

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΠΟΡΩΔΩΝ ΙΚΡΙΩΜΑΤΩΝ PLA ΜΕ ΤΗΝ ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΗΣ ΕΚΠΛΥΣΗΣ ΠΟΡΟΓΕΝΩΝ ΜΕΣΩΝ

Ι.Γ. Αθανασούλια*, Π. Ταραντίλη

Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα, Ελλάδα
(*gjoath@chemeng.ntua.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία παρασκευάστηκαν πορώδεις δομές PLA με την τεχνική έκπλυσης πορογενών μέσων και συγκεκριμένα, χλωριούχου νατρίου (NaCl) με κοκκομετρίες 200-300 μm και 400-500 μm, και πολυ(αιθυλενογλυκόλης) (PEG), με μοριακά βάρη 3,000, 6,000 ή 10,000 g/mol. Από το χαρακτηρισμό των τομών τους με SEM, προέκυψε ότι το NaCl με μεγαλύτερη κοκκομετρία συνέβαλε στην αύξηση του βαθμού διασυνδεσιμότητας των πόρων, ενώ η PEG με το μικρότερο μοριακό βάρος στην επιτάχυνση της διαδικασίας έκπλυσης. Με αύξηση της συγκέντρωσης του NaCl στην πολυμερική μήτρα, η απομάκρυνσή του ήταν αποτελεσματικότερη, όπως διαπιστώθηκε από τα χαμηλότερα ποσοστά υπολείμματος κατά τη θερμοβαρυμετρική ανάλυση. Χαμηλότερα ποσοστά υπολείμματος καταγράφηκαν και για τα συστήματα που περιείχαν PEG πριν την έκπλυσή τους.

Παρόλο που στα συστήματα στα οποία χρησιμοποιήθηκε και η PEG, η μέση διάμετρος των πόρων που δημιουργούνται μειώθηκε, η πορώδης δομή που ελήφθη ήταν πιο ομοιόμορφη και διαπιστώθηκε στην επιφάνεια των τομών των ικριωμάτων η ύπαρξη τόσο μικρο όσο και μακρο – πορώδους. Η διαφοροποίηση αυτή στη γεωμετρία των πόρων είναι επιθυμητή και μπορεί να αξιοποιηθεί σε ειδικές εφαρμογές κατασκευής ικριωμάτων στη μηχανική των ιστών.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ως ικρίωματα ορίζονται προσωρινές ή μόνιμες δομές που διευκολύνουν την αποκατάσταση της δομικής ακεραιότητας και της ιστικής λειτουργικότητας ενός οργάνου ή οστού^[1]. Οι δομές αυτές είναι πορώδεις σε ποσοστό υψηλότερο του 65% για τη διευκόλυνση της ανάπτυξης των κυττάρων χωρίς την αποδυνάμωση των μηχανικών ιδιοτήτων του ικριώματος^[2]. Το μέγεθος των πόρων της δομής εξαρτάται από τους ιστούς και τα κύτταρα στόχους. Το μικροπορώδες που επιτυγχάνεται πρέπει να είναι ελεγχόμενο στις εφαρμογές της μηχανικής των ιστών καθώς μπορεί να διευκολύνει την προσκόλληση των κυττάρων στο εμφύτευμα αλλά επιτρέπει επίσης την προσκόλληση αποβλήτων και παθογόνων βακτηρίων που συμβάλουν στην απόρριψη του εμφυτεύματος^[3]. Η συνύπαρξη μικροπορώδους με μακροπορώδες στον κύριο όγκο του ικριώματος αυξάνει την επιφάνεια διάχυσης των κυττάρων^[4]. Επιπλέον, η διασύνδεση των πόρων συμβάλει στη ροή μεταφοράς θρεπτικών ουσιών και μεταβολικών αποβλήτων προς και από το ικρίωμα^[4].

Όσον αφορά στην παραγωγή πορωδών δομών με την τεχνική έκπλυσης πορογενών μέσων, π.χ. χλωριούχο νάτριο (NaCl), αξίζει να σημειωθεί ότι η μικρότερη και τυχαία κοκκομετρία του άλατος έχει συνδεθεί με την εμφάνιση δαιδαλώδους και διασυνδεσιμότητας των πόρων, κατά την έκπλυση των συστημάτων^[3]. Συγκεκριμένα, η διάχυση κοντά στα σημεία επαφής των κόκκων οδηγεί στο σχηματισμό παχύρρευστων γεφυρών άλατος, καθώς και στην αύξηση της ακτίνας καμπυλότητας στις άκρες και στις γωνίες κάθε σωματιδίου άλατος.

ΣΤΟΧΟΙ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Σκοπός την παρούσας εργασίας ήταν ο σχεδιασμός, η παρασκευή και ο χαρακτηρισμός τρισδιάστατης διασυνδεόμενης πορώδους δομής με βάση το πολυ(γαλακτικό οξύ) (PLA) με την τεχνική της έκπλυσης πορογενών μέσων [χλωριούχο νάτριο (NaCl), πολυ(αιθυλενογλυκόλη) (PEG)], για εφαρμογές ως ικρίωματα στη μηχανική ιστών. Η πολυμερική μήτρα που

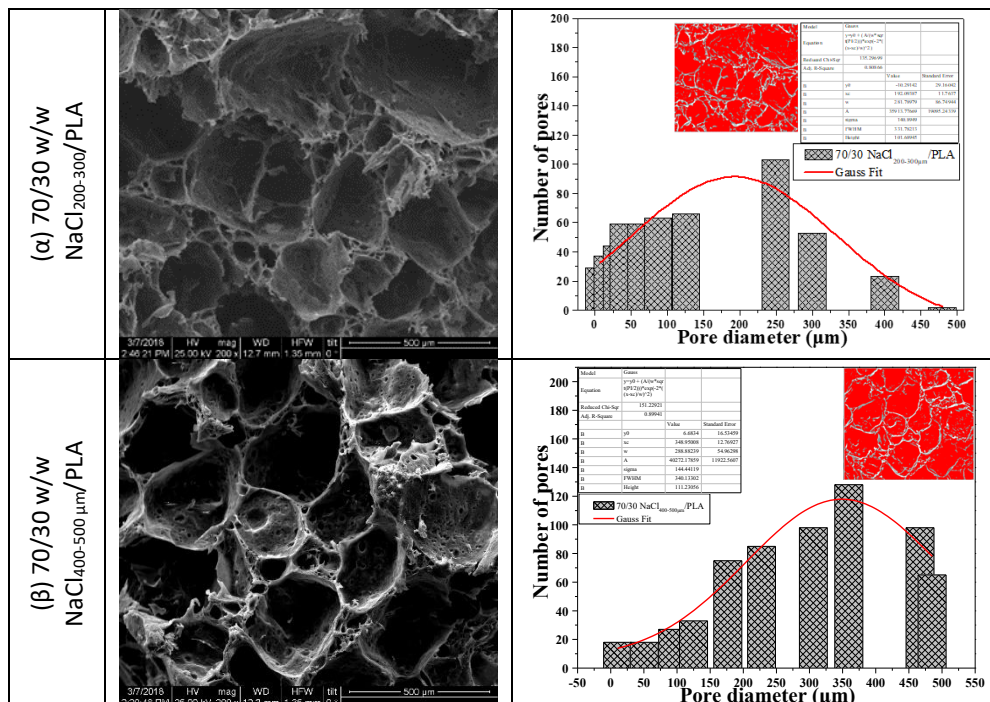
χρησιμοποιήθηκε ήταν PLA σε μορφή σκόνης. Συγκεκριμένα, στα συστήματα NaCl/PLA εξετάστηκε η επίδραση της αναλογίας NaCl/PLA (από 50 έως και 80 % κ.β. NaCl) και της κοκκομετρίας του NaCl (200-300 ή 400-500 μm) στη μορφολογία των ικριωμάτων. Στα συστήματα NaCl/PEG/PLA εξετάστηκε η επίδραση της αναλογίας NaCl/PEG/PLA, της κοκκομετρίας NaCl και του μοριακού βάρους της PEG (3,000, 6,000 ή 10,000 g/mol) στη μορφολογία των ικριωμάτων. Επιπλέον, εξετάστηκε η επίδραση της τεχνικής της έκπλυσης στις φυσικές και θερμικές ιδιότητες του PLA.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Αρχικά, πραγματοποιήθηκε ξηρή ανάμιξη του PLA είτε μόνο με NaCl κοκκομετρίας 200-300 μm ($\text{NaCl}_{200-300}$) ή 400-500 μm ($\text{NaCl}_{400-500}$) είτε σε συνδυασμό NaCl με PEG μοριακών βαρών 3,000 g/mol ($\text{PEG}_{3,000}$), 6,000 g/mol ($\text{PEG}_{6,000}$) και 10,000 g/mol ($\text{PEG}_{10,000}$). Οι αναλογίες πορογενών μέσων/PLA παρατίθενται στον Πίνακα 1. Στη συνέχεια, ακολούθησε εκβολή, τεμαχισμός του εκβαλλόμενου προϊόντος, μορφοποίηση σε υδραυλική θερμόπρεσσα και έκπλυση των πορογενών μέσων (NaCl και η PEG) με νερό από τα δοκίμια. Η μορφολογία των εκπλυμένων δοκιμίων χαρακτηρίστηκε με πειράματα SEM, ενώ η επίδραση της τεχνικής στα χαρακτηριστικά του PLA αξιολογήθηκε με ιξωδομετρία διαλύματος, διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) και θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA).

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Οι πόροι στα ικρίωματα με αρχική περιεκτικότητα σε $\text{NaCl}_{200-300}$ έως και 60 % κ.β. στο PLA, εμφανίστηκαν ανεξάρτητοι μεταξύ τους. Επιπλέον, βρέθηκαν κόκκοι άλατος εγκλωβισμένοι στην πολυμερική μάζα. Το φαινόμενο αυτό δεν παρατηρήθηκε στην πορώδη δομή του συστήματος με 70 % κ.β. NaCl (Σχήμα 1(α)). Με εφαρμογή πιο έντονων συνθηκών έκπλυσης, π.χ. μεγαλύτερη χρονική διάρκεια, η καταπόνηση της πολυμερικής μήτρας θα υποβάθμιζε τα χαρακτηριστικά της^[1-3]. Εναλλακτικά, εξετάστηκε η επίδραση της αύξησης της κοκκομετρίας του NaCl στην πορώδη δομή που λαμβάνεται.

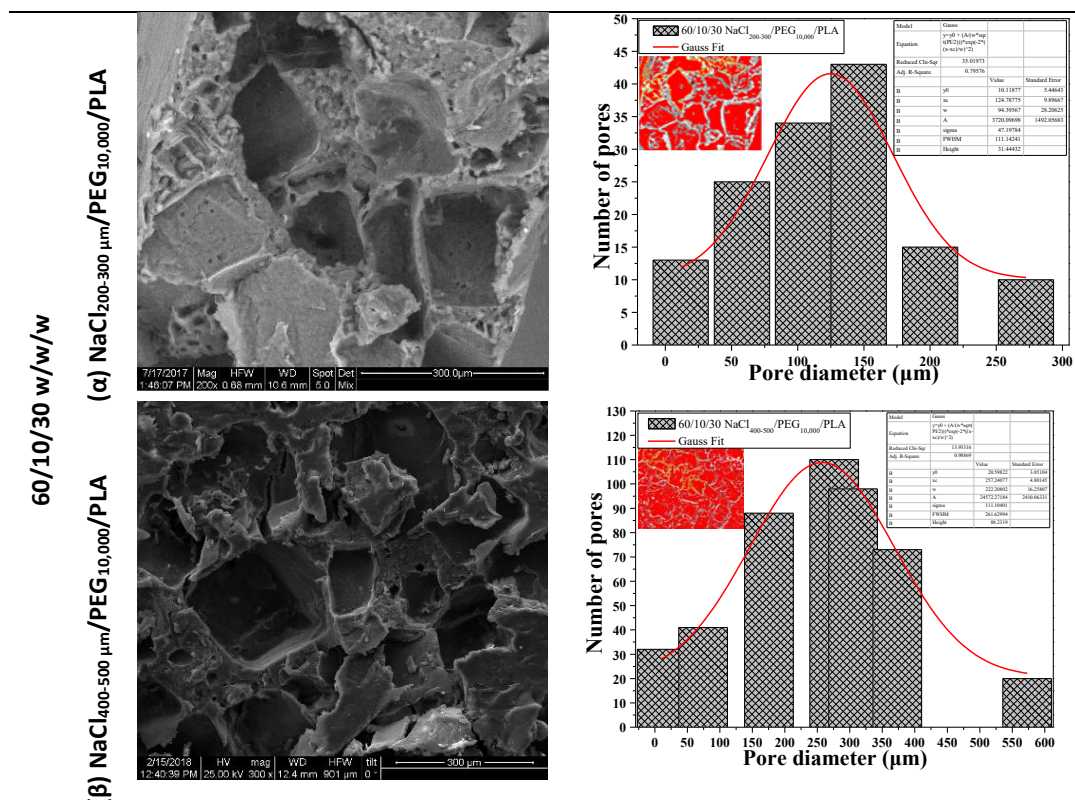


Σχήμα 1. Φωτογραφίες SEM ($\times 200$) από την τομή ικριωμάτων που προέκυψαν μετά από έκπλυση (α) $\text{NaCl}_{200-300}/\text{PLA}$ και (β) $\text{NaCl}_{400-500}/\text{PLA}$ με σύσταση 70/30 (w/w).

Οι πόροι που ελήφθησαν από την έκπλυση του $\text{NaCl}_{400-500}$ εμφάνισαν μεγαλύτερη διάμετρο και λιγότερους πόρους με μικρή διάμετρο, της τάξης των 10 – 30 μm . Επίσης, φαίνεται η μεγαλύτερη διάμετρος των κόκκων άλατος να ευνόησε την απομάκρυνσή τους από την πολυμερική μήτρα, αφού δεν παρατηρήθηκε ύπαρξη υπολείμματος άλατος.

Από τη διαπίστωση των Yin et al.^[4] ότι η διασύνδεση των πόρων επιβεβαιώνεται από την εμφάνιση στο τοίχωμα του πόρου ενός καναλιού με διάμετρο περίπου μισή από αυτήν του πόρου, διαπιστώθηκε ότι ο πιο ικανοποιητικός βαθμός διασύνδεσης επετεύχθη στην υψηλότερη εξεταζόμενη συγκέντρωση άλατος, 70 %κ.β. NaCl (Σχήματα 1(α) και (β)) και για τις δύο εξεταζόμενες κοκκομετρίες.

Στα Σχήματα 2 (α) και (β), παρατίθενται οι εικόνες SEM που ελήφθησαν από τα εξεταζόμενα συστήματα $\text{NaCl}_{200-300}/\text{PEG}_{10,000}/\text{PLA}$ και $\text{NaCl}_{400-500}/\text{PEG}_{10,000}/\text{PLA}$, αντίστοιχα, στη βέλτιστη w/w/w σύσταση (60/10/30). Στα ικρίσματα που προέκυψαν, η απομάκρυνση του άλατος έγινε αποτελεσματικά αλλά οι πόροι που έχουν δημιουργηθεί ξεχωρίζουν ο ένας από τον άλλον και δεν επικοινωνούν μεταξύ τους. Οι διάφοροι μικρότεροι πόροι που παρατηρούνται στα Σχήματα 2(α) και (β) μπορεί και να οφείλονται στην απομάκρυνση μορφωμάτων της PEG. Σύμφωνα με τους Yin et al.^[3] οι μικρότεροι αυτοί πόροι μπορούν να αυξήσουν τη συνδεσιμότητα μεταξύ των πόρων και να ενισχύσουν την προαναφερθείσα ιδιότητα μεταφοράς θρεπτικών ουσιών μέσα στα ικρίσματα κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης των κυττάρων.

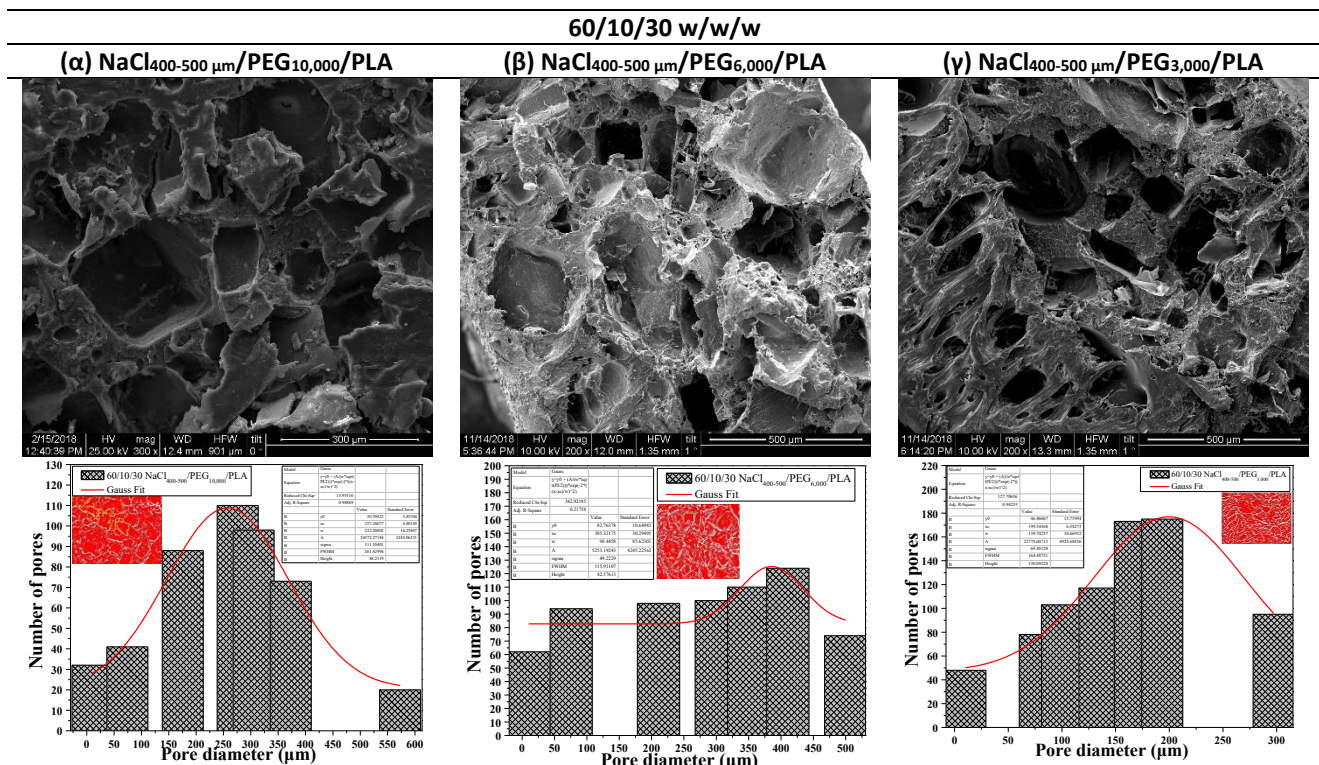


Σχήμα 2. Φωτογραφίες SEM ($\times 200$) από την τομή ικρίσμάτων που προέκυψαν μετά από έκπλυση (α) $\text{NaCl}_{200-300}/\text{PEG}_{10,000}/\text{PLA}$ και (β) $\text{NaCl}_{400-500}/\text{PEG}_{10,000}/\text{PLA}$ με σύσταση 60/10/30 (w/w/w).

Διατηρώντας σταθερές τις παραμέτρους παρασκευής των πορωδών δομών, εξετάστηκε η επίδραση του μοριακού βάρους της PEG στη βέλτιστη συγκέντρωση NaCl/PLA που επιλέχθηκε, με σκοπό την περαιτέρω βελτίωση της μορφολογίας που λαμβάνεται. Οι άλλες εξεταζόμενες παράμετροι (σύσταση 60/10/30 w/w/w, κοκκομετρία ($\text{NaCl}_{400-500}$) και συνθήκες έκπλυσης) διατηρήθηκαν σταθερές. Εκτός της $\text{PEG}_{10,000}$, μελετήθηκαν εμπορικοί τύποι PEG με μοριακό βάρος 6,000 και 3,000 g/mol. Στα Σχήματα 3 (α)-(γ) παρατίθενται οι μορφολογίες των δομών που παρασκευάστηκαν.

Τα βέλτιστα αποτελέσματα ελήφθησαν από τα συστήματα με PEG_{6,000}, τα οποία παρουσίασαν πιο ομοιόμορφη πορώδη δομή. Παράλληλα, διαπιστώθηκε στην επιφάνεια των τομών των ικτριωμάτων 60/10/30 w/w/w NaCl₄₀₀₋₅₀₀/PEG_{6,000}/PLA η ύπαρξη τόσο μικρο όσο και μακρο – πορώδους. Κάποια σωματίδια NaCl είναι πιθανό να θραυσματοποιήθηκαν σε μικρότερο μέγεθος, λόγω των υψηλών διατμητικών τάσεων κατά την επεξεργασία στο δικόχλιο εκβολέα.

Μειώνοντας το μοριακό βάρος της PEG στα 3,000 g/mol αυξήθηκε η επεξεργασιμότητα του συστήματος κατά τη διαδικασία της εκβολής. Η αναμενόμενη μείωση του ιξώδους τήγματος και των θερμοκρασιών στις ζώνες του εκβολέα, ως αποτέλεσμα της χρήσης PEG που είναι ένας ευρέως χρησιμοποιούμενος πλαστικοποιητής του PLA, περιόρισε τη θερμομηχανική καταπόνησή του^[5]. Ταυτόχρονα, με τη μείωση του μοριακού βάρους της PEG, μειώθηκε κατά πολύ ο χρόνος απομάκρυνσης του NaCl. Παρόλα αυτά, η χρήση PEG_{3,000} αύξησε την ολκιμότητα της πολυμερικής μήτρας, χαρακτηριστικό μη συμβατό για ικτριώματα με εφαρμογή στη μηχανική σκληρών ιστών.



Σχήμα 3. Φωτογραφίες SEM (x200) από την τομή ικτριωμάτων που προέκυψαν μετά από έκπλυση NaCl₄₀₀₋₅₀₀/PEG/PLA με σύσταση 60/10/30 (w/w/w) και M_w της PEG (α) 10,000, (β) 6,000 και (γ) 3,000 g/mol.

Από την επεξεργασία των μικρογραφιών SEM με το λογισμικό ImageJ (ένθετο στα Σχήματα 1 έως και 3) ομαδοποιήθηκε ο αριθμός των πόρων που είχαν σχηματιστεί με ίδια διάμετρο. Από την ανάλυση αυτή προέκυψαν οι κατανομές Gauss (ένθετο στα Σχήματα 1 έως και 3) και για λόγους σύγκρισης παρατίθενται οι τιμές μέσης διαμέτρου των πόρων για όλες τις πορώδεις δομές που παρασκευάστηκαν (Πίνακας 1). Με αύξηση της περιεκτικότητας σε χλωριούχο νάτριο διαπιστώθηκε αύξηση της μέσης διαμέτρου των πόρων. Η παρουσία της PEG στα εξεταζόμενα συστήματα, μειώνει τη μέση διάμετρο των πόρων που λαμβάνονται.

Στη συνέχεια, παρατίθενται τα αποτελέσματα της επίδρασης της διαδικασίας έκπλυσης στις φυσικές και θερμικές ιδιότητες του PLA. Η μεγαλύτερη μείωση του μέσου ιξώδους μοριακού βάρους του PLA διαπιστώθηκε στα συστήματα όπου για να αποφευχθεί ο εγκλωβισμός των κόκκων NaCl στην πολυμερική μάζα έγινε ενσωμάτωση της PEG. Η παρουσία της διευκόλυσε τη διαδικασία της έκπλυσης καθώς η απορρόφηση του νερού ήταν μεγαλύτερη στην κύρια πολυμερική μάζα, αυξάνοντας κατά συνέπεια το βαθμό υδρολυτικής αποδόμησής της.

Πίνακας 1. Μέσες τιμές διαμέτρου των πόρων των παρασκευασμένων πορωδών δομών.

Δείγμα	Σύσταση (w/w)	Μέση διάμετρος πόρων (μm)
NaCl ₂₀₀₋₃₀₀ /PLA	60/40	48±8
NaCl ₂₀₀₋₃₀₀ /PLA	70/30	255±197
NaCl ₄₀₀₋₅₀₀ /PLA	60/40	281±93
NaCl ₄₀₀₋₅₀₀ /PLA	70/30	349±289
NaCl ₄₀₀₋₅₀₀ /PLA	80/20	400±222
NaCl ₂₀₀₋₃₀₀ /PEG _{10,000} /PLA	40/10/50	352±190
NaCl ₂₀₀₋₃₀₀ /PEG _{10,000} /PLA	50/10/40	155±78
NaCl ₂₀₀₋₃₀₀ /PEG _{10,000} /PLA	60/10/30	125±95
NaCl ₄₀₀₋₅₀₀ /PEG _{10,000} /PLA	60/10/30	258±222
NaCl ₄₀₀₋₅₀₀ /PEG _{6,000} /PLA	60/10/30	385±98
NaCl ₄₀₀₋₅₀₀ /PEG _{3,000} /PLA	60/10/30	200±139
NaCl ₄₀₀₋₅₀₀ /PEG _{3,000} /PLA	70/10/20	234±153

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα DSC, η παρουσία του NaCl και της PEG διευκόλυναν την ανάπτυξη κρυσταλλικότητας στο PLA. Η κορυφή κρυστάλλωσης του PLA κατά την ψύξη του μίγματος PEG/PLA παρέμεινε και μετά την έκπλυση. Κατά το δεύτερο κύκλο θέρμανσης, βρέθηκε ότι η θερμοκρασία ψυχρής κρυστάλλωσης των συστημάτων NaCl/PLA και NaCl/PEG/PLA ήταν μικρότερη από αυτή του καθαρού PLA, κάτι που δείχνει ότι πιθανώς το χλωριούχο νάτριο διευκολύνει σε ένα βαθμό την κρυσταλλική διαμόρφωση των πολυμερικών αλυσίδων του PLA. Η τιμή της μειώθηκε περαιτέρω μετά την έκπλυση του άλατος από τα σύνθετα NaCl/PLA, ενώ δε μεταβλήθηκε στα αντίστοιχα συστήματα με την PEG. Οι ενθαλπίες ψυχρής κρυστάλλωσης και τήξης του PLA στα εξεταζόμενα συστήματα αυξήθηκε σε σύγκριση με το καθαρό PLA παρουσία του NaCl και της PEG και η αύξηση αυτή παρέμεινε στα ίδια επίπεδα μετά την έκπλυση των πορογενών υλικών.

Στη συνέχεια, παρατίθεται ο πίνακας αποτελεσμάτων TGA (Πίνακας 2) της μήτρας PLA πριν και μετά την έκπλυση για τα πιο αντιπροσωπευτικά δείγματα πορωδών δομών που παρασκευάστηκαν.

Πίνακας 2. Αποτελέσματα TGA για τα δείγματα PLA, PEG/PLA (w/w), NaCl/PLA (w/w) και NaCl/PEG/PLA (w/w/w,) πριν και μετά την έκπλυση.

	Δείγμα	T _{onset} (°C)	T _{peak,PLA} (°C)	T _{peak,PEG} (°C)	Υπόλειμμα (%)
πριν την έκπλυση	PLA	347.2 ±0.6	366.1 ±0.2	-	3.8 ±0.2
μετά την έκπλυση		325.7 ±0.9	357.9 ±0.3	-	3.8 ±0.6
	NaCl/PLA				
πριν την έκπλυση	50/50	314.2 ±0.2	345.1 ±0.1	-	52.2 ±0.7
μετά την έκπλυση		311.0 ±0.5	344.4 ±0.2	-	8.1 ±0.5
πριν την έκπλυση	60/40	313.0 ±0.7	343.6 ±0.3	-	57.5 ±0.0
μετά την έκπλυση		308.5 ±0.7	339.1 ±0.2	-	9.0 ±0.1
	NaCl/PEG/PLA				
πριν την έκπλυση	50/10/40	299.6 ±0.1	331.3 ±0.7	400.3 ±0.7	52.0 ±0.8
μετά την έκπλυση		296.9 ±0.1	337.7 ±0.7	-	6.4 ±0.9
πριν την έκπλυση	60/10/30	306.3 ±0.5	334.4 ±0.4	399.6 ±0.9	66.3 ±0.9
μετά την έκπλυση		303.6 ±0.3	341.1 ±0.5	-	7.6 ±0.4
πριν την έκπλυση	20/80 PEG/PLA	298.8 ±0.6	358.5 ±0.8	404.7 ±0.8	2.9 ±0.3
μετά την έκπλυση		300.4 ±0.7	353.6 ±0.6	398.7 ±0.3	3.1 ±0.7

Από τις δοκιμές TGA διαπιστώθηκε ότι μετά την ενσωμάτωση των πορογενών μέσων, η διαδικασία της έκπλυσης δεν επηρέασε αισθητά τα θερμικά χαρακτηριστικά της πολυμερικής μήτρας πριν και μετά την έκπλυση. Στα συστήματα NaCl/PLA παρατηρήθηκε η ύπαρξη υπολείμματος NaCl, οι τιμές του οποίου δε συνδέονται με την αρχική του συγκέντρωση. Βέβαια,

στις αντίστοιχες περιεκτικότητες σε άλας παρουσία της PEG διαπιστώθηκε μείωση του ποσοστού υπολείμματος μετά την έκπλυση (Πίνακας 2), επιβεβαιώνοντας την αρχική παρατήρηση από τα αποτελέσματα SEM ότι η υδατοδιαλυτή PEG προώθησε αποτελεσματικότερα την απομάκρυνση των σωματιδίων NaCl. Η θερμική σταθερότητα του PLA μειώθηκε παρουσία του NaCl. Η αυξημένη υδροφιλικότητα της πολυμερικής μήτρας λόγω της προσθήκης της PEG επιτάχυνε την υδρόλυση των εστερικών δεσμών του PLA, υποβαθμίζοντας μεταξύ άλλων και τη θερμική του αντοχή. Η θερμική σταθερότητα της φάσης της PEG δεν επηρεάστηκε από την παρουσία NaCl.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Με την αύξηση της περιεκτικότητας σε NaCl του PLA περιορίστηκε το φαινόμενο εγκλωβισμού κόκκων άλατος στην πολυμερική μάζα, δεν παρατηρήθηκαν ανεξάρτητοι πόροι και αυξήθηκε η μέση διάμετρος τους. Η διάχυση του νερού και η διάλυση των συνενωμένων κόκκων δημιούργησε διασυνδεδεμένα δίκτυα πόρων στις πορώδεις δομές που ελήφθησαν.

Η αύξηση της διαμέτρου των κόκκων του άλατος, μείωσε περαιτέρω το λαμβανόμενο υπόλειμμα τους στο PLA μετά την έκπλυση. Η μέση διάμετρος των πόρων διατηρήθηκε σταθερά σε υψηλά επίπεδα, επιδεικνύοντας τάση αύξησης με αύξηση της περιεκτικότητας σε NaCl. Η προσθήκη της υδατοδιαλυτής PEG στα συστήματα με την υψηλότερη κοκκομετρία άλατος διευκόλυνε την ενσωμάτωση των σωματιδίων NaCl στο PLA οδηγώντας, μετά την έκπλυσή τους, σε πορώδεις δομές με ομοιόμορφη διασπορά των πόρων. Συγκεκριμένα, οι επικαλυμμένοι με PEG κόκκοι NaCl δημιούργησαν μία συνεχή δομή στη μάζα του πολυμερούς και κατά την έκπλυσή τους διαμορφώθηκαν κανάλια διασύνδεσης μεταξύ των πόρων. Το γεγονός αυτό είναι επιθυμητό στο σχεδιασμό ικριωμάτων ιστικής μηχανικής αφού μέσω αυτών μπορεί να γίνει η ροή μεταφοράς θρεπτικών συστατικών και μεταβολικών αποβλήτων. Η διαδικασία της έκπλυσης επιταχύνθηκε λόγω της ευχερέστερης ενυδάτωσης της μήτρας από την PEG κι εξαλείφθηκε το φαινόμενο εγκλωβισμού κόκκων NaCl. Παράλληλα, η PEG συνέβαλε στη διατήρηση του μεγέθους των πόρων ως προς το μέγεθος της αρχικής κοκκομετρίας NaCl που χρησιμοποιήθηκε.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θερμές ευχαριστίες εκφράζονται για τη χρηματοδότηση από τον Ειδικό Λογαριασμό Κονδυλίων Έρευνας του Ε.Μ.Π. της εκπόνησης της διδακτορικής διατριβής της Ιωάννας-Γεωργίας Αθανασούλια, στα πλαίσια της οποίας προέκυψαν τα παραπάνω αποτελέσματα, καθώς και στην Δρ. Νάντια Τοντόροβα στο Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος, για τη βοήθεια στη διεξαγωγή πειραμάτων SEM και τον Δρ. Δημήτρη Κορρέ, ΕΔΙΠ της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, για τη βοήθεια στη διεξαγωγή μετρήσεων DSC και TGA.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] L.M. Mathieu, M.O. Montjovent, P.E. Bourban, D.P. Pioletti, J.A.E. Månson. *J. Biomed. Mater. Res. (A)* 75(1) (2005) 89–97.
- [2] R. Scaffaro, F. Sutura, F. Lopresti. *Mater. Des.* 131 (2017) 334–342.
- [3] A.S. Neto, J.M.F. Ferreira. *Mater.* 11(9) (2018) 1702.
- [4] H.M. Yin, J. Qian, J. Zhang, Z.F. Lin, J.S. Li, J.Z. Xu, Z.M. Li. *Polym.* 8 (2016) 213.
- [5] S. Ghosh, J.C. Viana, R.L. Reis, J.F. Mano. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 18 (2007) 185-193.