

ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ

ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

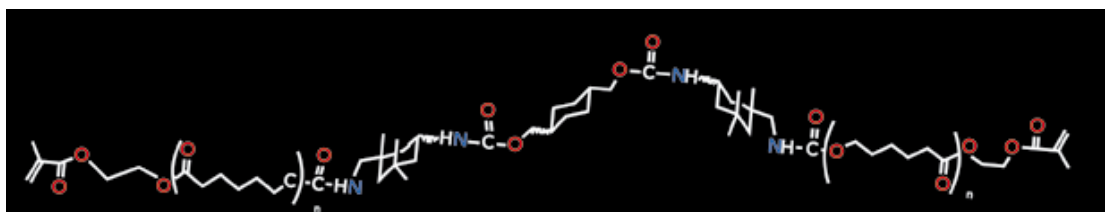
ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΣΥΝΘΕΤΟΥ

ΝΑΝΟΪΒΡΙΔΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ ΚΑΛΟΡΕ GC

ΚΕΡΙΑΟΥ ΙΝΑ Β., ΧΗΜΙΚΟΣ

ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ: ΚΑΘ. ΕΙΡΗΝΗ Δ. ΣΙΔΕΡΙΔΟΥ



ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2015

ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ

ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΚΕΡΙΔΟΥ ΙΝΑ Β., ΧΗΜΙΚΟΣ

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΣΥΝΘΕΤΟΥ

ΝΑΝΟΪΒΡΙΔΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ ΚΑΛΟΡΕ GC

εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας του Τομέα Χημικής
Τεχνολογίας και Βιομηχανικής Χημείας Τμήματος Χημείας του
Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Καθηγήτρια ΕΙΡΗΝΗ ΣΙΔΕΡΙΔΟΥ - Επιβλέπουσα Καθηγήτρια

Αναπλ. Καθηγητής ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΑΧΙΛΙΑΣ - Μέλος εξεταστικής επιτροπής

Αναπλ. Καθηγητής ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΜΠΙΚΙΑΡΗΣ - Μέλος εξεταστικής επιτροπής

Η τριμελής εξεταστική επιτροπή που ορίστηκε σύμφωνα με τη Γ.Σ.Ε.Σ. . 274/15-12-2014, για τη κρίση της Διπλωματικής Εργασίας της Κερίδου Ίνας, Χημικού, συνήλθε σε συνεδρίαση στο Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης την 29/06/2015, όπου παρακολούθησε την υποστήριξη της εργασίας με τίτλο ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΣΥΝΘΕΤΟΥ ΝΑΝΟΪΒΡΙΔΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ ΚΑΛΟΡΕ GC και την ενέκρινε με βαθμό 10.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	3
ΣΧΗΜΑΤΑ	4
ΠΙΝΑΚΕΣ	5
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ	5
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	7
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	8
ΣΚΟΠΟΣ.....	9
A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	10
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	11
1.1. ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ.....	11
2. ΣΥΝΘΕΤΑ ΟΔΟΝΤΙΑΤΡΙΚΑ ΥΛΙΚΑ	14
2.1. ΣΥΣΤΑΣΗ	14
2.1.1. Μονομερές (<i>monomer</i>).....	15
2.1.2. Ενισχυτική Ουσία/ Πληρωτικό υλικό (<i>reinforcingfiller</i>).....	18
2.1.3. Εκκινητής (<i>initiator</i>).....	23
2.1.4. Σταθεροποιητές Υπεριώδους (<i>UVstabilizer</i>).....	26
2.1.5. Παρεμποδιστές Πολυμερισμού (<i>Polymerization inhibitors</i>).....	26
2.1.6. Χρωστικές Ουσίες (<i>pigments</i>).....	27
2.1.7. Συζευκτικά Μέσα (<i>couplingagents</i>).....	27
2.2. ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΕΤΑΞΥ ΤΩΝ ΕΠΙΜΕΡΟΥΣ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΤΟΥ ΣΥΝΘΕΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ	27
2.2.1. Αλληλεπίδραση μονομερούς –ενισχυτικής ουσίας	27
2.2.1. Αλληλεπίδραση μονομερούς –εκκινητή	29
2.3. ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΒΕΛΤΙΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ.....	29
3. ΦΩΤΟΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ (PHOTOPOLYMERIZATION)	30
3.2. ΣΥΣΚΕΥΕΣ ΦΩΤΟΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ.....	32
4. ΡΟΦΗΣΗ/ΕΚΡΟΦΗΣΗ ΔΙΑΛΥΤΩΝ	34
4.1. ΔΙΑΛΥΤΕΣ ΩΣ ΥΓΡΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΤΡΟΦΩΝ-ΒΙΟΛΟΓΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ.....	36
5. ΚΑΛΟΡΕGC	37
5.1. ΓΕΝΙΚΑ	37
5.2. ΣΥΣΤΑΣΗ	38
5.3. ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	42
5.3.1. Συρρίκνωση πολυμερισμού (<i>polymerizationshrinkage</i>).....	42
5.3.2. Τεχνολογία της GC Corporation για τη μείωση της συρρίκνωσης (τάση).....	46



Β. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	48
6. ΥΛΙΚΑ – ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ	49
6.1. ΥΛΙΚΟ	49
6.2. ΔΙΑΛΥΤΕΣ	49
6.3. ΞΗΡΑΝΤΙΚΟ	50
7. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	51
7.1. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΙΣΚΙΟΥ	51
7.2. ΚΑΤΑΓΡΑΦΗ ΔΙΑΣΤΑΣΕΩΝ ΚΑΙ ΠΥΚΝΟΤΗΤΩΝ	52
7.3. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΡΟΦΗΣΗΣ/ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ	53
8. ΣΧΕΣΕΙΣ -ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ	54
Γ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	57
9. ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ	58
10. ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΟ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ	58
11. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	62
11.1. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ	62
11.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΟΥ ΠΟΣΟΥ ΡΟΦΗΣΗΣ ΚΑΙ ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ ΚΑΙ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ	64
11.3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΟΥ ΚΛΑΣΜΑΤΟΣ F ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ ΠΟΥ ΟΔΗΓΕΙ ΣΕ ΔΙΟΓΚΩΣΗ ΚΑΙ ΤΗΣ ΑΥΞΗΣΗΣ ΟΓΚΟΥ ..	71
11.4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΤΟΥ ΡΥΘΜΟΥ ΡΟΦΗΣΗΣ/ ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ	73
Γ. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	85
Ε. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	89
Δ. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	93

Σχήματα

ΣΧΗΜΑ 1. ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ ΤΟΥ BIS-GMA	13
ΣΧΗΜΑ 2. ΔΟΜΗ ΔΙΔΡΑΣΤΙΚΟΥ ΜΕΘΑΚΡΥΛΙΚΟΥ ΕΣΤΕΡΑ	15
ΣΧΗΜΑ 3. ΧΗΜΙΚΟΙ ΤΥΠΟΙ ΤΩΝ ΣΥΓΧΡΟΝΩΝ ΟΔΟΝΤΙΑΤΡΙΚΩΝ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ.	16
ΣΧΗΜΑ 4. Ο ΣΥΝΤΑΚΤΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ ΤΗΣ ΚΑΜΦΟΡΟΚΙΝΟΝΗΣ.	25
ΣΧΗΜΑ 5. Ο ΣΥΝΤΑΚΤΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ ΤΗΣ DMAEMA	25
ΣΧΗΜΑ 6. ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ ΣΑΛΥΚΙΛΙΚΟΥ ΦΑΙΝΥΛΙΟΥ	26
ΣΧΗΜΑ 7. ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ ΒΗΤ.	26
ΣΧΗΜΑ 8. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΕΙΣΑΓΩΓΗΣ ΠΛΗΡΩΤΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ ΣΤΗ ΣΥΡΡΙΚΝΩΣΗ.	43
ΣΧΗΜΑ 9. ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ ΤΟΥ ΜΟΝΟΜΕΡΟΥΣ DX-511.	47



Πίνακες

ΠΙΝΑΚΑΣ 1. ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΙΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΤΩΝ – ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ ΥΓΡΩΝ.....	36
ΠΙΝΑΚΑΣ 2. ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΚΑΛΟΡΕGC.....	38
ΠΙΝΑΚΑΣ 3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΡΟΦΗΣΗ.....	58
ΠΙΝΑΚΑΣ 4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΜΑΖΑΣ, ΟΓΚΟΥ, ΔΙΑΜΕΤΡΟΥ ΚΑΙ ΠΑΧΟΥΣ ΠΡΙΝ ΤΗ ΡΟΦΗΣΗ.....	59
ΠΙΝΑΚΑΣ 5. Ο ΟΓΚΟΣ ΤΟΥ ΔΙΣΚΙΟΥ ΣΕ ΚΑΘΕ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ.....	59
ΠΙΝΑΚΑΣ 6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΠΥΚΝΟΤΗΤΩΝ.....	60
ΠΙΝΑΚΑΣ 7. ΤΙΜΕΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΩΝ ΓΙΑ ΤΑ 4 ΔΙΣΚΙΑ ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ Η ₂ O.....	62
ΠΙΝΑΚΑΣ 8. ΤΙΜΕΣ ΤΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΚΥΚΛΟΥ ΡΟΦΗΣΗΣ/ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ.....	62
ΠΙΝΑΚΑΣ 9. ΤΙΜΕΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΔΙΑΛΥΤΩΝ/ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ.....	62
ΠΙΝΑΚΑΣ 10. ΤΙΜΕΣ ΤΩΝ ΟΓΚΩΝ ΤΩΝ ΔΙΣΚΙΩΝ ΣΤΟ ΚΥΚΛΟ ΡΟΦΗΣΗΣ/ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ.....	64
ΠΙΝΑΚΑΣ 11. ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΡΟΦΗΣΗΣ/ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ ΤΟΥ ΕΚΑΣΤΟΤΕ ΥΓΡΟΥ.....	65
ΠΙΝΑΚΑΣ 12. ΤΙΜΕΣ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ.....	70
ΠΙΝΑΚΑΣ 13. ΤΙΜΕΣ ΤΟΥ ΚΛΑΣΜΑΤΟΣ F ΚΑΙ ΤΟΥ % ΑΥΞΗΣΗΣ ΟΓΚΟΥ.....	71
ΠΙΝΑΚΑΣ 14. ΟΡΙΣΜΕΝΟΙ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΟΥ ΚΑΘΟΡΙΖΟΝΤΑΙ ΣΤΟ ΚΥΚΛΟ ΡΟΦΗΣΗΣ/ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ ΤΟΥ ΕΚΑΣΤΟΤΕ ΥΓΡΟΥ.....	80
ΠΙΝΑΚΑΣ 15. ΤΙΜΕΣ ΤΩΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΔΙΑΧΥΣΗΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΡΟΦΗΣΗ ΚΑΙ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΚΡΟΦΗΣΗ ΣΤΟ ΚΑΘΕ ΥΓΡΟ.....	82
ΠΙΝΑΚΑΣ 16. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΙΜΕΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΚΥΚΛΟ ΡΟΦΗΣΗΣ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ ΤΩΝ 4 ΔΙΣΚΙΩΝ.....	97
ΠΙΝΑΚΑΣ 17. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΙΜΕΣ ΤΟΥ ΚΥΚΛΟΥ ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ ΤΩΝ 4 ΔΙΣΚΙΩΝ.....	98
ΠΙΝΑΚΑΣ 18. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΙΜΕΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΚΥΚΛΟ ΡΟΦΗΣΗΣ ΤΟΥ ΤΕΧΝΗΤΟΥ ΣΑΛΙΟΥ ΤΩΝ 4 ΔΙΣΚΙΩΝ.....	99
ΠΙΝΑΚΑΣ 19. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΙΜΕΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΚΥΚΛΟ ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ ΤΟΥ ΤΕΧΝΗΤΟΥ ΣΑΛΙΟΥ ΤΩΝ 4 ΔΙΣΚΙΩΝ.....	100
ΠΙΝΑΚΑΣ 20. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΙΜΕΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΚΥΚΛΟ ΡΟΦΗΣΗΣ ΤΗΣ 75% v/v ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ/ΝΕΡΟΥ ΤΩΝ 4 ΔΙΣΚΙΩΝ.....	101
ΠΙΝΑΚΑΣ 21. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΙΜΕΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΚΥΚΛΟ ΡΟΦΗΣΗΣ ΤΗΣ 100% v/v ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ ΤΩΝ 4 ΔΙΣΚΙΩΝ.....	102
ΠΙΝΑΚΑΣ 22. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΙΜΕΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΚΥΚΛΟ ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ ΤΗΣ 100% v/v ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ ΤΩΝ 4 ΔΙΣΚΙΩΝ.....	103
ΠΙΝΑΚΑΣ 23. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΙΜΕΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΚΥΚΛΟ ΡΟΦΗΣΗΣ ΤΟΥ ΕΠΤΑΝΙΟΥ ΤΩΝ 4 ΔΙΣΚΙΩΝ.....	104
ΠΙΝΑΚΑΣ 24. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΙΜΕΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΚΥΚΛΟ ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ ΤΟΥ ΕΠΤΑΝΙΟΥ ΤΩΝ 4 ΔΙΣΚΙΩΝ.....	105
ΠΙΝΑΚΑΣ 25. ΔΙΑΜΕΤΡΟΣ ΤΩΝ ΔΙΣΚΙΩΝ (CM) ΣΤΟ ΚΥΚΛΟ ΡΟΦΗΣΗΣ ΚΑΙ ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ ΓΙΑ ΤΟ ΕΚΑΣΤΟΤΕ ΥΓΡΟ.....	106
ΠΙΝΑΚΑΣ 26. ΠΑΧΟΣ ΤΩΝ ΔΙΣΚΙΩΝ (MM) ΣΤΟ ΚΥΚΛΟ ΡΟΦΗΣΗΣ ΚΑΙ ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ ΓΙΑ ΤΟ ΕΚΑΣΤΟΤΕ ΥΓΡΟ.....	106
ΠΙΝΑΚΑΣ 27. ΜΑΖΕΣ ΤΩΝ ΔΙΣΚΙΩΝ ΣΤΟ ΝΕΡΟ ΚΑΙ ΣΤΟΝ ΑΕΡΑ ΤΟΥ ΕΚΑΣΤΟΤΕ ΥΓΡΟΥ.....	106

Διαγράμματα

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 1. ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΩΝ ΠΥΚΝΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΔΙΣΚΙΩΝ ΣΤΑ ΔΙΑΦΟΡΑ ΥΓΡΑ ΣΤΟΝ ΚΥΚΛΟ ΡΟΦΗΣΗΣ/ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ.....	63
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 2. ΤΙΜΕΣ ΤΩΝ ΟΓΚΩΝ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΣΤΟ ΚΥΚΛΟ ΡΟΦΗΣΗΣ/ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ.....	64
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 3. ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΟΥ ΣΥΝΘΕΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ ΣΤΟΝ ΕΚΑΣΤΟΤΕ ΥΓΡΟ.....	66
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4. ΠΟΣΟ ΑΥΞΗΣΗΣ ΤΗΣ ΜΑΖΑΣ ΤΟΥ ΕΚΑΣΤΟΤΕ ΥΓΡΟΥ.....	67
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5. ΠΟΣΟ ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ ΤΟΥ ΕΚΑΣΤΟΤΕ ΥΓΡΟΥ.....	68
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6. ΠΟΣΟ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΕΚΑΣΤΟΤΕ ΥΓΡΟΥ.....	68
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7. ΠΟΣΟ ΡΟΦΗΣΗΣ ΤΟΥ ΕΚΑΣΤΟΤΕ ΥΓΡΟΥ.....	69



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 8. ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΣΤΟΝ ΚΥΚΛΟ ΡΟΦΗΣΗΣ/ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ ΤΟΥ ΕΚΑΣΤΟΤΕ ΥΓΡΟΥ.....	70
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 9. ΕΞΑΡΤΗΣΗ ΤΟΥ ΡΟΦΟΥΜΕΝΟΥ ΥΓΡΟΥ ΜΕ ΤΟΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ	71
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 10. Η ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΟΥ ΟΓΚΟΥ ΣΤΟΥΣ ΔΙΑΛΥΤΕΣ/ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.	72
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 11. ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΗ ΔΙΟΓΚΩΣΗ.	72
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 12. ΓΡΑΜΜΙΚΗ ΕΞΑΡΤΗΣΗ ΤΗΣ ΑΥΞΗΣΗΣ ΤΟΥ ΟΓΚΟΥ ΜΕ ΤΟ ΡΟΦΟΥΜΕΝΟ ΔΙΑΛΥΤΗ/ΔΙΑΛΥΜΑ.	73
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 13. ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΡΟΦΗΣΗΣ (Α) ΚΑΙ ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ (Β) ΤΟΥ ΕΚΑΣΤΟΤΕ ΥΓΡΟΥ.	74
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 14. ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΟΥ ΕΚΑΣΤΟΤΕ ΡΟΦΟΥΜΕΝΟΥ ΚΑΙ ΕΚΡΟΦΟΥΜΕΝΟΥ ΥΓΡΟΥ.	75
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 15. ΠΟΣΟΣΤΟ ΑΥΞΗΣΗΣ ΤΗΣ ΜΑΖΑΣ ΤΟΥ ΥΓΡΟΥ ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΟ ΧΡΟΝΟ ΕΚΦΡΑΣΜΕΝΟ ΣΕ ΗΜΕΡΕΣ.	76
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 16. ΠΟΣΟΣΤΟ ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ ΤΟΥ ΕΚΑΣΤΟΤΕ ΥΓΡΟΥ ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΟ ΧΡΟΝΟ.....	76
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 17. ΠΟΣΟΣΤΟ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΤΗΣ ΜΑΖΑΣ ΤΟΥ ΕΚΑΣΤΟΤΕ ΥΓΡΟΥ ΜΕ ΤΟ ΧΡΟΝΟ ΕΚΦΡΑΣΜΕΝΟ ΣΕ ΛΕΠΤΑ.	77
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 18. ΠΟΣΟΣΤΟ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΜΑΖΑΣ ΤΟΥ ΕΚΑΣΤΟΤΕ ΥΓΡΟΥ ΜΕ ΤΟ ΧΡΟΝΟ.	78
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 19. ΡΥΘΜΟΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΤΗΣ ΜΑΖΑΣ ΤΟΥ ΕΚΑΣΤΟΤΕ ΥΓΡΟΥ, ΚΑΤΑ ΤΗ ΡΟΦΗΣΗ, ΜΕ ΤΟ ΧΡΟΝΟ.....	79
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 20. ΡΥΘΜΟΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΤΗΣ ΜΑΖΑΣ ΤΟΥ ΕΚΑΣΤΟΤΕ ΥΓΡΟΥ, ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΚΡΟΦΗΣΗ, ΜΕ ΤΟ ΧΡΟΝΟ.....	79
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 21. ΓΡΑΜΜΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ ΡΟΦΗΣΗΣ ΥΓΡΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΥΡΕΣΗ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΔΙΑΧΥΣΗΣ D_s	81
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 22. ΓΡΑΜΜΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ ΥΓΡΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΥΡΕΣΗ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΔΙΑΧΥΣΗΣ D_D	81
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 23. ΤΙΜΕΣ ΤΩΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΔΙΑΧΥΣΗΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΡΟΦΗΣΗ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ ΣΤΟ ΕΚΑΣΤΟΤΕ ΥΓΡΟ.....	82
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 24. ΤΙΜΕΣ ΤΩΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΔΙΑΧΥΣΗΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΚΡΟΦΗΣΗ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ ΣΤΟ ΕΚΑΣΤΟΤΕ ΥΓΡΟ.	83
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 25. ΤΙΜΕΣ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΔΙΑΧΥΣΗΣ ΤΟΥ ΕΚΑΣΤΟΤΕ ΥΓΡΟΥ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΡΟΦΗΣΗ ΚΑΙ ΤΗΝ ΕΚΡΟΦΗΣΗ.....	84



Περίληψη

Ο σκοπός της εργασίας είναι η μελέτη των φυσικοχημικών ιδιοτήτων ενός σύνθετου νανοϋβριδικού υλικού πολυμερικής μήτρας, του KaloreGC της εταιρίας «GCDentalProductsCorporation», με προέλευση το Τόκυο της Ιαπωνίας. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν διαλύτες/διαλύματα ως υγρά προσομοίωσης τροφών-βιολογικών υγρών, όπως το νερό, το τεχνητό σάλιο, η αιθανόλη και το επτάνιο.

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες που μελετώνται είναι η ρόφηση και εκρόφηση των υγρών, η αποβολή αναλλοίωτου μονομερούς. Οι ιδιότητες καταγράφονται μετά από παραμονή του σύνθετου υλικού στα διάφορα υγρά στους $37 \pm 0,1^\circ\text{C}$ αρχικά για τακτά χρονικά διαστήματα για τις πρώτες 30 ώρες και μετά η καταγραφή είναι περιοδική μέχρι το πέρας 30 ημερών όπου επέρχεται η σταθεροποίηση του φαινομένου, τόσο στον κύκλο της ρόφησης όσο και στο κύκλο της εκρόφησης. Επίσης, ακολουθεί διαστασιολόγηση του σύνθετου υλικού στο κύκλο ρόφησης/εκρόφησης.

Εν συνεχεία, απεικονίζονται γραφικά τα αποτελέσματα της μεταβολής της πυκνότητας, του όγκου, της μάζας, της διαλυτότητας, καθώς και του κλάσματος $f_{\text{που}}$ οδηγεί σε διόγκωση και αύξηση του όγκου, για όλα τα υγρά στον κύκλο ρόφησης/εκρόφησης. Επιπλέον, υπολογίζεται ο συντελεστής διάχυσης από την κλίση των καμπυλών ρόφησης κατά την ρόφηση και την εκρόφηση. Τέλος, πραγματοποιείται μελέτη της κινητικής του κύκλου ρόφησης/εκρόφησης για το εκάστοτε υγρό.

Από την μελέτη των διαγραμάτων παρατηρούμε ότι το διάλυμα αιθανόλης/νερού 75% v/v και η αιθανόλη παρουσιάζουν μια πιο έντονη επίδραση στις ιδιότητες του σύνθετου υλικού από ό,τι προκαλούν οι υπόλοιποι διαλύτες εξαιτίας της οργανόφιλης φύσης τους. Επίσης, για το λόγο ότι η ταχύτητα διάχυσης των υγρών εξαρτάται από τον συντελεστή διαλυτότητας, παρατηρούμε ότι οι συντελεστές διάχυσης του νερού και του σάλιου έχουν μεγαλύτερες τιμές έναντι των υπόλοιπων υγρών. Τέλος, γνωρίζουμε ότι η διόγκωση του υλικού οφείλεται στη εισροή του διαλύτη στο πολυμερικό δίκτυο με δεσμούς H. Έτσι, οι τιμές διόγκωσης της αιθανόλης και το νερού είναι μεγαλύτερες συγκριτικά με αυτές του SAGF[®] και του C₇H₁₆, λόγω της των δεσμών H που αναπτύσσουν με τα Bis-EMA και UDMA.



Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, στο σχολή Θετικών Επιστημών και συγκεκριμένα στο Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας του Τμήματος Χημείας κατά το ακαδημαϊκό έτος 2014-2015.

Στο σημείο αυτό αισθάνομαι την ανάγκη να εκφράσω τις ειλικρινείς και θερμές ευχαριστίες μου σε όσους συνέβαλαν στην ολοκλήρωση αυτής της εργασίας :

Και πρώτα απ' όλα, στην επιβλέπουσα καθηγήτριά μου κα. Ειρήνη Δ. Σιδερίδου για τη συνεχή καθοδήγηση, την αμέριστη υποστήριξη και τις ουσιώδεις συμβουλές, που μου παρείχε σε όλο αυτό το διάστημα.

Χρυστάω, επίσης, ένα μεγάλο ευχαριστώ στην υποψήφια διδάκτορα του εργαστηρίου κα. Ευαγγελία Χ. Βουβούδη για την άριστη συνεργασία που είχαμε στα πλαίσια εκπόνησης αυτής της εργασίας, τον πολύτιμο χρόνο που διέθεσε για να μου δώσει σημαντικά στοιχεία και εξηγήσεις πάνω στο θέμα, αλλά και για την προθυμία της και τη βοήθεια που ποτέ δε δίστασε να μου δώσει.

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Δημήτρη Σ. Αχιλιά και τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Δημήτρη Ν. Μπικιάρη για τις γνώσεις που μου μετέδωσαν, τη βοήθεια και τις εύστοχες υποδείξεις που μου παρείχαν καθ'όλη την διάρκεια του μεταπτυχιακού.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω πολύ τους γονείς μου, Βλαδίμηρο Κερίδη και Μζία Ουρτκμελίτζε, οι οποίοι υπήρξαν πάντα ένα ανεκτίμητο στήριγμα καθ'όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.



Σκοπός

Η ακόλουθη εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια ολοκλήρωσης του Μ.Δ.Ε. στη Χημεία με έμφαση στη Χημεία και Τεχνολογία Πολυμερών στο Εργαστήριο Οργανικής Τεχνολογίας του Τμήματος Χημείας Α.Π.Θ., και πραγματεύεται τη μελέτη φυσικών ιδιοτήτων και κινητικής ρόφησης/εκρόφησης ενός σύνθετου νανοϋβριδικού υλικού πολυμερικής μήτρας, του KaloreGC που χρησιμοποιείται σε αποκαταστάσεις οδοντοστοιχιών.

Το Kalore GC είναι ένα σύνθετο υλικό που αποτελείται κυρίως από το νέο υψηλού μοριακού βάρους μονομερές DX-511 της DuPont καθώς και από τα UDMA και Bis-EMA, αλλά και υψηλής πυκνότητας ακτινοσκιερά (HDR) προ-πολυμερισμένα υλικά πλήρωσεως.

Μελετάται η μεταβολή των φυσικών χαρακτηριστικών του συνθέτου σε διάφορους διαλύτες/διαλύματα, όπως το νερό, το τεχνητό σάλιο, η αιθανόλη και το επτάνιο, οι οποίοι παρομοιάζουν ένα περιβάλλον ανάλογο με αυτό της στοματικής κοιλότητας. Για τον ίδιο λόγο τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία 37 ± 1 °C, που είναι αυτή του σώματος. Συγκεκριμένα, μελετώνται η ρόφηση των διαφόρων διαλυτών/διαλυμάτων, η εκχύλιση του αναλλοίωτου μονομερούς από το πλέγμα (*διαλυτότητα*), η συρρίκνωση. Η απορρόφηση ενός διαλύτη συμβάλει στη δημιουργία μικρορωγμών ή σε υδρολυτική διάσπαση του υλικού, με αποτέλεσμα την αυξημένη φθορά δια τριβής και μειωμένη σταθερότητα χρώματος. Περαιτέρω ρόφηση του διαλύτη μπορεί να οδηγήσει και σε καταστροφή του υλικού λόγω καταστροφής της σύνδεσης της πολυμερικής οργανικής μήτρας και του ανόργανου πληρωτικού υλικού. Ωστόσο, μπορεί να παρατηρηθεί και διόγκωση του υλικού κατά τη διάρκεια της ρόφησης, με αποτέλεσμα να αντισταθμίζεται η συστολή που έχει υποστεί λόγω πολυμερισμού, επιτυγχάνοντας έτσι καλύτερη οριακή φραγή.

Τέλος, από την κλίση των καμπυλών ρόφησης μπορεί να υπολογιστεί ο συντελεστής διάχυσης των διαλυτών κατά την ρόφηση και την εκρόφηση.



Α. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ

ΜΕΡΟΣ



1.Εισαγωγή

Η συνεχώς αυξανόμενη σπουδαιότητα της αισθητικής εμφάνισης του ανθρώπου επιδρά έντονα στην άσκηση της επανορθωτικής οδοντιατρικής, στρέφοντας έτσι τους ασθενείς σε αναζήτηση βοήθειας στους οδοντιάτρους. Γι' αυτό το λόγο έγιναν προσπάθειες ανεύρεσης υλικών με ορισμένες βασικές, φυσικές, χημικές και αισθητικές ιδιότητες, όπως επαρκή αντοχή, ελαστικότητα, σταθερότητα διαστάσεων κατά την εφαρμογή, σταθερότητα χρώματος, αντοχή στα στοματικά υγρά, το σάλιο, το αίμα καθώς και άλλες ουσίες με τις οποίες έρχονται σε επαφή. Επιπροσθέτως, θα πρέπει να μην είναι τοξικά, να μην προκαλούν αλλεργίες, να εφαρμόζονται εύκολα και να έχουν χαμηλό κόστος.

1.1. Ιστορική Αναδρομή

Το 1851 ο Nelson Goodyear ανέπτυξε και πατεντάρισε μια διεργασία παραγωγής για την παρασκευή σκληρού ελαστικού, το οποίο ονόμασε Βουλκανίτη (Vulcanite). Η πρώτη βάση οδοντοστοιχίας κατασκευάστηκε το 1853 από Βουλκανίτη.



Εικόνα 1. Οδοντοστοιχία από Βουλκανίτη.

Λωρίδες από προπαρασκευασμένο ελαστικό τοποθετήθηκαν στο κυρίως καλούπι, απέναντι από ένα εκμαγείο και θερμάνθηκαν με ατμό υπό πίεση. Έτσι προέκυψε η βάση οδοντοστοιχίας στην οποία είχαν προστεθεί τα πορσελάνινα δόντια. Ο Βουλκανίτης παρουσίαζε πληθώρα πλεονεκτημάτων, όπως η εύκολη μορφοποίηση, η καλή προσαρμογή στο εκμαγείο, η μη διαλυτότητα και η μη αντιδραστικότητα στο σάλιο. Παρόλ' αυτά το μέγιστο μειονέκτημά του ήταν το χρώμα του. Στην

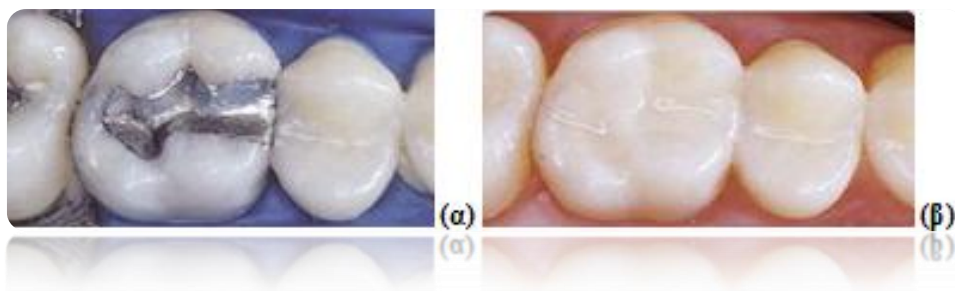
επεξεργασμένη μορφή του ήταν ένα σκούρο γκρι προς καφέ υλικό. Γι' αυτό το λόγο χρησιμοποιήθηκαν διάφορες χημικές ενώσεις για να ξεπεραστεί το χρωματικό πρόβλημα του Βουλκανίτη. Ωστόσο η προσθήκη αυτών των συστατικών είχε ως αποτέλεσμα την εξασθένηση των τελικών ιδιοτήτων του.

Την ίδια περίπου περίοδο, το 1872, αναπτύχθηκε και η χρήση των κυτταρινικών παραγώγων για την κατασκευή βασικών πλακών των οδοντοστοιχιών. Το υλικό που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο Κελουλοΐτης (celluloid), ο οποίος παρασκευάστηκε από την επίδραση καμφοράς σε πυροξυλίνη. Προτιμήθηκε έναντι του Βουλκανίτη λόγω του χαμηλού κόστους του και των καλαίσθητων αποτελεσμάτων του, αλλά απορρίφθηκε εν συνεχεία εξαιτίας της αλλαγής του σχήματός του με το χρόνο, καθώς επίσης και της τάσης του να αναπτύσσει ένα πράσινο χρώμα και μια άσχημη οσμή από τα απορροφούμενα συστατικά του σάλιου.

Η πρώτη πρακτική αντικατάσταση του Βουλκανίτη ως υλικού βάσεων οδοντοστοιχιών έλαβε χώρα στα μέσα της δεκαετίας του 1930 όταν ανακαλύφθηκαν οι ακρυλικές ρητίνες. Συγκεκριμένα το 1936 εισήχθει ο Βερνονίτης (Vernonite), το οποίο είναι ένα θερμικά επεξεργασμένο υλικό του PMMA. Λαμβάνοντας υπ' όψιν την επιτυχία του PMMA, επιχειρήθηκε η χρήση του επίσης και ως υλικό οριστικής αποκατάστασης. Μέχρι το 1940 ο Βερνονίτης χρησιμοποιούνταν για ένθετα, γέφυρες και για μερικές σταθερές οδοντοστοιχίες. Πάρα πολλά σκευάσματα ακρυλικών ρητινών κατασκευάστηκαν μετά τα τέλη της δεκαετίας του 1950 με βάση το σύστημα υγρού-σκόνης μεθακρυλικού μεθυλεστέρα (MMA) και πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα) (PMMA) με εκκίνηση από το συνδυασμό υπεροξειδίου του βενζολίου-αμίνης.

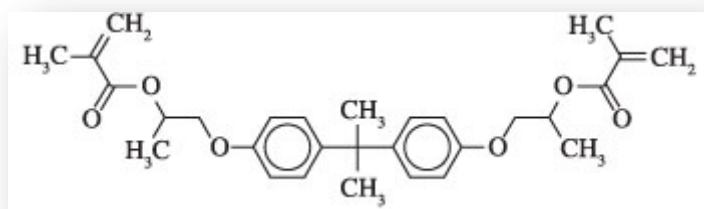
Η συνεχής όμως έρευνα οδήγησε στη σύνθεση μίας νέας κατηγορίας υλικών με βελτιωμένες ιδιότητες που ονομάστηκαν σύνθετα ρητινών (resincomposites). Η εμφάνισή τους έγινε κατά την δεκαετία του 1960. Η ανάπτυξη των ρητινών στόχευε στην αντικατάσταση του αμαλγάματος (προϊόν ανάμιξης του Hg με διάφορα μέταλλα) τόσο για αισθητικούς λόγους, εξαιτίας του μαύρου χρώματός του, όσο και για ιατρικούς λόγω της τοξικότητάς του. Τα υλικά αυτά να μεν παρείχαν μία καλύτερη αισθητική αλλά έπρεπε να γίνουν ορισμένες τροποποιήσεις των φυσικών ιδιοτήτων τους έτσι ώστε να διατηρηθούν στο περιβάλλον του στόματος.





Εικόνα 2. (α) Σφράγισμα με αμάλαμα, (β) Εμφράξεις με χρήση σύνθετου υλικού.

Κύριο χαρακτηριστικό των ρητινών ήταν η ενίσχυση του οργανικού υποστρώματος με κόκκους χαλαζία (κρυσταλλικό SiO_2) καλυμμένους με σιλάνιο έτσι ώστε οι τελευταίοι να ενσωματώνονται στην οργανική μήτρα μέσω ομοιοπολικών δεσμών. Παράλληλα το μονομερές αντικαταστάθηκε από δι-παράγωγα του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα μεγάλου μοριακού βάρους, με κύριο εκπρόσωπό του το γλυκιδικό μεθακρυλεστέρα της δισφαινόλης-Α (phenol-A-diglycidylether dimethacrylate, Bis-GMA).



Σχήμα 1. Χημικός τύπος του Bis-GMA

Το πρόβλημα της τραχύτητας εξαλήφθηκε με την εισαγωγή των μικρόκοκκων πληρωτικών υλικών (microfillers). Σημαντική πρόοδος παρατηρήθηκε και στα συστήματα συγκολλητικών παραγόντων της αδαμαντίνης/οδοντίνης. Στα μέσα της δεκαετίας του 1970 εφαρμόστηκε ως πηγή πολυμερισμού της ακρυλικής μήτρας των σύνθετων υλικών η υπεριώδης ακτινοβολία, UV. Στη συνέχεια τη διαδέχτηκε η ορατή ακτινοβολία (400-500 nm), καθώς η UV κρίθηκε επιβλαβής και μη ικανοποιητική. Μειονέκτημα της σκλήρυνσης με ορατή ακτινοβολία είναι το μικρό «βάθος σκλήρυνσης» με μέγιστες τιμές τα 2 mm.

Την τελευταία δεκαετία, σημαντικό ενδιαφέρον στον τομέα της έρευνας και ανάπτυξης των οδοντιατρικών υλικών προσελκύει η δημιουργία νανοσύνθετων υλικών. Σε αυτά τα νέα σύνθετα πολυμερικά υλικά το ενισχυτικό μέσο που διασπείρεται στην πολυμερική μήτρα έχει διαστάσεις που κυμαίνονται στα 1-100 nm και παρουσιάζουν ακόμη πιο βελτιωμένες ιδιότητες. Εξαιτίας των μειωμένων



διαστάσεων των κόκκων και του μεγάλου εύρους διασποράς τους, μπορούν να επιτευχθούν αυξημένα φορτία πλήρωσης με συνέπεια τη μείωση της συρρίκνωσης λόγω πολυμερισμού και την αύξηση των μηχανικών ιδιοτήτων. Από την άλλη πλευρά, το μικρό μέγεθος των κόκκων πλήρωσης βελτιώνει τις οπτικές ιδιότητες των σύνθετων υλικών, επειδή η διάμετρός τους είναι ένα τμήμα του μήκους κύματος του ορατού φάσματος, καταλήγοντας στην ανικανότητα του ανθρώπινου ματιού να εντοπίσει τα μέρη αυτά. Ο βαθμός φθοράς μειώνεται και η διατήρηση της γυαλάδας είναι καλύτερη. Σήμερα, τα οδοντιατρικά νανοσύνθετα πολυμερικά υλικά αποτελούν την πρώτη επιλογή για άμεσες αισθητικές και λειτουργικές αποκαταστάσεις.

2. Σύνθετα Οδοντιατρικά Υλικά

2.1. Σύσταση

Ως σύνθετο υλικό ονομάζουμε κάθε υλικό που αποτελείται από δύο ή περισσότερα συστατικά, τα οποία συνδυάζονται για να επιτευχθούν ειδικές ιδιότητες και χαρακτηριστικά, που κανένα από τα συμμετέχοντα συστατικά δεν μπορεί από μόνο του να επιτύχει. Τα σύνθετα οδοντιατρικά υλικά αποτελούνται από δύο βασικά μέρη, από την οργανική πολυμερική μήτρα (15-35%) και από ανόργανα πληρωτικά υλικά (65-85%). Το 65-85% της ανόργανης διασπαρμένης φάσης, η οποία συνίσταται από χαλαζία, πυριτικά άλατα B, Li, Al, Sr, Zn ή κολλοειδές SiO_2 , λειτουργεί ως ενισχυτικό μέσο προσδίδοντας στο τελικό προϊόν καλές μηχανικές ιδιότητες. Η οργανική μήτρα δρα ως συγκολλητικός παράγοντας. Μεταξύ των δύο αυτών βασικών συστατικών δημιουργείται μία χαρακτηριστική συνύπαρξη, η οποία προσδίδει στο σύνθετο υλικό τις ιδιότητες εκείνες που δεν θα μπορούσαν να προσδώσουν τα επιμέρους συστατικά.

Ανεξάρτητα από το τύπο του, κάθε σύνθετο υλικό αποτελείται από:

1. Μονομερές (monomer)
2. Ενισχυτική ουσία (reinforcing filler)
3. Εκκινητής (initiator)
4. Σταθεροποιητής πολυμερισμού (UV stabilizer)
5. Χρωστικές ουσίες (pigments)
6. Συζευκτικά μέσα (coupling agents)

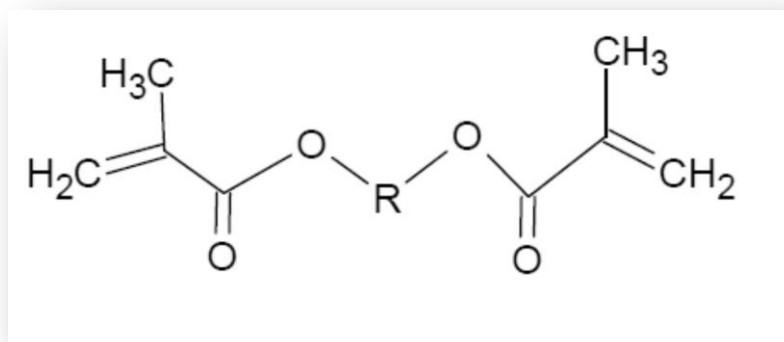


2.1.1. Μονομερές (monomer)

Προκειμένου τα μονομερή να εφαρμοσθούν σαν οδοντιατρικές ρητίνες θα πρέπει να πληρούν ορισμένες προϋποθέσεις, οι κυριότερες εκ των οποίων είναι:

1. Βιοσυμβατότητα
2. Καλές φυσικές ιδιότητες
3. Χημική σταθερότητα στο περιβάλλον του στόματος (στοματική κοιλότητα)
4. Σταθερότητα χρώματος
5. Μεγάλη δραστηκότητα (σε χαμηλές θερμοκρασίες)
6. Μεγάλο χρόνο ζωής
7. Άγευστα και άοσμα (όσο είναι δυνατόν)

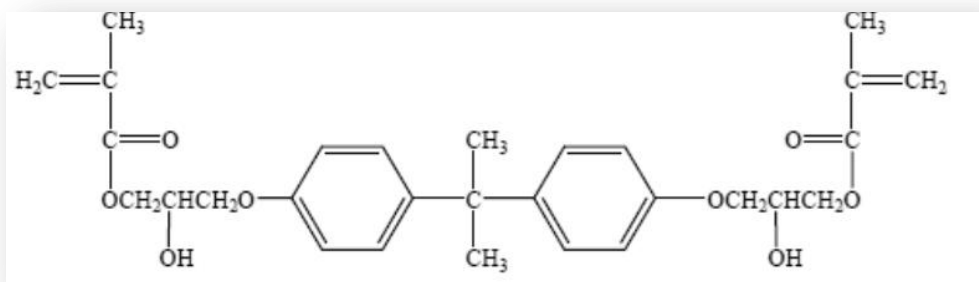
Τα κριτήρια αυτά ικανοποιούνται από τις μεθακρυλικές ρητίνες μεγάλου μοριακού βάρους. Κατά κύριο λόγο εφαρμόζονται οι διδραστικοί μεθακρυλικοί εστέρες των οποίων η δομή είναι:



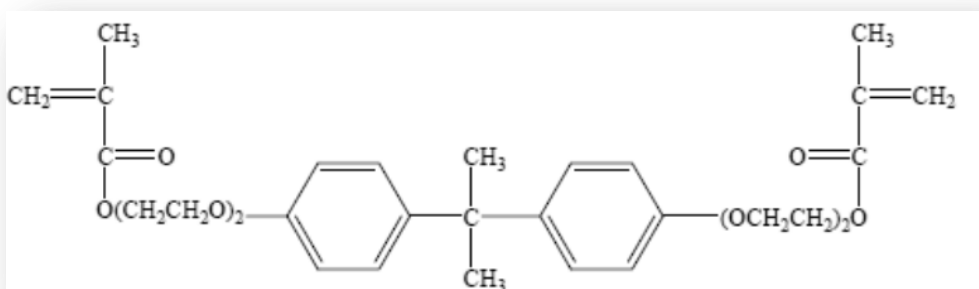
Σχήμα 2. Δομή διδραστικού μεθακρυλικού εστέρα.

Στασύγχροναοδοντιατρικάσύνθεταυλικάτακυριότεραμονομερήπουχρησιμοποιούνταιείναι: Bis-GMA (Bis-phenol-A-diglycidylether), Bis-EMA (EthoxyatedbisphenolAdiglycidyl dimethacrylate), UDMA (Urethanedimethacrylate), TEGDMA (Triethyleneglycoldimethacrylate), D₃MA (Decandioldimethacrylate). Το μονομερές που απαντάται πιο συχνά στα σύνθετα οδοντιατρικά υλικά είναι το Bis-GMA. Παρακατω φαίνονται οι συντακτικοί τύποι αυτών των μονομερών:

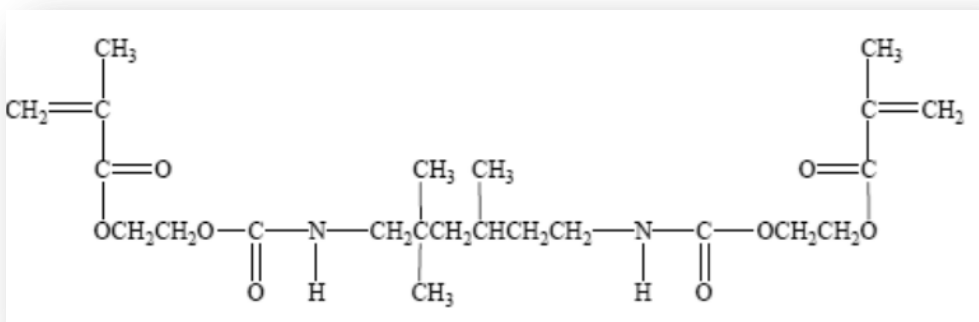




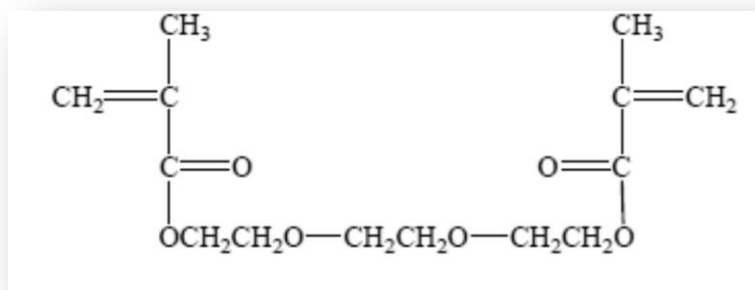
(α) Bis-GMA



(β) Bis-EMA



(γ) UDMA



(δ) TEGDMA

Σχήμα 3. Χημικοί τύποι των σύγχρονων οδοντιατρικών σύνθετων υλικών.

Το Bis-GMA παρασκευάζεται με αντίδραση του γλυκιδικού μεθακρυλικού αιθέρα με Δισφαινόλη-A ή του διγλυκιδικού αιθέρα της Δισφαινόλης-A με



μεθακρυλικό οξύ. Ορισμένα από τα πλεονεκτήματα που το καθιστούν κατάλληλο για οδοντιατρική χρήση σε σχέση με άλλα μονομερή μικρότερου μεγέθους, όπως το μεθακρυλικό μεθυλεστέρα (methylmethacrylate), είναι:

1. Σχεικά χαμηλή τιμή συρρίκνωσης πολυμερισμού
2. Καλύτερες μηχανικές ιδιότητες
3. Χαμηλή πτητικότητα
4. Διαχυτικότητα στους ιστούς
5. Σταθερότητα φάσης εξαιτίας της παρουσίας αρωματικών πυρήνων
6. Ικανότητα δημιουργίας ισχυρού διασταρούμενου πλέγματος εξαιτίας των δύο δραστικών ακραίων μεθακρυλικών ομάδων
7. Αντοχή στην υδρόλυση και καλύτερη βιοσυμβατικότητα
8. Ικανοποιητική αισθητική ποιότητα

Παρ' όλα αυτά παρουσιάζει και ορισμένους περιορισμούς για την εφαρμογή του στις μακράς διάρκειας επανορθώσεις λόγω:

1. Του μεγάλου ιξώδους υπάρχει έντονο πρόβλημα θιξοτροπίας, το οποίο οφείλεται στους δεσμούς υδρογόνου που αναπτύσσουν οι υδροξυλομάδες του μορίου του.
2. Χαμηλού βαθμού μετατροπής
3. Μειωμένης αντοχής στη φθορά
4. Αναστολής πολυμερισμού από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο
5. Σχετικά αυξημένης απορρόφησης νερού
6. Περιοδικής εμφάνισης τερηδόνας
7. Μειωμένης χρωματικής απόδοση

Γι' αυτό το λόγο έγιναν διάφορες προσπάθειες για να ξεπεραστούν τα μειονεκτήματα του Bis-GMA, όπως η απομάκρυνση των $-OH$ ή η προσθήκη ουρεθανικής ομάδας. Η απομάκρυνση των $-OH$ με αντικατάσταση από αιθυλενοξειδικές ομάδες ανάμεσα στον πυρήνα της Δισφαινόλης-A και τις μεθακρυλικές ομάδες οδήγησε στην δημιουργία του Bis-EMA.

Οι οδοντιατρικές ρητίνες με βάση το μονομερές Bis-EMA πλεονεκτούν έναντι των Bis-GMA λόγω:

1. Χαμηλότερης ρόφησης νερού εξαιτίας της απουσίας $-OH$
2. Ανταγωνίσμων μηχανικών ιδιοτήτων



3. Χαμηλού ιξώδους
4. Υψηλότερου βαθμού μετατροπής εξαιτίας της απουσίας –OH

Στους ουρεθανικούς διμεθακρυλεστέρες, όπως το UDMA, η παρουσία της ουρεθανικής ομάδας να μεν δημιουργεί ασθενέστερους δεσμούς υδρογόνου συγκρινόμενη με τις υδροξυλικές ομάδες, αλλά αναμένεται να έχει υψηλότερη πυκνότητα ενέργειας συνεκτικότητας (cohesive energy density) από ότι οι εστερικοί ή αιθερικοί δεσμοί. Ως εκ τούτου παρουσιάζει σε σχέση με Bis-GMA:

1. Χαμηλότερο ιξώδες
2. Μικρότερη ρόφηση νερού
3. Υψηλότερο βαθμό μετατροπής

Ωστόσο παρουσιάζει περιορισμένες μηχανικές ιδιότητες.

Το TEGDMA είναι ένα από τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα μονομερή σε μίγματα για την μείωση του ιξώδους. Το χαμηλό ιξώδες του οφείλεται στην εύκαμπτη δομή του, χωρίς αρωματικούς δακτυλίους. Ωστόσο η προσθήκη του δημιουργεί και ορισμένα προβλήματα:

1. Μείωση αντοχής
2. Αύξηση συρρίκνωσης
3. Αύξηση ρόφησης
4. Ανάπτυξη βακτηριδίων λόγω παρουσίας αρκετού αναλλίωτου μονομερούς.

2.1.2. Ενισχυτική Ουσία/ Πληρωτικό υλικό (reinforcing filler)

Οι ενισχυτικές ουσίες αποτελούν το 65-85% της ανόργανης φάσης των σύνθετων υλικών και η προσθήκη τους αποσκοπεί στο να προσδώσει στο υλικό ορισμένες μηχανικές ιδιότητες, όπως:

- ⊙ Αντοχή
- ⊙ Εύκολη εφαρμογή
- ⊙ Μείωση συστολής
- ⊙ Ακτινοσκοπιότητα (radiopacity)
- ⊙ Μείωση του συντελεστή θερμικής διαστολής

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται συνήθως ως ενισχυτικές ουσίες θα πρέπει να έχουν ορισμένες ιδιότητες, όπως:

- ⊙ Άχρωμα



- ⊙ Μη τοξικά
- ⊙ Μεγάλη σκληρότητα
- ⊙ Δείκτη διάθλασης μεταξύ 1,45-1,55
- ⊙ Ενισχυτική επίδραση στο πολυμερές
- ⊙ Αντοχή στη συνθήκες της στοματικής κοιλότητας

Έτσι, περιορίζονται οι επιλογές σε ουσίες όπως χαλαζία SiO_2 , ζirkονία ZrO_2 , οξειδία SrO , BaO , πυριτικά άλατα Ba , B , Li , Al , Zn , κεραμικά, προπολυμερισμένη ρητίνη.

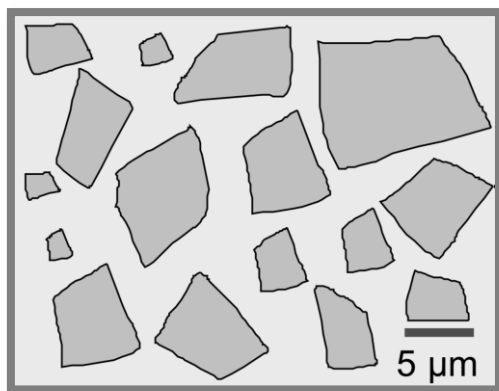
Η κατηγοριοποίησή τους γίνεται με βάση το μέγεθος και το σχήμα και διακρίνονται σε:

1. Μακρόκοκκες ενισχυτικές ουσίες (macrofillers)
2. Μικρόκοκκες ενισχυτικές ουσίες (microfillers)
3. Υβριδικούς τύπους ενισχυτικών ουσιών (hybrids)
4. Ενισχυτικές ουσίες από κεραμικές ίνες (ceramics fibres)
5. Ακτινοσκοπιές ενισχυτικές ουσίες (radiopaque)

2.1.2.1. Μακρόκοκκες ενισχυτικές ουσίες (macrofillers)

Οι μακρόκοκκες ενισχυτικές ουσίες έχουν μέγεθος σωματιδίων μεγαλύτερο από $1\mu\text{m}$ και διακρίνονται σε παραδοσιακές ($10\text{-}100\mu\text{m}$), λεπτόκοκκες ($2\text{-}30\mu\text{m}$) και υπερλεπτόκοκκες (μικρότερο από $3\mu\text{m}$). Στα πρώτα σύνθετα υλικά, χρησιμοποιήθηκε ως ενισχυτικό μέσο ο κρυσταλλικός χαλαζίας (crystalline quartz), εξαιτίας της μεγάλης διαθεσιμότητάς του, των εξαιρετικών οπτικών ιδιοτήτων του και της χημικής του αδράνειας. Λόγω της μεγάλης του σκληρότητας ο χαλαζίας ήταν εξαιρετικά δύσκολο να λειοτριβηθεί σε μικρότερα μεγέθη, με αποτέλεσμα να παρουσιάζεται δυσκολία στίλβωσης των αποκαταστάσεων. Για όλους αυτούς τους λόγους η χρήση του σήμερα έχει εγκαταλειφθεί.





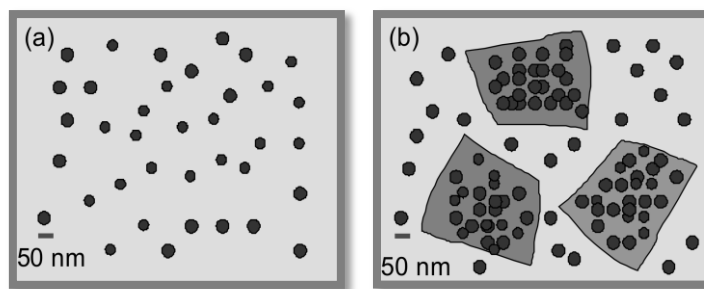
Εικόνα 3. Σχηματική αναπαράσταση μακρόκοκκης ενισχυτικής ουσίας

2.1.2.2. Μικρόκοκκες ενισχυτικές ουσίες (microfillers)

Οι μικρόκοκκες ενισχυτικές ουσίες έχουν μέγεθος σωματιδίων μικρότερου από 1 μm και διακρίνονται σε ομοιογενείς μικρόκοκκες και σε μη ομοιογενείς με προπολυμερισμένα συμπλέγματα ακανόνιστου σχήματος, σφαιρικού σχήματος, συσσωματώματα, συντηγμένα συσσωματώματα, IPN (integrated prepolymer networks). Στην κατηγορία αυτή στα σύνθετα υλικά προστίθεται ως ενισχυτική ουσία το άμορφο ή κolloειδές πυρίτιο, με μέσο μέγεθος κόκκων περίπου 0,04 μm. Τα σωματίδια αυτά παράγονται μέσω πυρολυτικής διαδικασίας, όπου τα άτομα πυριτίου που βρίσκονται σε μόρια χαμηλού μοριακού βάρους (π.χ. SiCl_4), πολυμερίζονται με καύση σε ατμόσφαιρα O_2 και H_2 . Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας αυτής σχηματίζονται μακρομόρια αποτελούμενα από διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2), που ονομάζονται σωματίδια πυρογενούς σίλικας (pyrogenic silica particles) και αποτελούν το ενισχυτικό μέσο των μικρόκοκκων ρητινών.

Τα πλεονεκτήματα αυτής της μορφής ήταν η άψογη αισθητική, η άριστη μορφολογία και η μεγάλη λειαντική ικανότητα με ταυτόχρονη απόδοση της στιλπνότητας της αδαμαντίνης. Ωστόσο, υπήρχε έντονο πρόβλημα θιξοτροπίας λόγω της εξαιρετικά μεγάλης ειδικής επιφάνειας που παρουσίαζαν οι κόκκοι ($50\text{-}200\text{m}^2/\text{g}$). Γι' αυτό το λόγο και χρησιμοποιούνταν κατά βάση για τα οπίσθια δόντια.



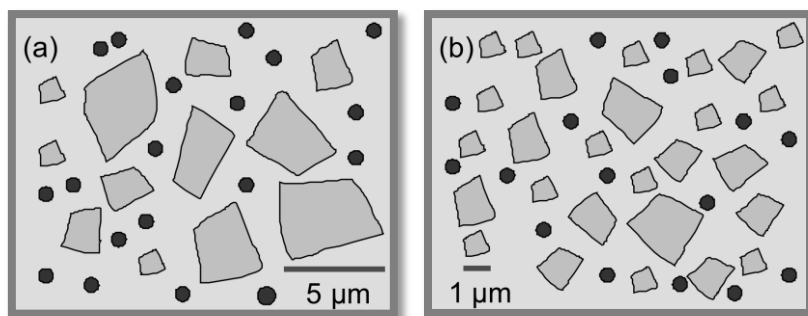


Εικόνα 4. Σχηματική απεικόνιση(α) ομοιογενών μικρόκοκκων και (β) μη ομοιογενών ενισχυτικών ουσιών.

2.1.2.3. Υβριδικούς τύπους ενισχυτικών ουσιών(hybrids)

Στις αρχές της δεκαετίας του 1980 εμφανίστηκαν τα σύνθετα υβριδικά υλικά στη αγορά και η συνεχιζόμενη αναζήτηση για συνεχώς μικρότερα πληρωτικά υλικά (fillers) με μικρότερο μέγεθος σωματιδίων και μεγαλύτερη αντοχή οδήγησε στην παρουσίαση των νανο-υβριδικών σύνθετων στη δεκαετία του 2000. Βρίσκουν εφαρμογή τόσο για την αποκατάσταση των εμπρόσθιων δοντιών όσο και των οπίσθιων, προσφέροντας ικανοποιητική αισθητική και βελτιώνοντας τις μηχανικές ιδιότητες των σύνθετων ρητινών και ιδιαίτερα την αντοχή τους στην αποτριβή. Σε αυτές εμπεριέχονται δύο ή τρεις τύποι ενισχυτικών ουσιών με διαφορετικό μέσο μέγεθος κόκκων έτσι ώστε να παρεμβάλονται στους κενούς χώρους που αφήνουν τα μεγαλύτερα και τους οποίους καταλάμβανε η οργανική μήτρα. Η ελαττούμενη χρήση της ρητίνης συνεπάγεται και μικρότερη συρρίκνωση πολυμερισμού. Δεν πρέπει ωστόσο να χάνεται το μέτρο και ο ιδανικότερος χειρισμός περιλαμβάνει τη χρήση πληρωτικών με συγκεκριμένη κατανομή μεγέθους σωματιδίων. Στα πλέον σύγχρονα σκευάσματα υβριδικών υλικών το εύρος κατανομής κυμαίνεται σε πολύ μικρά μεγέθη, οπότε τα αντίστοιχα υλικά ονομάζονται μικροϋβριδικά (0,4-0,6 μm) και νανοϋβριδικά (10-100nm). Λόγω του μικρού μεγέθους των ενισχυτικών ουσιών μπορεί να αποδοθεί λεία επιφάνεια, η οποία όμως είναι υποδεέστερη αυτής των μικρόκοκκων υλικών, ενώ ο δείκτης διάθλασης των δομών αυτών πλησιάζει αυτόν της οργανικής μήτρας, δίνοντας επαρκή έως και υπερβολική διαφάνεια και καλή χρωματική απόδοση των αποκαταστάσεων. Τέλος, ένα πλεονέκτημα σε σχέση με τα μικρόκοκκα υλικά είναι η ακτινοσκιερότητά τους, που οφείλεται στην παρουσία βαρέων μετάλλων, όπως το βάριο (Ba) και το στρόντιο (Sr).





Εικόνα 5. Σχηματική απεικόνιση (α)συμβατικών υβριδικώνκαι (β) μικρόκοκκων υβριδικών ενισχυτικών ουσιών.

2.1.2.4. Ενισχυτικές ουσίες από κεραμικές ίνες (ceramics fibres)

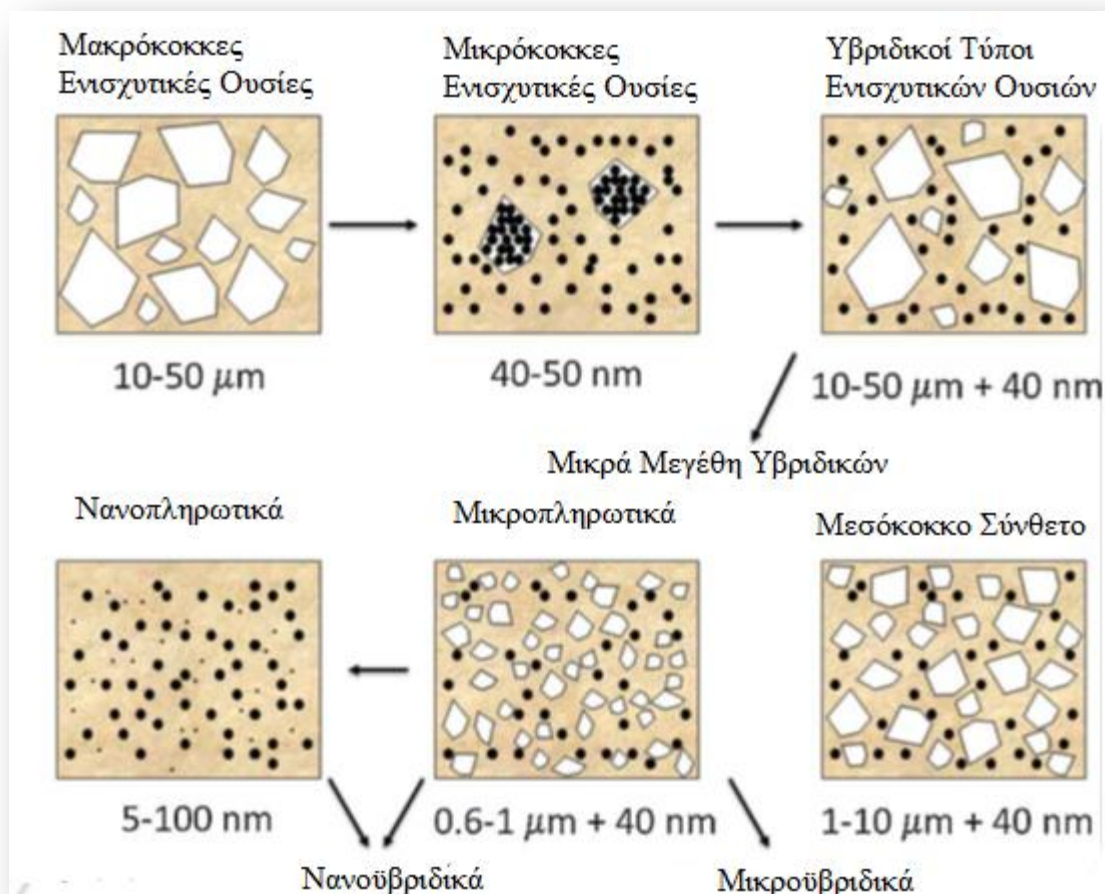
Σε αυτή την κατηγορία χρησιμοποιούνται υαλοκεραμικές ίνες μήκους 40-300μm αντί των ενισχυτικών κόκκων, η κατανομή των οποίων στην μάζα του υλικού οδηγεί στην ενίσχυση του υλικού και στις τρεις διαστάσεις. Παρουσιάζουν πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες, αλλά απαιτείται βελτίωση της επιφανειακής μορφολογίας τους.

2.1.2.5. Ακτινοσκοιές ενισχυτικές ουσίες (radiopaque)

Η χρήση των ακτινοσκοιών ενισχυτικών ουσιών στα σύνθετα υλικά δίνει την δυνατότητα ελέγχου των ορίων του εμφρακτικού υλικού και της ανίχνευσης δευτερογενούς τερηδόνας με ακτινογραφικό έλεγχο.

Τα σύνθετα υλικά τα οποία δεν παρουσιάζουν κάποιον παράγοντα ακτινοσκοιότητας, εμφανίζονται σκοτεινά κατά τη χρήση ακτίνων-X, ως εκ τούτου θα πρέπει να παρουσιάζουν την ιδιότητα της ακτινοσκοιότητας σε βαθμό τουλάχιστον αντίστοιχο με τη φυσική αδαμαντίνη του δοντιού. Μεγάλου μοριακού βάρους ενώσεις απορροφούν περισσότερο τις ακτίνες X σε σχέση με τις μικρότερου μοριακού βάρους ενώσεις. Αρχικά ως ακτινοσκοιό υλικό χρησιμοποιήθηκε το οξειδίου του βαρίου (BaO), ενώ αργότερα χρησιμοποιήθηκε μίγμα SiO_2 , Al_2O_3 , BaO μειώνοντας τα επίπεδα του BaO σε 50-60% κ.β.. Ωστόσο, όλες οι συνθέσεις που περιέχουν βάριο εμφανίζουν μεγάλη υδατολυτική αστάθεια και τοξικότητα. Τελευταία γίνεται προσπάθεια χρήσης συνδυασμών ακτινοσκοιών από μίγμα οξειδίων σπάνιων γαιών, όπως τανταλίου (Ta), αφνίου (Hf) και λανθανίου (La), που έχουν μικρότερη υδρολυτική αστάθεια και τοξικότητα, ενώ αποδίδουν ικανοποιητική ακτινοσκοιότητα.





Εικόνα 6. Σχηματική απεικόνιση των διαφόρων ενισχυτικών ουσιών.

2.1.3. Εκκινητής (initiator)

Πρόκειται για οξειδοαναγωγικά συστήματα που συμβάλλουν στην έναρξη της αντίδρασης πολυμερισμού. Για να χρησιμοποιηθούν θα πρέπει να ικανοποιούν πρώτα διάφορα κριτήρια:

1. Γρήγορη δημιουργία ριζών σε χαμηλές θερμοκρασίες
2. Δημιουργία ριζών μεγάλης δραστηρότητας
3. Μεγάλο χρόνο ζωής των ριζών
4. Μικρή τοξικότητα
5. Άοσμα
6. Άχρωμα

Ανάλογα με το σύστημα ενεργοποίησής τους, που έχουν να κάνουν άμεσα με τη διαδικασία της κλινικής εφαρμογής τους, διακρίνονται στις εξής κατηγορίες:

1. Σκευάσματα για χημικό πολυμερισμό ή αυτοπολυμερισμό.

2. Εκκινήτες για πολυμερισμό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος
3. Σκευάσματα για πολυμερισμό με υπεριώδη ακτινοβολία.
4. Σκευάσματα για πολυμερισμό με ορατή ακτινοβολία.
5. Σκευάσματα διπλού μηχανισμού.
6. Σκευάσματα για θερμοφωτοπολυμερισμό.
7. Εκκινήτες για θερμικό πολυμερισμό.

Τα περισσότερα οδοντιατρικά σύνθετα υλικά αποκατάστασης, είναι φωτοπολυμεριζόμενα υλικά, των οποίων η σκλήρυνση επιτυγχάνεται με την ακτινοβόλησή τους με ορατό φως. Τα υλικά αυτά ενεργοποιούνται με την έκθεσή τους σε κοινή λυχνία αλογόνου η οποία με την προσθήκη φίλτρων εκπέμπει στην περιοχή των 410-530nm. Το φως που εκπέμπεται διεγείρει τον φωτοεκκινητή δημιουργώντας ένα ενεργό σύμπλοκο με αναγωγική αμίνη.

Οι φωτοεκκινητές που χρησιμοποιούνται είναι πολυκαρβονικές ενώσεις οι οποίες ανάλογα με το μηχανισμό φωτοδιάσπασής τους διακρίνονται σε δύο κατηγορίες, σε αυτές που:

1. υπόκεινται σε σπάσιμο δεσμού λόγω της ακτινοβολίας ώστε να παραχθούν ελεύθερες ρίζες (unimolecular bond cleavage).
2. συμμετέχουν σε μια διαμοριακή αντίδραση όπου η διεγερμένη κατάσταση αλληλεπιδρά με μια άλλη ένωση, τον συνεκκινητή, για να παραχθούν οι ρίζες (bimolecular reaction).

Κάθε φωτοεκκινητής χαρακτηρίζεται από τα παρακάτω χαρακτηριστικά:

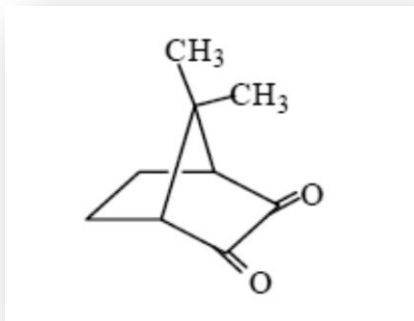
- ⊙ Φάσμα απορρόφησης.
- ⊙ Ενέργεια και χρόνος ζωής της απλής ή τριπλής κατάστασης.
- ⊙ Κβαντική απόδοση κατά την φωτοδιάσπασή του.

Για να είναι αποτελεσματική η δράση του φωτοεκκινητή θα πρέπει να υπερκαλύπτεται το φάσμα απορρόφησης του από τα αντίστοιχα μήκη κύματος ακτινοβολίας που εκπέμπει η συσκευή. Επιπροσθέτως, είναι καλό να υπάρχει και μια ελάχιστη συμβατότητα και από τα υπόλοιπα συστατικά στα μήκη κύματος που διεγείρεται ο εκκινητής.

Ο κατά κόρον χρησιμοποιούμενος εκκινητής είναι η καμφοροκινόνη CQ, (camphorquinone, bornanedione) που ανήκει στην κατηγορία των αδικετονών και σε συνδυασμό με αμίνη αποτελεί ένα δραστικό σύστημα εκκινητή, το οποίο

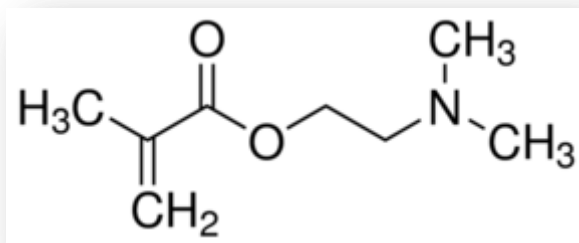


χρησιμοποιείται στη σκλήρυνση (μεθ)ακρυλικών οδοντιατρικών υλικών αποκατάστασης. Παρουσιάζεται ως μια έντονα κίτρινη σκόνη με απορρόφηση στα 468-470nm.



Σχήμα 4. Ο συντακτικός τύπος της καμφοροκινόνης.

Επί των πλείστων οι αμίνες χαρακτηρίζονται ως τοξικές και καρκινογενείς γι'αυτό το λόγο τείνουν να αντικατασταθούν από μονομερή τα οποία εμπεριέχουν αμινομάδες, όπως είναι το 2-N,N-dimethylamino-ethylmethacrylate (DMAEMA), τα οποία πολυμερίζονται προς ακίνδυνα για τον άνθρωπο πολυμερή.



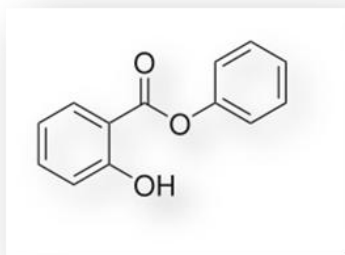
Σχήμα 5. Ο συντακτικός τύπος της DMAEMA

Η ταχύτητα πολυμερισμού ή η αντοχή του τελικού πολυμερούς εξαρτώνται τόσο από την ποσότητα του εκκινητή όσο και από το είδος της αμίνης. Επιπροσθέτως, θα πρέπει να ληφθούν υπόψη η ένταση του φωτός και ο χρόνος σκλήρυνσης. Το βάθος σκλήρυνσης εξαρτάται επίσης από την απόχρωση του υλικού, δηλαδή θα παρατηρηθεί μικρό βάθος σκλήρυνσης στα αδιαφανή και έντονα χρωματισμένα υλικά.



2.1.4. Σταθεροποιητές Υπεριώδους (UVstabilizer)

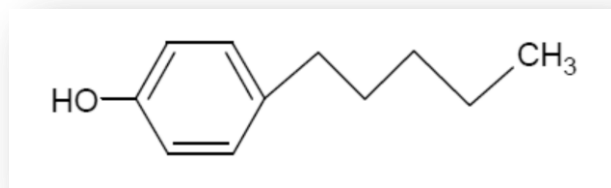
Πρόκειται για ενώσεις οι οποίες απορροφούν εκλεκτικά την υπεριώδη ακτινοβολία και προστίθενται σε μικρές ποσότητες (0,10-0,50% κ.β.) στα σύνθετα υλικά, με σκοπό την προστασία των υλικών από τη φωτοαποικοδόμηση. Τα μονομερή και πολυμερή των σύνθετων υλικών έχουν την τάση να αλλάζουν χρώμα με την πάροδο του χρόνου, ιδιαίτερα όταν εκτίθενται σε υπεριώδη ακτινοβολία. Οι συγκεντρώσεις των σταθεροποιητών είναι μειωμένες στα πολυμεριζόμενα με ακτινοβολία υλικά, διότι η εκλεκτική τους δράση σε μήκη κύματος 360-450 nm ελαττώνει την ένταση της ακτινοβολίας ενεργοποίησης. Παλιότερα εκτεταμένη ήταν η χρήση των βενζοκινονών ως σταθεροποιητές υπεριώδους η οποία σήμερα έχει αντικατασταθεί σχεδόν αποκλειστικά από το σαλυκυλικό φαινυλεστέρα.



Σχήμα 6. Χημικός τύπος σαλυκυλικού φαινυλίου

2.1.5. Παρεμποδιστές Πολυμερισμού (Polymerization inhibitors)

Πρόκειται για ενώσεις που προστίθενται σε μικρές συγκεντρώσεις (300-1000 ppm) στα σύνθετα υλικά, για την αποφυγή του αυτόματου πολυμερισμού των μονομερών με την πάροδο του χρόνου. Παλιότερα εκτεταμένη ήταν η χρήση της υδροκινόνης και του μεθυλεστέρα της, αλλά ήταν υπεύθυνη για τον αποχρωματισμό του υλικού. Σήμερα έχει αντικατασταθεί από το BHT (2,6-δι-τριτοταγήςβουτυλο-μεθυλο-φαινόλη) το οποίο εξασφαλίζει καλύτερη χρωματική σταθερότητα.



Σχήμα 7. Χημικός τύπος BHT.



2.1.6. Χρωστικές Ουσίες (pigments)

Έγχρωμα πιγμέντα προστίθενται σε μικρές ποσότητες (0,001-0,05% κ.β.) στο σύνθετο υλικό όπου απαιτείται διακύμανση της απόχρωσης του υλικού για να πλησιάσει αυτό της οδοντοστοιχίας. Συνήθως πρόκειται για οξείδια μετάλλων που εμφανίζουν αποχρώσεις του λευκού-κίτρινου. Τα κυριότερα οξείδια που χρησιμοποιούνται είναι εκείνα του δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου. Οι χρωστικές θα πρέπει να παρουσιάζουν πολύ μεγάλη σταθερότητα χρώματος, αλλά και χημική σταθερότητα στη στοματική κοιλότητα. Ιδιαίτερη σημασία έχει το χρώμα της ρητίνης για τα φωτοπολυμεριζόμενα συστήματα. Δεδομένου ότι οι κίτρινες αποχρώσεις είναι συμπληρωματικές του μπλε φωτός που εκπέμπουν οι λυχνίες φωτοπολυμερισμού, θα πρέπει να αυξηθεί ο χρόνος έκθεσής τους σε αυτές, έτσι ώστε να επιτευχθεί μεγάλο βάθος πολυμερισμού.

2.1.7. Συζευκτικά Μέσα (coupling agents)

Συζευκτικό μέσο είναι μια χημική ένωση η οποία βελτιώνει σημαντικά την πρόσφυση μεταξύ των δύο φάσεων ενός σύνθετου υλικού. Καλύπτει σε λεπτό στρώμα τα ανόργανα πληρωτικά υλικά και τα συνδέει χημικά με την οργανική πολυμερική μήτρα. Στα περισσότερα οδοντιατρικά σύνθετα υλικά ενισχυμένα με ανόργανο πληρωτικό υλικό, ο βασικός διεπιφανειακός σύνδεσμος ανάμεσα στην πολυμερική μήτρα και το πληρωτικό υλικό είναι η δημιουργία χημικού δεσμού μέσω ενός διδραστικού οργανοσιλανίου, που ονομάζεται σιλάνιο ή συζευκτικό μέσο (silane coupling agent). Κατά βάση χρησιμοποιείται το γ-μεθακρυλοξυ-προπυλ-τριμεθοξυσιλάνιο ή γ-MPTS το οποίο ενεργοποιείται όταν υδρολύεται προς την αντίστοιχη σιλανόλη σε χαμηλό pH. Προτιμάται εξαιτίας της παρουσίας διπλών δεσμών άνθρακα παρόμοιας κινητικότητας με εκείνης του βασικού μονομερούς.

2.2. Αλληλεπίδραση μεταξύ των επιμέρους συστατικών του σύνθετου υλικού

2.2.1. Αλληλεπίδραση μονομερούς -ενισχυτικής ουσίας

Το είδος της ενισχυτικής ουσίας και του μονομερούς καθορίζουν χαρακτηριστικά όπως η αντοχή στη θλίψη, στην κάμψη και σκληρότητα. Όταν διατίθεται μεγάλη ποσότητα ενισχυτικής ουσίας προκαλείται αύξηση των φυσικών



ιδιοτήτων και μείωση της ρόφησης του νερού. Επίσης, στη διαμόρφωση των διαφόρων χαρακτηριστικών πρωτεύοντα ρόλο παίζουν το μέγεθος και το σχήμα των σωματιδίων που αποτελούν το ανόργανο μέρος.

Επίσης οι ιδιότητες του υλικού, όπως η ρόφηση του νερού, ο βαθμός μετατροπής και η ταχύτητα πολυμερισμού, επηρεάζονται από το μέγεθος και την ποσότητα του μονομερούς ή του μίγματος των μονομερών. Με την χρήση ενός μόνο μονομερούς δεν ικανοποιούνται συνήθως οι επιθυμητές ιδιότητες γι'αυτό χρησιμοποιούνται μίγματα αυτών.

Η ρεολογία και η συνοχή του υλικού καθαρίζονται από το ιξώδες του μονομερούς και της ενισχυτικής ουσίας και από το μέγεθος των σωματιδίων. Μικρού μεγέθους σωματίδια οδηγούν στην παρασκευή σκληρού και κολλώδους υλικού, ενώ μεγάλου μεγέθους σωματίδια στην παρασκευή μαλακού και σκληρού υλικού. Μόνο ο συνδυασμός σωματιδίων ποικίλων μεγέθων προσδίδουν στο υλικό ικανοποιητική συνοχή.

Λόγω των δυνάμεων VanderWaals που εντοπίζονται μεταξύ των μονομερών, ενώ στα πολυμερή αναπτύσσονται ομοιοπολικοί δεσμοί, παρατηρείται το φαινόμενο της συρρίκνωσης. Δεδομένου ότι η απόσταση του ομοιοπολικού δεσμού είναι το ένα τρίτο του αντίστοιχου δεσμού Van der Waals, καθώς αντιδρούν τα μονομερή για να δώσουν πολυμερές, παρατηρείται μείωση των διαμοριακών αποστάσεων, οι οποίες μετατρέπονται σε ενδομοριακές και αυξάνεται η πυκνότητα. Επομένως, συνεπάγεται ότι το μέτρο συρρίκνωσης είναι ανάλογο με το βαθμό πολυμερισμού. Η μείωση του βαθμού συρρίκνωσης επιτυγχάνεται με τη μείωση της ποσότητας του μονομερούς ή με τη χρήση μονομερών με μεγάλο μοριακό βάρος.

Από το μέγεθος των σωματιδίων του ενισχυτικού υλικού καθορίζεται η διαφάνεια του τελικού υλικού και από τη σχέση των δεικτών διάθλασης των επιμέρους συστατικών. Όταν συμπίπτει ο δείκτης διάθλασης της ανόργανης και οργανικής φάσης τότε επιτυγχάνεται μεγάλη διαφάνεια. Η χρήση σωματιδίων μεγέθους μεταξύ 0,2-10μm δεν δίνει καλά αποτελέσματα, συνήθως καλές τιμές λαμβάνονται με τη χρήση πολύ μικρών (0,2 μm) και πολύ μεγάλων (10 μm) σωματιδίων.

Ο συντελεστής θερμικής διαστολής του προϊόντος καθορίζεται από την αναλογία των συστατικών, διότι η πλειοψηφία των ενισχυτικών ουσιών έχει συντελεστή θερμικής διαστολής ανάλογο της ουσίας του φυσικού δοντιού.



2.2.1. Αλληλεπίδραση μονομερούς –εκκινητή

Από το σύστημα μονομερούς-εκκινητή και από το είδος και την ποσότητα των άλλων προσθέτων εξαρτώνται ο βαθμός μετατροπής και η ταχύτητα πολυμερισμού. Από το βαθμό μετατροπής εξαρτώνται η αντοχή του υλικού, η ρόφηση του νερού, η συστολή και σταθερότητα του χρώματος. Το υλικό έχει πολύ καλές ιδιότητες όταν ο βαθμός μετατροπής είναι υψηλός.

2.3. Προβλήματα και βελτιώσεις των σύνθετων υλικών

Εκτός από τα πλεονεκτήματα των σύνθετων υλικών πρέπει να αντιμετωπιστούν και ορισμένα προβλήματα που δημιουργούνται κατά την εφαρμογή τους. Ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα που εντοπίζονται στα υλικά αυτά είναι το φαινόμενο της συρρίκνωσης 2-5% κ.ο. κατά τον πολυμερισμό. Ιδιαίτερος σε περίπτωση εφαρμογής μεγάλης ποσότητας υλικού, όπου απαιτούνται σταδιακές εναποθέσεις λεπτών στειβάδων υλικού με αποτέλεσμα η διαδικασία να καθίσταται πολύπλοκη και χρονοβόρα. Επίσης, μονομερή με υψηλό ιξώδες προκαλούν χαμηλή ροή και ευαισθησία των υλικών αυτών στην υγρασία. Ένα επιπλέον πρόβλημα είναι και η έλλειψη δεσμών του υλικού με το σμάλτο και την οδοντίνη.

Υπολείμματα μονομερούς μπορούν να δημιουργηθούν εξαιτίας ελλιπούς σκλήρυνσης, με αποτέλεσμα την αύξηση του ποσοστού των εκχυλιζόμενων μονομερών καθώς αυξάνεται το περιεχόμενο μονομερές. Τα μονομερή μπορούν να προκαλέσουν αλλεργικές αντιδράσεις. Επίσης οι ρητίνες μπορούν να αποικοδομηθούν λόγω παρουσίας οργανικών διαλυτών στην στοματική κοιλότητα.

Η κλινική απόδοση των υλικών αποκατάστασης βασίζεται στη χρήση για την οποία είναι προορισμένα. Ο μέσος κύκλος ζωής ενός υβριδικού σύνθετου υλικού για οπίσθιες αποκαταστάσεις είναι γενικά 4 χρόνια, με αυτό του αμαλγάματος να είναι 8 χρόνια. Γι' αυτό το λόγο γίνονται ολοένα και περισσότερες έρευνες οι οποίες έχουν διάφορα θέματα, όπως:

1. Μείωση της συρρίκνωσης κατά τον πολυμερισμό με στόχο την βελτίωση της οριακής προσαρμογής στα μικροκενά και αποφυγή της επαναεμφανιζόμενης τερηδόνας.
2. Απελευθέρωση φθορίου ή άλλων ουσιών για να μειωθεί η επαναεμφανιζόμενη τερηδόνα.
3. Βελτίωση μηχανικών ιδιοτήτων



4. Βελτίωση της βιοσυμβατότητας με ελάτωση της εκχύλισης διαφόρων ουσιών.

3. Φωτοπολυμερισμός (Photopolymerization)

Για την εκκίνηση ενός αλυσιδωτού πολυμερισμού απαραίτητη προϋπόθεση είναι η παρουσία ενός εκκινητή, που μπορεί να είναι μια ελεύθερη ρίζα, ένα κατιόν, ένα ανιόν ή μια σύμπλοκη ένωση. Η επιλογή του κατάλληλου εκκινητή εξαρτάται από τη δομή του μονομερούς και τη σταθερότητα που θα παρουσιάζουν τα μεταγενέστερα ενεργά κέντρα μονομερούς-εκκινητή. Οι ελεύθερες ρίζες παρουσιάζουν την μικρότερη εκλεκτικότητα ως εκ τούτου αποτελούν και τη συνηθέστερη οδό. Με την έναρξη του αλυσιδωτού πολυμερισμού παρατηρείται η δημιουργία μακρομορίων μεγάλου μοριακού βάρους, ενώ ακόμη δεν έχει αντιδράσει το μεγαλύτερο μέρος του μονομερούς.

Η αντίδραση του αλυσιδωτού πολυμερισμού με ελεύθερες ρίζες πραγματοποιείται σε τρεις φάσεις:

1. *Εκκίνηση*
 - i. σχηματισμός ριζών από μόρια του εκκινητή
 - ii. προσθήκη ρίζας σε μόριο μονομερούς
2. *Πρόοδος*
 - i. Προσθήκη κεφαλή-ουρά
 - ii. Προσθήκη κεφαλή-κεφαλή
3. *Τερματισμός*
 - i. με αλληλεπίδραση δυο μακρορριζών
 - a. συνένωση δύο μακρόρριζων
 - b. ανακατανομή
 - ii. με συνένωση μιας μακρόρριζας με μια ρίζα εκκινητή

Ανάλογα με τον τρόπο δράσης των εκκινητών διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες πολυμερισμού:

1. Θερμικός πολυμερισμός (heat cure)
2. Πολυμερισμός σε θερμοκρασία περιβάλλοντος/ Ψυχρός πολυμερισμός (cold cure)
3. Φωτοπολυμερισμός (light cure)



Η απόδοση της μετατροπής των διπλών δεσμών άνθρακα σε απλούς κυμαίνεται μεταξύ 60-80% λόγω πολυμερισμού των σύνθετων υλικών στη θερμοκρασία του στοματικού περιβάλλοντος. Η αύξηση της θερμοκρασίας συμβάλει στην βελτίωση της απόδοσης της αντίδρασης. Η αρχή αυτή χρησιμοποιείται για την κατασκευή ενθέτων, επενθέτων ή προστομακίων όψεων από φωτοπολυμεριζόμενα ρητινούχα σύνθετα.

Συνήθως στον φωτοπολυμερισμό ο εκκινητής συνοδεύεται από μια δεύτερη ένωση (συνεκκινητής/ενεργοποιητής) που δεν παρέχει αρχικά ρίζες αλλά διευκολύνει τον πρώτο ώστε να το πράξει πιο αποτελεσματικά.

Η κινητική του αλυσιδωτού πολυμερισμού με ελεύθερες ρίζες περιλαμβάνει την κινητική των τριών βασικών σταδίων του πολυμερισμού, δηλαδή έναρξης, προόδου και τερματισμού και αποβλέπει στον προσδιορισμό:

1. της συνολικής ταχύτητας του πολυμερισμού που εκφράζεται από την ταχύτητα μείωσης του μονομερούς
2. και του μέσου βαθμού πολυμερισμού του πολυμερούς που παράγεται.

Αν θεωρήσουμε για παράδειγμα ένα ομογενές σύστημα μονομερούς (M) και εκκινητή (I) τότε τα τρία στάδια του πολυμερισμού με ελεύθερες ρίζες περιλαμβάνουν την παρακάτω αλληλουχία αντιδράσεων:

Έναρξη (initiation)	Διάσπαση του εκκινητή	$I \xrightarrow{k_d} 2R\cdot$
	Δημιουργία ενεργού μονομερούς	$R\cdot + M \xrightarrow{k_i} RM\cdot$
Πρόοδος (propagation)	Προσθήκη μονομερών στα ενεργοποιημένα μόρια	$RM\cdot + M \xrightarrow{k_p} RM_2$ $RM_2 + M \xrightarrow{k_p} RM_3$ $RM_n + M \rightarrow RM_{n+1}$
	Τερματισμός (termination)	$RM_n + RM_m \xrightarrow{k_{t,c}} RM_{n+m}$ $RM_n + RM_m \xrightarrow{k_{t,d}} RM_n + RM_m$
Πλευρικές αντιδράσεις	Επανένωση ριζών	
	Προσθήκη οξυγόνου	Σε ρίζα εκκινητή Σε μακρόρριζα
	Παρεμπόδιση (σταθεροποιητές)	
	Αντιδράσεις μεταφοράς (διασταυρωμένα πολυμερή)	



Όπου k_d , k_i , k_p , $k_{t,c}$, $k_{t,d}$ είναι οι ειδικές ταχύτητες των αντιδράσεων για τα αντίστοιχα στάδια και n , m είναι το μήκος των μακρομορίων.

Κατά τον πολυμερισμό με ελεύθερες ρίζες το μοριακό βάρος του πολυμερούς που προκύπτει είναι μικρότερο από αυτό που προβλέπεται, γεγονός που οφείλεται σε ορισμένες πλευρικές αντιδράσεις που παίρνουν μέρος ταυτόχρονα με τις κύριες αντιδράσεις πολυμερισμού. Οι αντιδράσεις αυτές είναι γνωστές ως αντιδράσεις μεταφοράς (chain transfer reactions), γιατί μεταφέρουν τη δραστηριότητα από μια μακρόρριζα που αναπτύσσεται σε ένα άλλο μόριο του συστήματος (π.χ. μόριο διαλύτη, εκκινητή κ.α.).

3.2. Συσκευές φωτοπολυμερισμού

Ο πολυμερισμός των σύνθετων οδοντιατρικών υλικών που αποτελούνται από διμεθακρυλικούς εστέρες επιτυγχάνεται με τη χρήση συσκευών φωτοπολυμερισμού. Προτιμάται η χρήση τους τόσο λόγω της φύσεως της τεχνικής όσο και της επιλογής του συστήματος εκκινητών. Απαιτείται μια όσο το δυνατόν αθόρυβη, εύχρηστη διάταξη με ακροφύσιο που να οδηγεί την ακτινοβολία στο σημείο εφαρμογής ακριβώς και με ειδικό πρόθεμα ως ασπίδα μεταξύ του φωτός και του χειριστή. Η αποφυγή υπερθέρμανσης είναι απαραίτητη προϋπόθεση, ενώ το κυριότερο είναι το εύρος εκπομπής της ακτινοβολίας. Οι διαφορετικοί χρόνοι πολυμερισμού, η διαφορετική κατανάλωση ενέργειας ακόμα και η πρόκληση θορύβου εν λειτουργία οφείλονται στο γεγονός ότι κάθε όργανο παράγει διαφορετική συχνότητα και ένταση ακτινοβολίας. Σήμερα, υπάρχουν διάφορες συσκευές φωτοπολυμερισμού που η λειτουργία τους βασίζεται σε διαφορετική αρχή σχεδίασης και οι σημαντικότερες εκ των οποίων είναι:

- ⊙ Χαλαζία-βολφραμίου-αλογόνου (quartz tungsten halogen light unit – QTH)
- ⊙ Τόξου πλάσματος (plasma-arc unit – PAC)
- ⊙ Διόδων εκπομπής φωτός (light emitting diodes – LEDs)
- ⊙ Λείζερ Αργού (Argon laser)

Από τις αρχές του 1980 η πιο συνήθης συσκευή φωτοπολυμερισμού που χρησιμοποιείται στη οδοντιατρική είναι αυτή του χαλαζία-βολφραμίου-αλογόνου. Η λυχνία της περιέχει αέριο αλογόνου και σύρμα βολφραμίου. Κατά την εφαρμογή ηλεκτρικής τάσης παράγεται λευκό φως υψηλής τάσης από το σύρμα βολφραμίου, το

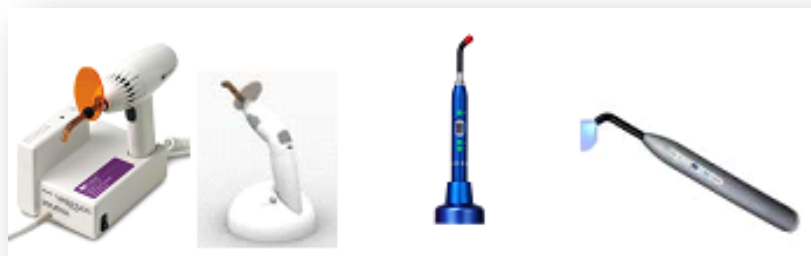


οποίο μετά από κατάλληλο φιλτράρισμα εκπέμπει σε μήκος κύματος μπλε φωτός (400-500 nm), και ενεργοποιεί τον φωτοεκκινητή. Συνήθως η ένταση αυτών των λυχνιών κυμαίνεται από 400-800 mW/cm², αν και υπάρχουν σήμερα και λυχνίες που φτάνουν τα 1000 mW/cm². Ωστόσο, οι λυχνίες αλογόνου παρουσιάζουν και ορισμένα προβλήματα όπως:

1. Σταδιακή μείωση της γραμμικής τάσης του ρεύματος.
2. Περιορισμένος χρόνος ζωής της λυχνίας.
3. Αύξηση της θερμοκρασίας κατά τη χρήση της λυχνίας.
4. Φθορά ορισμένων μελών της συσκευής όπως ανακλαστήρας φωτός, φωτοαγωγίμες ίνες και φίλτρο.

Στα τέλη της δεκαετίας του 1990 εισήχθησαν οι συσκευές LED-(Light-emitting diode), οι οποίες αποτελούνταν από ημιαγωγούς νιτριδίου του γαλλίου (GaN)[τύπου negative] που εμπλουτίστηκαν εν συνεχεία με μαγνήσιο (Mg) [τύπου positive]. Έτσι δημιουργήθηκαν οι ημιαγωγοί τύπου p-n (positive-negative) που όταν συνδεθούν με ρεύμα παράγουν φως στην μπλε περιοχή του ορατού φάσματος. Παρόλο που έχουν πιο στενό φάσμα εκπομπής (450-490 nm) σε σχέση με τις λυχνίες αλογόνου είναι πλησιέστερα στο μέγιστο μήκος ενεργοποίησης της καμφοροκινόνης ($\lambda_{\max}=468$ nm) με αποτέλεσμα να μην χρειάζονται επιπλέον φίλτρα. Επίσης, παρουσιάζουν ορισμένα επιπλέον πλεονεκτήματα έναντι των λυχνιών αλογόνου, όπως:

1. Μεγάλο χρόνο ζωής της λυχνίας.
2. Μη αποδόμηση της λυχνίας, του ανακλαστήρα ή του φίλτρου.
3. Παραγωγή λιγότερης θερμότητας κατά τον φωτοπολυμερισμό.



Εικόνα 7. Συσκευές φωτοπολυμερισμού αλογόνου, laser, led και plasma.



4. Ρόφηση/εκρόφηση διαλυτών

Το φαινόμενο της συγκρατήσεως, στις επιφάνειες των στερεών και υγρών, ατόμων, μορίων και ιόντων άλλων ουσιών ονομάστηκε γενικά προσρόφηση. Όταν τα σωματίδια της προσροφούμενης ουσίας διεισδύουν μεταξύ των ατόμων, μορίων ή ιόντων του προσροφητικού μέσου, τότε λέμε ότι λαμβάνει χώρα απορρόφηση. Έχει διαπιστωθεί ότι σε αρκετές περιπτώσεις το φαινόμενο της προσρόφησης συνοδεύεται από το φαινόμενο της απορρόφησης, γι' αυτό το λόγο χρησιμοποιείται συχνά ο γενικός όρος **ρόφηση (sorption)**.

Σύμφωνα με το δεύτερο νόμο διαχύσεως του Fick, σε μία διάσταση (x) η μεταβολή της συγκέντρωσης ανά μονάδα χρόνου σε ορισμένη απόσταση από μια επιφάνεια είναι ανάλογη της μεταβολής της βαθμίδας της συγκέντρωσης με την απόσταση για ορισμένο χρόνο, δηλαδή είναι ανάλογη προς τη δεύτερη παράγωγο της συγκέντρωσης ως προς την απόσταση:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4.1)$$

όπου D: συντελεστής διάχυσης (diffusion coefficient) και C: συγκέντρωση των υπό διάχυση δειγμάτων σε χρόνο t.

Με επίλυση της εξίσωσης του Fick για μια επίπεδη επιφάνεια με αρχική ομοιόμορφη συγκέντρωση νερού C_0 στην επιφάνεια προκύπτει η παρακάτω σχέση μεταβολής της μάζας του διαλύτη που ροφήθηκε σε χρόνο t (M_t) ως προς το αυτό σε άπειρο χρόνο (M_∞):

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{L^2} \cdot D \cdot t\right] \quad (4.2)$$

όπου L το πάχος των δισκίων.

Για μικρούς χρόνους, όταν ο λόγος M_t/M_∞ έχει αρκετά μικρές τιμές (<0,60) ισχύει η προσεγγιστική εξίσωση του Stefan:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{L} \left[\frac{D \cdot t}{\pi} \right]^{1/2} \quad (4.3)$$

από την οποία αν κάνουμε μια γραφική παράσταση της μεταβολής του M_t/M_∞ με το χρόνο, ο συντελεστής διάχυσης μπορεί να υπολογιστεί από την κλίση της καμπύλης.

Τα σύνθετα οδοντιατρικά υλικά που χρησιμοποιούνται ως υλικά αποκατάστασης, λόγω των μηχανικών τάσεων και των στοματικών συνθηκών



υπόκεινται σε σταδιακή φθορά. Εξαιτίας των βιολογικών διεργασιών, των τροφών και των φαρμάκων παρατηρούνται μεταβολές του pH και της θερμοκρασίας. Επιπλέον, παρατηρείται επιδείνωση μηχανικών και φυσικών ιδιοτήτων λόγω ρόφησης διαλυτών από το σάλιο και γενικότερα από τα στοματικά υγρά.

Σε υδατικό περιβάλλον τα σύνθετα υλικά μπορούν είτε να απορροφήσουν διαλύτη είτε να εκλούσουν αναλλοίωτα μονομερή. Η έκλυση των μονομερών μπορεί να οδηγήσει σε αλλεργικές αντιδράσεις και σε ανάπτυξη βακτηρίων. Η απορρόφηση κάποιου διαλύτη μπορεί να οδηγήσει είτε σε υδρολυτική διάσπαση του υλικού είτε σε εμφάνιση οσμωτικής πίεσης σε προϋπάρχοντα μικροκενά στο εσωτερικό του σύνθετου υλικού, εμφανίζοντας έτσι μικρορωγμές που έχουν ως αποτέλεσμα την αυξημένη φθορά λόγω τριβής, μειωμένη σταθερότητα χρώματος και μειωμένη μηχανική αντοχή.

Για τα δίκτυα των σύνθετων οδοντιατρικών υλικών από τους καλύτερους διαλύτες είναι τα διαλύματα με σύσταση 50-75% αιθανόλης σε νερό. Μία από τις σημαντικότερες παραμέτρους που πρέπει να ληφθούν υπόψη είναι η παράμετρος διαλυτότητας του διαλύτη, με την επίδραση του διαλύτη να είναι μεγαλύτερη όταν υπάρχει η μικρότερη δυνατή αναντιστοιχία μεταξύ των παραμέτρων διαλυτότητας του διαλύτη και του πολυμερούς. Έτσι, στην περίπτωση ενός δικτύου το πολυμερές δεν διαλύεται, αλλά διογκώνεται όταν τοποθετηθεί σε ένα απλό διαλύτη, καθώς οι ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων υπερνικούνται από τις ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων του διαλύτη και των συστατικών της αλυσίδας. Υπάρχει, λοιπόν, μια ανταλλαγή από αλληλεπιδράσεις δευτερευόντων δεσμών που οδηγούν σε μια αύξηση του όγκου του δικτύου και πιθανόν και σε αποσκλήρυνση, λόγω των μειωμένων αλληλεπιδράσεων αλυσίδα-αλυσίδα και της αυξημένης πλαστικοποίησης. Επίσης αποικοδομητικές επιδράσεις λόγω των διαλυτών μπορούν να υποστούν και τα σωματίδια του ενισχυτικού μέσου.

Στον αντίποδα βρίσκεται η διαδικασία της **εκρόφησης (desorption)**. Το δείγμα το οποίο βρισκόταν σε υγρό περιβάλλον, εισέρχεται και πάλι σε συνθήκες ξήρανσης για καθορισμένο χρονικό διαστήμα. Ουσιαστικά πρόκειται για ρόφηση αερίου διαλύτου από μια ξηροπηκτική, το SiO₂. Βέβαια, το σύνολο του ροφημένου διαλύτη δεν είναι δυνατόν να εκροφηθεί αφού έχουν αναπτυχθεί δυνάμεις μέσα στο δίκτυο. Παρόλα αυτά στον ίδιο χρόνο των 30 ημερών παρατηρείται αποκατάσταση της ισορροπίας όσον αφορά την εκρόφηση, ελάττωση του όγκου του όσον αφορά το δείγμα και ανάλογη αλλαγή της πυκνότητας του υλικού.



Η πυριτία γνωστή και ως silica gel, είναι το ξηραντικό μέσο που χρησιμοποιείται συνήθως και αποτελεί άμορφη δομή του SiO₂. Παράγεται με αφυδάτωση του H₄SiO₄ ή του άλατος Na₄SiO₄ και διατηρεί 4% υγρασία. Προτιμάται η χρήση της επειδή είναι άφλεκτο, μη τοξικό, σχεδόν αδρανές, μη διαβρωτικό υλικό διαθέτει ειδική επιφάνεια 800 m²/g, απορροφάει πάνω από το 1/3 του βάρους του, διαθέτει μεγάλο χρόνο ζωής και η απομάκρυνση της υγρασίας γίνεται με θέρμανσή του στους 130°C για 1,5h.

4.1. Διαλύτες ως Υγρά Προσομοίωσης Τροφών-Βιολογικών Υγρών

Η Αμερικανική Υπηρεσία Τροφίμων (FDA-Food & Drugs Association) έχει καταχωρήσει ορισμένα υγρά ως κατάλληλα για να προσομοιάσουν τα υγρά που συνήθως υπάρχουν στη στοματική κοιλότητα (food/oral simulating liquids, FSLs). Κάποια από αυτά υπάρχουν πράγματι στο στόμα, ενώ άλλα προσομοιάζουν τις συνθήκες που αναπτύσσονται εκεί (συστατικά, pH, ιξώδες). Τέτοια υγρά είναι το νερό, η αιθανόλη, υδατικά διαλύματα της αιθανόλης, επτάνιο και το τεχνητό σάλιο (πίνακας 1). Η χρήση τους μας δίνει την δυνατότητα να δούμε γρήγορα την φθορά που προκαλούν στα υλικά, καθώς επίσης να λάβουμε πληροφορίες για διεργασίες που πιθανόν συμβαίνουν, όπως ρόφιση υγρών και έκλυση συστατικών. Αναμφίβολα οι φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των υλικών επηρεάζονται σημαντικά από την παρουσία των FSLs. Τα υγρά αυτά επιδρούν κατά κύριο λόγο στην οργανική μήτρα του υλικού καθώς αυτή είναι που επηρεάζεται κυρίως χημικά, από την στιγμή που τα ανόργανα πληρωτικά (fillers) είναι χημικά αδρανή στους διαλύτες και τα διαλύματα. Υπάρχουν δύο ειδών περιβάλλοντα μεδυνατότηταπροσομοίωσης: τη συνήθη κατάσταση της στοματικής κοιλότητας (νερό, σάλιο) και την παρουσία τροφών/ποτών (λάδια, αλκοόλη, ζάχαρη, άλατα κτλ.). Προφανώς οι λαμβανόμενες τροφές μένουν για πολύ μικρό χρονικό διάστημα στο στόμα κατά τη διάρκεια της μάσησης. Παρόλ'αυτά η μακροχρόνια παραμονή έχει ως αποτέλεσμα εκτεταμένη διάβρωση, κάτι που αξίζει να ερευνηθεί για να αποκαλυφθούν οι αιτίες του φαινομένου.

Πίνακας 1. Αντιστοιχία προσομοιωτών – τροφίμων και υγρών.

FSLs	Τροφές
H ₂ O	Νερό, υδατικά συστατικά
EtOH και EtOH σε H ₂ O	Αλκοόλ, αναψυκτικά, ζαχαρώδη
Επτάνιο	Εδώδιμα έλαια, λίπη, κρέας
Τεχνητό σάλιο	Φυσικό σάλιο

Από χημικής απόψεως, οι βιολογικοί μικροοργανισμοί που υπάρχουν στα βιολογικά διαλύματα *in vivo* δύσκολα λαμβάνονται υπ' όψιν και πρακτικά δεν συμπεριλαμβάνονται στη μελέτη. Οι επιδράσεις τους είτε συναθροίζονται από άλλους ήδη υπάρχοντες παράγοντες, όπως ιόντα, ρύθμιση pH, κ.ά., είτε παραλείπονται και λαμβάνονται υπ' όψιν αργότερα στην ερμηνεία και επεξεργασία των αποτελεσμάτων.

5. KaloreGC

5.1. Γενικά

Το Kalore GC είναι ένα φωτοπολυμεριζόμενο ακτινοσκιερό νανοσύνθετο υλικό που περιέχει υψηλής πυκνότητας ακτινοσκιερά (high-density radiopaque, HDR) προ-πολυμερισμένα υλικά πληρώσεως αλλά και DX-511. Εξαιτίας της μοναδικής του σύνθεσης είναι δυνατή η δημιουργία άμεσων αποκαταστάσεων έμπροσθεν και όπισθεν, με υψηλή στιλπνότητα, υψηλή αντοχή στη φθορά, χαμηλή συρρίκνωση πολυμερισμού (polymerization shrinkage) και μηχανική αντοχή. Το μη κολλώδες σκεύασμα παρέχει εύκολο χειρισμό και διαμόρφωση, και είναι εύκολη η προσαρμογή του λόγω της αρχικής του διαβρεξιμότητας στις επιφάνειες των δοντιών. Το Kalore GC διατηρεί το σχήμα του, δεν ρέει και παρέχει επαρκή χρόνο εργασίας χωρίς πρόωρη πήξη του υλικού κάτω από το ειδικό φως. Το Kalore GC διατίθεται σε μια σειρά αποχρώσεων που έχουν ως αποτέλεσμα την υψηλή αισθητική και τις φυσικές αποκαταστάσεις. Το Kalore GC προσφέρει στον χειριστή διάφορα πλεονεκτήματα, όπως:

- ⊙ Χαμηλή συρρίκνωση πολυμερισμού (Low polymerization shrinkage)
- ⊙ Χαμηλή τάση συρρίκνωσης πολυμερισμού (Low polymerization shrinkage stress)
- ⊙ Εξαιρετική αισθητική
- ⊙ Εύκολο χειρισμό
- ⊙ Επαρκή χρόνο εργασίας
- ⊙ Αντοχή
- ⊙ Υψηλή αντοχή στην φθορά
- ⊙ Υψηλή στιλπνότητα

Το Kalore GC ενδείκνυται για άμεση αποκατάσταση των κοιλοτήτων των κατηγοριών I, II, III, IV και V, για σφηνοειδή ελαττώματα και κοιλότητες της



επιφάνειας της ρίζας καθώς και βελτίωση της όψης των δοντιών και το κλείσιμο του κενού μεταξύ τους.



Εικόνα 8. Προϊόντα KaloreGC.

5.2. Σύσταση

Η σύσταση του KaloreGC φαίνεται αναλυτικά στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 2. Σύσταση του KaloreGC.

	Συστατικά	Μάζα (%)
Οργανική Μήτρα	<i>UDMA</i>	18
	<i>Bis-EMA</i>	
	<i>DX-511</i>	
Πληρωτικά υλικά	<i>Φθορο-αλουμινο-πυριτική ύαλος</i>	82
	<i>Προπολυμερισμένο πληρωτικό</i>	
	<i>Διοξείδιο του Πυριτίου</i>	
Άλλα	<i>Φωτοεκκινητής</i>	<1
	<i>Ανόργανες Χρωστικές</i>	<1

Ξεκινώντας, η οργανική μήτρα αποτελείται από ένα μίγμα διμεθακρυλικής ουρεθάνης (UDMA), αιθοξυλιωμένου διμεθακρυλικού (Bis-EMA) και του μονομερούς DX-511, την ακριβή αναλογία του οποίου δεν γνωρίζαμε.

Προσφάτως εξελιγμένα ακτινοσκιερά υψηλής πυκνότητας (HDR-HighDensity Radiopaque) προπολυμερισμένα πληρωτικά έχουν εισηχθεί στον πυρήνα του πληρωτικού συστήματος του Kalore GC. Αυτά τα πληρωτικά περιέχουν 60 % κατά βάρος τροποποιημένη ύαλο στροντίου (μεγέθους σωματιδίων 400 nm) και 20 % κατά βάρος φθοριούχο λανθάνιο (μεγέθους σωματιδίων 100 nm).

Η τροποποιημένη ύαλος στροντίου ενισχύει την αντοχή και την επιφανειακή σκληρότητα του υλικού πληρώσεως, προσδίδει υψηλή στίλβωση και συμπίπτει με το δείκτη διάθλασης της μήτρας της ρητίνης UDMA, έχοντας σαν αποτέλεσμα βελτιωμένη αισθητική(η συνήθης χρησιμοποιούμενη ύαλος βαρίου σε σύνθετα υλικά έχει υψηλότερο δείκτη διάθλασης από την ρητίνη UDMA, με αποτέλεσμα την μικρότερη διαύγεια και την φτωχότερη αισθητική). Το φθοριούχο λανθάνιο προστίθεται για να αυξήσει την ακτινοσκιερότητα (radiopacity). Ο συνδυασμός του πληρωτικού HDR με μέγεθος σωματιδίων 17 μm και όγκου 30 % κατά βάρος εγγυάται βέλτιστο χειρισμό. Σωματίδια μεγέθους 700 nm ύαλου στροντίου, φθορο-αλουμινο-πυριτικής ύαλου και διοξειδίου του πυριτίου (χαλαζία) νανο-μεγέθους, διασπείρονται μεταξύ των πληρωτικών HDR (εικόνα 1). Η τροποποιημένη ύαλος στροντίου και η φθορο-αλουμινο-πυριτική ύαλος έχουν το καθένα ελαφρώς διαφορετικούς δείκτες διάθλασης έτσι ώστε να γίνεται αντανάκλαση και σκέδαση του φωτός με αποτέλεσμα το φαινόμενο «χαμαιλέοντα».





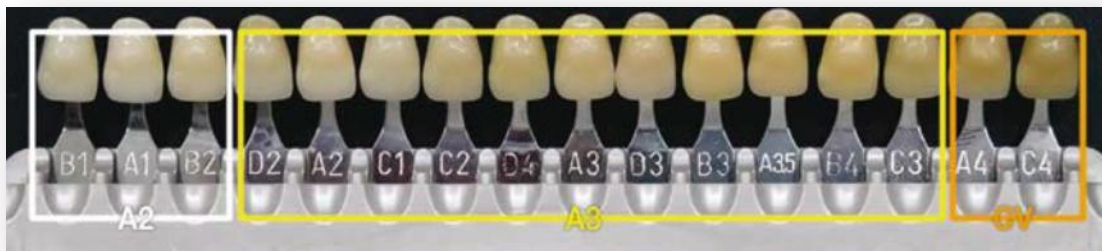
Εικόνα 9. Σχηματική αναπαράσταση του συστήματος του πληρωτικού μέσου.

Το φαινόμενο του «χαμαιλέοντα» έχει σαν αποτέλεσμα μια σύνθετη αποκατάσταση δυσδιάκριτη από την περιβάλλουσα δομή του δοντιού. Το ανακλώμενο φως από μια σύνθετη αποκατάσταση θα πρέπει να είναι παρόμοιο με το ανακλώμενο φως από την δομή του δοντιού. Τα σύνθετα υλικά πρέπει να παρουσιάζουν το φαινόμενο «χαμαιλέοντα» για να είναι κατάλληλα τόσο για απλές όσο και για σύνθετες περιπτώσεις.

Το Kalore GC διαθέτει εξαιρετικές ιδιότητες του φαινομένου «χαμαιλέοντα», εξαιτίας των διαφορετικών διεπιφανειών στο εσωτερικό του υλικού. Αυτές προσδίδουν στο υλικό παρόμοιες οπτικές ιδιότητες και ανάκλαση του φωτός με αυτές της δομής του δοντιού και δίνουν την δυνατότητα απλών και πολλαπλών αποκαταστάσεων με υψηλή αισθητική (εικόνα 2).



Εικόνα 10. Εφαρμογή του φαινομένου «χαμαιλέοντα» του Kalore.



Εικόνα 11. Διαθέσιμες αποχρώσεις του KALORE GC.

Ένας κρίσιμος παράγοντας είναι η διαεπαφάνεια μεταξύ των προ-πολυμερισμένων υλικών πληρώσεως και της μήτρας της ρητίνης. Συγκεκριμένα στο KaloreGC υπάρχουν τρεις τύποι αλληλεπιδράσεων σε αυτήν την διαεπαφάνεια που αποτρέπουν την πρόωρη αστοχία.

Οι τρεις τύποι των αλληλεπιδράσεων είναι οι εξής:

- ⊙ Ομοιοπολικοί δεσμοί που προέρχονται από $C=C$. Τόσο τα προ-πολυμερισμένα υλικά πληρώσεως όσο και τα μεθακρυλικά μονομερή της μήτρας περιέχουν ομάδες $C=C$ όπου δίνεται η δυνατότητα αυξημένης διασταύρωσης (cross-linking). Αν και οι μεθακρυλικοί είναι αυτοί που ως επί το πλείστον έχουν υποστεί μεταβολή (εξαιτίας του φωτοπολυμερισμού), παραμένουν ορισμένες ομάδες $C=C$.
- ⊙ Δεσμοί υδρογόνου από πολικά συστατικά, όπως $-OH$, $-NH$ και $>C=O$.
- ⊙ Υδροφοβικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των οργανικών ομάδων (π.χ. αλκύλια). Αυτές οι αλληλεπιδράσεις ναί μεν οδηγούν σε στενές επαφές αλλά δεν αναπτύσσονται ισχυροί δεσμοί. Κάθε επαφή είναι σχετικά μέτρια, ωστόσο, θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η συνολική συμβολή τους.

Οι επιφάνειες της πυριτίας κατεργάζονται με υδρόφοβα με διμεθυλο-συστατικά, για να προσελκύσουν το διοξείδιο του πυριτίου και την μήτρα μεταξύ τους και να αυξήσουν την στενή επαφή τους. Η διμεθυλο-ενεργοποιημένη πυριτία είναι επίσης πιο σταθερή από την κατεργασμένη με μεθακρυλοξυσιλάνιο, και έχει σαν αποτέλεσμα μία βελτιωμένη διάρκεια ζωής με μικρότερο κίνδυνο σκλήρυνσης του υλικού κατά την αποθήκευση. Οι φθορο-αλουμινο-πυριτιτικοί ύαλοι και οι ύαλοι στροντίου που χρησιμοποιούνται στο KaloreGC είναι σιλιανοποιημένα.



Ως εκκινητής χρησιμοποιείται ένας συνδυασμός καμφοροκινόνης/αμίνης. Η φωτοεκκίνηση για την σκλήρυνση μπορεί να πραγματοποιηθεί με πηγή φωτός χαλαζία-αλογόνου, πλάσματος ή LED.

5.3. Φυσικές Ιδιότητες

Η δημιουργία του Kalore GC αποσκοπεί στην μείωση της συρρίκνωσης πολυμερισμού (polymerization shrinkage) και της τάσης συρρίκνωσης (shrinkage stress), και ταυτόχρονα να παρέχει άριστο χειρισμό και αισθητική.

5.3.1. Συρρίκνωση πολυμερισμού (polymerization shrinkage)

Τόσο η χαμηλή συρρίκνωση όσο και η χαμηλή τάση συρρίκνωσης είναι σημαντικές για διάφορους λόγους. Οπώς προαναφέρθηκε, η τάση συρρίκνωσης εμφανίζεται όταν η μήτρα της ρητίνης σε σύνθετες ρητίνες συρρικνώνεται σε όγκο κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού, ενώ τα σωματίδια διατηρούν τον όγκο που είχαν πριν τον πολυμερισμό. Η προκύπτουσα τάση στην διεπαφάνεια του πληρωτικού και της μήτρας της ρητίνης παραμένει εντός του φωτοσκληρωμένου σύνθετου και μπορεί να προκαλέσει την πρόωρη αντικατάσταση των ήδη αποκατεστημένων, εφόσον σωματίδια θα χαθούν από τη μήτρα. Στην περίπτωση που η τάση συρρίκνωσης είναι υψηλή και ξεπερνάει την αρχική αντοχή του δεσμού της αποκατάστασης, υπάρχει πιθανότητα αποκόλλησης στην κοιλότητα της διεπιφάνειας της ρητίνης. Αυτό μπορεί να οδηγήσει στην μετεγχειρητική ευαισθησία και οριακή διαρροή. Μακροπρόθεσμα, εάν η οριακή διαρροή συνεχιστεί μπορεί να καταστεί απαραίτητη η αντικατάσταση του σύνθετου υλικού. Σύμφωνα με βιβλιογραφικές αναφορές θεωρείται ότι εάν η τάση συρρίκνωσης και η αντοχή του δεσμού είναι υψηλές, μπορούν να προκαλέσουν παραμόρφωση καθώς και ρωγμές στη δομή των δοντιών.

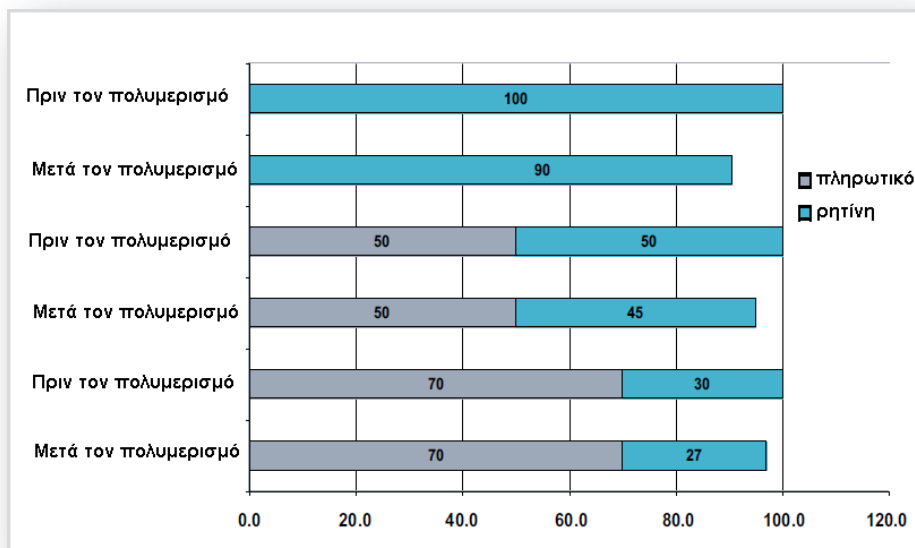
5.3.1.1. Μείωση της συρρίκνωσης του πολυμερισμού

Η μείωση της συρρίκνωσης όσον αφορά στην σύσταση του σύνθετου υλικού μπορεί να επιτευχθεί με διάφορους τρόπους, οι οποίοι περιγράφονται παρακάτω:

1. Αύξηση φορτίου πληρωτικού υλικού



Η αύξηση φορτίου πληρωτικού υλικού στη μήτρα ρητίνης έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση της αναλογίας του περιεχόμενου μονομερούς η οποία οδηγεί στην μείωση της συρρίκνωσης πολυμερισμού.



Σχήμα 8. Επίδραση της εισαγωγής πληρωτικού υλικού στη συρρίκνωση.

2. Προσαρμογή των μονομερών

Μονομερή χαμηλού μοριακού βάρους συρρικνώνονται περισσότερο κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού σε σχέση με τα υψηλού μοριακού βάρους μονομερή. Τα μεθακρυλικά μονομερή χρησιμοποιούνται κατά κόρον στα οδοντιατρικά σύνθετα, κυρίως τα Bis-GMA και UDMA, λόγω των ευνοϊκών τους φυσικών ιδιοτήτων. Η προσθήκη του TEGDMA αποσκοπεί συνήθως στην ρύθμιση του ιξώδους και στο να είναι το σύνθετο υλικό πιο εύχρηστο. Το TEGDMA έχει μικρότερο μοριακό βάρος από τα Bis-GMA και UDMA. Χρησιμοποιώντας λιγότερο TEGDMA μειώνεται η συρρίκνωση του πολυμερισμού.

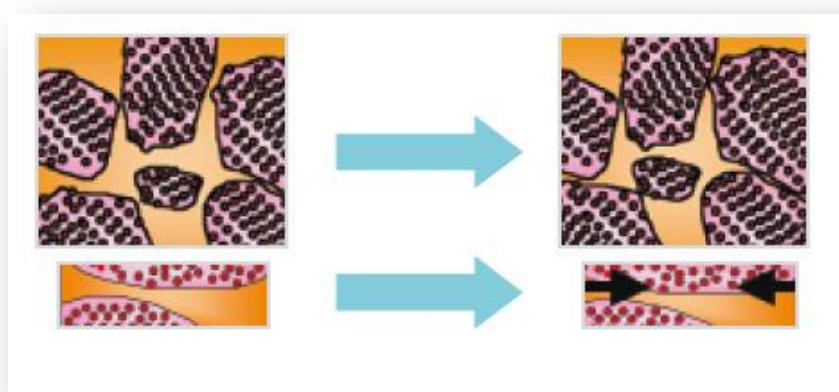




Εικόνα 12. Συρρίκνωση πολυμερισμού χαμηλού μοριακού βάρους έναντι υψηλού μοριακού βάρους μονομερή.

3. Χρήση προπολυμερισμένων πληρωτικών υλικών

Τα προ-πολυμερισμένα πληρωτικά υλικά είναι σχετικά μεγάλα υλικά με μικρότερη επιφάνεια, επιτρέποντας την εισαγωγή μεγαλύτερου πληρωτικού φορτίου και συνεπώς λιγότερη συρρίκνωση όγκου. Αυτά τα μεγαλύτερα πληρωτικά υλικά επίσης αποτρέπουν την κίνηση της μίτρας της ρητίνης εξαιτίας της τριβής μεταξύ της ρητίνης και της επιφάνειας του προ-πολυμερισμένου πληρωτικού κατά τη διάρκεια της «κατσάρωσης», μειώνοντας έτσι την συρρίκνωση. Αυτή η τεχνολογία χρησιμοποιείται π.χ. στην Gradia Direct (η Gradia Direct είναι ένα φωτοπολυμεριζόμενο μικρόκοκκο υβριδικό υλικό με προ-πολυμερισμένα πληρωτικά ρητίνης).



Εικόνα 13. Συρρίκνωση πολυμερισμού σύνθετων υλικών που περιέχουν προ-πολυμερισμένα πληρωτικά. Η στενή επαφή μεταξύ των προ-πολυμερισμένων πληρωτικών αποτρέπει την συρρίκνωση της ρητίνης.

5.3.1.2. Μείωση της τάσης της συρρίκνωσης του πολυμερισμού

Η τάση συρρίκνωσης του πολυμερισμού είναι η δύναμη που παράγεται κατά τον πολυμερισμό. Κατά την διάρκεια του πολυμερισμού, η συνδεδεμένη ρητίνη θα κατευθυνθεί προς τα τοιχώματα της κοιλότητας καθώς συμβαίνει η συρρίκνωση. Η δύναμη αυτή είναι η τάση συρρίκνωσης. Σε ένα δεδομένο επίπεδο της συρρίκνωσης, τα πιο άκαμπτα υλικά υπόκεινται σε υψηλότερη τάση. Το μέτρο ελαστικότητας (μέτρο Young) μετρά την ακαμψία ενός υλικού (ικανότητά του να αντιστέκεται στην παραμόρφωση), ισούται με την τάση που εφαρμόζεται στο σώμα και το παραμορφώνει κατά μήκος προς την μεταβολή του μήκους του. Όσο υψηλότερο είναι το μέτρο ελαστικότητας, τόσο μεγαλύτερη είναι η τάση. Υπάρχουν διάφοροι τρόποι για την μείωση της τάσης συρρίκνωσης, συμπεριλαμβανομένων των εξής:

1. Μείωση της συρρίκνωσης όγκου

Η τάση συρρίκνωσης μπορεί να μειωθεί, μειώνοντας την συρρίκνωση όγκου, εφόσον όσο μεγαλύτερη είναι η συρρίκνωση όγκου, τόσο μεγαλύτερη είναι η δύναμη που απαιτείται για να «τραβήξει» το τοίχωμα του παρασκευάσματος.

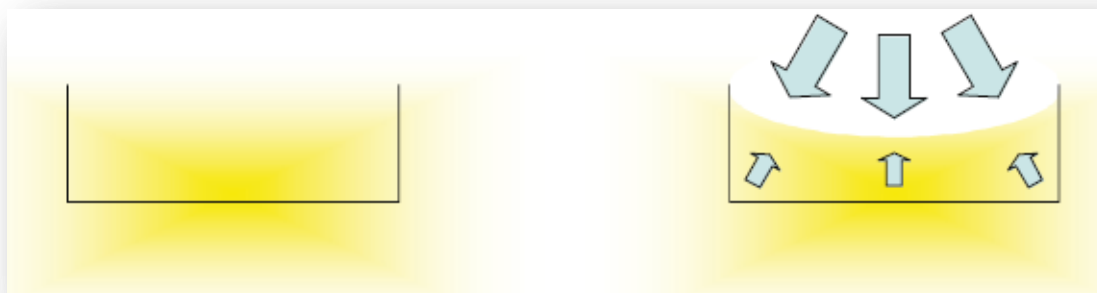
2. Μείωση του μέτρου ελαστικότητας

Υλικά υψηλού μέτρου ελαστικότητας έχουν ως αποτέλεσμα την συσσώρευση τάσης στην διεπιφάνεια σύνθετου/δοντιού κατά τη συρρίκνωση πολυμερισμού. Επιπροσθέτως, ψαθυρά υλικά με υψηλό συντελεστή ελαστικότητας είναι μη αποδοτικά για μασητικές πιέσεις. Αντιθέτως, υλικά με χαμηλό συντελεστή ελαστικότητας θα παραμορφωθούν και θα επεκταθούν και, κατά συνέπεια, θα μειώσουν την τάση στην διεπιφάνεια σύνθετου/δοντιού (εικ.13).

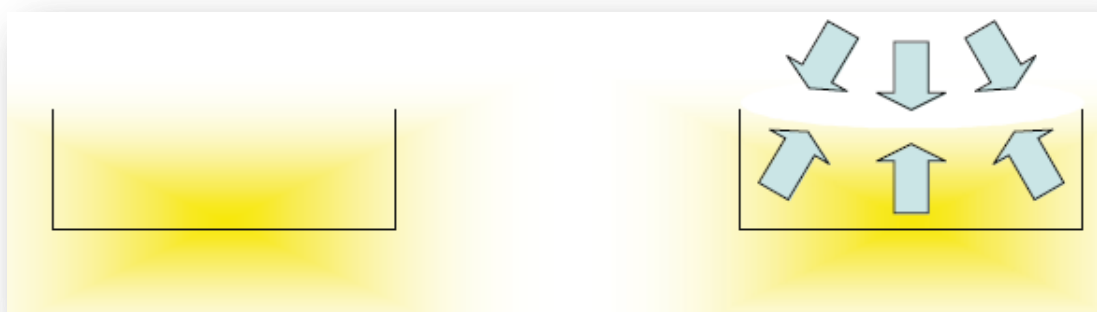
3. Αύξηση της αρχικής ροής του υλικού

Εάν το σύνθετο είναι ρευστό, η συρρίκνωση θα συμβεί στην ελεύθερη επιφάνεια και θα έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση της τάσης της συρρίκνωσης στην διεπιφάνεια σύνθετου/δοντιού (εικ.14).





Εικόνα 14. Ρευστά και χαμηλού μέτρου ελαστικότητας ενώσεις παραμορφώνονται κατά την διάρκεια του πολυμερισμού. Η τάση συρρίκνωσης πραγματοποιείται στην ελεύθερη επιφάνεια και κατά συνέπεια, λιγότερη τάση συρρίκνωσης συμβαίνει στα τοιχώματα της κοιλότητας.



Εικόνα 15. Ενώσεις με υψηλό μέτρο ελαστικότητας. Αυτές παραμορφώνονται ελάχιστα κατά τον πολυμερισμό. Η τάση συρρίκνωσης θα πραγματοποιηθεί στην ελεύθερη επιφάνεια και την διεπαφάνεια σύνθετου/δοντιού.

5.3.2. Τεχνολογία της GC Corporation για τη μείωση της συρρίκνωσης (τάση)

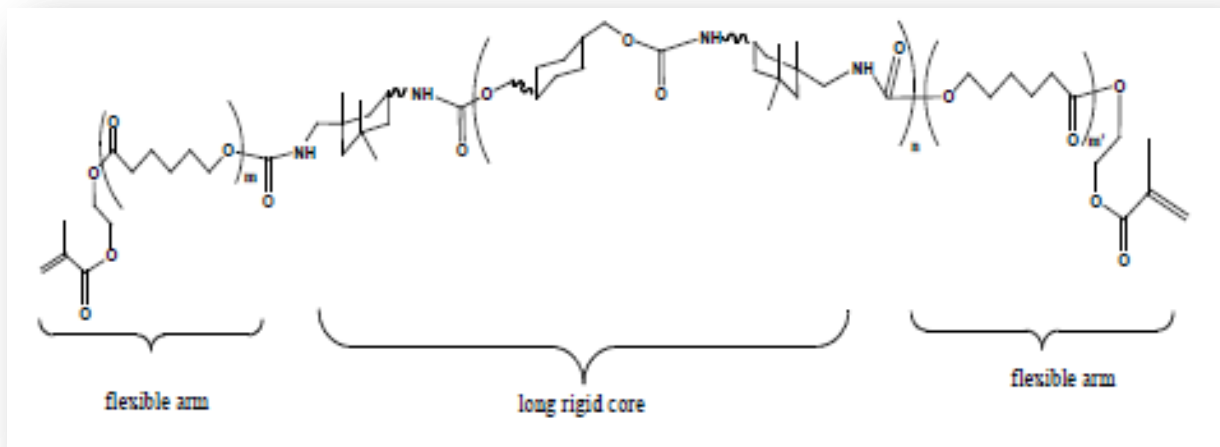
Το νέο μονομερές DX-511, με άδεια από την DuPont, είναι βασισμένο στην χημεία του ουρεθανικού διμεθακρυλικούεστέρα και είναι σχεδιασμένο να συνδυάζει άριστο χειρισμό και φυσικές ιδιότητες με χαμηλή συρρίκνωση (τάση). Το DX-511 είναι συμβατό με όλα τα τρέχοντα σύνθετα και συστήματα συγκόλλησης.

Μονομερές DX-511

Η μοριακή δομή του DX-511 περιλαμβάνει ένα μακρύ άκαμπτο κορμό και ευέλικτα άκρα. Ο κορμός διατηρεί το σχήμα και το μέγεθός του υπερεισχύοντας έτσι έναντι της μειωμένης ικανότητας των ευέλικτων άκρων ώστε να μην αναδιπλωθούν και χάσουν όγκο, το οποίο αποτρέπει την παραμόρφωση του μονομερούς και μειώνει την συρρίκνωση. Τα εύκαμπτα άκρα αυξάνουν την δραστηριότητα, ξεπερνώντας έτσι



την μειωμένη δραστικότητα που συνήθως συνδέεται με μακριές αλυσίδες μονομερούς (σχ.9). Το μοριακό βάρος του DX-511 (M.B.=895) είναι διπλάσιο από το μοριακό βάρος του Bis-GMA ή του UDMA, μειώνοντας την συρρίκνωση πολυμερισμού δεδομένου ότι διαθέτει μικρότερο αριθμό διπλών δεσμών άνθρακα (C = C).



Σχήμα 9. Χημικός τύπος του μονομερούς DX-511.

Σύστημα πλήρωσης

Η περιεκτικότητα των 30% w/w πληρωτικού HDR έχει βελτιωθεί προς μείωση της συρρίκνωσης, ενώ εξακολουθεί να επιτρέπει την εύκολη διαμόρφωση και το χειρισμό του υλικού.



Β. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



6. Υλικά – αντιδραστήρια

6.1. Υλικό

Χρησιμοποιήθηκε το σύνθετο νανοϋβριδικό υλικό GCKalore της εταιρίας «GCDentalProductsCorporation », με προέλευση το Τόκιο της Ιαπωνίας.

- ⊙ lotnumber: 1312161
- ⊙ reorder number: 003579
- ⊙ απόχρωση: A3

6.2. Διαλύτες

Για την μελέτη της κινητικής ρόφησης/ εκρόφησης χρησιμοποιήθηκαν οι εξής 5 διαλύτες:

- i. Απιονισμένο νερό (H₂O)
- ii. Τεχνητό σάλιο (SAGF[®])
- iii. Αιθανόλη- 100% (EtOH -100%), (Carlo Erba Reagents, code number: 4146052, batch number: 9M275279M)
- iv. Αιθανόλη - 75% (EtOH -75%)
- v. Επτάνιο (C₇H₁₆), (Aldrich, lot number: 541495-177), Γερμανία

Για την παρασκευή του τεχνητού σάλιου (SAGF[®]) χρησιμοποιήθηκαν τα εξής άλατα:

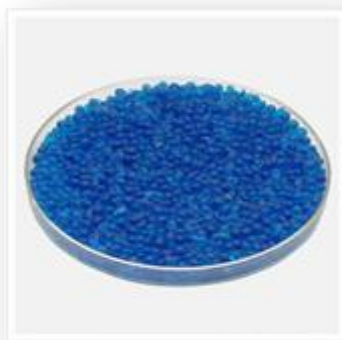
- ⊙ NaCl (purissp.a.), FlukaA.G., Ελβετία (16/140083 K)
- ⊙ KCl (pro analysi), Merck , Γερμανία (K31372736)
- ⊙ NH₄Cl, Merck Art, Γερμανία (2622353)
- ⊙ KSCN, SigmaAldrichInc, Γερμανία (09819AE-376)
- ⊙ KH₂PO₄, (pure), MerckA.G- Ντάρμστατ, Γερμανία (594194)
- ⊙ NaHCO₃ (pro analysi), Merck (6 329.1000)
- ⊙ Na₂SO₄·10H₂O, Sigma Aldrich Inc, Γερμανία (08909CE)
- ⊙ CaCl₂·2H₂O, Merck, Γερμανία (2382)
- ⊙ NH₂CONH₂, Sigma Aldrich Inc, Γερμανία (027k0059)

Για την οξίνιση του τεχνητού σάλιου και επαναφορά του pH χρησιμοποιήθηκε CH₃COOH 40% (αναλυτική καθαρότητα).



6.3. Ξηραντικό

Για την ξήρανση των δισκίων χρησιμοποιήθηκε πυριτία (silicagel- SiO_2) ως ξηραντικό μέσο, της οποίας η αναγέννηση πραγματοποιούταν ανα τακτά χρονικά διαστήματα για 1,5h στους 135°C στο πυριαντήριο Melag 600, N^o: 1632 της Dauersohalter (Βερολίνο- Γερμανία).



Εικόνα 16. Silicagel.

Πέρα από το βασικό εργαστηριακό εξοπλισμό, ανάμεσα στις συσκευές/όργανα που χρησιμοποιήθηκαν περιλαμβάνονται και τα παρακάτω:

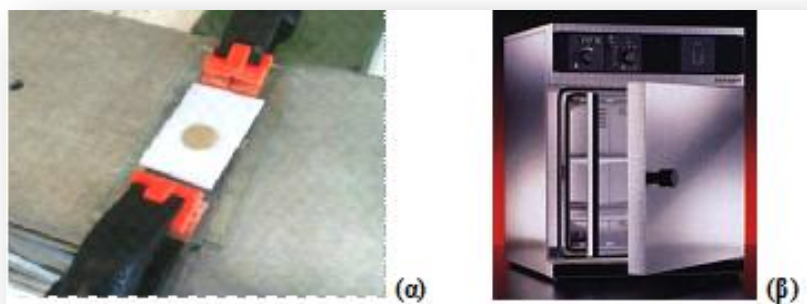
- ⊙ Ανοξειδωτή Σπάτουλα επιστροφής: Kohler 4278, Γερμανία, lotnumber: 10985.
- ⊙ Πιστολάκι φωτοπολυμερισμού XL 3000, model 5530BH με λυχνία osram 75W (Γερμανία).
- ⊙ Μετρητήςτηςλυχνίας: Curing light tester high lux της Benlioglu Dental Inc., serial number: 9080935.
- ⊙ Πυριατήριο: Memmert Be 200, N^o: e2010212 της Memmert GmbH-Co Γερμανία.
- ⊙ Καλούπια Teflon πάχους 1mm με οπές διαμέτρου 15mm.
- ⊙ Ζυγός MettlerToledoAG64 (4 δεκαδικών ψηφίων με κατάλληλη διαμόρφωση).
- ⊙ Ζυγός MettlerToledoAG285 (5 δεκαδικών ψηφίων).
- ⊙ Υδρόλουτρο: Bioline Scientific model WB 5015, serial number 00102-003, Ευρωπαϊκόπροϊόν.
- ⊙ Μικρόμετρο Profi ακριβείας 0,01 mm.
- ⊙ Παχύμετρο Rabone Chesterman Ltd. No 599



7. Πειραματική Διαδικασία

7.1. Παρασκευή δισκίου

Αρχικά παρασκευάστηκαν τα κυλινδρικά δισκία. Μεταξύ γυάλινων πλακών πάχους 3mm η κάθε μία, τοποθετήθηκαν φιλμ PET (mylar, για την πιο εύκολη απομάκρυνση του δισκίου από τις γυάλινες πλάκες) και καλούπι από τεφλόν πάχους 1mm με κυκλική οπή διαμέτρου 15mm. Το υλικό αφού έφτασε στην θερμοκρασία περιβάλλοντος επιστρώθηκε μέσα στην οπή, προσέχοντας να μην εσωκλειστεί αέρας, με την ειδική σπάτουλα. Η όλη κατασκευή τοποθετήθηκε σε ασανσέρ και το πιστολάκι του φωτοπολυμερισμού τοποθετήθηκε σε απόσταση 0,7cm πάνω από την πλάκα, ούτως ώστε να απέχει 1cm από το σύνθετο. Σημειώνεται ότι μετρήθηκε η ένταση της ακτινοβολίας πριν την έναρξη της εργασίας και ήταν $783\text{mW}/\text{cm}^2$. Φωτοβολήθηκε για 100s και από τις δύο πλευρές, διότι ο χρόνος αυτός θεωρείται ικανοποιητικός για να επέλθει σχεδόν πλήρης και σαφώς ικανοποιητικός πολυμερισμό για το Kalore GC (Μπαξεβάνη, 2014). Αποκολλήθηκε προσεκτικά το δισκίο, λειάνθηκε η παράπλευρη πλευρά με ψιλό γυαλόχαρτο (N° 500) και σκουπίστηκε με βαμβακερό ύφασμα. Τα δισκία που παρασκευάστηκαν μεταφέρθηκαν στο πυριατήριο MemmertBe 200 στους $37\pm 0,1^\circ\text{C}$ προς σταθεροποίηση του βάρους τους (όπου παρακολουθείται η μάζα τους ανά τακτά χρονικά διαστήματα) και αποβολή της ατμοσφαιρικής υγρασίας για περίπου 20 ημέρες. Λήφθηκαν υπόψη οι οδηγίες του ISO 4049:2009 και όλες οι εργασίες έγιναν απουσία φωτός.



Εικόνα 17. (α) Διάταξη δισκίου, (β) Πυριατήριο MemmertBe 200.



7.2. Καταγραφή διαστάσεων και πυκνοτήτων

Για τον αποκλεισμό τυχόν ατελειών τα δισκία λειάνθηκαν περιφερειακά για να έχουν συμμετρία και κυκλικό σχήμα. Αρχικά με το παχύμετρο Rabone Chesterman Ltd (εικόνα 18(α)) βρέθηκε η διάμετρός τους. Γενικά η χρήση του οργάνου είναι πολύ απλή και με σωστή ρύθμιση της βοηθητικής κλίμακας μετρούνται επιτυχώς μικρά μεγέθη. Οι υποδιαιρέσεις της βοηθητικής κλίμακας είναι λίγο μικρότερες από τις αντίστοιχες της κυρίας κλίμακας. Η μέτρηση του μήκους ενός αντικειμένου γίνεται ως εξής: το προς μέτρηση αντικείμενο τοποθετείται ανάμεσα (σε τυχαίο σημείο, αφού έχουμε σχήμα που προσομοιάζει κατά πολύ τον κύκλο) στις δύο δαγκάνες του οργάνου, την κινητή και την ολίσθαίνουσα. Η τελευταία προσαρμόζεται κατάλληλα κινούμενη μέχρι το αντικείμενο να εφαρμόσει ανάμεσα στις δύο δαγκάνες. Η ένδειξη λαμβάνεται στην κλίμακα των χιλιοστών. Η ένδειξη αυτή αντιστοιχεί στην τιμή της διαμέτρου του δισκίου.

Έπειτα με το μικρόμετρο profi (εικόνα 18(β)) βρέθηκε το πάχος τους σε πέντε σημεία της κυκλικής συμμετρικά επιφάνειας. Η λειτουργία του στηρίζεται στο γεγονός ότι όταν ένας κοχλίας εισέρχεται σε ένα σταθερό περικόχλιο τότε η κίνηση της μεταφοράς του κοχλίου είναι ανάλογη της ποσότητας της περιστροφής που δίνεται σε αυτόν. Υπάρχει δυνατότητα μέτρησης πολύ μικρών αποστάσεων με ακρίβεια εάν οριστεί μικρό βήμα κοχλίου και ρυθμιστεί το όργανο για τη μέτρηση μικρών κλασμάτων περιστροφής του κοχλίου. Το πάχος τελικά του δισκίου προκύπτει από το μέσο όρο των μετρήσεων (πίνακας 17, παράρτημα).

Σε μηδενισμένο και βαθμονομημένο ζυγό MettlerToledoAG64 (εικόνα 3α) που φέρει την ειδική διάταξη μεταφέρθηκαν τα δισκία με σκοπό να ληφθούν οι ενδείξεις των μαζών στον αέρα και στο απιονισμένο νερό. Τα δισκία τοποθετήθηκαν με γωνία 45° έτσι ώστε να αποφευχθούν οι τάσεις και η δημιουργία φυσαλίδων αέρα που θα είχε σαν αποτέλεσμα τη μη σταθεροποίηση των ενδείξεων ή την εμφάνιση λανθασμένων. Πριν από κάθε μέτρηση καταγράφηκαν η θερμοκρασία και οι δύο ενδείξεις του κάθε δισκίου στον αέρα και στο νερό. Μετά από κάθε εργασία τα 20 δισκία σκουπίστηκαν με βαμβακερό κομμάτι πανιού, για την απομάκρυνση του νερού. Με το τέλος κάθε φαινομένου ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία.





Εικόνα 18. (α) Ζυγός MettlerToledoAG64 με ειδική διάταξη, (β) Μικρόμετρο Profi ακριβείας 0,01 mm, (γ) Παχύμετρο RaboneChestermanLtd. VernierCalliper.

7.3. Διαδικασία ρόφησης/εκρόφησης

Καθένα από τα σταθεροποιημένου και γνωστού βάρους δισκία (για κάθε υγρό υπάρχουν τέσσερα), τοποθετήθηκαν σε φιαλίδια που περιείχαν 25mL του εκάστοτε διαλύτη έκαστο και μεταφέρθηκαν σε θερμοστατημένο υδρόλουτρο των $37 \pm 1^\circ\text{C}$, αφού εκ των προτέρων είχαν σημειωθεί καθαρά τα στοιχεία του κάθε δισκίου ούτως ώστε να μην αλλοιωθούν. Τα φιαλίδια παραμένουν στο υδρόλουτρο για 30 ημέρες. Αρχικά έγιναν ζυγίσεις, στον ζυγό 5 δεκαδικών ψηφίων, (πριν από κάθε ζύγιση προηγήθηκε επιφανειακό σκούπισμα του δισκίου με κομμάτι βαμβακερού υφάσματος και η ανακίνησή του στον αέρα για 10-15s) συχνά για τις πρώτες 30 ώρες όμως αργότερα που οι μεταβολές στην αύξηση βάρους δεν ήταν τόσο μεγάλες η περιοδική παρακολούθηση ήταν αρκετή. Με το πέρας των 30 ημερών επήλθε και η σχετική σταθεροποίηση του βάρους των δισκίων, οπότε το φαινόμενο ολοκληρώθηκε με τη διαστασιολόγηση και τη μέτρηση των πυκνοτήτων. Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε για όλους τους διαλύτες, H_2O , SAGF[®], EtOH-100%, EtOH-75% και C_7H_{16} .

Αντιστοίχως, και στην εκρόφηση τα δισκία τοποθετήθηκαν σε θήκες και μέσα σε δοχεία με ξηραντικό διατηρήθηκαν σε πυριατήριο στους $37 \pm 0,1^\circ\text{C}$ για επίσης 30 ημέρες. Οι ζυγίσεις έγιναν ακριβώς στους ίδιους χρόνους για τις πρώτες 30 ώρες και κατόπιν οι χρόνοι ζύγισης ήταν τακτικοί. Απαραίτητη ήταν η αναγέννηση του ξηραντικού ώστε να εκμεταλλευτούμε πλήρως την αφυγραντική του ικανότητα. Για αυτό παρέμεινε το ξηραντικό σε πυριατήριο των 135°C για μιάμιση ώρα για την αποβολή της υγρασίας του μετά από κάθε ζύγιση. Και πάλι ακολουθήθηκε η μέτρηση διαμέτρου, πάχους και πυκνότητας για τα δισκία, οπότε έτσι ολοκληρώθηκε και ο κύκλος των πειραμάτων. Και πάλι η διαδικασία ήταν ίδια για όλους τους διαλύτες.

Όσο αφορά στα αρχικά σταθερά χρονικά διαστήματα στα οποία πραγματοποιήθηκαν οι πρώτες μετρήσεις και στα οποία παρατηρήθηκαν οι πιο σημαντικές αλλαγές είναι: 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 300, 360, 420, 480, 600, 720, 1440, 1.620, 1.800 min. Το διάστημα των 30 ημερών επήλθε στα 43.200 min.

8. Σχέσεις -Εξισώσεις

Για τον υπολογισμό των πυκνοτήτων των δειγμάτων πριν και μετά από κάθε διαδικασία, ισχύει η παρακάτω σχέση:

πυκνότητα υλικού (density) (g/cm³):	$\rho = \frac{m_A}{m_A - m_N} \cdot \rho_0$	(8.1)
---	---	--------------

Όπου,

ρ_0 : πυκνότητα απιονισμένου νερού σε δεδομένη θερμοκρασία (g/cm³)

m_A : μάζα δείγματος ζυγισμένο στον αέρα (g)

m_N : μάζα δείγματος ζυγισμένο στο νερό (g)

Τα κύρια χαρακτηριστικά όσον αφορά τη συμπεριφορά του εκάστοτε υγρού δίνονται από τις σχέσεις:

αύξηση μάζας (weight increase):	$\%WI = 100 \frac{m_s - m_i}{m_i} \quad (8.2(i))$	$WI = 10^6 \frac{m_s - m_i}{V_i} \quad (8.2(ii))$	
--	---	---	--

εκροφούμενος διαλύτης (solvent desorption):	$\%SD = 100 \frac{m_s - m_d}{m_s} \quad (8.3(i))$	$SD = 10^6 \frac{m_s - m_d}{V_s} \quad (8.3(ii))$	
--	---	---	--

διαλυτότητα (solubility):	$\%SL = 100 \frac{m_i - m_d}{m_i} \quad (8.4(ii))$	$SL = 10^6 \frac{m_i - m_d}{V_i} \quad (8.4(ii))$	
----------------------------------	--	---	--

ροφούμενος διαλύτης (solvent sorption):	$\%SS = \%WI + \%SL \quad (8.5(i))$	$SS = WI + SL \quad (8.5(ii))$	
--	-------------------------------------	--------------------------------	--

Για την εύρεση του όγκου δείγματος χρησιμοποιείται η σχέση για τον υπολογισμό του όγκου κυλίνδρου, σε mm³:

$V = \pi \left(\frac{d}{2}\right)^2 L$	(8.6)
--	--------------

Όπου είναι:



m_i : μάζα δείγματος πριν την ρόφηση (g)

m_s : μάζα δείγματος μετά την ρόφηση (g)

m_d : μάζα δείγματος μετά την εκρόφηση (g)

V_i : ο όγκος του δισκίου πριν την ρόφηση (mm^3)

V_s : ο όγκος του δισκίου πριν την ρόφηση (mm^3)

V_d : ο όγκος του δισκίου πριν την ρόφηση (mm^3)

d : η διάμετρος του δισκίου (cm)

L : το μέσο πάχος του δισκίου (mm)

Όπως προαναφέρθηκε, οι φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των υλικών επηρεάζονται σημαντικά από την παρουσία των FSLs και συγκεκριμένα επιδρούν κατά κύριο λόγο στην οργανική μήτρα του υλικού καθώς αυτή είναι που επηρεάζεται κυρίως χημικά, από την στιγμή που τα ανόργανα πληρωτικά είναι λιγότερο ευάλωτα στους διαλύτες και τα διαλύματα. Το ποσοστό της οργανικής μήτρας του Kaloreείναι 18%, συνεπώς αν α:η εκατοστιαία σύσταση του πολυμερούς στο σύνθετο, θα ισχύει $\alpha=0,18$. Είναι δυνατόν να έχουμε τον υπολογισμό και άλλων τιμών από τις σχέσεις 8.2-8.5 αν λάβουμε υπόψη την απόδοση της ρόφησης στην οργανική μήτρα αποκλειστικά. Παραδείγματος χάριν, στην περίπτωση που θέλουμε να υπολογίσουμε το ποσοστό αύξησης του βάρους στην οργανική μήτρα (WI_R) ισχύει η παρακάτω σχέση:

$$WI_R = \frac{WI}{\alpha}$$

Ομοίως ισχύουν και για τα υπόλοιπα μεγέθη από τα οποία προκύπτουν οι τιμές των SD_R , SL_R , SS_R .

Μεταβολές παρατηρούνται και στα μορφολογικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων αφού διογκώνονται λόγω εισόδου του διαλύτη. Έτσι, άλλα δυο μεγέθη είναι:

$$\% \text{ αύξηση όγκου (volume increase):} \quad \%VI = \frac{100(\rho_i - \rho_s) + \%SS \cdot \rho_i}{\rho_s} \quad (8.7)$$

$$\text{Διόγκωση (swelling):} \quad f = \frac{\%VI}{\%WI \cdot \rho_i} \rho_l \quad (8.8)$$

Όπου,

ρ_l : πυκνότητα του ροφούμενου διαλύτη (g/cm^3)

ρ_i : πυκνότητα του δείγματος πριν τη ρόφηση (g/cm^3)



ρ_s : πυκνότητα του δείγματος μετά τη ρόφηση (g/cm^3)

ρ_d : πυκνότητα του δείγματος μετά την εκρόφηση (g/cm^3)

Τα επι τοις % μεγέθη αντιπροσωπεύουν αδιάστατους αριθμούς, δεν έχουν μονάδες αφού προκύπτουν ως πηλίκα ομοίων μεγεθών στα διάφορα στάδια της πειραματικής εργασίας.



Γ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ



9. Στατιστική Επεξεργασία

Δεδομένου του ότι λαμβάνονται αρκετές μετρήσεις ώστε να είναι σαφή τα όρια μέσα στα οποία κινούνται οι τιμές, απαραίτητο εργαλείο είναι η στατιστική επεξεργασία. Εδώ, θα χρησιμοποιηθεί τόσο για όπου υπάρχουν πολλές τιμές για ένα δισκίο (π.χ. στις τιμές του πάχους), όσο και για τις τιμές που προκύπτουν για ένα μέγεθος που αφορά το υλικό. Έτσι, υπολογίζεται ο μέσος όρος των τιμών αλλά και το πόσο αυτές αποκλίνουν μεταξύ τους (συχνά αναγράφουμε $x \pm s$), πληροφορίες που δίνονται από τις παρακάτω σχέσεις:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (9.1)$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (9.2)$$

όπου είναι:

\bar{x} : η μέση τιμή των μετρήσεων

s: η τυπική απόκλιση που παρουσιάζουν οι μετρήσεις

x_i : η μέτρηση με αύξοντα αριθμό

i: ο δείκτης που δηλώνει τον αύξοντα αριθμό μετρήσεων

n: ο αριθμός που δηλώνει το σύνολο των μετρήσεων

10. Υπολογιστικό Παράδειγμα

Το σύνολο των μετρήσεων που θα χρησιμοποιηθούν ως υπόδειγμα στις παρακάτω σχέσεις αφορά το δισκίο (I) σε διαλύτη H₂O.

Δίνεται παράδειγμα υπολογισμού της πυκνότητας του δισκίου (I) πριν ξεκινήσει η διαδικασία της ρόφησης. Στον παρακάτω πίνακα δίνονται οι τιμές των μαζών m_A και m_N τα οποία προκύπτουν από τη ζύγιση του δισκίου στον αέρα και στο νερό, αντίστοιχα. Επίσης, δίνονται οι τιμές της θερμοκρασίας πειράματος και της πυκνότητας του νερού στην δεδομένη θερμοκρασία.

Πίνακας 3. Πειραματικά δεδομένα πυκνότητας πριν την ρόφηση.

m_A (g)	0,4051
m_N (g)	0,2079
T(°C)	0,99733
ρ_o (g/cm ³)	2,0488

Σύμφωνα με την σχέση (8.1) προσδιορίζεται η πυκνότητα του δισκίου:



1. Υπολογισμός πυκνότητας

$$\rho = \frac{m_A}{m_A - m_N} \cdot \rho_0 = \frac{0,4051}{0,4051 - 0,2079} \cdot 0,99733 = 2,0488 \text{ gr/cm}^3$$

Στον παρακάτω πίνακα δίνονται οι τιμές των μαζών m_i , m_s , m_d όπως προκύπτουν από τις διαδοχικές μετρήσεις του δισκίου (I), καθώς επίσης και οι τιμές της διαμέτρου d και του ύψους L πριν την ρόφηση, όπως μετρήθηκαν με το μικρόμετρο και το παχύμετρο αντίστοιχα.

Πίνακας 4. Πειραματικά δεδομένα μάζας, όγκου, διαμέτρου και πάχους πριν τη ρόφηση.

m_i (g)	0,40466
m_s (g)	0,40952
m_d (g)	0,40417
d (cm)	1,460
L (mm)	1,232

Αρχικά, υπολογίζεται ο όγκος του δείγματος πριν τη ρόφηση του νερού,

$$V_i = \pi \left(\frac{d}{2}\right)^2 L = 3,14 \left(1,460 \cdot \frac{10}{2}\right)^2 \cdot 1,232 = 206,256 \text{ mm}^3$$

ομοίως υπολογίζεται και ο όγκος του V_s και V_d μετά τη ρόφηση και την εκρόφηση νερού, αντίστοιχα.

Πίνακας 5. Ο όγκος του δισκίου σε κάθε περίπτωση.

V_i (mm ³)	206,256
V_s (mm ³)	208,345
V_d (mm ³)	210,174

Εν συνεχεία, σύμφωνα με τη σχέσεις (8.2(i)) και (8.2(ii)), γίνεται ο υπολογισμός της πρόσληψης του νερού κατά την ρόφηση, εκφραζόμενη επί τοις εκατό (%) και σε $\mu\text{g/mm}^3$, αντίστοιχα.

2. Αύξηση βάρους (weight increase)

$$\%WI = 100 \frac{m_s - m_i}{m_i} = 100 \frac{0,40952 - 0,40466}{0,40466} = 1,20$$

$$WI = 10^6 \frac{m_s - m_i}{V_i} = 10^6 \frac{0,40952 - 0,40466}{206,256} = 23,56 \mu\text{g/mm}^3$$

3. Εκροφόμενος διαλύτης/διάλυμα (solvent desorption)



Σύμφωνα με τη σχέσεις (8.3(i)) και (8.3(ii)), γίνεται ο υπολογισμός της αποβολής του νερού κατά την εκρόφιση, εκφραζόμενη επί τοιςκατό (%) και σε $\mu\text{g}/\text{mm}^3$, αντίστοιχα.

$$\%SD = 100 \frac{m_s - m_d}{m_s} = 100 \frac{0,40952 - 0,40417}{0,40952} = 1,31$$

$$SD = 10^6 \frac{m_s - m_d}{V_s} = 10^6 \frac{0,40952 - 0,40417}{208,345} = 25,68 \mu\text{g}/\text{mm}^3$$

4. Διαλυτότητα (solubility)

Σύμφωνα με τη σχέσεις (8.4(i)) και (8.4(ii)), γίνεται ο υπολογισμός της διαλυτότητας εκφρασμένη επί τοιςκατό (%) και σε $\mu\text{g}/\text{mm}^3$, αντίστοιχα.

$$\%SL = 100 \frac{m_i - m_d}{m_i} = 100 \frac{0,40466 - 0,40417}{0,40466} = 0,12$$

$$SL = 10^6 \frac{m_i - m_d}{V_i} = 10^6 \frac{0,40466 - 0,40417}{206,256} = 2,38 \mu\text{g}/\text{mm}^3$$

5. Ροφούμενος διαλύτης/διάλυμα (solvent sorption)

$$\%SS = \%WI + \%SL = 1,20 + 0,12 = 1,32$$

$$SS = WI + SL = 23,56 + 2,38 = 25,94 \mu\text{g}/\text{mm}^3$$

Ομοίως έγινε και ο υπολογισμός του κλάσματος για τα WI , SD , SL σε κάθε μία από τις παραπάνω περιπτώσεις. Καταλήξαμε συνεπώς μγστο ποσοστό του νερού που συγκρατήθηκε στην οργανική φάση του σύνθετου υλικού, εκφρασμένο επί τοιςκατό (%) και σε $\mu\text{g}/\text{mm}^3$, αντίστοιχα.

$$SS_R \% = \frac{SS\%}{a} = \frac{1,32}{0,18} = 7,34$$

$$SS_R = \frac{SS}{a} = \frac{25,94}{0,18} = 144,10 \mu\text{g}/\text{mm}^3$$

Στον παρακάτω πίνακα δίνονται οι τιμές των πυκνοτήτων ρ_i, ρ_s , για το δισκίο (I), όπως υπολογίσθηκαν από την σχέση (8.1) και $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ πυκνότητα του καθαρού νερού στους 37°C .

Πίνακας 6. Πειραματικά δεδομένα πυκνοτήτων.

ρ_i (g/cm^3)	2,0488
ρ_s (g/cm^3)	2,0187
ρ_i (g/cm^3) στους 37°C	0,9934

Σύμφωνα με τις σχέσεις (8.8) και (8.9), γίνεται ο υπολογισμός του % αύξηση όγκου και του δείκτη διόγκωσης:

6. *Αύξηση όγκου (volume increase)*

$$\%VI = \frac{100(\rho_i - \rho_s) + \%SS \cdot \rho_i}{\rho_s} = \frac{100(2,0488 - 2,0187) + 1,32 \cdot 2,0488}{2,0187} = 2,83$$

7. *Διόγκωση (swelling)*

$$f = \frac{\%VI}{\%SS \cdot \rho_i} \rho_l = \frac{2,83}{1,32 \cdot 2,0488} \cdot 0,9934 = 1,04$$

8. *Συντελεστής διάχυσης (diffusion coefficient)*

Σύμφωνα με την προσεγγιστική σχέση του Stefan (σχέση 4.3) είναι δυνατή η εύρεση του συντελεστή διάχυσης μετά την ρόφηση (D_s) και μετά την εκρόφηση (D_d), εκφρασμένο σε cm^2/s . Εργαζόμαστε ως εξής:

Κάνουμε την γραφική παράσταση $M_t/M_\infty - \sqrt{t}/L$ και παρατηρούμε μόνο το γραμμικό της τμήμα. Λαμβάνοντας μόνο υπόψη τα σημεία εκείνα που δίνουν την βέλτιστη ευθεία, εφαρμόζουμε την αρχή των ελαχίστων τετραγώνων και βρίσκουμε την κλίση στην περιορισμένη περιοχή με $R \approx 0,99$. Συνεπώς, εφαρμόζοντας την προσεγγιστική σχέση του Stefan είναι δυνατός ο υπολογισμός των τιμών των συντελεστών διάχυσης.

$$D_s = \frac{\pi * κλίση^2}{16} = \left(\frac{0,01}{60}\right) \cdot \left(\frac{3,14 \cdot 0,013^2}{16}\right) = 5,45E - 09 cm^2/s$$

$$D_d = \frac{\pi * κλίση^2}{16} = \left(\frac{0,01}{60}\right) \cdot \left(\frac{3,14 \cdot 0,017^2}{16}\right) = 9,46E - 09 cm^2/s$$

Τέλος, γίνεται και ο υπολογισμός της μέσης τιμής αποτελεσμάτων περισσότερων του ενός δισκίων. Για κάθε δείγμα παρασκευάστηκαν 4 δισκία και στη συνέχεια ακολουθεί στατιστική επεξεργασία, η οποία περιλαμβάνει την εύρεση του μέσου όρου των τιμών πυκνότητας, διαλυτότητας, των μεγεθών WI , SL , SD , SS , VI , f , των συντελεστών διάχυσης και επίσης τον υπολογισμό της τυπικής απόκλισης. Ενδεικτικά παρατείνεται παράδειγμα εύρεσης του μέσου όρου των τιμών της πυκνότητας καθώς και της τυπικής απόκλισης πριν τη ρόφηση. Συγκεκριμένα, με βάση την σχέση (8.1) βρέθηκαν οι τιμές των πυκνοτήτων για τα 4 διαφορετικά δισκία:



Πίνακας 7. Τιμές πυκνοτήτων για τα 4 δισκία σε διαλύτη H₂O.

Δισκίο	I	II	III	IV
$\rho_i(\text{g/cm}^3)$	2,0488	2,0498	2,0438	2,0445

Οπότε για $n=4$ και ισχύει:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} = \frac{2,0488 + 2,0498 + 2,0438 + 2,0445}{4} = 2,0467$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

$$= \sqrt{\frac{(2,0488 - 2,0467)^2 + (2,0498 - 2,0467)^2 + (2,0438 - 2,0467)^2 + (2,0445 - 2,0467)^2}{4 - 1}}$$

$$= 0,0030$$

Ομοίως γίνεται και ο υπολογισμός για τα υπόλοιπα μεγέθη.

11. Αποτελέσματα και Συζήτηση

11.1. Αποτελέσματα Πυκνότητας

Παρακάτω παρατίθενται τα αποτελέσματα της πυκνότητας πριν την ρόφηση, μετά την ρόφηση και μετά την εκρόφηση, όπως προκύπτουν και από την στατιστική επεξεργασία:

Πίνακας 8. Τιμές της πυκνότητας του κύκλου ρόφησης-εκρόφησης.

Διαλύτης	πριν την ρόφηση	μετά την ρόφηση	μετά την εκρόφηση
H ₂ O	2,0467±0,0030	2,0277 ±0,0081	2,0372 ±0,0016
SAGF®	2,0397 ±0,0082	2,0315 ±0,0075	2,0403 ±0,0070
75% EtOH	2,0426 ±0,0032	1,9881 ±0,0045	2,0163 ±0,0112
100% EtOH	2,0426 ±0,0062	1,9733 ±0,0036	2,0246 ±0,0041
C ₇ H ₁₆	2,0424±0,0030	2,0346 ±0,0024	2,0346 ±0,0045

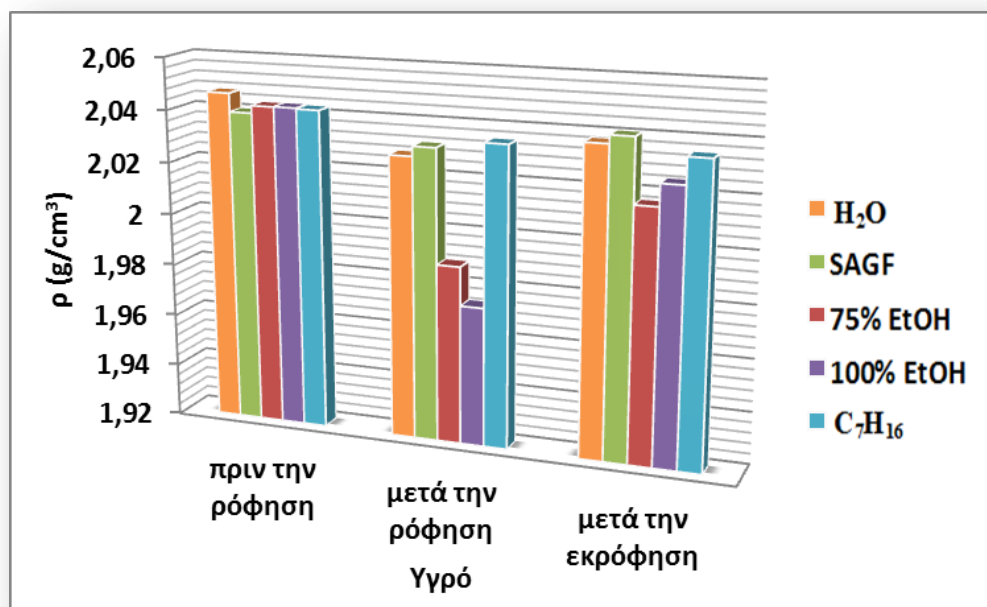
Πίνακας 9. Τιμές πυκνοτήτων των διαλυτών/διαλυμάτων.

Διαλύτης	Πυκνότητα (g/cm ³)
H ₂ O	0,9934
SAGF®	1,0157
75% EtOH	0,8470
100% EtOH	0,7750
C ₇ H ₁₆	0,6610



Η πυκνότητα του KaloreGC μέσα στον κύκλο ρόφησης/εκρόφησης παρουσιάζει ορισμένες διαφοροποιήσεις. Παρατηρείται μείωση της πυκνότητας του υλικού με τη ρόφηση και αύξηση της πυκνότητάς του με την εκρόφηση, χωρίς όμως να φτάνει στις αρχικές τιμές πριν τη ρόφηση. Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι με τη ρόφηση του διαλύτη, καλύπτονται τα κενά του πλέγματος με αποτέλεσμα να αυξάνεται ο όγκος των δισκίων και ταυτόχρονα να αυξάνεται η μάζα τους, επίσης οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται έχουν μικρότερη πυκνότητα από το σύνθετο υλικό γεγονός που οδηγεί στην μείωση της πυκνότητάς του. Συγκεκριμένα, τα αιθανολικά μέσα έχουν μικρότερη πυκνότητα από τα υδατικά (πίνακας 9) με αποτέλεσμα να προκαλούν διαφορετική μεταβολή στο υλικό.

Το τεχνητό σάλιο και το νερό παρουσιάζουν μικρές διαφοροποιήσεις έναντι των οργανικών διαλυτών, EtOH και 75% EtOH γεγονός που αποδίδεται στην εισροή μεγαλύτερης ποσότητας διαλύτη στο πλέγμα του συνθέτου εξαιτίας των δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ των υδροξυλίων και των δραστικών ομάδων των Bis-EMA και UDMA του KaloreGC. Τέλος, οι δεσμοί αυτοί απουσιάζουν στο επτάνιο με αποτέλεσμα να μην παρατηρούνται μεγάλες διαφοροποιήσεις της πυκνότητας στον κύκλο ρόφησης/εκρόφησης. Παρακάτω παρατίθεται και διάγραμμα στο οποίο είναι ορατές οι προαναφερθείσες διαφοροποιήσεις:



Διάγραμμα 1. Μεταβολή των πυκνοτήτων των δισκίων στα διάφορα υγρά στον κύκλο ρόφησης/εκρόφησης.

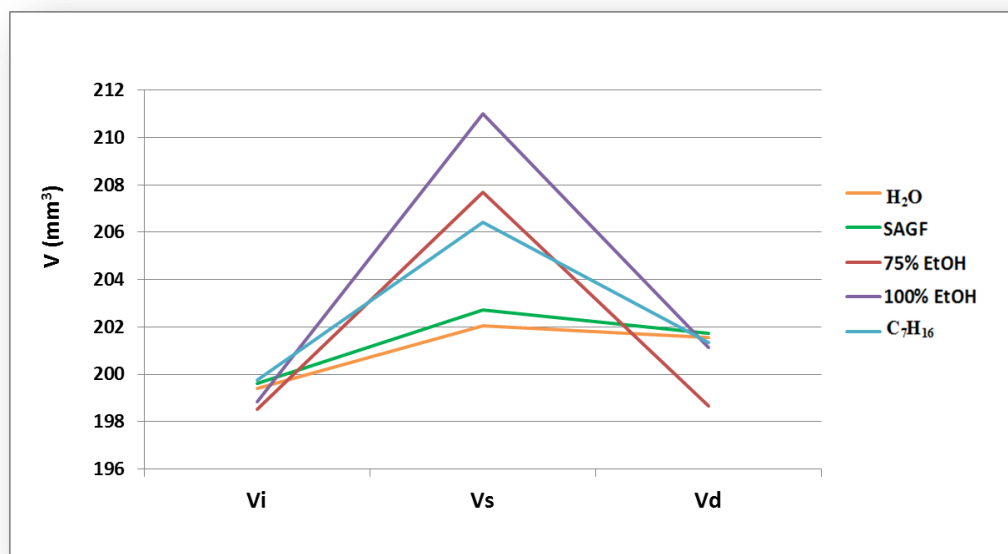
11.2. Αποτελέσματα του ποσού ρόφησης και εκρόφησης και διαλυτότητας.

Παρακάτω παρατίθεται πίνακας, όπου απεικονίζονται οι τιμές του όγκου του δισκίων, που είναι απαραίτητος για τον υπολογισμό των διαφορών παραμέτρων.

Πίνακας 10. Τιμές των όγκων των δισκίων στο κύκλο ρόφησης/εκρόφησης.

Διαλύτης	$V_i(\text{mm}^3)$	$V_s(\text{mm}^3)$	$V_d(\text{mm}^3)$
H ₂ O	199,39 ±6,27	202,03 ±6,98	201,56 ±7,90
SAGF®	199,63 ±12,02	202,72 ±10,39	201,72 ±15,86
75% EtOH	198,51 ±8,87	207,69 ±9,11	198,66 ±8,60
100% EtOH	198,83 ±7,80	211,01 ±8,92	201,14 ±8,48
C ₇ H ₁₆	199,77 ±14,17	206,43 ±12,08	201,33 ±14,24

Οι τιμές αυτές μπορούν να απεικονιστούν και γραφικά όπου φαίνονται και παραστατικά τα αποτελέσματα:



Διάγραμμα 2. Τιμές των όγκων των δειγμάτων στο κύκλο ρόφησης/εκρόφησης.

Μεγαλύτερη αύξηση όγκου παρατηρείται στον κύκλο της ρόφησης στα δισκία που έχουν εμβαπτιστεί στην αιθανόλη εξαιτίας της χημικής συγγένειας που παρουσιάζει με το πολυμερικό πλέγμα.

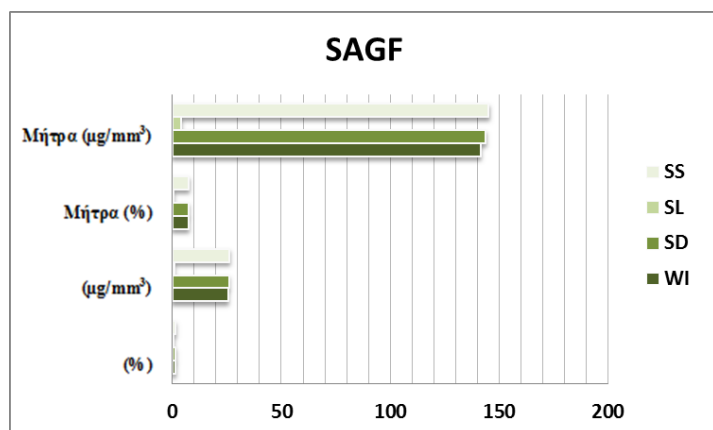
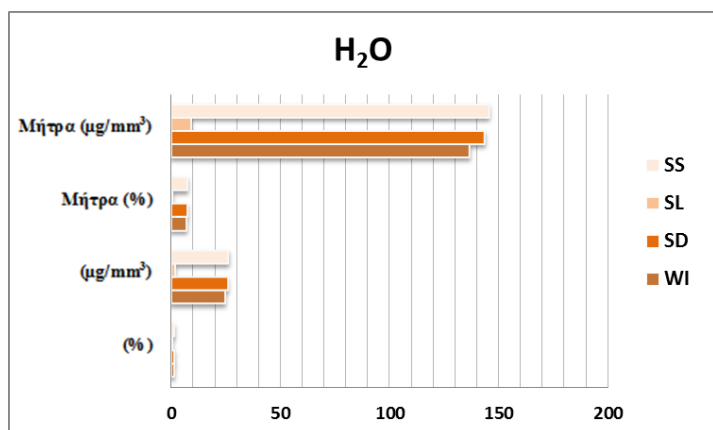
Με την ολοκλήρωση του κύκλου ρόφησης/ εκρόφησης κατασκευάστηκε ο πίνακας 11, όπου αναγράφονται οι τιμές του ροφούμενου και εκροφούμενου υγρού εκφρασμένο σε % και $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ στο σύνθετο υλικό και σε % και $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ στη οργανική μήτρα.

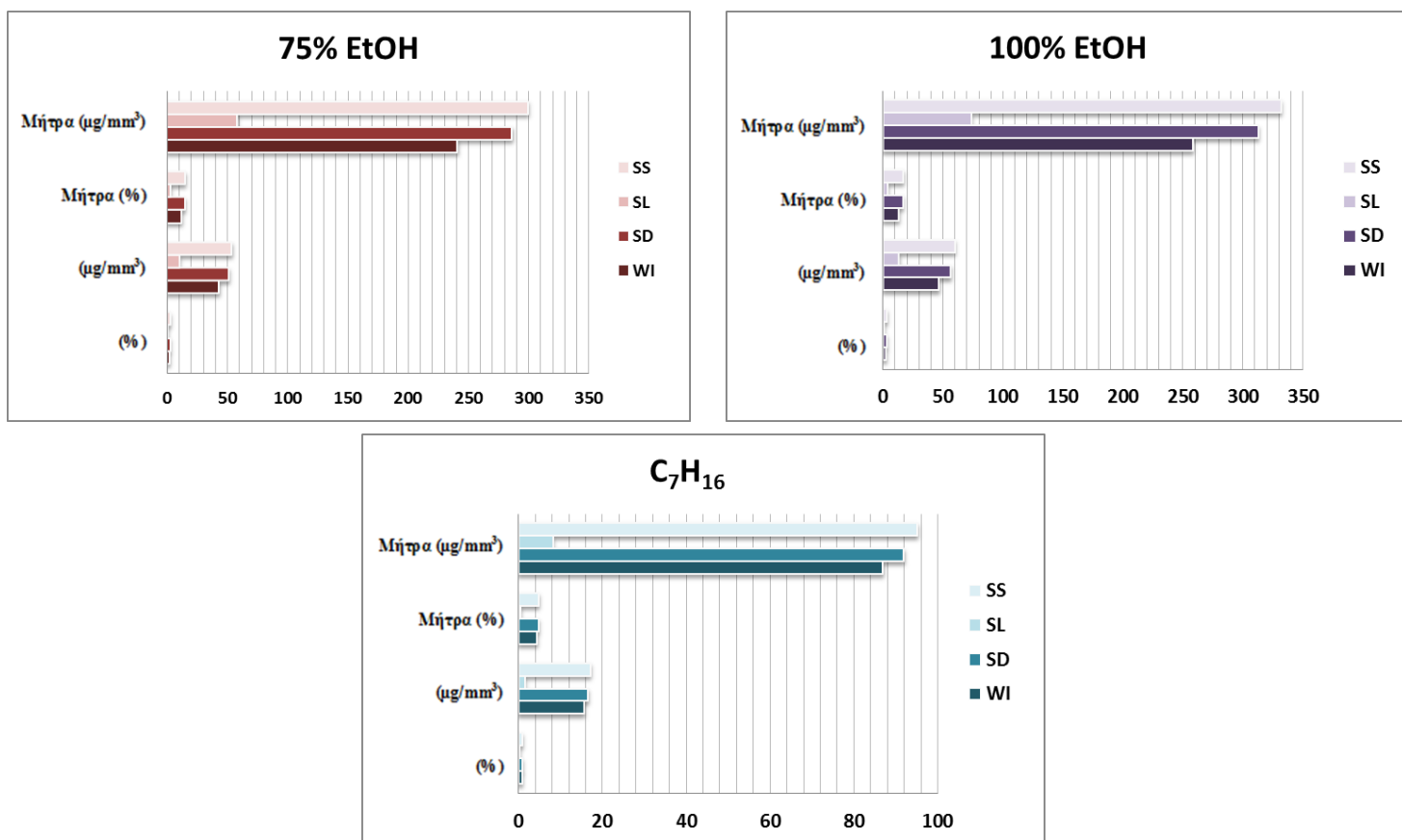
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Πίνακας 11. Παράμετροι ρόφησης/εκρόφησης του εκάστοτε υγρού.

H ₂ O	%	μg/mm ³	μήτρα(%)	μήτρα(μg/mm ³)
WI	1,24±0,03	24,55 ±0,86	6,89 ±0,17	136,39 ±4,79
SD	1,31 ±0,00	25,81±0,33	7,25±0,01	143,38±1,84
SL	0,08 ±0,03	1,60 ±0,60	0,45±0,17	8,87±3,34
SS	1,32±0,00	26,15 ±0,34	7,34±0,01	145,26 ±1,88
SAGF®	%	μg/mm ³	μήτρα(%)	μήτρα(μg/mm ³)
WI	1,30 ±0,04	25,43±0,47	7,22±0,24	141,30±2,60
SD	1,32 ±0,03	25,86±0,37	7,32±0,15	143,66±2,06
SL	0,04 ±0,02	0,69±0,32	0,19±0,09	3,83±1,76
SS	1,34±0,03	26,12±0,29	7,42±0,16	145,13±1,60
75% EtOH	%	μg/mm ³	μήτρα(%)	μήτρα(μg/mm ³)
WI	2,21±0,17	43,41 ±2,89	12,25 ±0,96	241,16 ±16,04
SD	2,68 ±0,44	51,56 ±7,87	14,91 ±2,43	286,42±43,70
SL	0,54 ±0,29	10,53 ±5,57	2,99 ±1,61	58,48 ±30,94
SS	2,74 ±0,45	53,94 ±8,19	15,24 ±2,51	299,64 ±45,49
100% EtOH	%	μg/mm ³	μήτρα(%)	μήτρα(μg/mm ³)
WI	2,34 ±0,06	46,45 ±0,84	13,01±0,33	258,08 ±4,65
SD	2,94 ±0,11	56,27 ±2,63	16,34 ±0,60	312,59 ±14,62
SL	0,67 ±0,09	13,23 ±1,74	3,71±0,49	73,51 ±9,69
SS	3,01 ±0,11	59,69 ±2,00	16,72 ±0,61	331,59 ±11,10
C ₇ H ₁₆	%	μg/mm ³	μήτρα(%)	μήτρα(μg/mm ³)
WI	0,79 ±0,04	15,64 ±0,92	4,37 ±0,25	86,87 ±5,13
SD	0,85±0,03	16,54 ±0,47	4,74 ±0,19	91,87±2,64
SL	0,07±0,05	1,47±0,90	0,41 ±0,25	8,16 ±4,99
SS	0,86±0,03	17,11 ±0,81	4,78 ±0,19	95,04 ±4,51

Τα ποσά των υγρών διαλυμάτων που ρόφησαν και εκρόφησαν μπορούν να παρασταθούν και γραφικά για το εκάστοτε υγρό, όπως απεικονίζεται και παρακάτω:



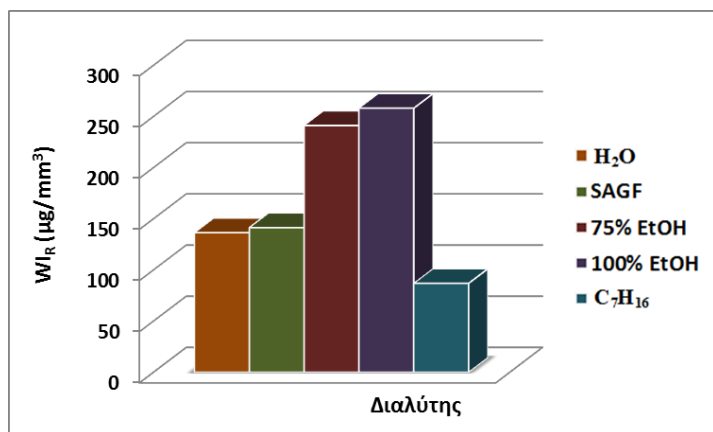
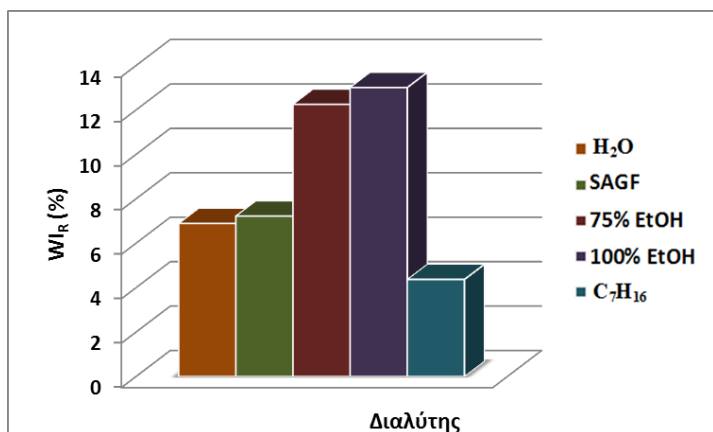
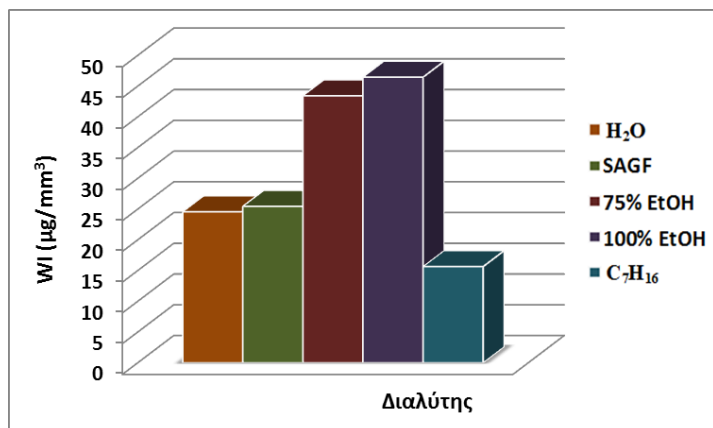
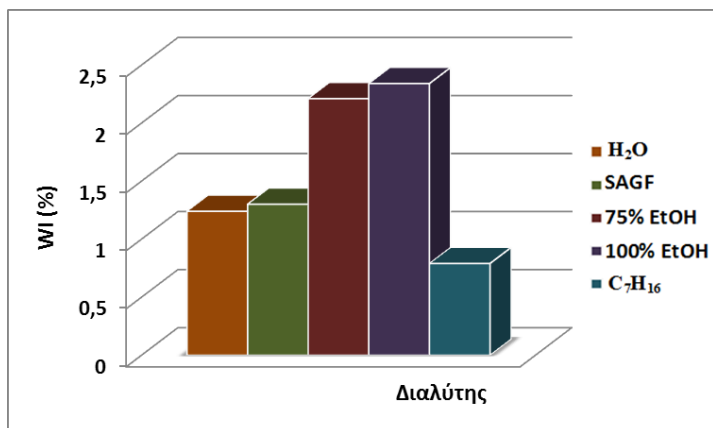


Διάγραμμα 3. Συμπεριφορά του σύνθετου υλικού στον εκάστοτε υγρό.

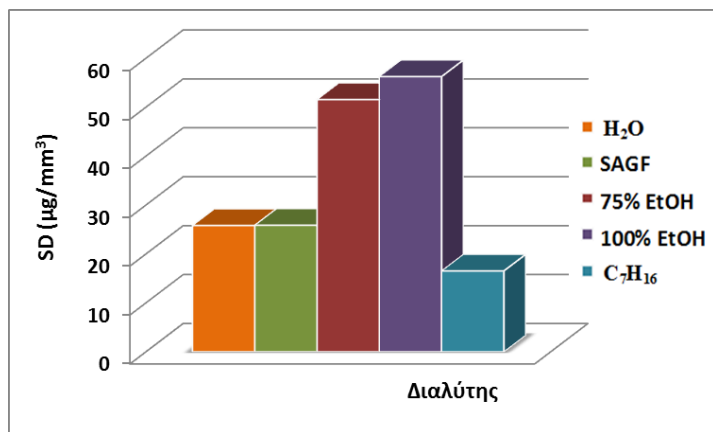
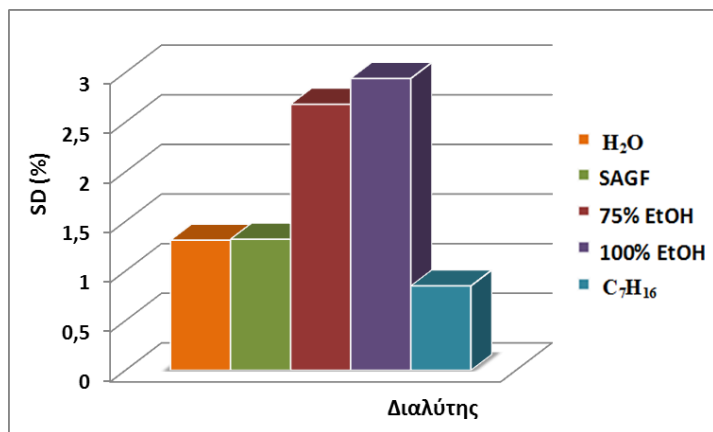
Από τα παραπάνω γραφήματα συμπεραίνουμε ότι οι τιμές ρόφησης και εκρόφησης του σύνθετου υλικού, που υπολογισθήκαν ως προς το σύνθετο υλικό είναι πολύ μικρότερες από τις αντίστοιχες τιμές που υπογίσθησαν ως προς την οργανική μήτρα του υλικού. Το εκάστοτε υγρό ροφάται από την οργανική μήτρα καταλαμβάνοντας τα μικροκενά που έχουν δημιουργηθεί κατά τον σχηματισμό των δισκίων ή εισχωρεί ανάμεσα στις πολυμερικές αλυσίδες.

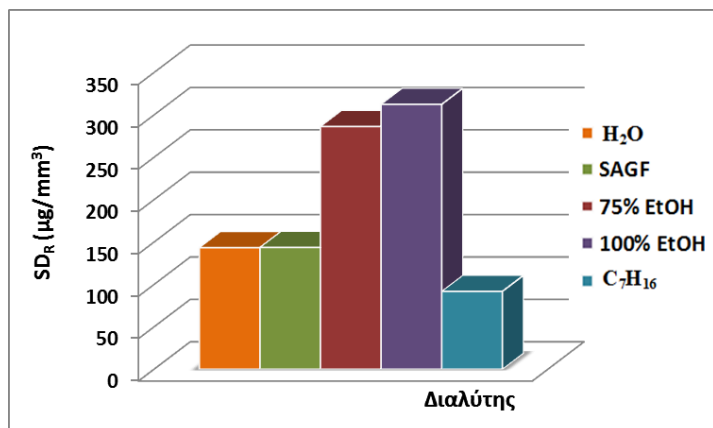
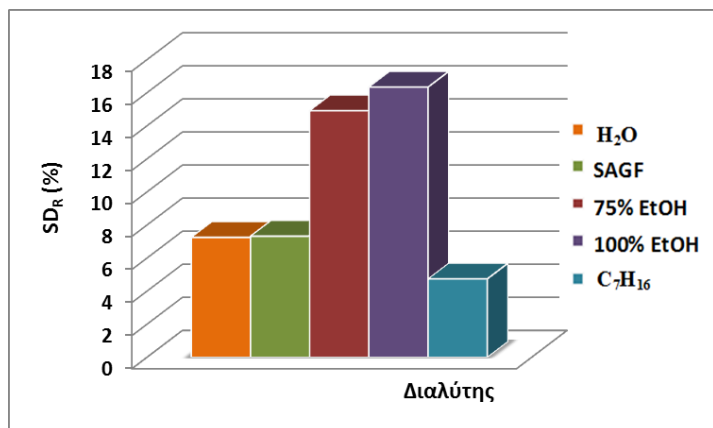
Μπορεί να ακολουθηθεί και άλλος τρόπος ανάλυσης των αποτελεσμάτων που παρατίθενται στον πίνακα 9, ο οποίος απεικονίζεται στα παρακάτω διαγράμματα:



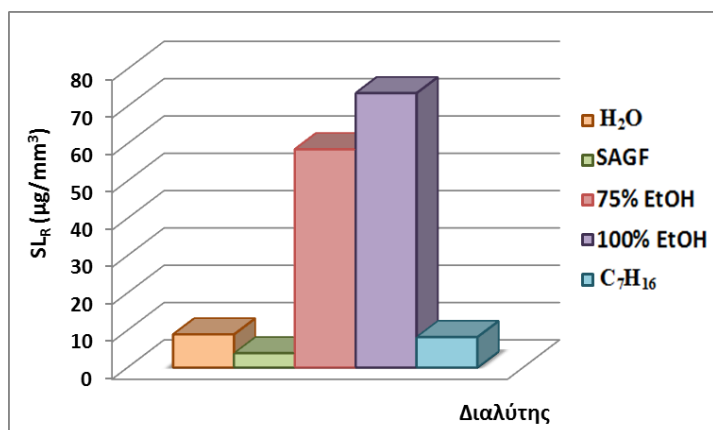
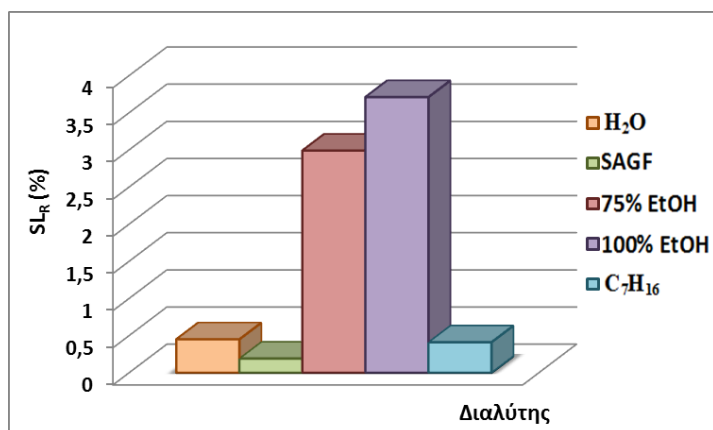
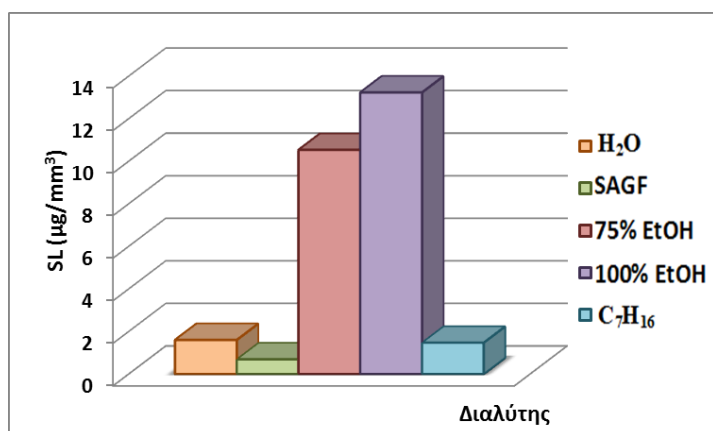
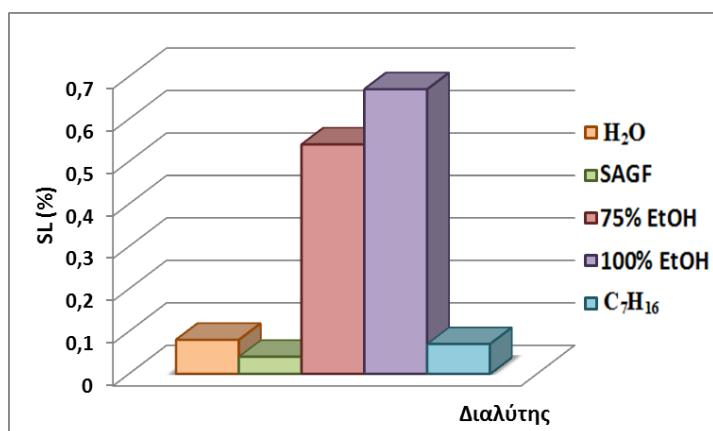


Διάγραμμα 4. Ποσό αύξησης της μάζας του εκάστοτε υγρού.





Διάγραμμα 5. Ποσό εκρόφησης του εκάστοτε υγρού.

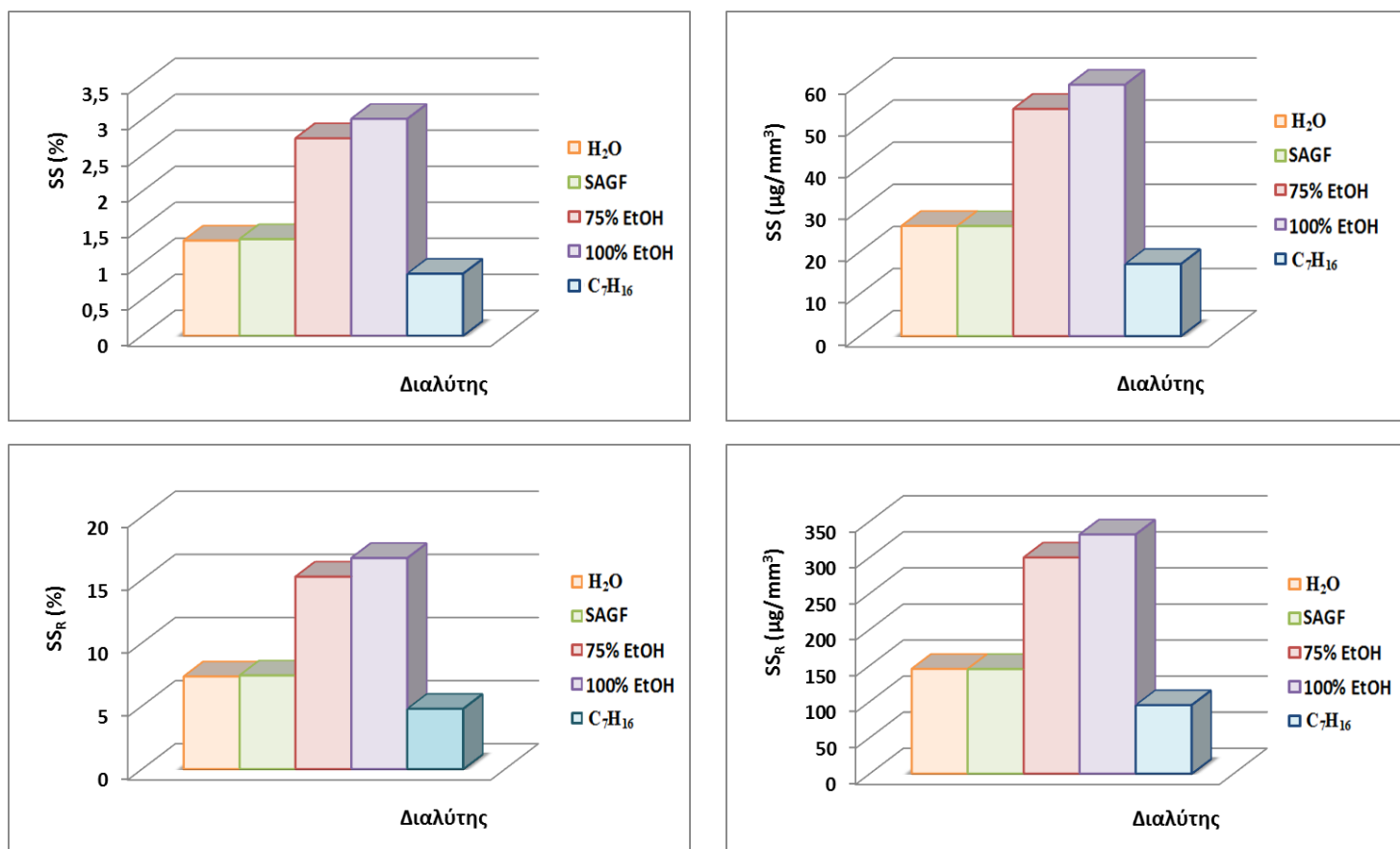


Διάγραμμα 6. Ποσό διαλυτότητας του εκάστοτε υγρού.

Από τα παραπάνω γραφήματα αντιλαμβανόμαστε ότι το διάλυμα αιθανόλης/νερού 75% v/v και η απόλυτη αιθανόλη παρουσιάζουν μια πιο έντονη επίδραση στις ιδιότητες του σύνθετου υλικού από ό,τι προκαλούν οι υπόλοιποι διαλύτες εξαιτίας της οργανόφιλης φύσης τους. Επιπλέον, παρατηρούμε μια ελάχιστη διαφορά στα ποσοστά ρόφησης και εκρόφησης του νερού και του σάλιου, όπου



υπερέχει ελάχιστα το δεύτερο. Γεγονός που μπορεί να οφείλεται στην ανάπτυξη ιοντικών δεσμών με ετεροάτομα που οδηγεί σε συγκράτηση του σάλιου στη μήτρα. Ο διαλύτης/διάλυμα που επιδρά λιγότερο στις ιδιότητες του συνθέτου είναι το επτάνιο λόγω έλλειψης δραστικών ομάδων στο μόριό του.

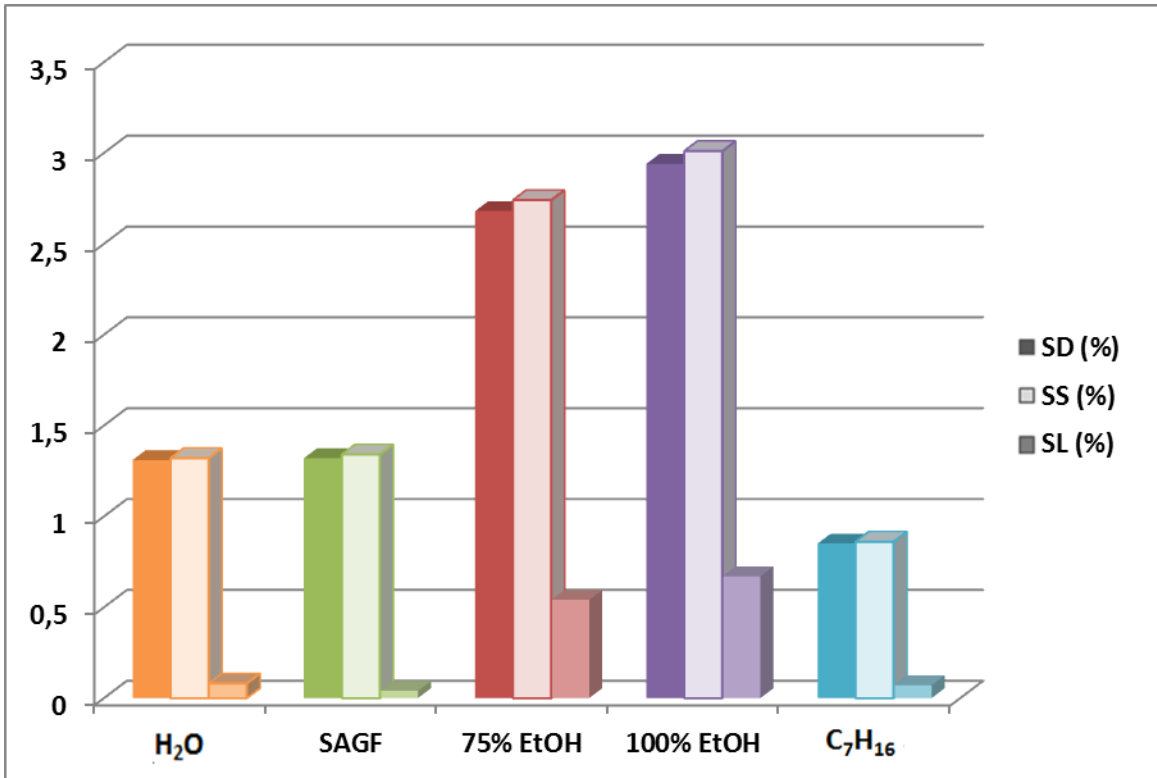


Διάγραμμα 7. Ποσό ρόφησης του εκάστοτε υγρού.

Με τη διαλυτότητα μελετάμε τα υλικά ως προς την απομάκρυνση αναλλοίωτου μονομερούς μέσα από τη μάζα τους. Παρατηρούμε και πάλι ότι η διαλυτότητα της αιθανόλης είναι υψηλότερη σε σχέση με τους υπόλοιπους διαλύτες λόγω της οργανόφιλης φύσης του, οπότε ροφάται σε μεγαλύτερο ποσοστό και εκχυλίζει μεγαλύτερο ποσοστό αναλλοίωτου μονομερούς. Τέλος, οι διαφοροποιήσεις που παρατηρούνται στα ποσοστά της απόλυτης αιθανόλης και αιθανόλης/νερού 75% ν/νοφείλεται στο γεγονός ότι η αιθανόλη είναι καθαρός διαλύτης, συνεπώς έχει μεγαλύτερη χημική συγγένεια με το πολυμερικό πλέγμα.

Παρακάτω παρουσιάζεται ένα συγκεντρωτικό διάγραμμα των παραμέτρων στο κύκλο ρόφησης/εκρόφησης για το εκάστοτε υγρό.





Διάγραμμα 8. Παράμετροι στον κύκλο ρόφησης/εκρόφησης του εκάστοτε υγρού.

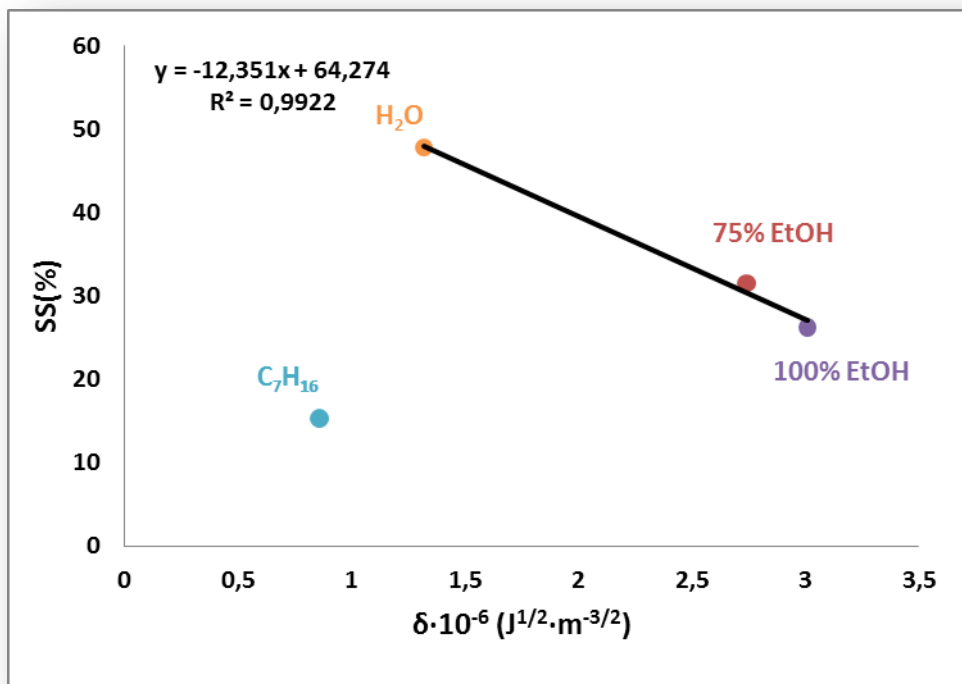
Τέλος, μπορούμε να δούμε και την εξάρτηση του ροφούμενου υγρού από τον συντελεστή διαλυτότητας (δ):

Πίνακας 12. Τιμές του συντελεστή διαλυτότητας.

Διαλύτης	SS%	$\delta \cdot 10^{-6} (\text{J}^{1/2} \cdot \text{m}^{-3/2})$
H ₂ O	1,32	47,8
75% EtOH	2,74	31,5
100% EtOH	3,01	26,2
C ₇ H ₁₆	0,86	15,3

Με βάση τις παραπάνω τιμές κατασκευάστηκε το παρακάτω διάγραμμα, όπου φαίνονται η γραμμική εξάρτηση ορισμένων διαλυτών από τον συντελεστή διαλυτότητας.





Διάγραμμα 9. Εξάρτηση του ροφούμενου υγρού με τον συντελεστή διαλυτότητας.

Συμπεραίνουμε ότι, τα υγρά που έχουν χημική συγγένεια με το σύνθετο υλικό, εμφανίζουν γραμμική εξάρτηση με το συντελεστή διαλυτότητας. Αντιθέτως, το επτάνιο που είναι άπολος διαλύτης και δεν έχει χημική συγγένεια με το πολυμερικό πλέγμα, δεν εμφανίζει γραμμική εξάρτηση με το συντελεστή διαλυτότητας.

11.3. Αποτελέσματα του κλάσματος f του νερού που οδηγεί σε διόγκωση και της αύξησης όγκου

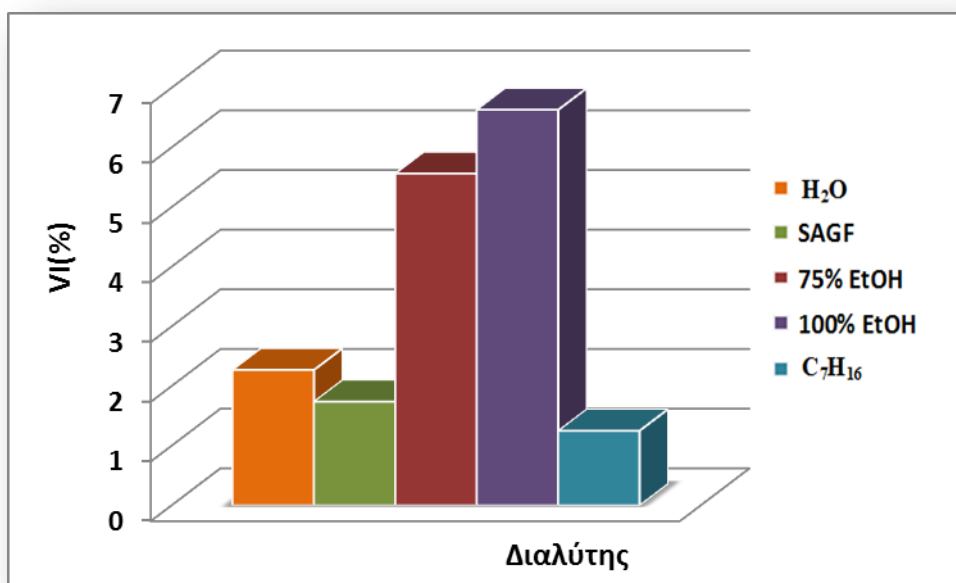
Στον πίνακα που ακολουθεί παρατίθενται όλα τα αποτελέσματα του κλάσματος f και της αύξησης όγκου (%), όπως προκύπτουν και από την στατιστική επεξεργασία:

Πίνακας 13. Τιμές του κλάσματος f και του % αύξησης όγκου.

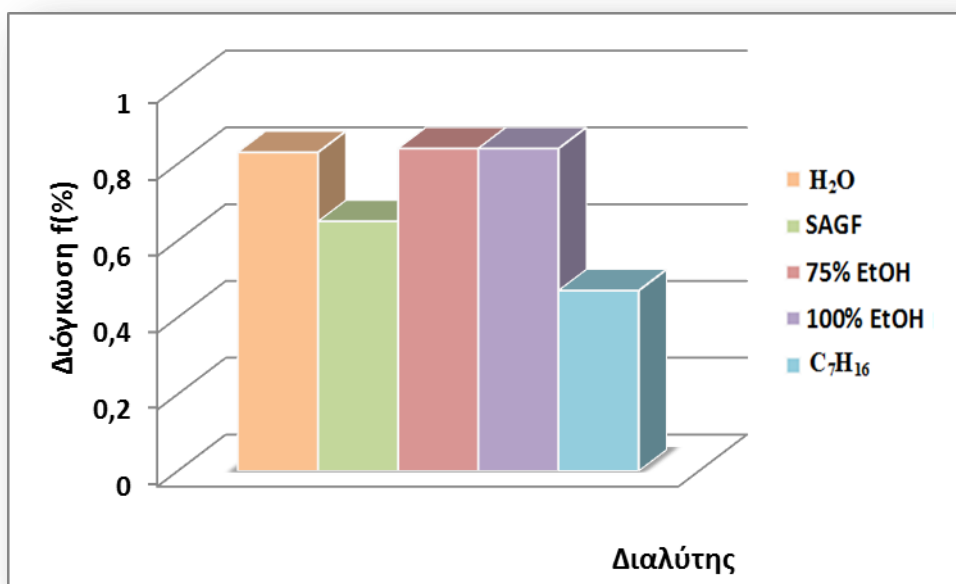
Διαλύτης	Αύξηση όγκου (%)	Δείκτης διόγκωσης (%)
H ₂ O	2,19 ±0,40	0,83 ±0,08
SAGF®	1,71 ±0,41	0,65 ±0,07
75% EtOH	5,01 ±0,52	0,84 ±0,03
100% EtOH	5,94 ±0,47	0,84 ±0,15
C ₇ H ₁₆	1,17 ±0,21	0,47 ±0,16



Εν συνεχεία οι παραπάνω τιμές τοποθετούνται σε δύο διαγράμματα όπου φαίνονται και παραστατικά τα αποτελέσματα:



Διάγραμμα 10. Η μεταβολή του όγκου στους διαλύτες/διαλύματα.

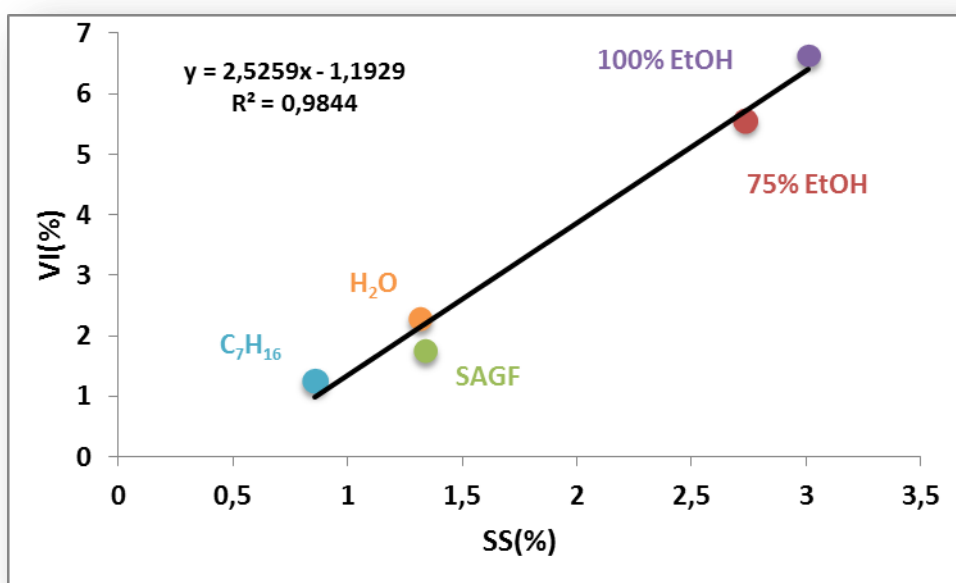


Διάγραμμα 11. Συμπεριφορά ως προς τη διόγκωση.

Από τα παραπάνω δεδομένα συμπεραίνουμε ότι το υλικό παρουσιάζει τη μεγαλύτερη αύξηση όγκου και διόγκωσης στο διάλυμα της απόλυτης αιθανόλης και στο διάλυμα της 75% αιθανόλης/νερού και ακολουθεί το νερό. Γεγονός που οφείλεται

και πάλι στη διαφορετική χημική συγγένεια του διαλύτη με το πολυμερικό πλέγμα, διότι η αιθανόλη, ως οργανικός διαλύτης, ροφάται σε μεγαλύτερο ποσοστό από τη πολυμερική μήτρα. Η διόγκωση του υλικού οφείλεται στη εισροή του διαλύτη στο πολυμερικό δίκτυο με δεσμούς Η. Έτσι, οι τιμές διόγκωσης της αιθανόλης και το νερού είναι μεγαλύτερες συγκριτικά με αυτές του SAGF[®] και του C₇H₁₆, λόγω της των δεσμών Η που αναπτύσσουν με τα Bis-EMA και UDMA.

Στη συνέχεια κατασκευάστηκε διάγραμμα της αύξησης του όγκου με το ποσό του ροφούμενου διαλύτη, βασιζόμενοι στις τιμές των πινάκων 11 και 13, όπου φαίνεται η γραμμική εξάρτησή τους.

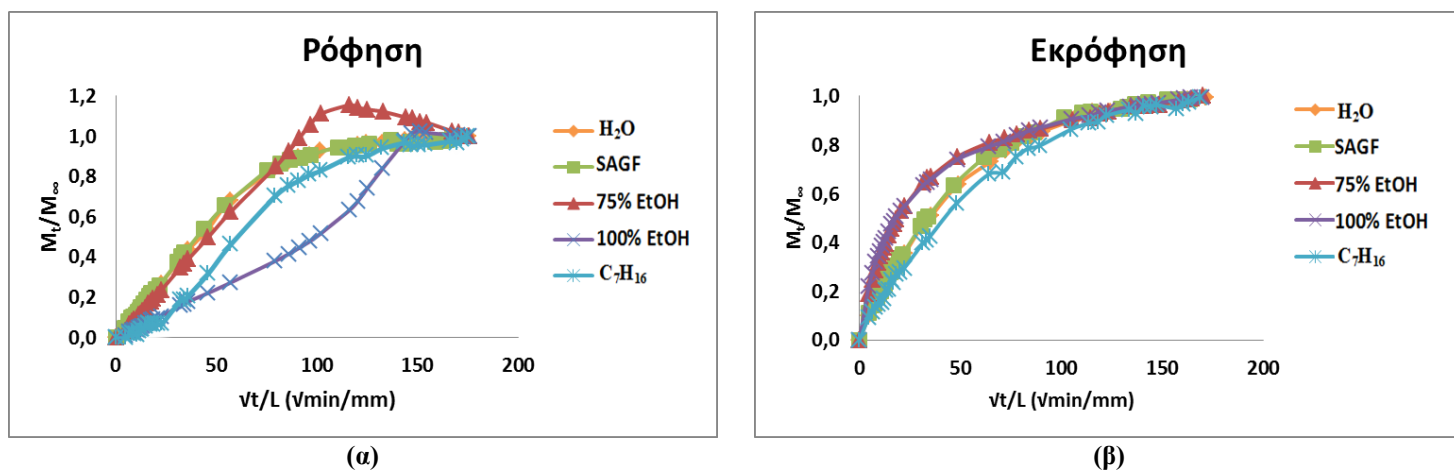


Διάγραμμα 12. Γραμμική εξάρτηση της αύξησης του όγκου με το ροφούμενο διαλύτη/διάλυμα.

Από το παραπάνω διάγραμμα, συμπεραίνουμε ότι όλα τα μέσα επαληθεύονται για το υλικό, χωρίς να παρουσιάζουν κάποια απόκλιση από την αναμενόμενη συμπεριφορά κατά τη ρόφιση.

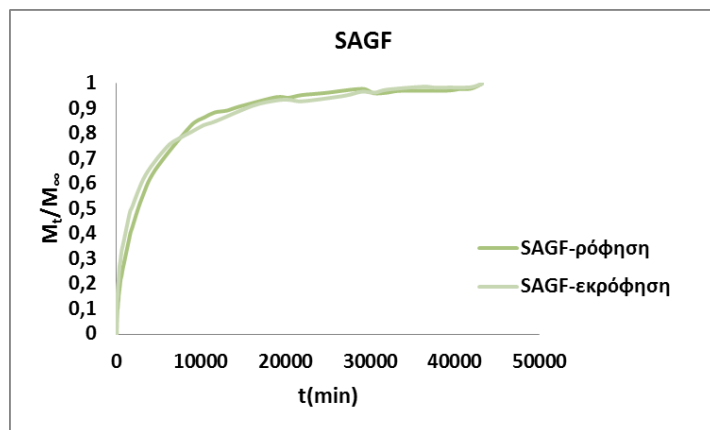
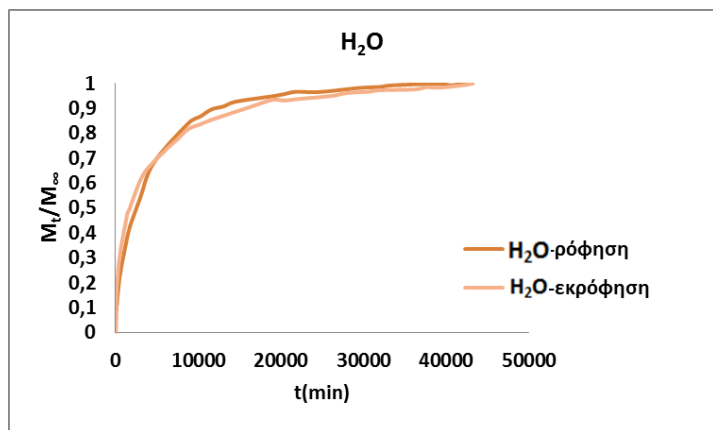
11.4. Αποτελέσματα της μεταβολής του ρυθμού ρόφησης/εκρόφησης

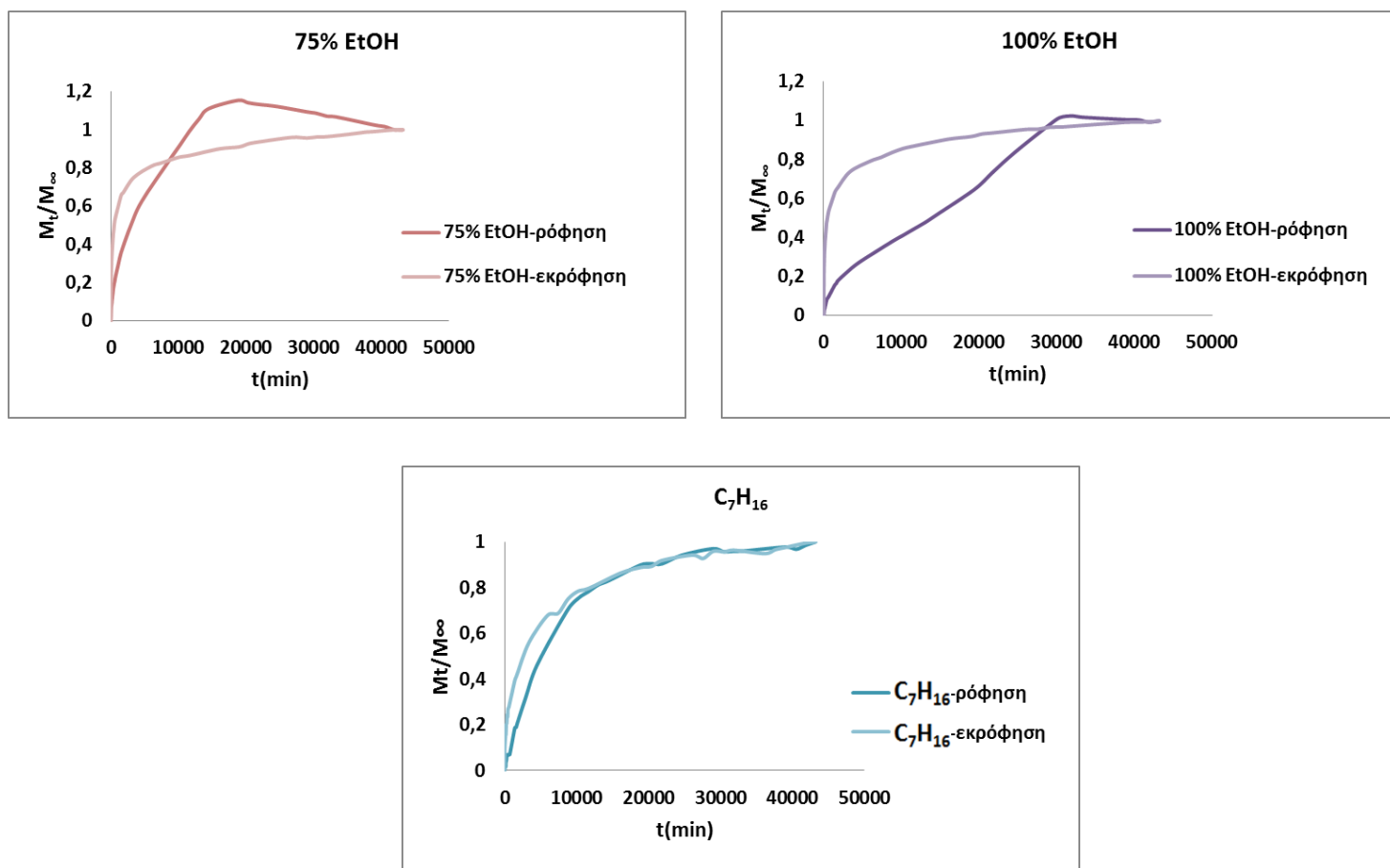
Από τις ληφθείσες τιμές των μαζών των διαδοχικών μετρήσεων των δισκίων κατασκευάζονται τα διαγράμματα μεταβολής M_t/M_∞ σε σχέση με το χρόνο t (min), καθώς επίσης και σε σχέση με το χρόνο αλλά εκφρασμένο σαν \sqrt{t}/L ($\sqrt{\text{min}/\text{mm}}$), για τον έλεγχο της ικανότητας ή μη των δισκίων, να ικανοποιούν τον νόμο του Fick για τη διάχυση και την προσέγγιση Stefan's.



Διάγραμμα 13. Κινητική ρόφησης (α) και εκρόφησης (β) του εκάστοτε υγρού.

Είναι γνωστό ότι οι τιμές του M_i/M_∞ κυμαίνονται από 0 έως 1, ωστόσο μελετώντας στο διάγραμμα 9 την συμπεριφορά του εκάστοτε υγρού κατά την ρόφηση και την εκρόφηση παρατηρούμε ορισμένες αποκλίσεις. Συγκεκριμένα, στο κύκλο ρόφησης/εκρόφησης της 75% EtOH και της 100% EtOH οι τιμές του κλάσματος M_i/M_∞ είναι μεγαλύτερες της μονάδας, γεγονός που μπορεί να οφείλεται στη ρόφηση μεγάλης ποσότητας υγρού και ταυτόχρονης έκλυσης αναλλοίωτου μονομερούς.





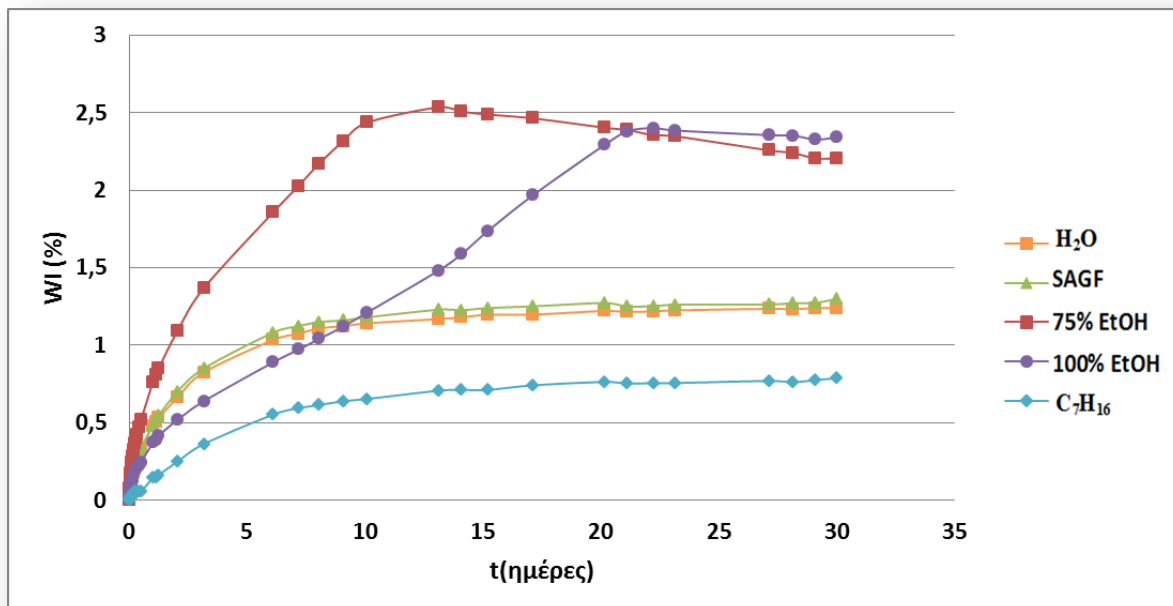
Διάγραμμα 14. Συμπεριφορά του εκάστοτε ροφούμενου και εκροφούμενου υγρού.

Επιπλέον, από τα διάγραμματα M_t/M_∞ ως προς χρόνο παρατηρήθηκε γραμμική αύξηση για τις 24 πρώτες ώρες (1440 min) παραμονής των δισκίων στον εκάστοτε διαλύτη/διάλυμα. Για τις πρώτες αυτές ώρες οι ζυγίσεις ήταν συχνές διότι παρατηρούνταν μεγάλες μεταβολές στη μάζα των δισκίων (γραμμική αύξηση). Εν συνεχεία ελαττώθηκαν τα διαστήματα μετρήσεων των μαζών των δισκίων, διότι ναι μεν παρατηρούνταν μεταβολές των μαζών αλλά όχι τόσο έντονες, παρατηρείται δηλαδή πλέον ένα είδος συγκρατημένης αύξησης. Όσο τείνει να συμπληρωθεί το χρονικό διάστημα των 30 ημερών η καμπύλη γίνεται ευθεία και παράλληλη με τον άξονα του χρόνου, γεγονός που υποδεικνύει την σταθεροποίηση του ρυθμού μεταβολής της μάζας προς μία τιμή. Από τη μορφή του διαγράμματος του H_2O , του SAGF[®] και του επτανίου συμπεραίνουμε ότι υπάρχει μία τάση εξισορρόπησης των τιμών σε μια οριακή τιμή, γεγονός που σημαίνει ότι ο ρυθμός ρόφησης και εκρόφησης πλέον εμφανίζεται σχεδόν σταθερός. Ωστόσο, στα δισκία που έχουν εμβαπτιστεί στα διαλύματα της απόλυτης αιθανόλης και αιθανόλης/νερού 75% v/v στο τέλος της καμπύλης παρατηρείται μια ελαφρά πτώση στις τιμές, περίπου μετά από

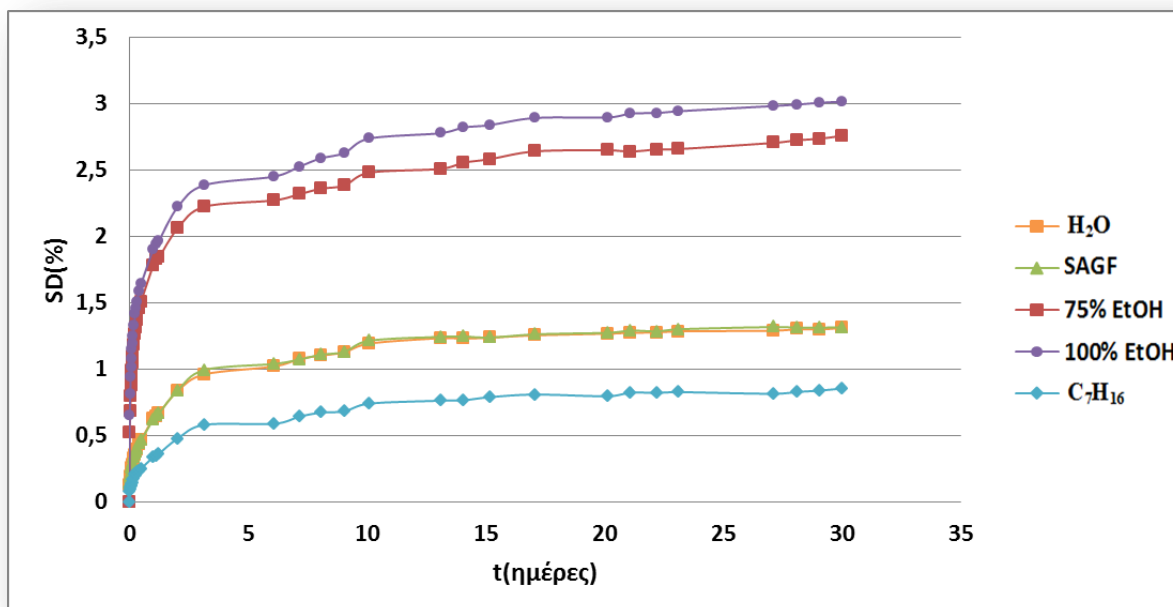


διάστημα 314,5h(18870min), γεγονός που μπορεί να οφείλεται στο πιθανό κορεσμό των δισκίων στο σημείο αυτό από το υγρό και στην αποβολή αναλλοίωτου μονομερούς.

Έπειτα, έγινε κατασκευή δύο διαγραμμάτων:(i) αύξηση μάζας-χρόνοςκαι (ii) έκλυση διαλύτη –χρόνος, για τον εκάστοτε διαλύτη/διάλυμα.

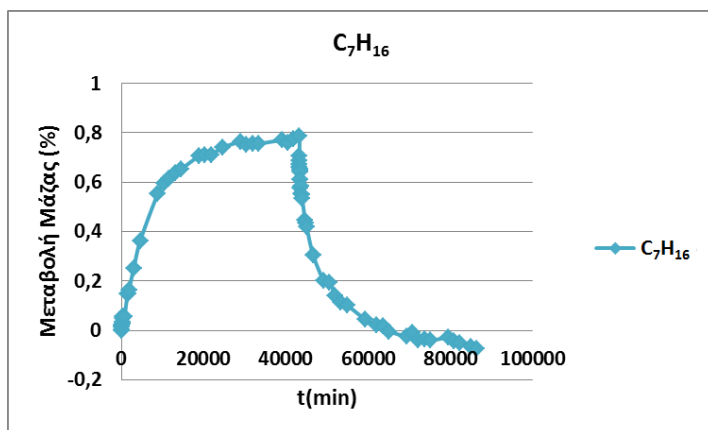
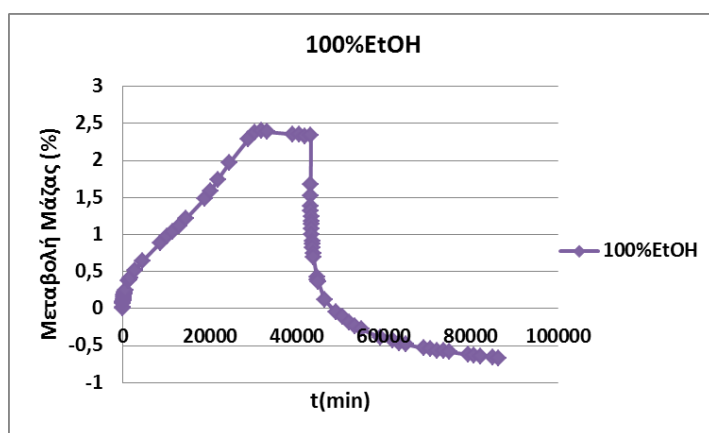
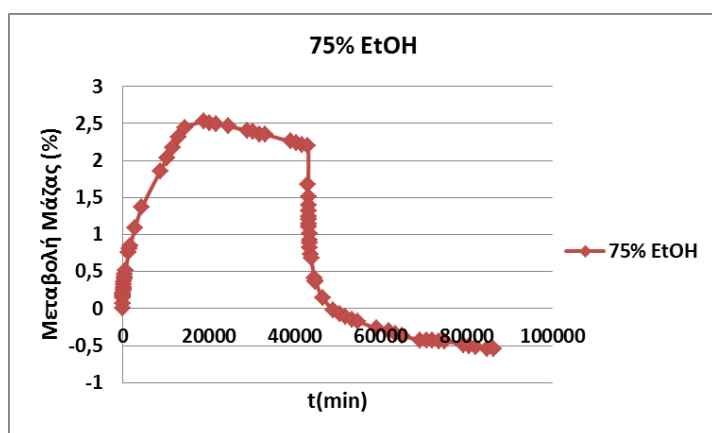
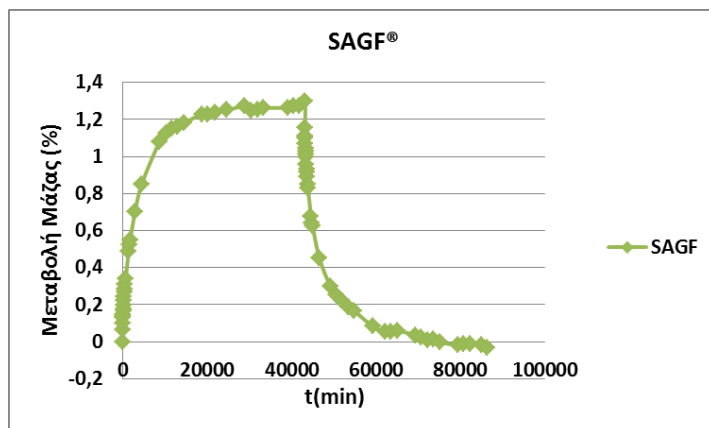
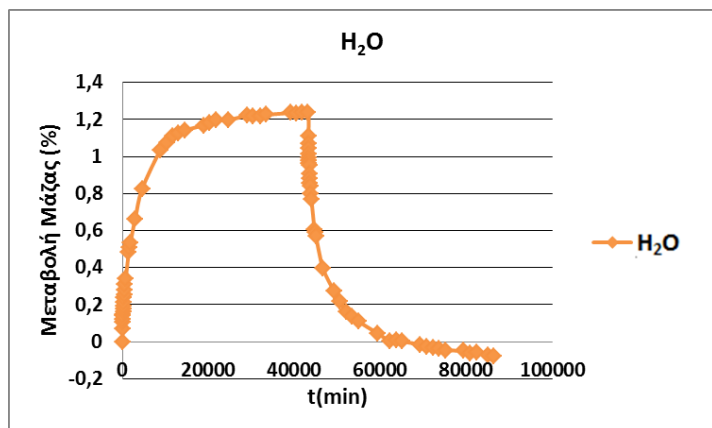


Διάγραμμα 15. Ποσοστό αύξησης της μάζας του υγρού ως προς το χρόνο εκφρασμένο σε ημέρες.



Διάγραμμα 16. Ποσοστό εκρόφησης του εκάστοτε υγρού ως προς το χρόνο.

Παρακάτω παρατίθενται διαγράμματα της μεταβολής της μάζας ως προς το χρόνο για το εκάστοτε υγρό:



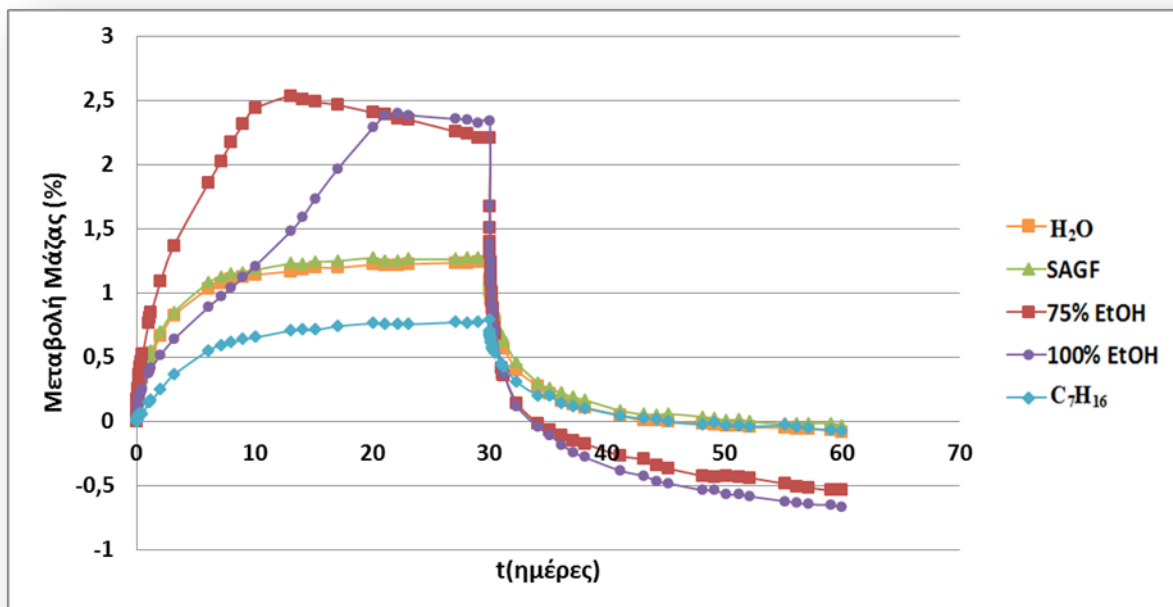
Διάγραμμα 17. Ποσοστό μεταβολής της μάζας του εκάστοτε υγρού με το χρόνο εκφρασμένο σε λεπτά.

Σε κάθε περίπτωση στο στάδιο της ρόφησης παρατηρείται αύξηση του ποσοστού της μάζας του υγρού και ελάττωσής της στο στάδιο εκρόφησης. Κατά την ρόφηση πραγματοποιείται ταυτόχρονα η εισροή του υγρού και η αποβολή του αναλλοίωτου μονομερούς, η οποία όμως γίνεται αντιληπτή στο στάδιο της



εκρόφησης. Συνεπώς το ποσοστό του μονομερούς που εκλούεται αντιστοιχεί στις αρνητικές τιμές στα παραπάνω διάγραμμα για το εκάστοτε υγρό.

Έπειτα έγινε η κατασκευή του συγκεντρωτικού διαγράμματος της μεταβολής της μάζας του εκάστοτε υγρού με το χρόνο εκφρασμένο σε ημέρες.

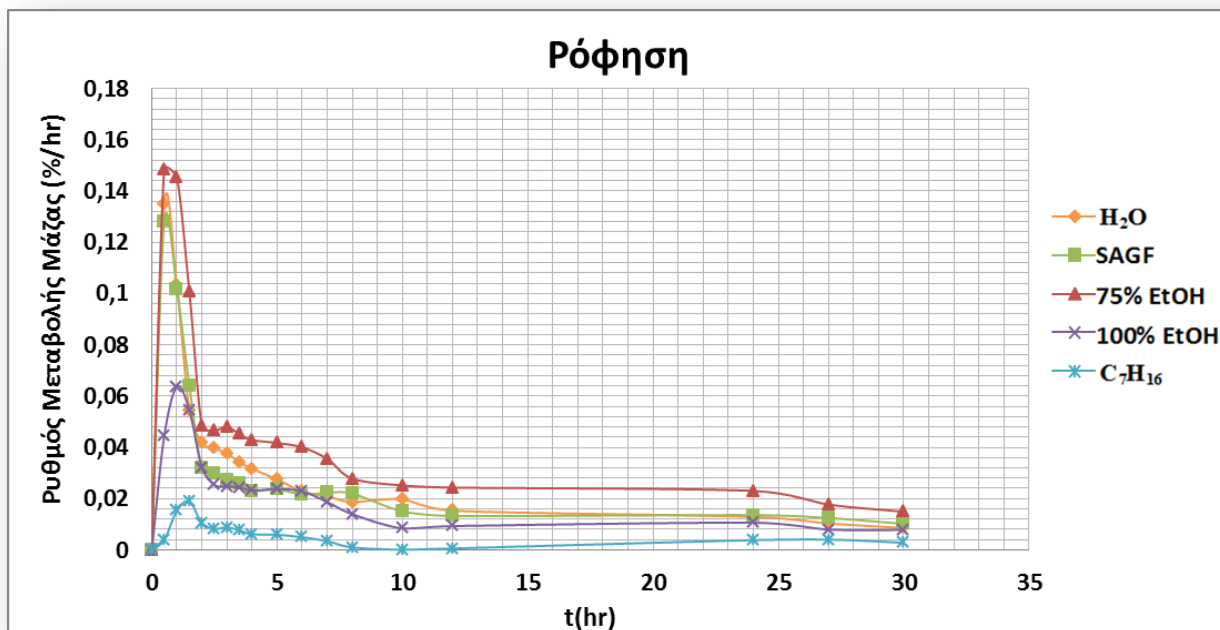


Διάγραμμα 18. Ποσοστό μεταβολής μάζας του εκάστοτε υγρού με το χρόνο.

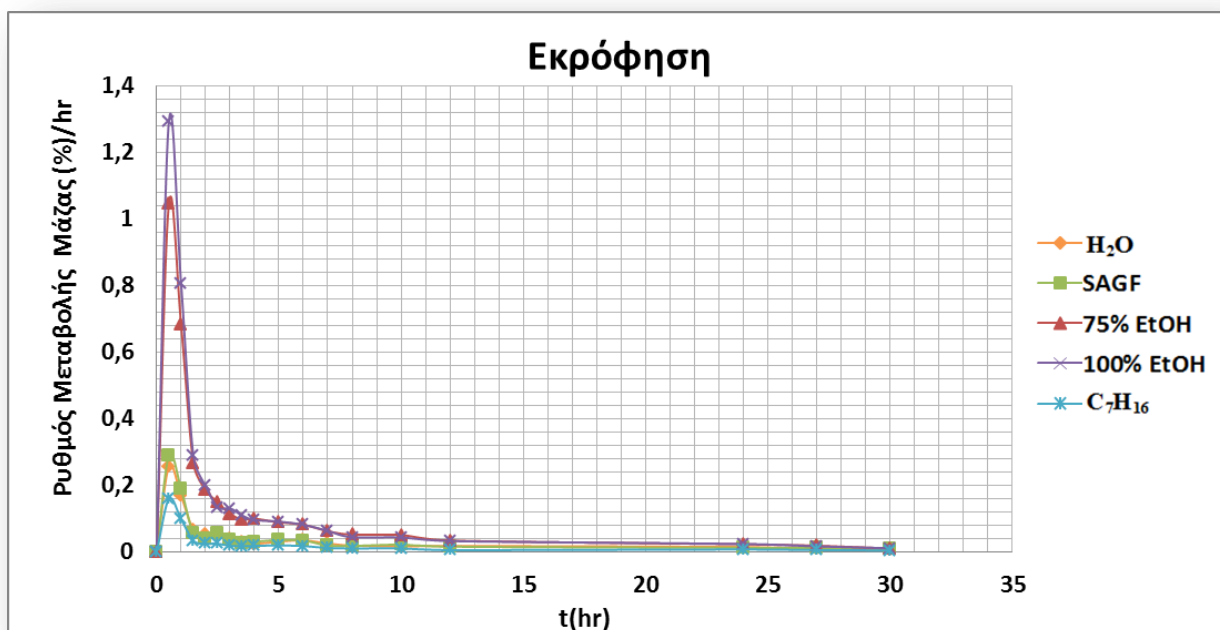
Παρατηρούμε και πάλι ότι, τα ποσοστά αύξησης της μάζας των υδατικών διαλυμάτων είναι χαμηλότερα από αυτά των αιθανολικών, γεγονός που αποδίδεται στην μεγαλύτερη χημική συγγένεια που εμφανίζουν τα δεύτερα και διαχέονται στα μικροκενά του πολυμερικού πλέγματος. Επιπλέον, τα μικρότερα ποσοστά αύξησης της μάζας έχει το επτάνιο, καθώς εμφανίζει την μικρότερη χημική συγγένεια σε σχέση με τα υπόλοιπα υγρά.

Στη συνέχεια, έγινε παραγωγή των παραπάνω τιμών με αποτέλεσμα την εύρεση του ρυθμού μεταβολής της μάζας του εκάστοτε υγρού με το χρόνο εκφρασμένο σε ώρες, όπως φαίνεται και στα ακόλουθα διαγράμματα:





Διάγραμμα 19. Ρυθμός μεταβολής της μάζας του εκάστοτε υγρού, κατά τη ρόφηση, με το χρόνο.



Διάγραμμα 20. Ρυθμός μεταβολής της μάζας του εκάστοτε υγρού, κατά την εκρόφηση, με το χρόνο.

Με βάση τα παραπάνω διαγράμματα είναι δυνατή η εύρεση των τιμών του χρόνου που αντιστοιχούν στη μέγιστη ταχύτητα ρόφησης ή εκρόφησης, αντίστοιχα.

Επιπλέον, σε ποιο σημείο του σταδίου ρόφησης ή εκρόφησης επέρχεται η ισορροπία. Συνεπώς, κατασκευάστηκε ο παρακάτω πίνακας:

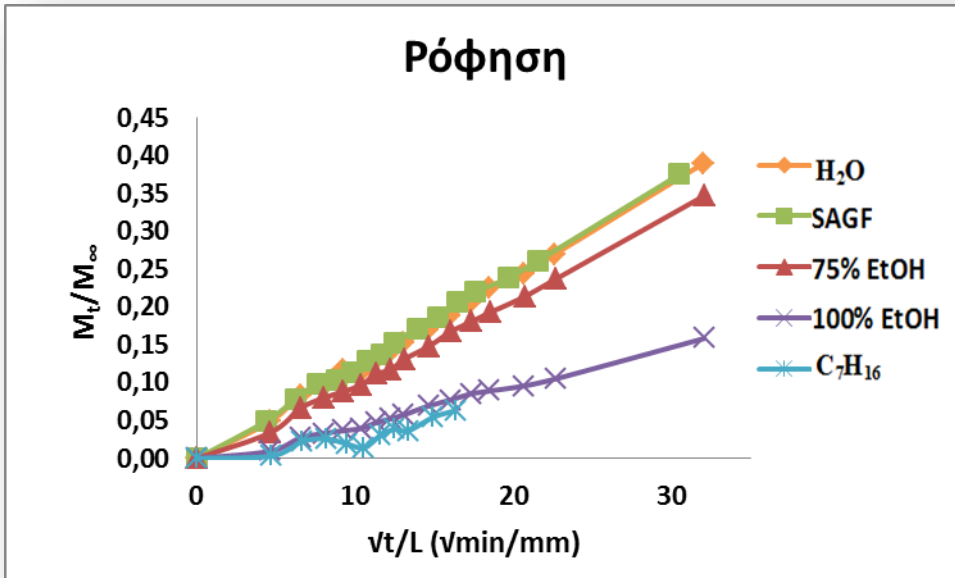
Πίνακας 14. Ορισμένοι παράμετροι που καθορίζονται στο κύκλο ρόφησης/εκρόφησης του εκάστοτε υγρού.

Διαλύτης	Ρόφηση			Εκρόφηση		
	t_{max} (min)	R_{max} (%/hr)	t_{final} (ημέρες)	t_{max} (min)	R_{max} (%/hr)	t_{final} (ημέρες)
H ₂ O	30	0,14±0,03	10	30	0,26±0,07	14
SAGF [®]	30	0,13±0,01	10	30	0,29±0,04	14
75% EtOH	30	0,15±0,02	14	30	1,05±0,44	14
100% EtOH	60	0,06±0,01	23	30	1,29±0,08	14
C ₇ H ₁₆	90	0,02±0,00	10	30	0,16±0,03	14

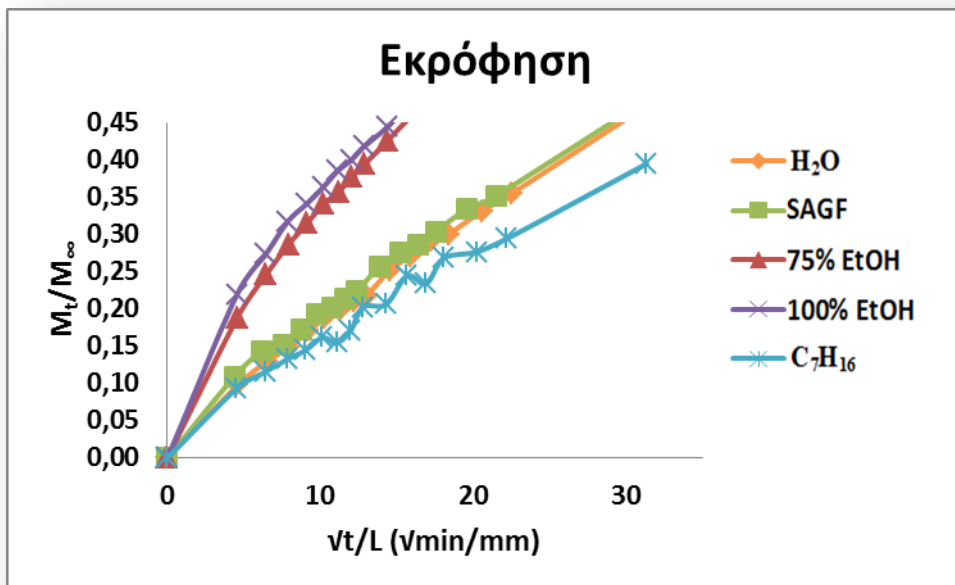
Παρατηρούμε ότι κατά το στάδιο της ρόφησης η μέγιστη ταχύτητα ρόφησης του κάθε υγρού είναι 30 λεπτά με παρόμοιες τιμές μεγίστων ρυθμού μεταβολής μαζών, με εξαίρεση αυτών της απόλυτης αιθανόλης και του επτανίου. Η ισορροπία του φαινομένου επέρχεται και διαφορετική μέρα για το κάθε υγρό. Κατά το στάδιο της εκρόφησης, η μέγιστη ταχύτητα για κάθε υγρό παρατηρείται στα πρώτα 30 λεπτά και η ισορροπία επέρχεται την 14^η ημέρα, όπου το μεγαλύτερο ρυθμό μεταβολής της μάζας παρουσιάζει η απόλυτη αιθανόλη, γεγονός που αποδίδεται στη χημική συγγένεια του υγρού με το σύνθετο υλικό.

Έπειτα, πραγματοποιήθηκε η κατασκευή των διαγραμμάτων M_t/M_∞ εκφρασμένο ως προς χρόνο \sqrt{t}/L , περιλαμβάνοντας μόνο τις τιμές της γραμμικής περιοχής. Η γραμμικότητα αυτή εμφανίζεται σε τιμές M_t/M_∞ μικρότερες από 0,5 οπότε επιβεβαιώνεται η προσαρμοστικότητα των τιμών στη προσέγγιση του Stefan. Μέσω της κλίσης της κάθε γραμμικής περιοχής γίνεται η εύρεση των συντελεστών διάχυσης κατά την ρόφηση (D_s) και την εκρόφηση (D_d) για τον εκάστοτε διαλύτη/διάλυμα.





Διάγραμμα 21. Γραμμική περιοχή ρόφησης υγρών για την εύρεση του συντελεστή διάχυσης D_s .



Διάγραμμα 22. Γραμμική περιοχή εκρόφησης υγρών για την εύρεση του συντελεστή διάχυσης D_d .

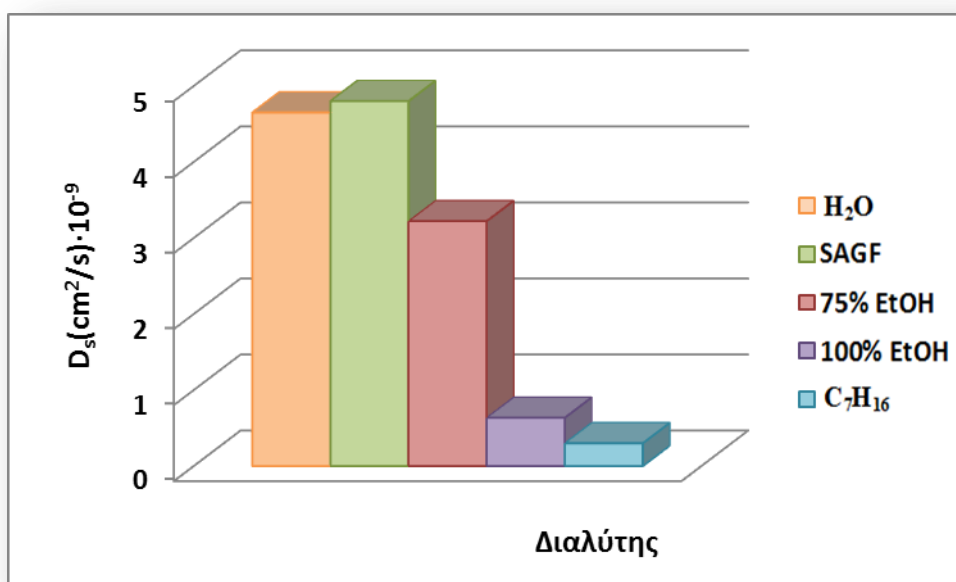
Συνεπώς, μετά την εύρεση των κλίσεων, είναι δυνατή η εύρεση των συντελεστών διάχυσης D_s και D_d σύμφωνα με την σχέση 4.3 (πίνακας 11).



Πίνακας 15. Τιμές των συντελεστών διάχυσης κατά την ρόφηση και κατά την εκρόφηση στο κάθε υγρό.

Διαλύτης	$D_s(\text{cm}^2/\text{s})$	$D_d(\text{cm}^2/\text{s})$
H ₂ O	$4,65 \cdot 10^{-9} \pm 0,61 \cdot 10^{-9}$	$10,2 \cdot 10^{-9} \pm 0,60 \cdot 10^{-9}$
SAGF®	$4,80 \cdot 10^{-9} \pm 0,37 \cdot 10^{-9}$	$11,9 \cdot 10^{-9} \pm 2,07 \cdot 10^{-9}$
75% EtOH	$3,22 \cdot 10^{-9} \pm 0,70 \cdot 10^{-9}$	$43,0 \cdot 10^{-9} \pm 19,0 \cdot 10^{-9}$
100% EtOH	$0,63 \cdot 10^{-9} \pm 0,32 \cdot 10^{-9}$	$49,7 \cdot 10^{-9} \pm 4,65 \cdot 10^{-9}$
C ₇ H ₁₆	$0,30 \cdot 10^{-9} \pm 0,09 \cdot 10^{-9}$	$7,89 \cdot 10^{-9} \pm 1,77 \cdot 10^{-9}$

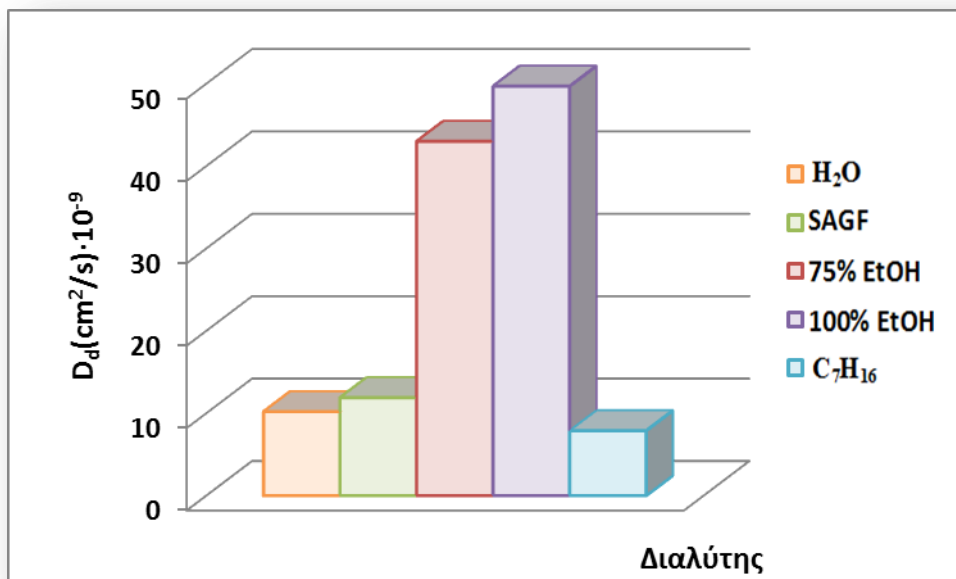
Έπειτα, οι τιμές του παραπάνω πίνακα τοποθετούνται σε δύο διαγράμματα όπου απεικονίζονται και παραστατικά τα αποτελέσματα:



Διάγραμμα 23. Τιμές των συντελεστών διάχυσης κατά την ρόφηση του υλικού στο εκάστοτε υγρό.

Με τον συντελεστή διάχυσης εκφράζουμε την ταχύτητα ρόφησης ή εκρόφησης του εκάστοτε υγρού στο σύνθετο υλικό. Η ταχύτητα διάχυσης των υγρών εξαρτάται από τον συντελεστή διαλυτότητας. Για το λόγο αυτό παρατηρούμε ότι, οι συντελεστές διάχυσης του νερού και του σάλιου έχουν μεγαλύτερες τιμές έναντι των υπόλοιπων υγρών. Έτσι, εξηγείται και η μεγάλη διαφορά στις τιμές των συντελεστών διάχυσης των αιθανολικών διαλυμάτων (πίνακας 12), καθώς ο συντελεστής διαλυτότητας του 75% EtOH είναι μεγαλύτερος από αυτό της απόλυτης αιθανόλης.

Επίσης, το επτάνιο έχει και μικρότερη ταχύτητα διάχυσης λόγω της μεγάλης αλυσίδας του.

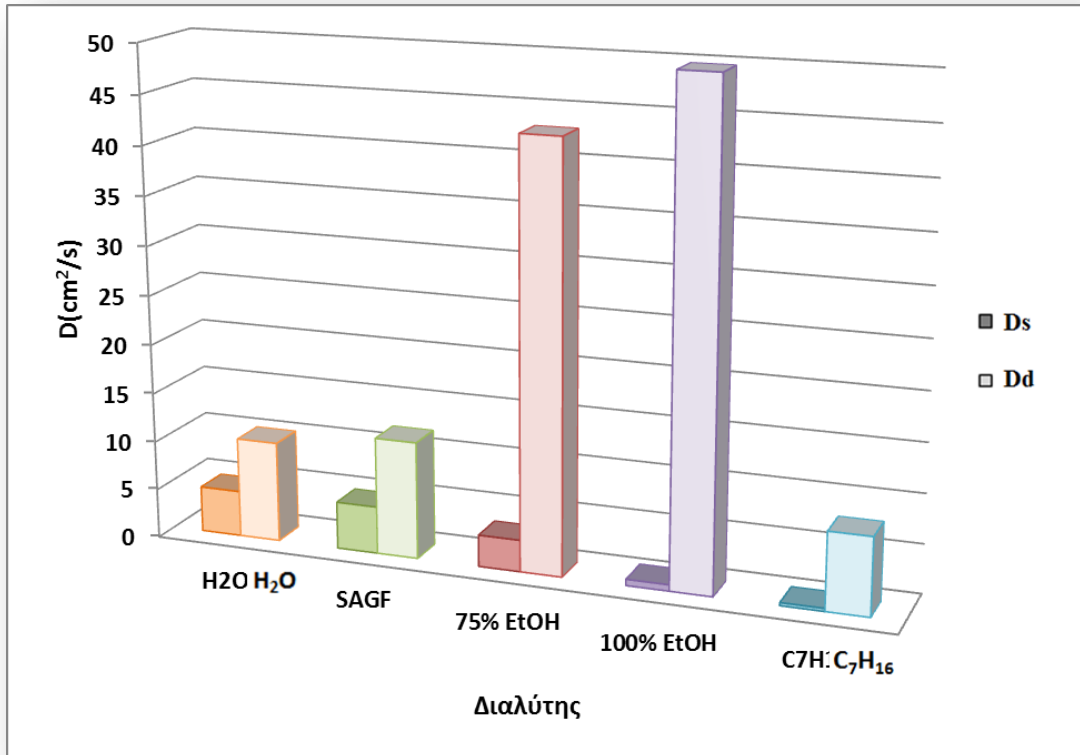


Διάγραμμα 24. Τιμές των συντελεστών διάχυσης κατά την εκρόφιση του υλικού στο εκάστοτε υγρό.

Επίσης, ο συντελεστής διάχυσης κατά την εκρόφιση εξαρτάται και πάλι από την χημική συγγένεια των διαλυτών με το πολυμερικό πλέγμα. Συνεπώς, τα αιθανολικά διαλύματα παρουσιάζουν μεγαλύτερες τιμές συντελεστών διάχυσης, έναντι των υδατικών. Η απόλυτη αιθανόλη ως καθαρός οργανικός διαλύτης έχει μεγαλύτερη χημική συγγένεια από την αιθανόλη/νερό 75% v/v, συνεπώς έχει μεγαλύτερο συντελεστή διάχυσης κατά την εκρόφιση. Τέλος, το επτάνιο λόγω της μεγάλης αλυσίδας του καθώς και της μικρής χημικής συγγένειας που έχει με το σύνθετο υλικό, παρουσιάζει τις μικρότερες τιμές συντελεστών διάχυσης κατά την εκρόφιση.

Εν συνεχεία παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των συντελεστών διάχυσης κατά την ρόφιση και την εκρόφιση των διαλυτών/διαλυμάτων.





Διάγραμμα 25. Τιμές του συντελεστή διάχυσης του εκάστοτε υγρού κατά την ρόφιση και την εκρόφιση.

Παρατηρούμε ότι, τα υδατικά διαλύματα έχουν παρόμοιες τιμές συντελεστών διάχυσης στον κύκλο ρόφισης/εκρόφισης. Αντιθέτως, τα αιθανολικά διαλύματα παρουσιάζουν παρόμοιες τιμές συντελεστών διάχυσης κατά την εκρόφιση, καθώς έχουν παρόμοια χημική συγγένεια με το πολυμερικό πλέγμα, αλλά έχουν διαφορετικές τιμές συντελεστών διάχυσης κατά την ρόφιση καθώς η 75%EtOH έχει μεγαλύτερο συντελεστή διαλυτότητας από αυτό της απόλυτης αιθανόλης.



Γ. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ



Με βάση τα παραπάνω δεδομένα που αναπτύχθηκαν στην προηγούμενη ενότητα υπάρχει δυνατότητα εξαγωγής ορισμένων συγκεντρωτικών συμπερασμάτων:

- ⊙ Το υλικό KaloreGC που μελετήθηκε παρουσιάζει διαφορετική συμπεριφορά, ανάλογα με το υγρό στο οποίο εμβάπτιζεται.
- ⊙ Η πυκνότητα του υλικού διαφοροποιείται σημαντικά μεταξύ των υδατικών και των οργανικών διαλυτών, καθώς παίζει σημαντικό ρόλο η οργανόφιλη φύση του κάθε διαλύτη. Ωστόσο, σε κάθε περίπτωση παρατηρείται μείωση της πυκνότητας του υλικού με τη ρόφηση και αύξηση της πυκνότητάς του με την εκρόφηση, χωρίς όμως να φτάνει στις αρχικές τιμές πριν τη ρόφηση.
- ⊙ Οι τιμές ρόφησης και εκρόφησης του σύνθετου υλικού στο εκάστοτε υγρό που υπολογισθήκαν ως προς το σύνθετο υλικό, είναι πολύ μικρότερες από τις αντίστοιχες τιμές που υπογίσθηκαν ως προς την οργανική μήτρα του υλικού.
- ⊙ Το διάλυμα αιθανόλης/νερού 75% v/v και η αιθανόλη παρουσιάζουν μια πιο έντονη επίδραση στις ιδιότητες του σύνθετου υλικού από ό,τι προκαλούν οι υπόλοιποι διαλύτες εξαιτίας της οργανόφιλης φύσης τους. Ο διαλύτης που επιδρά λιγότερο στις ιδιότητες του συνθέτου είναι το επτάνιο λόγω έλλειψης δραστικών ομάδων στο μόριό του.
- ⊙ Οι διαφοροποιήσεις που παρατηρούνται στα ποσοστά αιθανόλης και αιθανόλης/νερού 75% v/v οφείλεται στο γεγονός ότι η αιθανόλη είναι καθαρός διαλύτης, συνεπώς έχει μεγαλύτερη χημική συγγένεια με το πολυμερικό πλέγμα.
- ⊙ Τα υγρά που έχουν χημική συγγένεια με το σύνθετο υλικό, εμφανίζουν γραμμική εξάρτηση με το συντελεστή διαλυτότητας, σε αντίθεση με το το επτάνιο που είναι άπολος διαλύτης και δεν έχει χημική συγγένεια με το πολυμερικό πλέγμα.
- ⊙ Το υλικό παρουσιάζει τη μεγαλύτερη αύξηση όγκου στο διάλυμα της απόλυτης αιθανόλης και στο διάλυμα της 75% v/v αιθανόλης/νερού και ακολουθεί το νερό. Γεγονός που οφείλεται στη διαφορετική χημική συγγένεια του διαλύτη με το πολυμερικό πλέγμα.



- ⊙ Κατά την ρόφηση τα υγρά παρουσιάζουν γραμμική εξάρτηση με την αύξηση του όγκου, συνεπώς δεν αποκλίνουν από την αναμενόμενη συμπεριφορά.
- ⊙ Η διόγκωση του υλικού οφείλεται στη εισροή του διαλύτη στο πολυμερικό δίκτυο με δεσμούς Η. Έτσι, οι τιμές διόγκωσης της αιθανόλης και το νερού είναι μεγαλύτερες συγκριτικά με αυτές του SAGF[®] και του C₇H₁₆, λόγω της των δεσμών Η που αναπτύσσουν με τα Bis-EMA και UDMA.
- ⊙ Στον κύκλο ρόφησης/εκρόφησης της 75% EtOH και της 100% EtOH οι τιμές του κλάσματος M_t/M_∞ είναι μεγαλύτερες της μονάδας, γεγονός που μπορεί να οφείλεται στη ρόφηση μεγάλης ποσότητας υγρού και ταυτόχρονης έκλυσης αναλλοίωτου μονομερούς.
- ⊙ Από το διάγραμμα M_t/M_∞ ως προς χρόνο t παρατηρήθηκε γραμμική αύξηση για τις 24 πρώτες ώρες (1440 min) παραμονής των δισκίων στον εκάστοτε διαλύτη/διάλυμα, όπου παρατηρούνταν μεγάλες μεταβολές στη μάζα των δισκίων.
- ⊙ Τα ποσοστά αύξησης της μάζας των υδατικών διαλυμάτων είναι χαμηλότερα από αυτά των αιθανολικών, λόγω της μικρότερης χημικής συγγενειότητος. Επιπλέον, τα μικρότερα ποσοστά αύξησης της μάζας έχει το επτάνιο, καθώς εμφάνίζει την μικρότερη χημική συγγένεια σε σχέση με τα υπόλοιπα υγρά.
- ⊙ Στο στάδιο της ρόφησης η μέγιστη ταχύτητα ρόφησης του κάθε υγρού είναι 30 λεπτά με παρόμοιες τιμές μεγίστων ρυθμού μεταβολής μαζών, με εξαίρεση αυτών της απόλυτης αιθανόλης και του επτανίου. Κατά το στάδιο της εκρόφησης, η μέγιστη ταχύτητα για κάθε υγρό παρατηρείται στα πρώτα 30 λεπτά και η ισορροπία επέρχεται την 14η ημέρα, όπου το μεγαλύτερο ρυθμό μεταβολής της μάζας παρουσιάζει η απόλυτη αιθανόλη, γεγονός που αποδίδεται στη χημική συγγένεια του υγρού με το σύνθετο υλικό.
- ⊙ Η ταχύτητα διάχυσης των υγρών εξαρτάται από τον συντελεστή διαλυτότητας. Για το λόγο αυτό παρατηρούμε ότι, οι συντελεστές διάχυσης του νερού και του σάλιου έχουν μεγαλύτερες τιμές έναντι των υπόλοιπων υγρών.



- ⊙ Τα αιθανολικά διαλύματα παρουσιάζουν μεγαλύτερες τιμές συντελεστών διάχυσης, έναντι των υδατικών λόγω της οργανόφιλης φύσης τους.



Ε. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ



Ξενόγλωσση Βιβλιογραφία

- Braga, R. R., Ballester, R. Y., & Ferracane, J. L. (2005). Factors involved in the development of polymerization shrinkage stress in resin-composites: A systematic review. *Dental Materials*, *21*, 962–970. doi:10.1016/j.dental.2005.04.018
- Ferracane, J. L. (2011). Resin composite--state of the art. *Dental Materials : Official Publication of the Academy of Dental Materials*, *27*, 29–38. doi:10.1016/j.dental.2010.10.020
- Guo, C., Zhou, L., & Lv, J. (2013a). Effects of expandable graphite and modified ammonium polyphosphate on the flame-retardant and mechanical properties of wood flour-polypropylene composites. *Polymers and Polymer Composites*, *21*, 449–456. doi:10.1002/app
- Guo, C., Zhou, L., & Lv, J. (2013b). Effects of expandable graphite and modified ammonium polyphosphate on the flame-retardant and mechanical properties of wood flour-polypropylene composites. *Polymers and Polymer Composites*, *21*(1), 449–456. doi:10.1002/app
- Hervás-García, A., Martínez-Lozano, M. A., Cabanes-Vila, J., Barjau-Escribano, A., & Fos-Galve, P. (2006). Composite resins. A review of the materials and clinical indications. *Medicina Oral, Patología Oral Y Cirugía Bucal.*, *11*, 215–220.
- Karabela, M. M., & Sideridou, I. D. (2008). Effect of the structure of silane coupling agent on sorption characteristics of solvents by dental resin-nanocomposites. *Dental Materials*, *24*, 1631–1639. doi:10.1016/j.dental.2008.02.021
- Karabela, M. M., & Sideridou, I. D. (2011a). Synthesis and study of physical properties of dental light-cured nanocomposites using different amounts of a urethane dimethacrylate trialkoxysilane coupling agent. *Dental Materials*, *27*(11), 1144–1152. doi:10.1016/j.dental.2011.08.008
- Karabela, M. M., & Sideridou, I. D. (2011b). Synthesis and study of properties of dental resin composites with different nanosilica particles size. *Dental Materials*, *27*(8), 825–835. doi:10.1016/j.dental.2011.04.008
- Krishnan, V. K., & Yamuna, V. (1997). Aging Studies of a Radiopaque Light-Cured Dental Composite in Food-Simulating Liquids, 1153–1158.
- Kumar, N., Khoso, N. A., Sangi, L., & Bhangar, F. (2012). REVIEW ARTICLE DENTAL RESIN-BASED COMPOSITES : A TRANSITION FROM, *21*(01), 39–44.
- Musanje, L., & Darvell, B. W. (2003). Aspects of water sorption from the air, water and artificial saliva in resin composite restorative materials. *Dental Materials*, *19*, 414–422. doi:10.1016/S0109-5641(02)00085-4



- Roman, A., Moldovan, M., Hațieganu, P. I., & Babeș, V. (2012). Study Regarding some Physico-chemical Properties of, *31*(3), 1–8.
- Sideridou, I., Achilias, D. S., Spyroudi, C., & Karabela, M. (2004). Water sorption characteristics of light-cured dental resins and composites based on Bis-EMA/PCDMA. *Biomaterials*, *25*, 367–376. doi:10.1016/S0142-9612(03)00529-5
- Sideridou, I. D., & Karabela, M. M. (2011). Sorption of water, ethanol or ethanol/water solutions by light-cured dental dimethacrylate resins. *Dental Materials*, *27*(10), 1003–1010. doi:10.1016/j.dental.2011.06.007
- Sideridou, I. D., Karabela, M. M., & Bikiaris, D. N. (2007). Aging studies of light cured dimethacrylate-based dental resins and a resin composite in water or ethanol/water. *Dental Materials*, *23*, 1142–1149. doi:10.1016/j.dental.2006.06.049
- Sideridou, I. D., Karabela, M. M., & Vouvoudi, E. C. (2008). Volumetric dimensional changes of dental light-cured dimethacrylate resins after sorption of water or ethanol. *Dental Materials*, *24*, 1131–1136. doi:10.1016/j.dental.2007.12.009
- Sideridou, I. D., Karabela, M. M., & Vouvoudi, E. C. (2011). Physical properties of current dental nanohybrid and nanofill light-cured resin composites. *Dental Materials*, *27*(6), 598–607. doi:10.1016/j.dental.2011.02.015
- Sideridou, I., Tserki, V., & Papanastasiou, G. (2003). Study of water sorption, solubility and modulus of elasticity of light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials*, *24*, 655–665. doi:10.1016/S0142-9612(02)00380-0
- Wei, Y. J., Silikas, N., Zhang, Z. T., & Watts, D. C. (2011). Hygroscopic dimensional changes of self-adhering and new resin-matrix composites during water sorption/desorption cycles. *Dental Materials*, *27*(3), 259–266. doi:10.1016/j.dental.2010.10.015
- Wei, Y., Silikas, N., Zhang, Z., & Watts, D. C. (2010). Diffusion and concurrent solubility of self-adhering and new resin – matrix composites during water sorption / desorption cycles. *Dental Materials*, *27*(2), 197–205. doi:10.1016/j.dental.2010.10.014
- Wei, Y., Silikas, N., Zhang, Z., & Watts, D. C. (2013). The relationship between cyclic hygroscopic dimensional changes and water sorption / desorption of self-adhering and new resin-matrix composites. *Dental Materials*, *29*(9), e218–e226. doi:10.1016/j.dental.2013.05.010
- Whitters, C. J., Strang, R., Brown, D., Clarke, R. L., Curtis, R. V., Hatton, P. V., ... Wood, D. (1999). Dental materials: 1997 literature review. *Journal of Dentistry*, *27*, 401–435. doi:10.1016/S0300-5712(99)00007-X



Ελληνική Βιβλιογραφία

- Αδαμίδου, Ε. (2014). *Δυναμική Θερμομηχανική Ανάλυση του KALORE GC ενός νέου Οδοντιατρικού Υλικού. Επίδραση Ορισμένων Διαλυτών που Προσομοιάζουν τα Στοματικά Υγρά*. Α.Π.Θ.
- Βουβούδη, Ε. (2006). *Κινητική Μελέτη Ρόφηση Νερού και Αιθανόλης από Φωτοπολυμεριζόμενες Οδοντιατρικές Διμεθακρυλικές Ρητίνες*. Α.Π.Θ.
- Βουβούδη, Ε. (2009). *Μελέτη Φυσικών Ιδιοτήτων Οδοντιατρικών Νανοϋβρικών και Σύνθετων Φωτοσκληραϊνόμενων Υλικών*. Α.Π.Θ.
- Καράμπελα, Μ. (2003) *Μελέτη της Ρόφησης Νερού Εμπορικών Σύνθετων Φωτοπολυμεριζόμενων Οδοντιατρικών Υλικών Οργανικής Μήτρας Bis-EMA/PCDMA*. Α.Π.Θ
- Καράμπελα, Μ. (2010). *Σύνθεση και μελέτη ιδιοτήτων οδοντιατρικών νανοσύνθετων υλικών πολυμεθακρυλικής μήτρας*. Α.Π.Θ.
- Μιχελιού, Χ. (2008). *Μελέτη Φυσικών Ιδιοτήτων και Ενός Νανοϋβριδικού Σύνθετου Οδοντιατρικού Υλικού Πολυμερικής Μήτρας*. Α.Π.Θ.
- Μπαξεβάνη, Θ. (2014). *Μελέτη Κινητικής Φωτοπολυμερισμού του Οδοντιατρικού νανοσύνθετου υλικού KALORE GC με διάφορες μεθόδους*. Α.Π.Θ.
- Μπουρδούνη, Κ. (2011). *Μελέτη Ιδιοτήτων Σύνθετων Αυτοπολυμεριζόμενων Οδοντιατρικών Υλικών Διμεθακρυλικής Μήτρας*. Α.Π.Θ.
- Σπυρούδη, Χ. (2002). *Χαρακτηριστικά Ρόφησης Νερού από Οδοντιατρικές Φωτοπολυμεριζόμενες Ακρυλικές Ρητίνες Bis-Ema-PCDMA*. Α.Π.Θ.

http://www.gceurope.com/pid/141/manual/en_Manual.pdf

http://www.engineersedge.com/fluid_flow/fluid_data.htm

<http://faculty.nwfsc.edu/web/science/struckl/ABSOLUTE%20DENSITY%20OF%20WATER%20TABLE.pdf>



Δ. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ



bimolecular reaction	διμοριακή διάσπαση
celluloid	κελουλοΐτης
ceramics fibres	ενισχυτικές ουσίες από κεραμικές ίνες
chain transfer reactions	αντιδράσεις μεταφοράς
cohesive energy density	πυκνότητα ενέργειας συνεκτικότητας
cold cure	ψυχρός πολυμερισμός
coupling agents	συζευκτικά μέσα
crystalline quartz	κρυσταλλικός χαλαζίας
density	πυκνότητα υλικού
desorption	εκρόφηση
diffusioncoefficient	συντελεστής διάχυσης
fillers	πληρωτικά υλικά
food simulating liquids	υγράπροσομοιωτέςτροφών
heat cure	θερμικός πολυμερισμός
high density radiopaque	ακτινοσκοπερά υψηλής πυκνότητας
hybrids	υβριδικούς τύπους ενισχυτικών ουσιών
initiation	έναρξη
initiator	εκκινητής
macrofillers	μακρόκοκκες ενισχυτικές ουσίες
microfillers	μικρόκοκκες ενισχυτικές ουσίες
monomer	μονομερές
photopolymerization/ light cure	φωτοπολυμερισμός
pigments	χρωστικές ουσίες
polymerizationshrinkage	συρρίκνωση πολυμερισμού
propagation	πρόοδος
pyrogenic silica particles	σωματίδια πυρογενούς σίλικας
radiopacity	ακτινοσκοπερότητα
radiopaque	ακτινοσκοπερές ενισχυτικές ουσίες
reinforcing filler	ενισχυτική ουσία
resincomposites	σύνθετες ρητίνες
shrinkage stress	τάση συρρίκνωσης πολυμερισμού
silane coupling agent	σιλάνιο/συζευκτικό μέσο
silica gel	πυριτία

solubility	διαλυτότητα
solvent desorption	εκροφούμενος διαλύτης
solvent increase	αύξηση βάρους
solvent sorption	ροφούμενος διαλύτης
sorption	ρόφηση
swelling	διόγκωση
termination	τερματισμός
unimolecular bond cleavage	μονομοριακή διάσπαση δεσμού
UV stabilizer	σταθεροποιητής πολυμερισμού
vernonite	βερνονίτης
volume increase	αύξηση όγκου



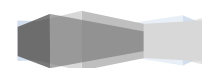
BHT	Butylated hydroxytoluene	2,6-δι-τριτοταγής βουτυλο-μεθυλοφαινόλη
Bis-EMA	Ethoxyated bisphenol A diglycidyl dimethacrylate	αιθοξυλιωμένος διμεθακρυλεστέρας της δισφαινόλης-A
Bis-GMA	phenol-A-diglycidylether dimethacrylate	γλυκιδιλικός μεθακρυλεστέρας της δισφαινόλης-A
CQ	camphorquinone	καμποροκινόνη
EtOH	ethanol	αιθανόλη
FDA	food & drugs association	αμερικανική υπηρεσία τροφίμων
FSL's	food/oral simulating liquids	υγρά προσομοιωτές τροφών
HDR	high-density radiopaque	υψηλής πυκνότητας ακτινοσκιερά
LED	light-emitting diode	διόδωνεκπομπήςφωτός
MMA	methyl methacrylate	μεθακρυλικός μεθυλεστέρας
PAC	plasma-arcunit	τόξου πλάσματος
PMMA	poly(methyl methacrylate)	πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας)
QTH	quartz tungsten halogen light unit	χαλαζία-βολφραμίου-αλογόνου
SAGF[®]	salive	τεχνητό σάλιο
TEGDMA	Triethyleneglycoldimethacrylate	διμεθακρυλεστέρας της τριαιθυλενογλυκόλης
UDMA	Urethanedimethacrylate	διμεθακρυλική ουρεθάνη



ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ
ΠΙΝΑΚΕΣ

Πίνακας 16. Πειραματικές τιμές για τον κύκλο ρόφησης του νερού των 4 δισκίων.

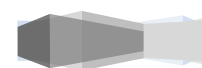
t (min)	m _I (g)	m _{II} (g)	m _{III} (g)	m _{IV} (g)	M.O M _t /M _∞	M.O √t/L
0	0,40466	0,39700	0,39472	0,38166	0,00000	0,00000
30	0,40494	0,39731	0,39504	0,38182	0,04862	4,61815
60	0,40507	0,39740	0,39515	0,38205	0,08380	6,53104
90	0,40521	0,39745	0,39521	0,38210	0,09502	7,99886
120	0,40525	0,39756	0,39531	0,38221	0,11655	9,23629
150	0,40524	0,39756	0,39530	0,38218	0,11239	10,32649
180	0,40532	0,39763	0,39540	0,38226	0,13075	11,31210
210	0,40538	0,39769	0,39544	0,38231	0,13999	12,21847
240	0,40547	0,39776	0,39550	0,38238	0,15333	13,06209
300	0,40552	0,39784	0,39558	0,38246	0,16971	14,60386
360	0,40564	0,39797	0,39568	0,38254	0,18807	15,99773
420	0,40571	0,39796	0,39576	0,38263	0,20550	17,27952
480	0,40576	0,39808	0,39585	0,38273	0,22497	18,47258
600	0,40595	0,39823	0,39596	0,38281	0,24432	20,65298
720	0,40603	0,39834	0,39607	0,38295	0,27000	22,62420
1440	0,40656	0,39887	0,39666	0,38353	0,38972	31,99545
1620	0,40665	0,39898	0,39678	0,38363	0,41217	33,93630
1800	0,40675	0,39905	0,39686	0,38377	0,43488	35,77200
2940	0,40724	0,39962	0,39740	0,38424	0,53802	45,71731
4560	0,40780	0,40024	0,39804	0,38498	0,67958	56,93632
8790	0,40867	0,40109	0,39892	0,38568	0,84072	79,04992
10320	0,40886	0,40125	0,39906	0,38582	0,86937	85,65384
11610	0,40897	0,40142	0,39923	0,38592	0,89679	90,84962
13050	0,40901	0,40149	0,39922	0,38604	0,90845	96,31907
14520	0,40905	0,40155	0,39936	0,38609	0,92762	101,59921
18870	0,40921	0,40161	0,39949	0,38617	0,94895	115,82251
20280	0,40922	0,40170	0,39954	0,38620	0,95708	120,07179
21870	0,40933	0,40175	0,39958	0,38626	0,96737	124,68994
24630	0,40934	0,40177	0,39958	0,38625	0,96632	132,32418
29010	0,40945	0,40188	0,39970	0,38628	0,98139	143,60874
30390	0,40934	0,40186	0,39969	0,38632	0,98462	146,98478
32010	0,40941	0,40183	0,39968	0,38635	0,98679	150,85157
33330	0,40942	0,40186	0,39971	0,38638	0,99293	153,93049
39090	0,40945	0,40192	0,39977	0,38639	0,99994	166,70163
40530	0,40945	0,40195	0,39979	0,38631	0,99348	169,74434
41880	0,40947	0,40197	0,39980	0,38635	0,99869	172,54816
43200	0,40952	0,40193	0,39976	0,38640	1,00000	175,24631



ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ
ΠΙΝΑΚΕΣ

Πίνακας 17. Πειραματικές τιμές του κύκλου εκρόφησης του νερού των 4 δισκίων.

t (min)	m _I (g)	m _{II} (g)	m _{III} (g)	m _{IV} (g)	M.O M _t /M _∞	M.O √t/L
0	0,40952	0,40193	0,39976	0,38640	0,00000	0,00000
30	0,40896	0,40153	0,39935	0,38573	0,09809	4,59747
60	0,40878	0,40129	0,39911	0,38573	0,12947	6,50181
90	0,40869	0,40114	0,39903	0,38564	0,14913	7,96306
120	0,40860	0,40105	0,39887	0,38554	0,17025	9,19495
150	0,40850	0,40095	0,39878	0,38546	0,18798	10,28026
180	0,40841	0,40092	0,39875	0,38537	0,19951	11,26146
210	0,40839	0,40084	0,39867	0,38530	0,21157	12,16377
240	0,40838	0,40083	0,39861	0,38524	0,21835	13,00362
300	0,40820	0,40061	0,39846	0,38508	0,25239	14,53849
360	0,40807	0,40055	0,39835	0,38497	0,27204	15,92611
420	0,40799	0,40043	0,39825	0,38487	0,29126	17,20217
480	0,40794	0,40037	0,39820	0,38482	0,30133	18,38989
600	0,40775	0,40021	0,39806	0,38466	0,33248	20,56052
720	0,40764	0,40010	0,39790	0,38455	0,35599	22,52292
1440	0,40689	0,39951	0,39732	0,38386	0,48118	31,85223
1620	0,40689	0,39941	0,39722	0,38385	0,49124	33,78439
1800	0,40680	0,39933	0,39711	0,38376	0,50899	35,61187
3390	0,40618	0,39862	0,39645	0,38307	0,63767	48,87180
5970	0,40562	0,39818	0,39603	0,38255	0,73073	64,85533
7440	0,40541	0,39790	0,39575	0,38238	0,77575	72,40107
8820	0,40514	0,39771	0,39552	0,38218	0,81837	78,83024
10230	0,40504	0,39761	0,39541	0,38211	0,83656	84,89778
11670	0,40494	0,39747	0,39530	0,38206	0,85566	90,67633
16080	0,40470	0,39720	0,39505	0,38181	0,90414	106,43919
18930	0,40453	0,39702	0,39491	0,38166	0,93481	115,48720
20430	0,40457	0,39707	0,39490	0,38164	0,93202	119,97554
21930	0,40451	0,39708	0,39486	0,38161	0,93775	124,30192
26130	0,40439	0,39700	0,39483	0,38157	0,95060	135,68387
27570	0,40440	0,39689	0,39476	0,38154	0,96023	139,37244
29010	0,40434	0,39690	0,39474	0,38151	0,96500	142,96588
30510	0,40438	0,39686	0,39472	0,38149	0,96699	146,61541
31890	0,40435	0,39684	0,39469	0,38144	0,97326	149,89453
36210	0,40424	0,39683	0,39470	0,38147	0,97691	159,72496
37590	0,40422	0,39682	0,39462	0,38140	0,98562	162,74014
39120	0,40429	0,39679	0,39463	0,38139	0,98380	166,01906
41820	0,40422	0,39675	0,39457	0,38137	0,99285	171,65266
43200	0,40417	0,39670	0,39454	0,38135	1,00000	174,46182



ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ
ΠΙΝΑΚΕΣ

Πίνακας 18. Πειραματικές τιμές για τον κύκλο ρόφησης του τεχνητού σάλιου των 4 δισκίων.

t (min)	m _I (g)	m _{II} (g)	m _{III} (g)	m _{IV} (g)	M.O M _t /M _∞	M.O √t/L
0	0,39147	0,41388	0,43354	0,40120	0,00000	0,00000
30	0,39172	0,41414	0,43380	0,40148	4,39990	0,04943
60	0,39185	0,41431	0,43396	0,40164	6,22240	0,07853
90	0,39200	0,41439	0,43407	0,40173	7,62085	0,09879
120	0,39201	0,41441	0,43410	0,40176	8,79980	0,10298
150	0,39207	0,41447	0,43413	0,40183	9,83848	0,11350
180	0,39217	0,41454	0,43422	0,40190	10,77751	0,12899
210	0,39222	0,41457	0,43427	0,40193	11,64104	0,13646
240	0,39230	0,41466	0,43436	0,40202	12,44480	0,15291
300	0,39240	0,41478	0,43445	0,40211	13,91371	0,17173
360	0,39249	0,41482	0,43453	0,40221	15,24170	0,18641
420	0,39258	0,41496	0,43464	0,40229	16,46292	0,20602
480	0,39268	0,41500	0,43471	0,40238	17,59960	0,22026
600	0,39280	0,41509	0,43479	0,40247	19,67695	0,23824
720	0,39288	0,41523	0,43493	0,40260	21,55502	0,26114
1440	0,39353	0,41582	0,43552	0,40319	30,48340	0,37509
1620	0,39369	0,41597	0,43568	0,40334	32,33253	0,40423
1800	0,39380	0,41608	0,43577	0,40341	34,08148	0,42208
2940	0,39438	0,41669	0,43643	0,40406	43,55679	0,53951
4560	0,39502	0,41729	0,43705	0,40467	54,24562	0,65571
8790	0,39588	0,41820	0,43826	0,40549	75,31416	0,83276
10320	0,39604	0,41839	0,43837	0,40570	81,60600	0,86463
11610	0,39614	0,41857	0,43846	0,40577	86,55623	0,88526
13050	0,39627	0,41852	0,43855	0,40576	91,76720	0,89263
14520	0,39632	0,41865	0,43862	0,40585	96,79781	0,90862
18870	0,39644	0,41891	0,43888	0,40602	110,34894	0,94618
20280	0,39644	0,41888	0,43883	0,40604	114,39741	0,94365
21870	0,39650	0,41896	0,43888	0,40608	118,79731	0,95445
24630	0,39655	0,41900	0,43894	0,40611	126,07078	0,96282
29010	0,39665	0,41904	0,43913	0,40614	136,82205	0,97918
30390	0,39651	0,41905	0,43897	0,40605	140,03854	0,96147
32010	0,39652	0,41906	0,43899	0,40607	143,72260	0,96428
33330	0,39654	0,41911	0,43900	0,40613	146,65601	0,97101
39090	0,39654	0,41912	0,43897	0,40617	158,82361	0,97220
40530	0,39656	0,41913	0,43903	0,40622	161,72253	0,97869
41880	0,39655	0,41913	0,43911	0,40619	164,39385	0,98011
43200	0,39657	0,41924	0,43941	0,40621	166,96448	1,00000



ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ
ΠΙΝΑΚΕΣ

Πίνακας 19. Πειραματικές τιμές για τον κύκλο εκρόφισης του τεχνητού σάλιου των 4 δισκίων.

t (min)	m _I (g)	m _{II} (g)	m _{III} (g)	m _{IV} (g)	M.O M _t /M _∞	M.O √t/L
0	0,39657	0,41924	0,43941	0,40621	0,00000	0,00000
30	0,39604	0,41859	0,43869	0,40570	4,38420	0,10950
60	0,39589	0,41847	0,43847	0,40544	6,20019	0,14381
90	0,39582	0,41840	0,43841	0,40547	7,59366	0,15142
120	0,39571	0,41830	0,43831	0,40531	8,76840	0,17308
150	0,39560	0,41820	0,43820	0,40519	9,80337	0,19324
180	0,39556	0,41814	0,43814	0,40517	10,73905	0,20136
210	0,39551	0,41807	0,43807	0,40508	11,59950	0,21417
240	0,39540	0,41802	0,43804	0,40504	12,40039	0,22489
300	0,39523	0,41784	0,43784	0,40487	13,86406	0,25773
360	0,39510	0,41776	0,43774	0,40476	15,18731	0,27705
420	0,39507	0,41768	0,43769	0,40470	16,40417	0,28708
480	0,39503	0,41760	0,43754	0,40458	17,53680	0,30466
600	0,39483	0,41740	0,43743	0,40442	19,60674	0,33558
720	0,39473	0,41730	0,43731	0,40436	21,47810	0,35282
1440	0,39406	0,41670	0,43676	0,40366	30,37462	0,46872
1620	0,39398	0,41652	0,43658	0,40354	32,21715	0,49401
1800	0,39394	0,41646	0,43646	0,40350	33,95986	0,50560
3390	0,39324	0,41575	0,43575	0,40281	46,60468	0,63416
5970	0,39264	0,41511	0,43509	0,40221	61,84674	0,74834
7440	0,39246	0,41491	0,43488	0,40205	69,04244	0,78251
8820	0,39234	0,41473	0,43474	0,40195	75,17336	0,80708
10230	0,39221	0,41462	0,43456	0,40179	80,95944	0,83351
11670	0,39209	0,41451	0,43450	0,40173	86,46993	0,84964
16080	0,39180	0,41416	0,43412	0,40139	101,50156	0,91163
18930	0,39164	0,41409	0,43399	0,40128	110,12983	0,93320
20430	0,39167	0,41406	0,43394	0,40128	114,40997	0,93522
21930	0,39170	0,41410	0,43402	0,40126	118,53565	0,92956
26130	0,39163	0,41402	0,43393	0,40111	129,38960	0,94750
27570	0,39166	0,41393	0,43380	0,40110	132,90706	0,95607
29010	0,39152	0,41389	0,43373	0,40109	136,33380	0,96802
30510	0,39155	0,41391	0,43375	0,40111	139,81404	0,96388
31890	0,39148	0,41382	0,43370	0,40106	142,94104	0,97580
36210	0,39136	0,41377	0,43367	0,40100	152,31544	0,98796
37590	0,39150	0,41377	0,43363	0,40097	155,19075	0,98435
39120	0,39143	0,41378	0,43365	0,40101	158,31756	0,98451
41820	0,39147	0,41376	0,43362	0,40099	163,68983	0,98571
43200	0,39136	0,41372	0,43346	0,40098	166,36867	1,00000



ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ
ΠΙΝΑΚΕΣ

Πίνακας 20. Πειραματικές τιμές για τον κύκλο ρόφησης της 75% ν/ναιθανόλης/νερού των 4 δισκίων.

t (min)	m _I (g)	m _{II} (g)	m _{III} (g)	m _{IV} (g)	M.O M _t /M _∞	M.O √t/L
0	0,39001	0,38828	0,37436	0,41112	0,00000	0,00000
30	0,39031	0,38853	0,37467	0,41142	4,63340	0,03399
60	0,39059	0,38887	0,37494	0,41164	6,55261	0,06644
90	0,39074	0,38892	0,37507	0,41177	8,02528	0,07991
120	0,39086	0,38896	0,37513	0,41185	9,26679	0,08854
150	0,39092	0,38904	0,37523	0,41188	10,36059	0,09667
180	0,39106	0,38917	0,37533	0,41202	11,34946	0,11138
210	0,39110	0,38918	0,37539	0,41211	12,25881	0,11725
240	0,39121	0,38933	0,37551	0,41220	13,10522	0,13104
300	0,39137	0,38945	0,37566	0,41235	14,65208	0,14799
360	0,39154	0,38963	0,37583	0,41250	16,05055	0,16760
420	0,39163	0,38973	0,37595	0,41263	17,33658	0,18051
480	0,39180	0,38984	0,37604	0,41269	18,53358	0,19296
600	0,39193	0,39004	0,37623	0,41288	20,72118	0,21381
720	0,39216	0,39028	0,37639	0,41306	22,69891	0,23722
1440	0,39312	0,39119	0,37734	0,41402	32,10111	0,34766
1620	0,39328	0,39139	0,37755	0,41416	34,04837	0,36866
1800	0,39347	0,39154	0,37769	0,41437	35,89013	0,38857
2940	0,39441	0,39252	0,37869	0,41519	45,86828	0,49834
4560	0,39550	0,39350	0,37979	0,41637	57,12434	0,62541
8790	0,39754	0,39541	0,38166	0,41818	79,31096	0,84809
10320	0,39825	0,39606	0,38236	0,41875	85,93669	0,92523
11610	0,39886	0,39664	0,38296	0,41924	91,14963	0,99207
13050	0,39949	0,39719	0,38354	0,41971	96,63713	1,05738
14520	0,39998	0,39764	0,38390	0,42030	101,93471	1,11179
18870	0,40011	0,39815	0,38379	0,42136	116,20498	1,15479
20280	0,40002	0,39796	0,38365	0,42136	120,46829	1,14219
21870	0,39991	0,39785	0,38355	0,42139	125,10169	1,13348
24630	0,39980	0,39778	0,38342	0,42132	132,76114	1,12216
29010	0,39965	0,39756	0,38313	0,42104	144,08297	1,09433
30390	0,39963	0,39748	0,38301	0,42103	147,47015	1,08716
32010	0,39950	0,39740	0,38286	0,42086	151,34972	1,07161
33330	0,39953	0,39743	0,38275	0,42081	154,43881	1,06816
39090	0,39930	0,39716	0,38208	0,42057	167,25211	1,02485
40530	0,39927	0,39706	0,38200	0,42053	170,30488	1,01739
41880	0,39921	0,39690	0,38183	0,42037	173,11796	1,00108
43200	0,39917	0,39713	0,38168	0,42032	175,82501	1,00000



ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ
ΠΙΝΑΚΕΣ

Πίνακας 21. Πειραματικές τιμές για τον κύκλο ρόφησης της 100% ν/ναιθανόλης των 4 δισκίων.

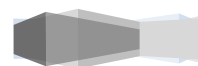
t (min)	m _I (g)	m _{II} (g)	m _{III} (g)	m _{IV} (g)	M.O M _t /M _∞	M.O √t/L
0	0,38686	0,40342	0,40805	0,37894	0,00000	0,00000
30	0,38694	0,40349	0,40814	0,37905	0,00956	4,62474
60	0,38714	0,40367	0,40823	0,37923	0,02726	6,54036
90	0,38719	0,40376	0,40828	0,37925	0,03284	8,01028
120	0,38726	0,40379	0,40829	0,37928	0,03667	9,24947
150	0,38728	0,40381	0,40830	0,37933	0,03945	10,34122
180	0,38737	0,40388	0,40838	0,37938	0,04727	11,32824
210	0,38741	0,40393	0,40843	0,37943	0,05242	12,23590
240	0,38746	0,40398	0,40846	0,37949	0,05761	13,08073
300	0,38758	0,40409	0,40857	0,37958	0,06923	14,62470
360	0,38765	0,40416	0,40863	0,37967	0,07714	16,02056
420	0,38773	0,40423	0,40872	0,37973	0,08525	17,30418
480	0,38782	0,40423	0,40875	0,37975	0,08909	18,49894
600	0,38782	0,40432	0,40884	0,37982	0,09580	20,68245
720	0,38790	0,40441	0,40892	0,37991	0,10502	22,65649
1440	0,38844	0,40488	0,40940	0,38039	0,15847	32,04111
1620	0,38853	0,40495	0,40948	0,38041	0,16543	33,98473
1800	0,38865	0,40506	0,40960	0,38054	0,17847	35,82305
2940	0,38905	0,40546	0,40999	0,38093	0,22131	45,78255
4560	0,38955	0,40597	0,41047	0,38136	0,27324	57,01757
8790	0,39066	0,40704	0,41137	0,38223	0,38012	79,16273
10320	0,39109	0,40731	0,41168	0,38250	0,41484	85,77607
11610	0,39139	0,40761	0,41192	0,38277	0,44494	90,97926
13050	0,39173	0,40799	0,41224	0,38297	0,47825	96,45652
14520	0,39221	0,40830	0,41252	0,38332	0,51691	101,74419
18870	0,39378	0,40930	0,41336	0,38416	0,63217	115,98779
20280	0,39449	0,40970	0,41368	0,38441	0,67760	120,24313
21870	0,39548	0,41017	0,41411	0,38483	0,74035	124,86787
24630	0,39640	0,41121	0,41490	0,38573	0,83922	132,51301
29010	0,39637	0,41296	0,41670	0,38738	0,97860	143,81367
30390	0,39638	0,41329	0,41741	0,38774	1,01646	147,19453
32010	0,39633	0,41336	0,41762	0,38784	1,02531	151,06684
33330	0,39623	0,41336	0,41760	0,38772	1,01855	154,15016
39090	0,39613	0,41322	0,41756	0,38753	1,00564	166,93952
40530	0,39612	0,41321	0,41755	0,38752	1,00455	169,98657
41880	0,39598	0,41303	0,41747	0,38751	0,99369	172,79439
43200	0,39597	0,41315	0,41757	0,38754	1,00000	175,49639



ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ
ΠΙΝΑΚΕΣ

Πίνακας 22. Πειραματικές τιμές για τον κύκλο εκρόφησης της 100% ν/αιθανόλης των 4 δισκίων.

t (min)	m _I (g)	m _{II} (g)	m _{III} (g)	m _{IV} (g)	M.O M _t /M _∞	M.O √t/L
0	0,39597	0,41315	0,41757	0,38754	0,00000	0,00000
30	0,39321	0,41046	0,41494	0,38518	0,21981	4,54678
60	0,39248	0,40978	0,41428	0,38467	0,27396	6,43012
90	0,39194	0,40927	0,41376	0,38414	0,31830	7,87526
120	0,39163	0,40896	0,41348	0,38393	0,34157	9,09356
150	0,39136	0,40870	0,41322	0,38367	0,36373	10,16691
180	0,39108	0,40843	0,41293	0,38344	0,38624	11,13729
210	0,39088	0,40825	0,41277	0,38328	0,40098	12,02965
240	0,39066	0,40801	0,41255	0,38311	0,41882	12,86024
300	0,39033	0,40768	0,41224	0,38283	0,44513	14,37819
360	0,39000	0,40735	0,41186	0,38247	0,47471	15,75051
420	0,38986	0,40712	0,41171	0,38235	0,48813	17,01250
480	0,38960	0,40696	0,41151	0,38218	0,50474	18,18713
600	0,38925	0,40667	0,41121	0,38188	0,53089	20,33382
720	0,38903	0,40639	0,41099	0,38173	0,54910	22,27459
1440	0,38798	0,40539	0,40995	0,38078	0,63425	31,50103
1620	0,38787	0,40520	0,40979	0,38063	0,64712	33,41188
1800	0,38777	0,40510	0,40968	0,38049	0,65669	35,21922
3390	0,38689	0,40408	0,40865	0,37951	0,73924	48,33295
5970	0,38618	0,40346	0,40800	0,37895	0,79268	64,14024
7440	0,38595	0,40319	0,40774	0,37871	0,81377	71,60278
8820	0,38566	0,40290	0,40745	0,37843	0,83803	77,96106
10230	0,38543	0,40265	0,40721	0,37820	0,85807	83,96171
11670	0,38527	0,40247	0,40704	0,37809	0,87105	89,67655
16080	0,38484	0,40202	0,40664	0,37771	0,90601	105,26560
18930	0,38462	0,40192	0,40647	0,37758	0,91905	114,21384
20430	0,38451	0,40176	0,40626	0,37740	0,93302	118,65270
21930	0,38444	0,40169	0,40622	0,37731	0,93877	122,93138
26130	0,38428	0,40148	0,40598	0,37710	0,95609	134,18783
27570	0,38429	0,40146	0,40597	0,37707	0,95719	137,83573
29010	0,38421	0,40132	0,40584	0,37697	0,96666	141,38955
30510	0,38416	0,40130	0,40586	0,37695	0,96814	144,99885
31890	0,38404	0,40125	0,40580	0,37698	0,97218	148,24181
36210	0,38394	0,40112	0,40563	0,37678	0,98496	157,96385
37590	0,38393	0,40107	0,40558	0,37672	0,98859	160,94578
39120	0,38386	0,40097	0,40559	0,37667	0,99301	164,18855
41820	0,38383	0,40099	0,40552	0,37665	0,99512	169,76003
43200	0,38377	0,40094	0,40547	0,37658	1,00000	172,53822



ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ
ΠΙΝΑΚΕΣ

Πίνακας 23. Πειραματικές τιμές για τον κύκλο ρόφησης του επτανίου των 4 δισκίων.

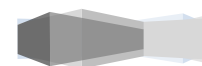
t (min)	m _I (g)	m _{II} (g)	m _{III} (g)	m _{IV} (g)	M.O M _I /M _∞	M.O √t/L
0	0,42924	0,37511	0,37794	0,40619	0,00000	0,00000
30	0,42924	0,37512	0,37795	0,40620	0,00241	4,60605
60	0,42927	0,37519	0,37800	0,40626	0,01933	6,51394
90	0,42933	0,37520	0,37801	0,40627	0,02655	7,97792
120	0,42933	0,37518	0,37799	0,40625	0,02173	9,21210
150	0,42931	0,37516	0,37798	0,40623	0,01611	10,29945
180	0,42937	0,37522	0,37802	0,40628	0,03302	11,28248
210	0,42941	0,37524	0,37804	0,40632	0,04255	12,18647
240	0,42941	0,37524	0,37803	0,40631	0,04099	13,02788
300	0,42947	0,37529	0,37808	0,40638	0,05935	14,56562
360	0,42951	0,37531	0,37812	0,40640	0,06899	15,95583
420	0,42952	0,37532	0,37811	0,40638	0,06835	17,23427
480	0,42953	0,37532	0,37808	0,40638	0,06673	18,42421
600	0,42956	0,37533	0,37807	0,40639	0,06993	20,59889
720	0,42955	0,37533	0,37805	0,40642	0,06976	22,56496
1440	0,42995	0,37570	0,37843	0,40673	0,18734	31,91167
1620	0,42995	0,37571	0,37843	0,40674	0,18894	33,84743
1800	0,43006	0,37576	0,37848	0,40678	0,20907	35,67833
2940	0,43046	0,37614	0,37886	0,40698	0,31927	45,59759
4560	0,43090	0,37659	0,37913	0,40764	0,46423	56,78723
8790	0,43151	0,37725	0,37997	0,40853	0,70397	78,84292
10320	0,43167	0,37739	0,38015	0,40869	0,75527	85,42954
11610	0,43173	0,37745	0,38029	0,40876	0,78174	90,61171
13050	0,43181	0,37758	0,38037	0,40885	0,81247	96,06684
14520	0,43184	0,37760	0,38043	0,40898	0,83116	101,33315
18870	0,43206	0,37782	0,38063	0,40918	0,89872	115,51920
20280	0,43205	0,37776	0,38070	0,40926	0,90441	119,75736
21870	0,43202	0,37782	0,38072	0,40920	0,90427	124,36341
24630	0,43212	0,37793	0,38084	0,40934	0,94186	131,97767
29010	0,43215	0,37828	0,38084	0,40929	0,97048	143,23267
30390	0,43215	0,37800	0,38090	0,40937	0,95734	146,59987
32010	0,43215	0,37803	0,38089	0,40937	0,95910	150,45654
33330	0,43216	0,37799	0,38094	0,40937	0,96051	153,52740
39090	0,43219	0,37802	0,38098	0,40949	0,97769	166,26509
40530	0,43222	0,37802	0,38093	0,40938	0,96783	169,29984
41880	0,43224	0,37806	0,38098	0,40950	0,98587	172,09632
43200	0,43236	0,37803	0,38104	0,40953	1,00000	174,78739



ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ
ΠΙΝΑΚΕΣ

Πίνακας 24. Πειραματικές τιμές για τον κύκλο εκρόφησης του επτανίου των 4 δισκίων.

t (min)	m _I (g)	m _{II} (g)	m _{III} (g)	m _{IV} (g)	M.O M _t /M _∞	M.O √t/L
0	0,43236	0,37803	0,38104	0,40953	0,00000	0,00000
30	0,43201	0,37774	0,38066	0,40928	0,09295	4,52151
60	0,43192	0,37768	0,38057	0,40921	0,11560	6,39438
90	0,43186	0,37758	0,38053	0,40918	0,13257	7,83148
120	0,43178	0,37752	0,38053	0,40915	0,14495	9,04302
150	0,43174	0,37751	0,38044	0,40906	0,16178	10,11040
180	0,43176	0,37755	0,38049	0,40904	0,15516	11,07539
210	0,43172	0,37751	0,38038	0,40902	0,17055	11,96279
240	0,43162	0,37738	0,38026	0,40893	0,20291	12,78876
300	0,43162	0,37737	0,38026	0,40889	0,20664	14,29826
360	0,43147	0,37720	0,38015	0,40880	0,24482	15,66296
420	0,43149	0,37724	0,38017	0,40886	0,23445	16,91794
480	0,43139	0,37714	0,38001	0,40875	0,26895	18,08603
600	0,43136	0,37711	0,38001	0,40870	0,27704	20,22080
720	0,43130	0,37707	0,37993	0,40864	0,29460	22,15078
1440	0,43095	0,37674	0,37960	0,40827	0,39583	31,32593
1620	0,43093	0,37668	0,37954	0,40822	0,40991	33,22617
1800	0,43084	0,37664	0,37947	0,40820	0,42586	35,02345
3390	0,43041	0,37613	0,37904	0,40775	0,55967	48,06429
5970	0,43004	0,37577	0,37860	0,40730	0,67858	63,78372
7440	0,42997	0,37573	0,37861	0,40728	0,68727	71,20479
8820	0,42970	0,37551	0,37842	0,40710	0,75018	77,52772
10230	0,42960	0,37543	0,37829	0,40694	0,78466	83,49501
11670	0,42952	0,37543	0,37828	0,40687	0,79617	89,17808
16080	0,42930	0,37519	0,37805	0,40665	0,86301	104,68049
18930	0,42921	0,37511	0,37796	0,40656	0,88867	113,57899
20430	0,42919	0,37508	0,37795	0,40656	0,89308	117,99318
21930	0,42913	0,37490	0,37789	0,40651	0,91910	122,24807
26130	0,42900	0,37490	0,37783	0,40638	0,94222	133,44196
27570	0,42905	0,37497	0,37785	0,40644	0,92748	137,06958
29010	0,42896	0,37487	0,37773	0,40632	0,95908	140,60364
30510	0,42893	0,37490	0,37776	0,40632	0,95669	144,19288
31890	0,42894	0,37487	0,37773	0,40628	0,96345	147,41782
36210	0,42896	0,37492	0,37780	0,40634	0,94866	157,08582
37590	0,42890	0,37487	0,37773	0,40629	0,96550	160,05118
39120	0,42886	0,37483	0,37769	0,40626	0,97650	163,27592
41820	0,42880	0,37476	0,37767	0,40616	0,99491	168,81644
43200	0,42878	0,37475	0,37763	0,40616	1,00000	171,57918



ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ
ΠΙΝΑΚΕΣ

Πίνακας 25. Διάμετρος των δισκίων (cm) στο κύκλο ρόφησης και εκρόφησης για το εκάστοτε υγρό.

Διαλύτης/Διάλυμα	πριν την ρόφηση				μετά την ρόφηση				μετά την εκρόφηση			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV
H ₂ O	1,460	1,465	1,460	1,465	1,465	1,465	1,480	1,465	1,475	1,475	1,470	1,470
SAGF	1,465	1,465	1,460	1,460	1,470	1,475	1,460	1,465	1,460	1,475	1,470	1,460
75% EtOH	1,465	1,460	1,455	1,465	1,480	1,490	1,475	1,485	1,460	1,460	1,460	1,465
100% EtOH	1,465	1,465	1,460	1,455	1,485	1,495	1,495	1,495	1,470	1,470	1,475	1,465
C ₇ H ₁₆	1,465	1,455	1,460	1,460	1,475	1,465	1,475	1,470	1,475	1,465	1,465	1,465

Πίνακας 26. Πάχος των δισκίων (mm) στο κύκλο ρόφησης και εκρόφησης για το εκάστοτε υγρό.

Διαλύτης/Διάλυμα		H ₂ O	SAGF	75% EtOH	100% EtOH	C ₇ H ₁₆
πριν την ρόφηση	I	1,232 ±0,029	1,194 ±0,038	1,184 ±0,025	1,158 ±0,008	1,288 ±0,015
	II	1,202 ±0,030	1,236 ±0,011	1,194 ±0,021	1,218 ±0,018	1,130 ±0,012
	III	1,174 ±0,005	1,356 ±0,057	1,122 ±0,004	1,226 ±0,013	1,126 ±0,011
	IV	1,140 ±0,000	1,206 ±0,005	1,234 ±0,015	1,140 ±0,010	1,228 ±0,019
μετά την ρόφηση	I	1,236 ±0,025	1,202 ±0,031	1,214 ±0,029	1,174 ±0,009	1,288 ±0,018
	II	1,216 ±0,032	1,240 ±0,010	1,198 ±0,028	1,242 ±0,023	1,132 ±0,011
	III	1,178 ±0,008	1,352 ±0,076	1,144 ±0,005	1,250 ±0,020	1,204 ±0,166
	IV	1,140 ±0,000	1,214 ±0,005	1,256 ±0,013	1,158 ±0,008	1,232 ±0,023
μετά την εκρόφηση	I	1,230 ±0,029	1,198 ±0,034	1,194 ±0,023	1,156 ±0,009	1,282 ±0,013
	II	1,200 ±0,029	1,238 ±0,008	1,176 ±0,029	1,220 ±0,020	1,124 ±0,009
	III	1,174 ±0,005	1,380 ±0,060	1,126 ±0,005	1,226 ±0,015	1,128 ±0,013
	IV	1,130 ±0,000	1,198 ±0,004	1,242 ±0,016	1,138 ±0,013	1,226 ±0,021

Πίνακας 27. Μάζες των δισκίων στο νερό και στον αέρα του εκάστοτε υγρού.

Διαλύτης/Διάλυμα		H ₂ O	SAGF	75% EtOH	100% EtOH	C ₇ H ₁₆	
πριν την ρόφηση	m _A (g)	I	0,4051	0,3917	0,3902	0,3870	0,4295
		II	0,3979	0,4142	0,3884	0,4034	0,3757
		III	0,3949	0,4341	0,3745	0,4080	0,3783
		IV	0,3817	0,4013	0,4113	0,3786	0,4064
	m _N (g)	I	0,2079	0,2009	0,1996	0,1974	0,2198
		II	0,2043	0,2111	0,1991	0,2062	0,1925
		III	0,2022	0,2210	0,1913	0,2095	0,1932
		IV	0,1955	0,2057	0,2106	0,1940	0,2081
μετά την ρόφηση	m _A (g)	I	0,4105	0,3966	0,3995	0,3964	0,4324
		II	0,4022	0,4193	0,3973	0,4134	0,3785
		III	0,3999	0,4395	0,3821	0,4180	0,3812
		IV	0,3863	0,4062	0,4209	0,3879	0,4097
	m _N (g)	I	0,2077	0,2015	0,1986	0,1963	0,2204
		II	0,2052	0,2131	0,1980	0,2047	0,1932
		III	0,2037	0,2234	0,1910	0,2062	0,1945
		IV	0,1959	0,2079	0,2097	0,1920	0,2086
μετά την εκρόφηση	m _A (g)	I	0,4045	0,3915	0,3876	0,3842	0,4290
		II	0,3970	0,4137	0,3858	0,4013	0,3751
		III	0,3948	0,4335	0,3741	0,4059	0,3781
		IV	0,3815	0,4015	0,4097	0,3764	0,4064
	m _N (g)	I	0,2063	0,1998	0,1966	0,1947	0,2184
		II	0,2026	0,2112	0,1956	0,2033	0,1919
		III	0,2016	0,2227	0,1893	0,2065	0,1932
		IV	0,1949	0,2049	0,2054	0,1911	0,2076