

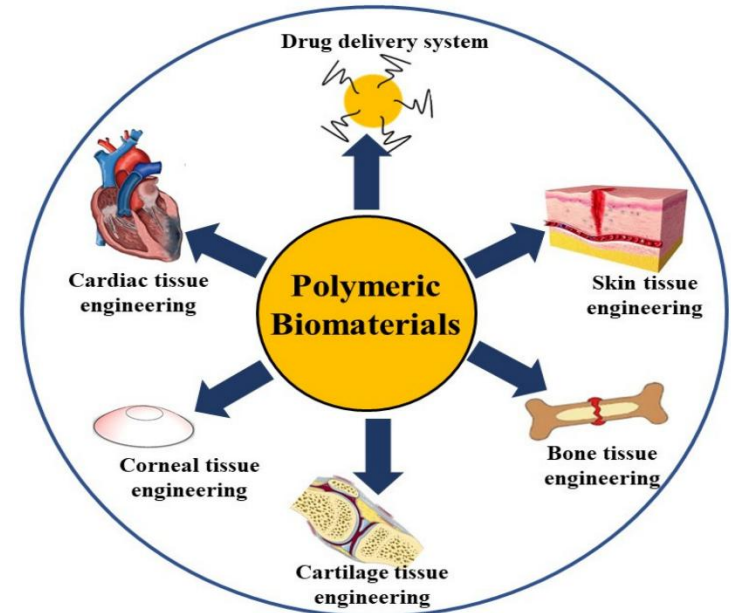
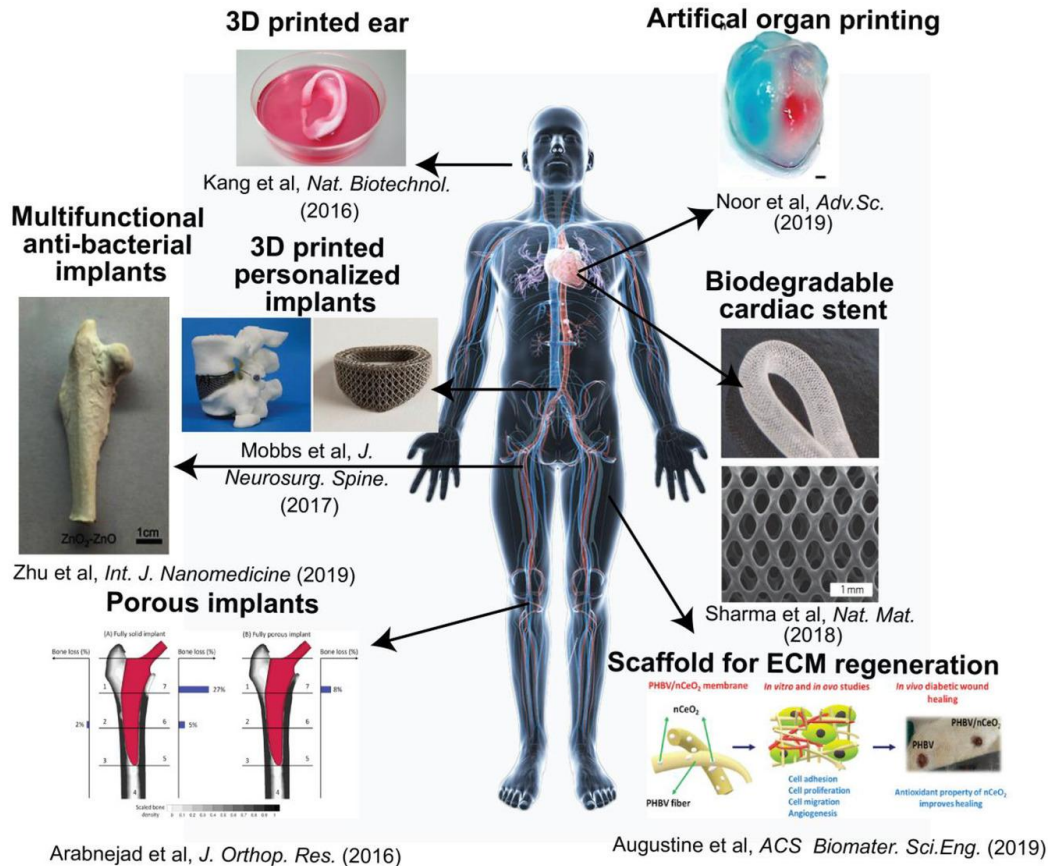
# Πολυμερή Υλικά

2

# Τι είναι ένα πολυμερικό βιοϋλικό;



## Examples of Biomaterials for Restoration of Tissue Function



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

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 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

- ▶ Ευκολία κατασκευής
- ▶ Επεξεργασιμότητα
- ▶ Λογικό κόστος

## Απαιτούμενες ιδιότητες

- ▶ Βιοσυμβατότητα
- ▶ Ικανότητα αποστείρωσης
- ▶ Φυσικές ιδιότητες
- ▶ Ευκολία κατασκευής

## Εφαρμογές

- ▶ Αναλώσιμα ιατρικά εφόδια,
- ▶ Προσθετικά υλικά,
- ▶ Οδοντιατρικά υλικά,
- ▶ Εμφυτεύματα,
- ▶ Πολυμερική χορήγηση φαρμάκων ,
- ▶ Προϊόντα μηχανικής ιστών.



# 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

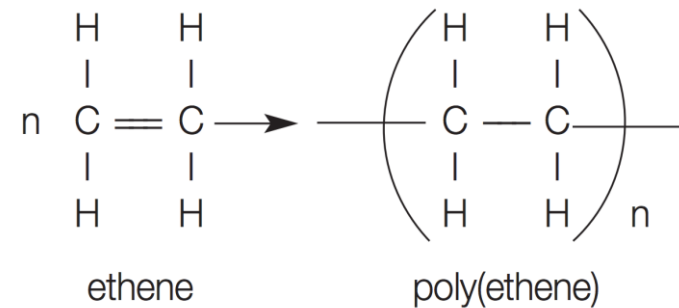


- Molecular Weight
- Cross-linking
- Effect of Temperature



# 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

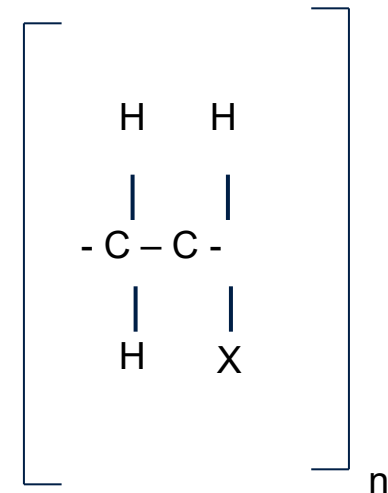
- ▶ Αν και οι κύριες βασικές μονάδες των πολυμερών είναι ο άνθρακας και το υδρογόνο, μπορεί να περιλαμβάνονται και άλλα χημικά στοιχεία.
- ▶ Οξυγόνο, χλώριο, φθόριο, άζωτο, πυρίτιο, φώσφορος και θείο είναι μερικά από τα υλικά που συναντάμε στη μοριακή δομή των πολυμερών.
- ▶ Το PVC (πολυβινυλοχλωρίδιο)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



# Η δομή των πολυμερών

## Ομοπολυμερές

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





# Σύνδεση και δομή των πολυμερών

- Δεσμοί στην αλυσίδα: ομοιοπολικοί.
- Μοριακοί δεσμοί:
  - ✓ Μόνιμο δίπολο
  - ✓ Δυνάμεις διπόλου-επαγωγικού διπόλου
  - ✓ Δεσμοί υδρογόνου
  - ✓ Απωθητικές δυνάμεις (αρχή Pauli)
  - ✓ Δυνάμεις 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)

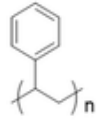
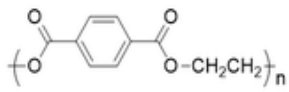




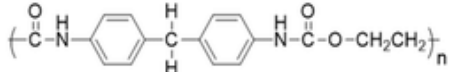
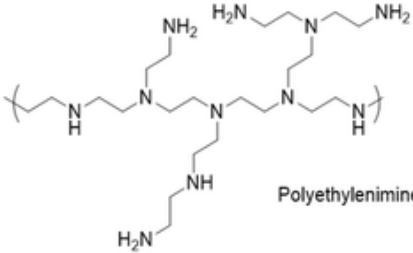
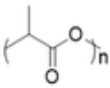
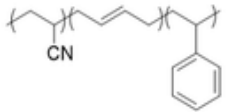
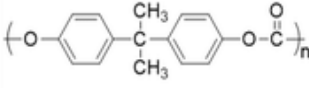
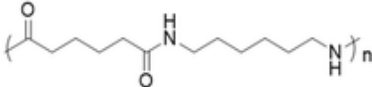
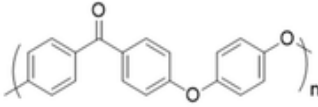

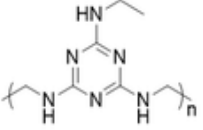
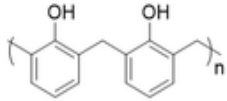
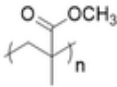
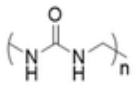
- ▶ High tensile
- ▶ Excellent stress-cracking resistant
- ▶ For: Disposable syringes, blood oxygenator membrane, artificial vascular grafts

## Polystyrene (PS)

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



# Πολυμερή

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

# Κατηγορίες πολυμερών

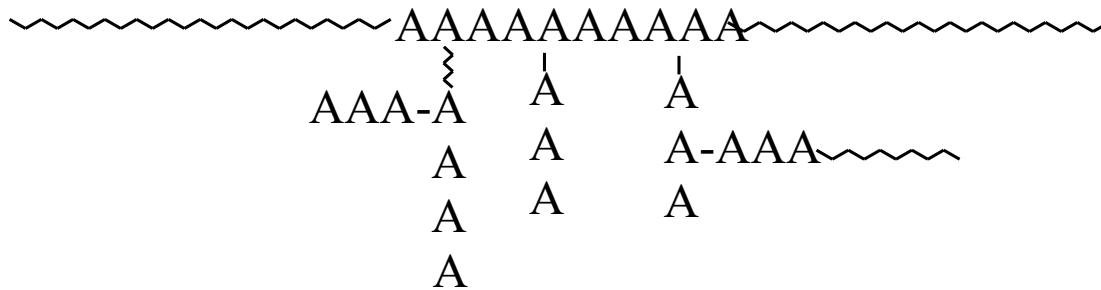


# Κατηγορίες πολυμερών Ανάλογα με την Χημική τους Δομή

Ομοπολυμερή που προέρχονται από επανάληψη της ίδιας δομικής μονάδας.



Γραμμικό ομοπολυμερές (linear homopolymer)

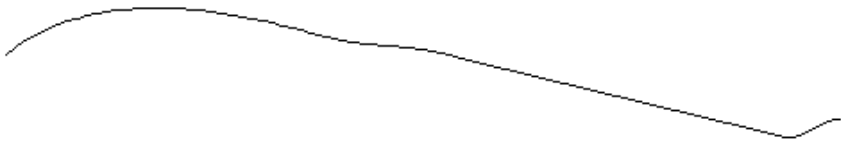


Διακλαδισμένο  
πολυμερές (branched polymer)



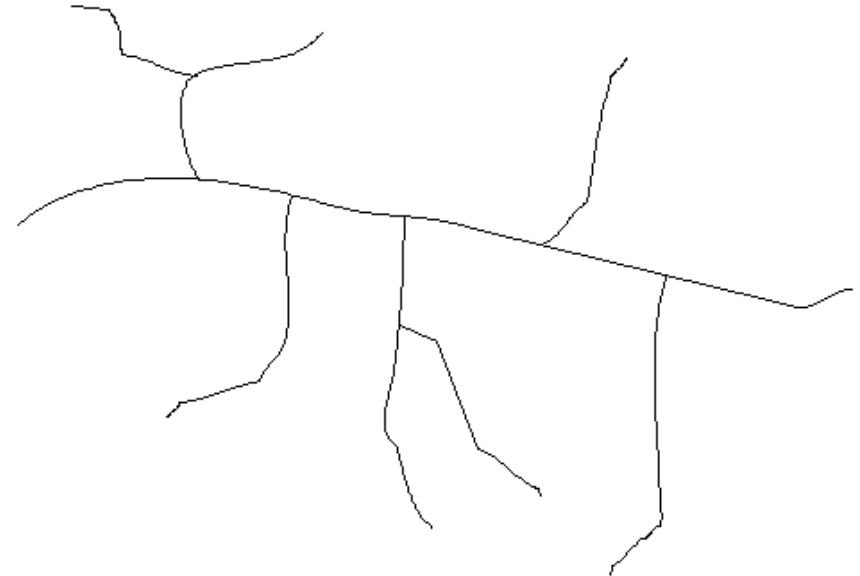
# HDPE vs LDPE

HDPE



a linear polymer

LDPE

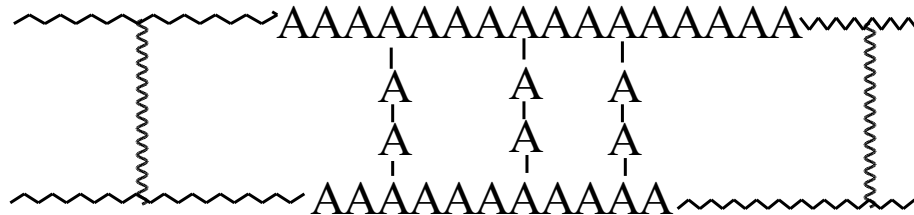


a branched polymer

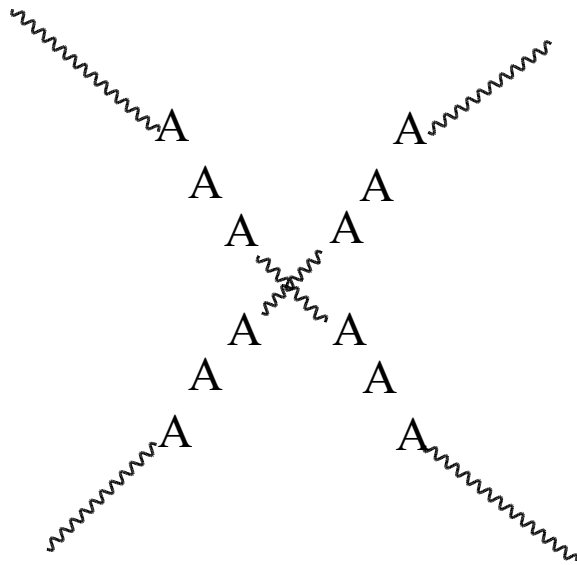
Οι διακλαδώσεις αυξάνουν τον όγκο και επομένως μειώνουν την πυκνότητα του πολυμερούς



# 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 τα υλικά τα οποία μαλακώνουν, τήκονται και ρέουν όταν εφαρμόζεται θερμότητα, ενώ στερεοποιούνται όταν ψυχθούν. Η πλειοψηφία των γνωστών πλαστικών είναι θερμοπλαστικά και μπορούν να επεξεργαστούν εκ νέου, όπως το πολυστυρένιο και το πολυβινυλοχλωρίδιο.
- **Θερμοσκληρυνόμενα** είναι τα πολυμερή μόνιμης διαμόρφωσης, τα οποία σχηματίζουν ένα τρισδιάστατο δικτυωτό μόρφωμα μέσω της δράσης θερμότητας, ακτινοβολίας ή καταλύτη, κατά τη διάρκεια της διασταύρωσης των πολυμερικών αλυσίδων. Η διαδικασία αυτή έχει ως αποτέλεσμα τα θερμοσκληρυνόμενα να μην τήκονται και να μην διαλύονται, ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες.
- Πολυμερή που έχουν την δυνατότητα κρυστάλλωσης λέγονται **κρυσταλλικά**, ενώ εκείνα που δεν παρουσιάζουν κρυσταλλικότητα λέγονται **άμορφα**. Όταν συνυπάρχουν κρυσταλλικές και άμορφες περιοχές, το υλικό λέγεται **ημικρυσταλλικό**.



# Θερμοπλαστικά

## Ιδιότητες:

- Τυχαία δομή.
  - Άμορφα
  - Καλή διαύγεια.
  - Ευρεία θερμοκρασία τήξεως.
  - Χαμηλή συστολή καλουπιού (<0.005 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.

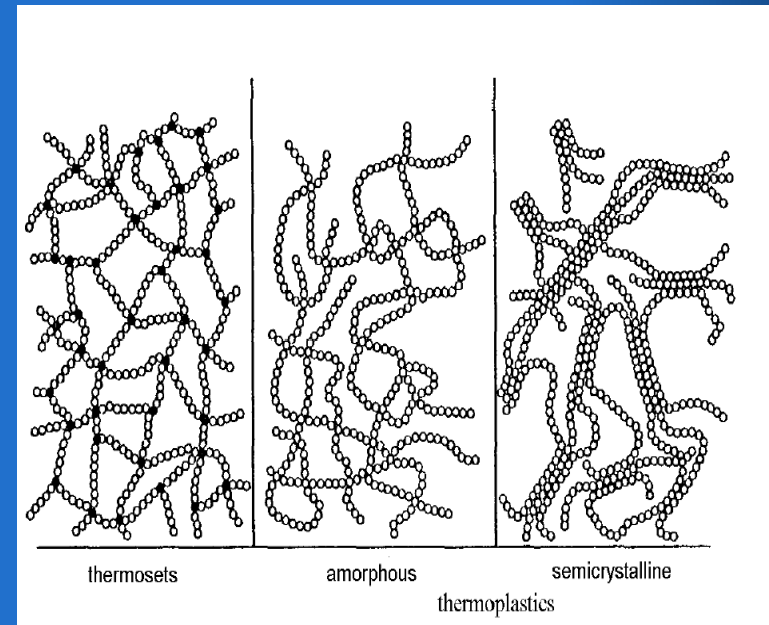


# Θερμοσκληρυνόμενα

## Ιδιότητες:

- Σκληρά, ανθεκτικά, άκαμπτα.
  - Εξαιρετικά ανθεκτικά στις υψηλές θερμοκρασίες.
  - Δεν μπορούν να επεξεργαστούν εκ νέου.
  - Συγκολλητικά, φαινολικά, πολυεστέρας.
  - Άμορφα.
  - Λάστιχο, σιλικόνη, πολυουρεθάνη.
  - Δεν τήκονται.
  - Δεν διαλύονται.
  - Δεν διακουμαίνεται ο όγκος τους - υψηλή διαστασιακή σταθερότητα
  - 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

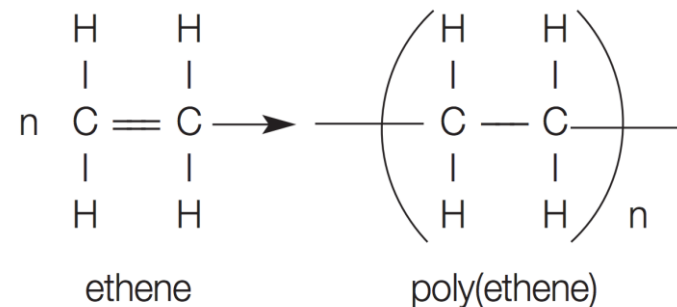
- Δεν τήκονται.
- Δεν διαλύονται.
- Αλλάζουν οι διαστάσεις τους.
- Χρησιμοποιούνται σε  $T > T_g$  ( $T_g$  συχνά μειώνεται από πλαστικοποιητές).

# Πολυμερισμός



# Πολυμερισμός Προσθήκης

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



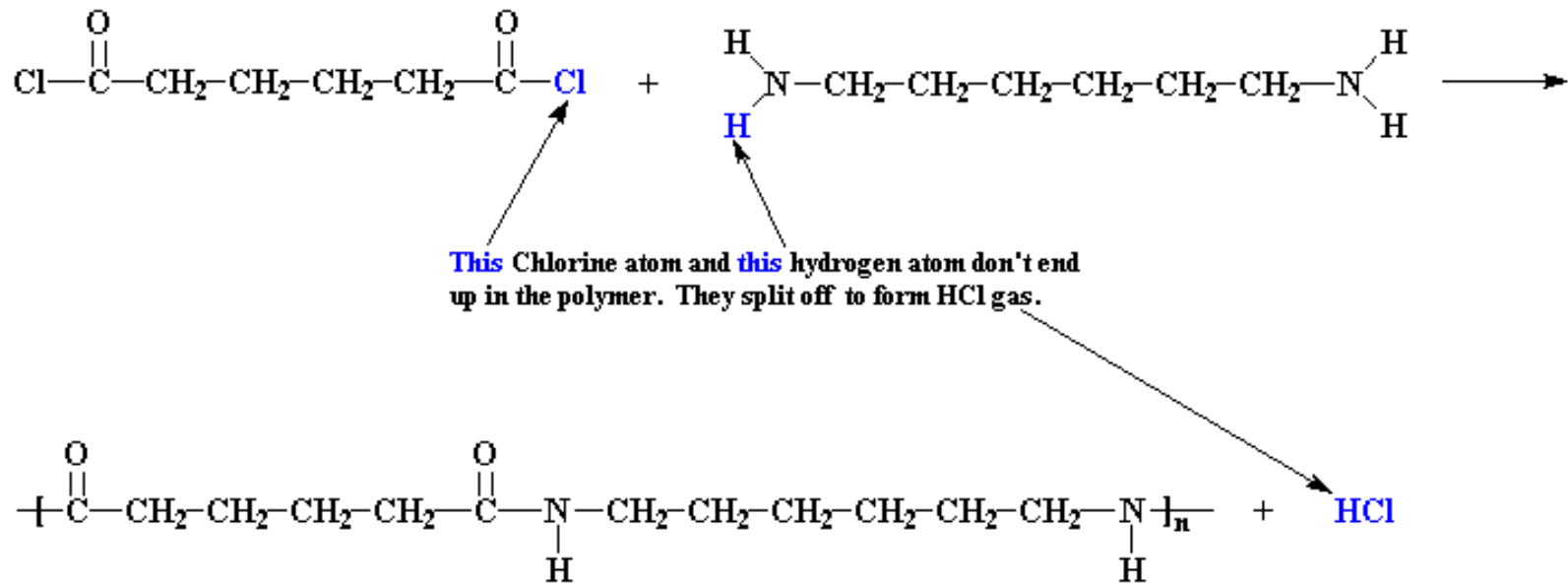


# Πολυμερισμός συμπύκνωσης

- 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.



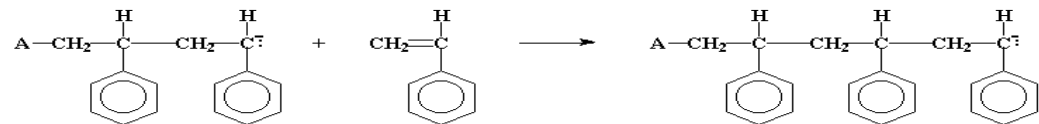
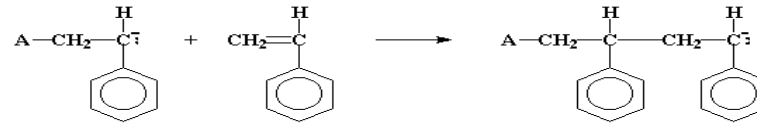
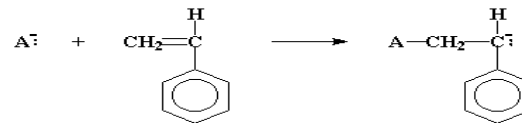
# Το Nylon 6,6 φτιάχνεται από εξαμεθυλενοδιαμίνη και αδιπικό οξύ



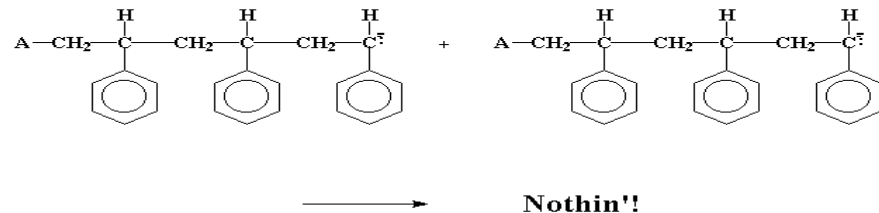


# Πολυμερισμοί αύξησης αλυσίδας

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



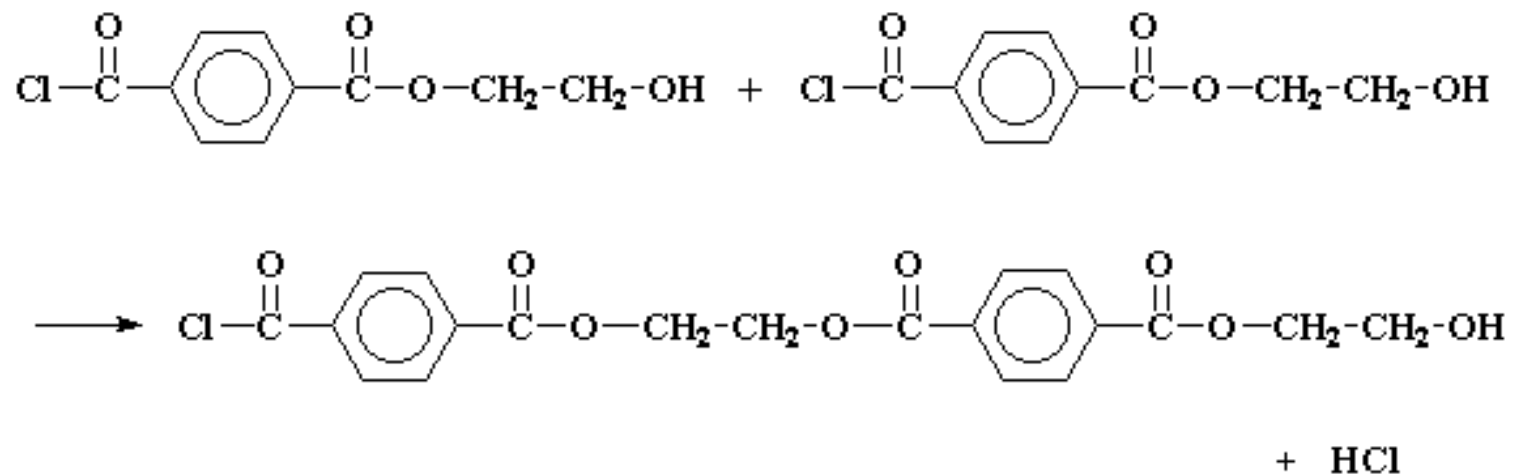
*A chain growth polymerization: in the anionic polymerization of styrene, only styrene monomer can react with the growing polystyrene chain. Two growing chains won't react with each other.*





# Πολυμερισμοί βαθμιαίας αύξησης

- Αυτή η περίπτωση είναι πιο πολύπλοκη. Ενώ στον πολυμερισμό αύξησης αλυσίδας προστίθεται ένα μονομερές κάθε φορά, στον πολυμερισμό βαθμιαίας αύξησης υπάρχει η δυνατότητα αντίδρασης μεταξύ μορίων διαφορετικού μεγέθους, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό πολλών ενδιάμεσων προϊόντων.
- Παρακάτω περιγράφεται ο πολυμερισμός βαθμιαίας αύξησης μεταξύ δύο μονομερών, του τερεφθαλικού χλωριδίου και της αιθυλενογλυκόλης, για την παρασκευή ενός πολυεστέρα, του πολυ(αιθυλενοτερεφθαλικού εστέρα).



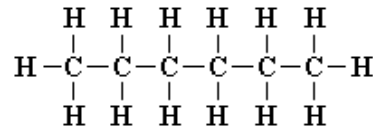
Two of our dimers are ganging up to form a tetramer.

# Μοριακό βάρος και πολυδιασπορά

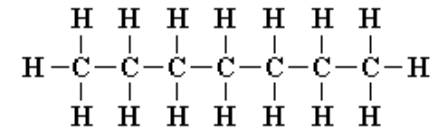


# Μοριακό Βάρος

- 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.

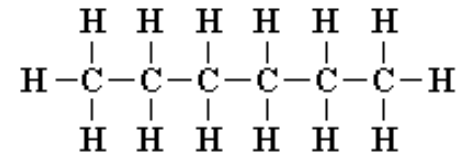


Lengthening the carbon chain by one carbon turns hexane into a completely different compound, heptane, molecular weight = 100.

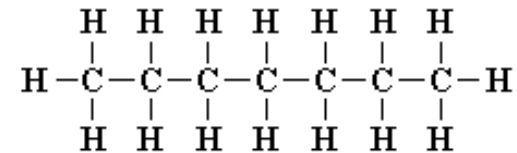


# Μοριακό Βάρος

- 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 μονοδιασπαρές.
- 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 πρόσκρουσης

Υψηλή αντίσταση

Μείωση της ροής και αντίσταση στην τήξη και το σπάσιμο

## Αίτια

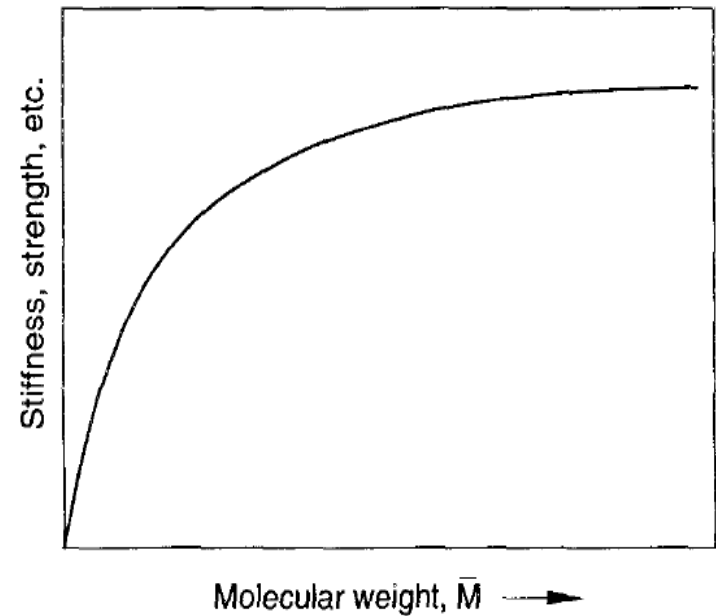
Υψηλότερες δυνάμεις μέσα στην αλυσίδα

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.