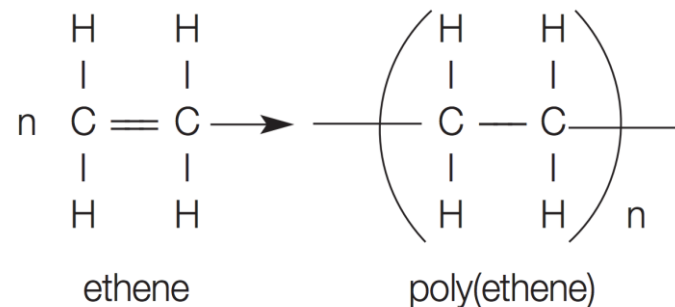
Ελαστομερή

- Δεν τήκονται.
- Δεν διαλύονται.
- Αλλάζουν οι διαστάσεις τους.
- Χρησιμοποιούνται σε $T > T_g$ (T_g συχνά μειώνεται από πλαστικοποιητές).

Πολυμερισμός

Πολυμερισμός Προσθήκης

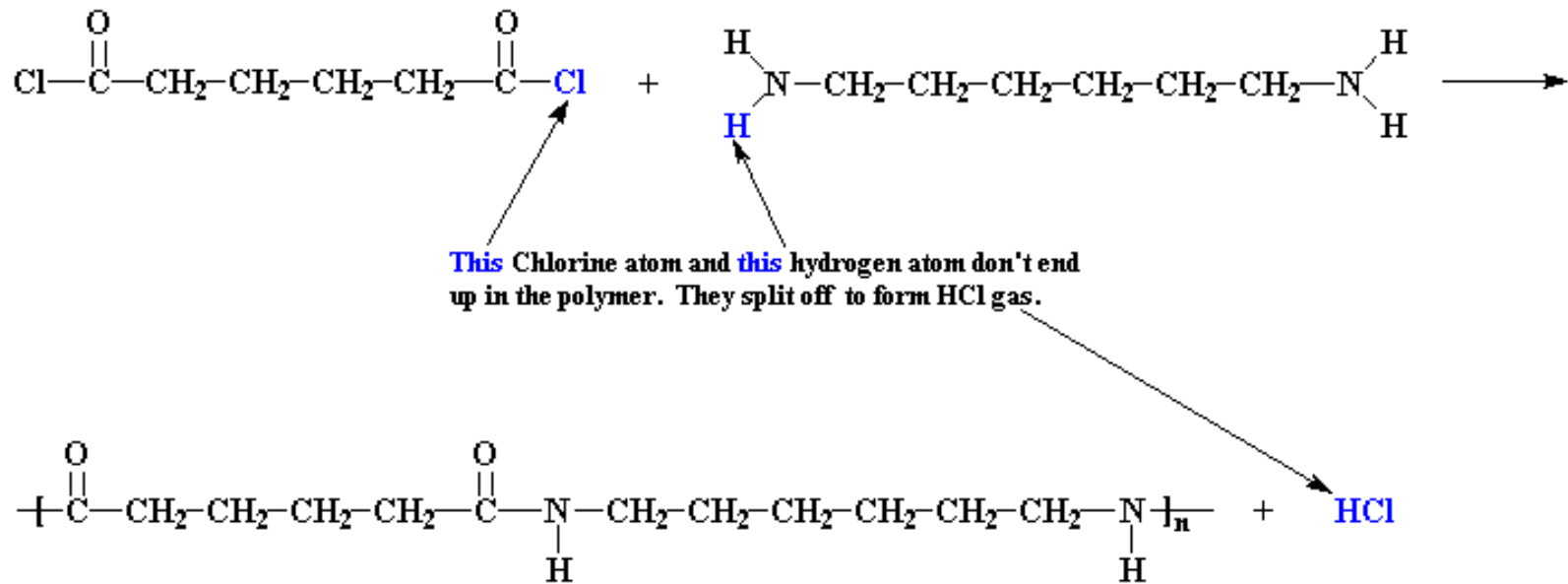
- Πολυμερισμός όπου ολόκληρο το μόριο του μονομερούς γίνεται μέρος του πολυμερούς.
- Το αιθυλένιο πολυμερίζεται και δημιουργεί το πολυαιθυλένιο.



Πολυμερισμός συμπύκνωσης

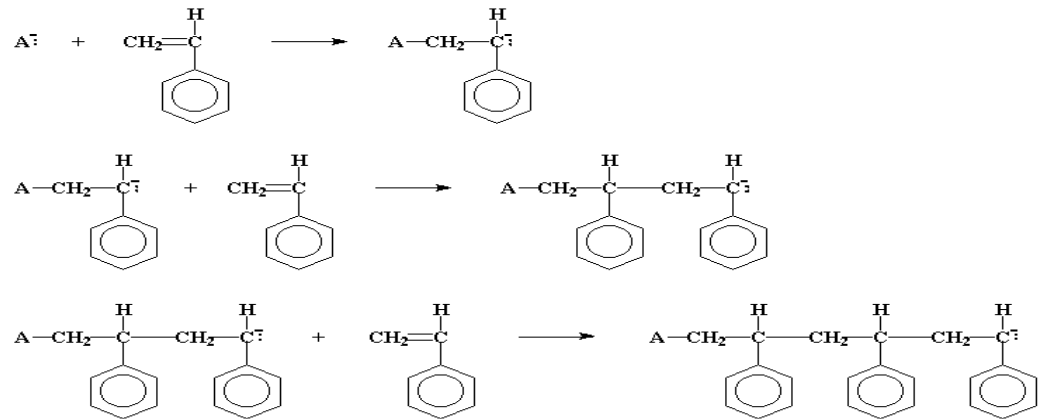
- Αντίδραση κατά την οποία μέρος του πολυμερούς αποβάλλεται όταν το μονομερές γίνεται μέρος του πολυμερούς.
- Το μέρος το οποίο αποβάλλεται είναι συνήθως ένα μικρό μόριο, όπως νερό, αέριο HCl .
- Πολυμερισμός του Nylon 6,6.
- Επειδή υπάρχει λιγότερη μάζα στο πολυμερές από τα συνολικά μονομερή στην αρχική τους μορφή λέμε ότι το πολυμερές συμπυκνώθηκε σε σχέση με το μονομερές.

Το Nylon 6,6 φτιάχνεται από εξαμεθυλενοδιαμίνη και αδιπικό οξύ

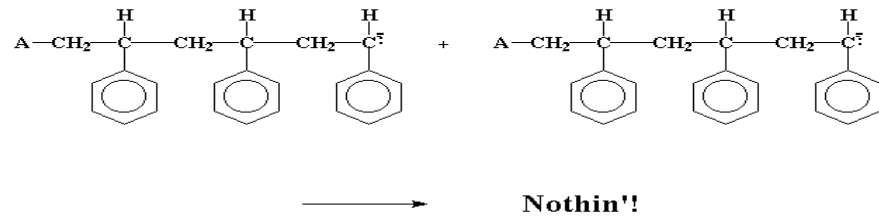


Πολυμερισμοί αύξησης αλυσίδας

- Τα μονομερή γίνονται μέρη της αλυσίδας (ένα κάθε φορά).

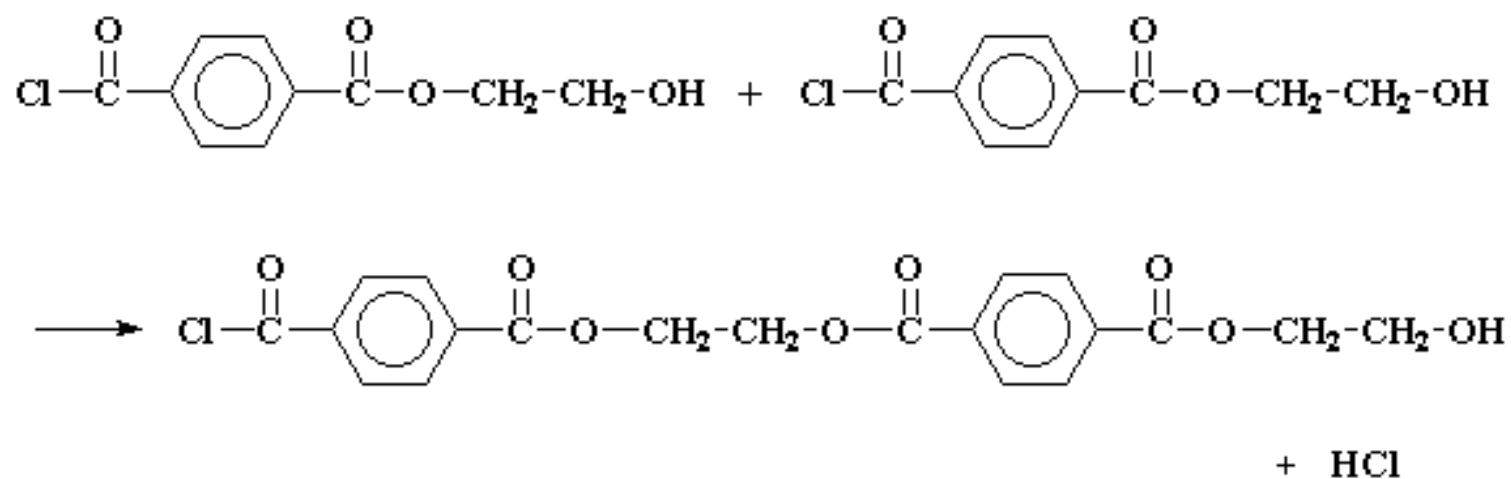


A chain growth polymerization: in the anionic polymerization of styrene, only styrene monomer can react with the growing polystyrene chain. Two growing chains won't react with each other.



Πολυμερισμοί βαθμιαίας αύξησης

- Αυτή η περίπτωση είναι πιο πολύπλοκη. Ενώ στον πολυμερισμό αύξησης αλυσίδας προστίθεται ένα μονομερές κάθε φορά, υπάρχει πιθανότητα πολλαπλών προϊόντων αντίδρασης.
- Παρακάτω περιγράφεται ο πολυμερισμός βαθμιαίας αύξησης δύο μονομερών, τερεφθαλικό χλωρίδιο και αιθυλενογλυκόλη, για να κατασκευάσουν έναν πολυεστέρα που ονομάζεται αιθυλενικό άλας τερεφθαλικού οξέος.

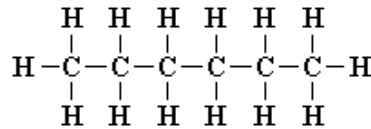


Two of our dimers are ganging up to form a tetramer.

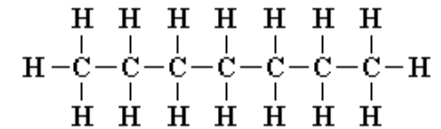
Μοριακό Βάρος Διασπορά

Μοριακό Βάρος

- Ας θεωρήσουμε ένα μικρό μόριο, το εξάνιο.
- Κάθε μόριο εξανίου έχει μοριακό βάρος 86.
- Αν τώρα προστεθεί στην αλυσίδα ακόμα ένας άνθρακας και ο κατάλληλος αριθμός ατόμων υδρογόνου, αυξάνουμε το μοριακό βάρος σε 100.



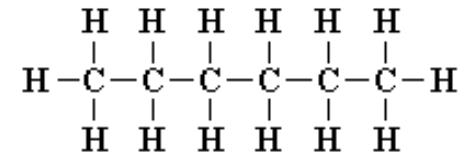
Hexane has one molecular weight, 86.



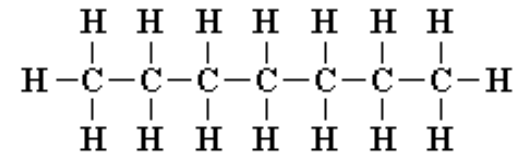
Lengthening the carbon chain by one carbon turns hexane into a completely different compound, heptane, molecular weight = 100.

Μοριακό Βάρος

- Το μοριακό βάρος άλλαξε, αλλά το μόριο δεν είναι πια εξάνιο, είναι επτάνιο.
- Αν έχουμε ένα μείγμα κάποιων μορίων εξανίου και επτανίου, το μείγμα δεν θα δρα ούτε σαν εξάνιο ούτε σαν επτάνιο.
- Οι ιδιότητες του μείγματος (το σημείο βρασμού, η πίεση, κλπ) δεν θα είναι αυτές του καθαρού εξανίου ή του καθαρού επτανίου.



Hexane has one molecular weight, 86.



Lengthening the carbon chain by one carbon turns hexane into a completely different compound, heptane, molecular weight = 100.

Διασπορά

- Μια πρωτεΐνη είναι ένα πολυμερές αμινοξέων που συνδέονται μεταξύ τους με μια γραμμική αλληλουχία, και όπως όλα τα μικρά μόρια έχει συγκεκριμένο μοριακό βάρος και θεωρείται μονοδιασπαρτικό.
- Όμως, τα εμπορικά συνθετικά πολυμερή όπως το HDPE, σχηματίζονται από μόρια διαφορετικού μοριακού βάρους.
- Ο αριθμός που αντιστοιχεί στο n , είναι ο βαθμός πολυμερισμού (DP).
- Έτσι, το μέσο μοριακό βάρος ενός πολυδιασπαρτικού πολυμερούς είναι ίσο με το προϊόν του DP και του MB του μονομερούς.

Μοριακό Βάρος

1. Αριθμητικό Μέσο Μοριακό Βάρος(M_n)

$$M_n = \frac{\text{βάρος}}{\text{μόρια}} = \frac{\sum N_x M_x}{\sum N_x}$$

2. Σταθμικό Μέσο Μοριακό Βάρος(M_w)

$$M_w = \frac{\sum C_x M_x}{\sum C_x} = \frac{\sum (N_x M_x)(M_x)}{\sum N_x M_x} = \frac{\sum N_x M_x^2}{\sum N_x M_x}$$

3. Πολυδιασπορά

$$\text{Πολυδιασπορά} = M_w/M_n$$

Επίδραση αυξανόμενης μοριακής μάζας στις ιδιότητες

Αυξανόμενη μοριακή μάζα

Αυξημένη Δύναμη

Αυξημένη δύναμη πρόκρουσης

Υψηλή αντίσταση

Μείωση της ροής και αντίσταση στην τήξη και το σπάσιμο

Αίτια

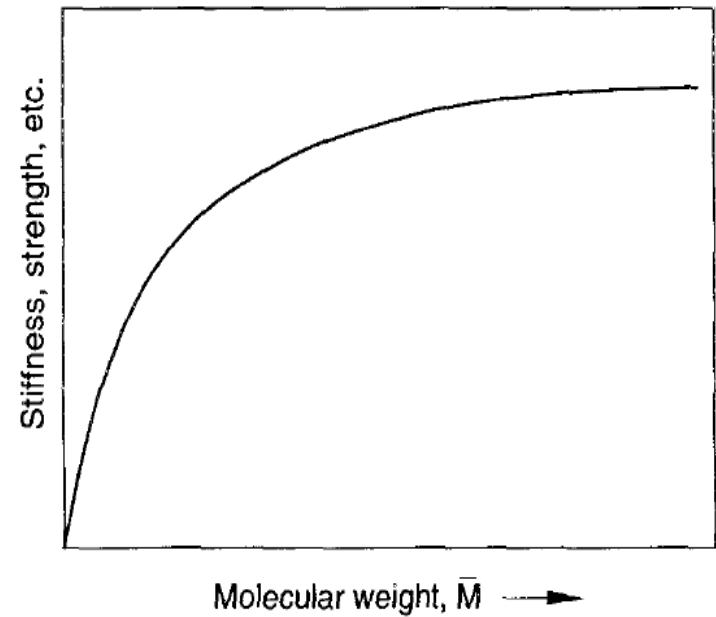
Υψηλότερες δυνάμεις μέσα στην αλυσίδα

Χαμηλός βαθμός κρυστάλλωσης σε αλυσίδες μεγάλου μήκους

Ισχυρότερες δυνάμεις αλυσίδας, όχι επιζήμια η διάσπαση

Περισσότερο μπλέξιμο

- ▶ Επίδραση του μοριακού βάρους στις μηχανικές ιδιότητες



Πειραματικός προσδιορισμός μοριακού βάρους

- Gel Permeation Chromatography.
- Laser Light Scattering.
- Viscometry.

Βιβλιογραφικές αναφορές

1. J. Park and R.S. Lakes, Biomaterials an Introduction, 3rd Edition, Springer, New York, 2007.
2. B.D. Ratner, A.S. Hoffman, Biomaterials Science, 2nd Edition: An Introduction to Materials in Medicine, Elsevier Academic Press, San Diego, 2004.
3. Biomaterials, Edited by J.Y. Wang and J.D. Bronzino, CRC Press, Boca Raton, 2007.
4. Patric Tresco, Biomaterials course, University of Utah
5. Materials Science and Engineering - An Introduction, 4th Ed, WD Callister, Jr.