



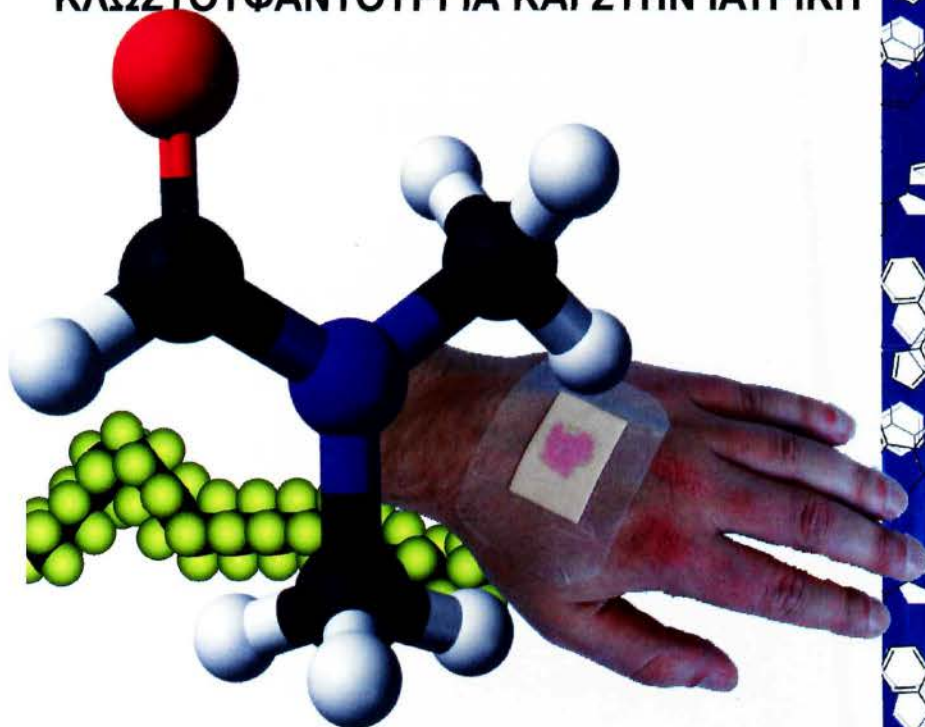
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ (Τ.Ε.Ι.) ΠΕΙΡΑΙΑ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΚΛΩΣΤΟΪΦΑΝΤΟΥΡΓΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΒΑΦΙΚΗΣ - ΕΞΕΥΓΕΝΙΣΜΟΥ

579

κλ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΕΞΥΠΝΑ ΚΑΙ ΕΥΦΥΗ ΠΗΚΤΩΜΑΤΑ
ΣΤΗΝ
ΚΛΩΣΤΟΪΦΑΝΤΟΥΡΓΙΑ ΚΑΙ ΣΤΗΝ ΙΑΤΡΙΚΗ**



**ΜΗΛΙΟΡΕΛΛΗ ΜΕΛΗΝΑ
&
ΠΑΠΑΓΡΗΓΟΡΙΟΥ ΑΝΑΣΤΑΣΙΑ**

ΠΕΙΡΑΙΑΣ, ΑΠΡΙΛΙΟΣ 2012





ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ (Τ.Ε.Ι) ΠΕΙΡΑΙΑ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΚΛΩΣΤΟΥΦΑΝΤΟΥΡΓΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΒΑΦΙΚΗΣ – ΕΞΕΥΓΕΝΙΣΜΟΥ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΕΞΥΠΝΑ ΚΑΙ ΕΥΦΥΗ ΠΗΚΤΩΜΑΤΑ ΣΤΗΝ ΚΛΩΣΤΟΥΦΑΝΤΟΥΡΓΙΑ ΚΑΙ
ΣΤΗΝ ΙΑΤΡΙΚΗ**



**ΜΗΛΙΟΡΕΛΛΗ ΜΕΛΗΝΑ
&
ΠΑΠΑΓΡΗΓΟΡΙΟΥ ΑΝΑΣΤΑΣΙΑ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ
Α. ΕΦΕΝΤΑΚΗ-ΜΑΥΡΟΜΑΤΗ**

ΠΕΙΡΑΙΑΣ, ΑΠΡΙΛΙΟΣ 2012

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε όσους συνέβαλλαν στην περαίωση αυτής της πτυχιακής εργασίας. Αρχικά, θερμές ευχαριστίες στην Κα. Αθηνά Εφεντάκη-Μαυρομάτη για τις ατέλειωτες ώρες που μας αφιέρωσε από τον προσωπικό της χρόνο, για την ανεκτίμητη βοήθεια της καθώς και για την ανεξάντλητη υπομονή της.

Επίσης, ευχαριστούμε ιδιαίτερω τις οικογένειες μας για την αμέριστη συμπαράσταση και κατανόηση τους.

Όλα αυτά δεν θα είχαν πραγματοποιηθεί αν δεν υπήρχε άψογη συνεργασία μεταξύ μας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η πτυχιακή αυτή εργασία βασίζεται στην χρησιμοποίηση θερμοευαίσθητων κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων με συγκεκριμένα χαρακτηριστικά για την εφαρμογή τους στην ιατρική. Με την χρήση αυτών των προϊόντων δημιουργήθηκαν μεμβράνες για διάφορους ιατρικούς σκοπούς. Έτσι αναλύεται το πώς έγινε η σύνθεση αυτών των μεμβρανών και το πώς επιτεύχθηκε η σταδιακή αποδέσμευση του φαρμάκου που περιέχεται σε αυτές. Η διείσδυση στον ανθρώπινο οργανισμό υποβοηθήθηκε με τη χρήση συγκεκριμένων υδροπηκτών. Επίσης επεξηγείται η συμβολή της ακτινοβολίας γ καθώς και η επίδραση του pH στην προετοιμασία αυτών των μεμβρανών.

ABSTRACT

This thesis is based on the use of heat-sensitive textiles with specific characteristics for medical application. These products were used for the creation of membranes for various medical purposes. Thereby it is analyzed how the composition of these membranes was accomplished and the way the gradual release of the drug contained therein was achieved. The penetration to the human body was aided by the use of specific hydrogels. Furthermore, it is explained the contribution of γ -radiation and the effect of pH on the preparation of these membranes.

ABSTRACT

Die Diplomarbeit basiert auf dem Einsatz von Wärme-empfindlichen Textilien mit besonderen Eigenschaften für ihre Anwendung im Bereich der Medizin. Aus diesen Produkten wurden Membranen für verschiedene medizinische Zwecke erstellt. Hiermit wird die Zusammensetzung der Membranen und der Erreich der allmählichen Freisetzung des darin enthaltenen Wirkstoffs analysiert. Das Eindringen in den menschlichen Körper wurde mit Hilfe von Verwendung von besonderen Hydrolysat erreicht. Außerdem wird auch der Beitrag der Strahlung- γ und die Wirkung des pH-Wertes auf die Herstellung dieser Membranen erklärt.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	ii
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	iii
ΠΕΡΙΛΗΨΗ (ABSTRACT)	iv
ΠΕΡΙΛΗΨΗ(ABSTRACT)	v
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	xi
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	xii
ΠΡΟΛΟΓΟΣ-ΕΙΣΑΓΩΓΗ	xv
ΣΚΟΠΟΣ	xvii

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΚΛΩΣΤΟΥΦΑΝΤΟΥΡΓΙΚΑ ΠΡΟΙΟΝΤΑ ΩΣ ΘΕΡΜΟΜΟΝΩΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

1.1 Ο Ιδανικός μονωτής	18
1.2 Αποθήκευση θερμότητας και θερμομονωτικές ίνες	19
1.2.1 Χρήση των αλάτων σε τήξη ως πρόσθετες φαρμακευτικές ουσίες	19
1.2.2 Πειραματικές εφαρμογές παρασκευής θερμομονωτικών νημάτων	21
1.2.3 Κοίλες ίνες	23
1.2.3.1 Πολυαμιδικές κοίλες ίνες (Νάιλον 6)	24
1.2.3.2 Πολυεστερικές κοίλες ίνες	25
1.2.3.3 Πολυακρυλικές κοίλες ίνες	25
1.2.4 Μονωτική δομή με υλικά αλλαγής φάσης	26
1.3 Θερμομόνωση μέσω επίστρωσης πολυμερούς	28
1.4 Αναπνεύσιμα υφάσματα	30
1.4.1 Αδιάβροχες αναπνεύσιμες επιστρώσεις	30
1.4.1.1 Τράβηγμα	30

1.4.1.2 Αντικατάσταση του διαλύτη	31
1.4.1.3 Διαχωρισμός των φάσεων	31
1.4.1.4 Εκχύλιση με διαλύτες	32
1.4.1.5 Βομβαρδισμός ηλεκτρονίων	32
1.4.1.6 UV-EB σκλήρυνση	32
1.4.1.7 Θρυμματισμένη επίστρωση αφρού	32
1.4.2 Αδιάβροχες αναπνεύσιμες μεμβράνες	33
1.4.2.1 Σύνθεση	33
1.4.2.2 Εφαρμογή	33
1.5 Επίστρωση αντιστατικής και θερμικής ενεργειακής απορρόφησης	33
1.6 Σχεδιασμός στρωμάτωσης θερμομονωτικών υφασμάτων	34

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΣΥΝΘΕΣΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΑΙ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΤΟΥ ΥΔΑΤΙΚΟΥ ΠΥΚΤΩΜΑΤΟΣ IPN-PNIPAAm

2.1 Εισαγωγή	38
2.2 Βελτίωση ιδιοτήτων θερμοευαίσθητων υδροπηκτών	40
2.3 Υλικά και μέθοδοι παρασκευής	41
2.3.1 Υλικά	41
2.3.2 Σύνθεση του υδατικού πηκτώματος PNIPAAm	41
2.3.3 Σύνθεση του υδατικού πηκτώματος IPN-PNIPAAm	41
2.3.4 Η LCST μέτρηση των υδροπηκτών IPN-PNIPAAm	43
2.3.5 Θερμοκρασία υαλώδους μετάβαση του υδροπήκτη IPN-PNIPAAm	43
2.3.6 Μηχανικές ιδιότητες	43
2.3.7 Μέτρηση της αναλογίας ισορροπημένης διόγκωσης των IPN-PNIPAAm Υδροπηκτών	44
2.3.8 Μέτρηση της κινητικής αποδιόγκωσης του IPN-PNIPAAm υδροπήκτη	44
2.3.9 In vitro απελευθέρωση λευκωματίνης από IPN-PNIPAAm υδροπήκτη	45

2.4 Αποτελέσματα και συζήτηση	46
2.4.1 Οι LCST συμπεριφορές των PNIPAAm υδροπηκτών	46
2.4.2 Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (Tg) του PNIPAAm υδροπήκτη	48
2.5 Μηχανικές ιδιότητες	49
2.5.1 Συντελεστής συμπίεσης	49
2.5.2 Μέτρο ελαστικότητας	50
2.6 Εσωτερική μορφολογία του υδροπήκτη	51
2.7 Διόγκωση ανάλογα με την θερμοκρασία δωματίου	53
2.8 Θερμοκρασιακή εξάρτηση του ισορροπημένου διογκωμένου δείκτη	54
2.9 Κινητική αποδιόγκωση του υδροπήκτη PNIPAAm	55
2.10 In vitro BSA απελευθέρωση από PNIPAAm υδροπήκτες	56
2.10.1 Αθροιστική θέση στους 22 °C	56
2.10.2 Αθροιστική θέση στους 37 °C	58
2.11 Συμπέρασμα	60

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΘΕΡΜΟΕΥΑΙΣΘΗΤΕΣ ΕΜΠΟΤΙΣΜΕΝΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ ΣΤΗΝ ΙΑΤΡΙΚΗ

3.1 Εισαγωγή	62
3.2 Ευφυή υλικά αλλαγής φάσης στην Ιατρική	63
3.3 Προετοιμασία θερμοευαίσθητων μεμβρανών μέσω ακτινοβολίας	64
3.4 Πειραματική εφαρμογή	65
3.4.1 Υλικά	65
3.4.2 Ακτινοβολία	66
3.4.3 Μόσχευμα συμπολυμερισμού	66
3.4.4 Σύνθεση του μοσχεύματος συμπολυμερούς	67
3.5 Διαγνωστική επεξεργασία αποτελέσματος	67
3.5.1 Με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)	67
3.5.2 Με θερμοσταθμική ανάλυση (TGA)	67

3.5.3 Με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)	67
3.6 Ποιοτικά αποτελέσματα	68
3.6.1 α) Μετρήσεις in vivo	68
β) Ταχύτητα μετάδοσης υδρατμών (MVTR)	68
γ) Δοκιμή διαπερατότητας αέρα	68
3.6.2 Μελέτες απελευθέρωσης in vitro	69
3.7 Αποτελέσματα	69
3.7.1 Στάδια εμβολιασμού του πολυεστέρα	69
3.8 Μελέτη της δομής εμβολιασμένου υφάσματος	73
3.8.1 Θερμοσταθμική ανάλυση	73
3.8.2 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)	74
3.8.3 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)	75
3.9 Η διαπερατότητα του αέρα και η Ταχύτητα μετάδοσης υδρατμών του νερού (MVTR)	76
3.10 Η Θερμοκρασία ως παράγοντας συμπεριφοράς	77
3.11 Ιατρική εφαρμογή σε υδροχλωρική τετρακυκλίνη in vitro (T-HCl) θέση	78
3.12 Συμπέρασμα	79

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Επίδραση pH σε θερμοευαίσθητες ταινίες

4.1 Εισαγωγή	81
4.2 Στόχος-Σκοπός	81
4.3 Πειραματική εφαρμογή	82
4.3.1 Υλικά που χρησιμοποιήθηκαν	82
4.3.2 Προετοιμασία και χρήση του μοσχεύματος	82
4.3.3 Πειραματική διαδικασία	83
4.4 Αποτέλεσμα και συζήτηση	84
4.4.1 Εμβολιασμός μοσχεύματος σε σχέση με τη δόση της ακτινοβολίας	84

4.4.2 Η διόγκωση σε σχέση με τη θερμοκρασία	85
4.4.3 Η διόγκωση σε σχέση με το pH	86
4.4.4 Υπέρυθρα φάσματα (FTIR-ATR)	87
4.5 Συμπέρασμα	88
ΣΥΝΟΨΗ	89
ΠΑΡΑΠΟΜΠΕΣ	91

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

ΠΙΝΑΚΑΣ 1:	18
Θερμική αγωγιμότητα των συσσωματωμένων ινών, με πυκνότητα της τάξεως του 0.5 (m cc ⁻¹).	
ΠΙΝΑΚΑΣ 2:	23
Αποτελέσματα μεταβολών στο ποσοστό της προσθήκης βαμβακιού.	
ΠΙΝΑΚΑΣ 3:	26
Χαρακτηριστικά των υλικών αλλαγής φάσης (PCM).	
ΠΙΝΑΚΑΣ 4:	42
Τροφοδοσία σύνθεσης και δείγμα ID για την προετοιμασία του IPN.	
ΠΙΝΑΚΑΣ 5:	54
Ισορροπημένη διόγκωση λόγω του υδροπήκτη PNIPAAm, σε θερμοκρασία δωματίου.	
ΠΙΝΑΚΑΣ 6:	73
Mole κλάσματα AA / NIPAAm σε τροφοδοσίες και συμπολυμερές.	

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

ΣΧΗΜΑ 1:	18
Απορρόφηση θερμότητας και θερμομόνωση του Solar-a.	
ΣΧΗΜΑ 2:	35
Πίεση υδρατμών διαφόρων ειδών υφασμάτων σε συνάρτηση με το χρόνο.	
ΣΧΗΜΑ 3:	37
Δυναμική απορρόφηση υγρασίας, σε ύφασμα-ταινία-ύφασμα, σε συνάρτηση με το χρόνο.	
ΣΧΗΜΑ 4:	47
Απεικόνιση των δεδομένων LCST του κανονικού και IPN-PNIPAAm υδροπήκτη.	
ΣΧΗΜΑ 5:	48
Θερμοκρασία υαλώδης μετάπτωσης T_g ($^{\circ}\text{C}$) των υδροπηκτών IPN-PNIPAAm σε συνάρτηση με τη σχέση βάρους (W).	
ΣΧΗΜΑ 6:	50
Απεικόνιση του αρχικού συντελεστή συμπίεσης (KPa) του διογκωμένου υδροπήκτη IPN-PNIPAAm.	
ΣΧΗΜΑ 7:	51
Απεικόνιση του συντελεστή αντοχής (KPa) ενός διογκωμένου υδροπήκτη IPN-PNIPAAm.	
ΣΧΗΜΑ 8:	52
Απεικόνιση από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης των νηπών, διογκωμένων υδροπηκτών IPN-PNIPAAm.	
ΣΧΗΜΑ 9:	53
Απεικόνιση από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης του διογκωμένου υδροπήκτη IPN-PNIPAAm.	

ΣΧΗΜΑ 10:	54
ESR του υδροπλήκτη IPN-PNIPAAm σε συνάρτηση με την θερμοκρασία (°C).	
ΣΧΗΜΑ 11:	55
Κατακράτηση του νερού (%) σε συνάρτηση με το χρόνο (min).	
ΣΧΗΜΑ 12:	57
Αθροιστική απελευθέρωση (%) σε συνάρτηση με το χρόνο (min), (22 °C).	
ΣΧΗΜΑ 13:	59
Αθροιστική απελευθέρωση (%) σε συνάρτηση με το χρόνο (min), (37 °C).	
ΣΧΗΜΑ 14:	60
Αθροιστική απελευθέρωση (%) σε συνάρτηση με το χρόνο (min), (22 °C και 37 °C).	
ΣΧΗΜΑ 15:	70
Διακύμανση του βαθμού εμποτισμού ακρυλικού οξέος σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του θειικού σιδήρου.	
ΣΧΗΜΑ 16:	71
Διακύμανση του βαθμού εμποτισμού του ακρυλικού οξέος σε συνάρτηση με τη δόση της ακτινοβολίας.	
ΣΧΗΜΑ 17:	72
Διακύμανση του βαθμού εμποτισμού σε συνάρτηση με τη διακύμανση της σύνθεσης μονομερούς.	
ΣΧΗΜΑ 18:	74
Βάρος πολυεστερικού υφάσματος (%) σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία (°C). (Θερμογράφημα)	
ΣΧΗΜΑ 19:	75
Απεικόνιση από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (α) ύφασμα πολυεστέρα, (β) εξευγενισμένο ύφασμα με γ-ακτινοβολία και (γ) επεξεργασμένο ύφασμα με PAA/PNIPAAm	

ΣΧΗΜΑ 20:	76
Ροή θερμότητας (Mw) σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία (°C). (DSC)	
ΣΧΗΜΑ 21:	77
Διακύμανση της διαπερατότητας αέρα και MVTR σε συνάρτηση με το μόσχευμα σύνθεσης.	
ΣΧΗΜΑ 22:	78
Παραλλαγή της ισορροπίας διόγκωσης με τη θερμοκρασία σε συνάρτηση με το βαθμό του επανεμβολιασμού.	
ΣΧΗΜΑ 23:	79
Αθροιστική αποδέσμευση του φαρμάκου από ύφασμα PET-g-PAA/PNIPAAm με το βαθμό του εμβολιασμού	
ΣΧΗΜΑ 24:	83
Δομή και μηχανισμός συρρίκνωσης για τύπο-χτένας NIPAAm μπολιασμένων PTFE-g-AAC ταινιών.	
ΣΧΗΜΑ 25:	85
Εμβολιασμός Μοσχεύματος (%) των NIPAAm επάνω σε PTFE-g-AAC (98% μόσχευμα), σε συνάρτηση με την προ-ακτινοβολία με ρυθμό δόσης ακτινοβολίας.	
ΣΧΗΜΑ 26:	86
Εμβολιασμός Μοσχεύματος (%) των NIPAAm επάνω σε PTFE-g-AAC (98% μόσχευμα), σε συνάρτηση με την προ-ακτινοβολία.	
ΣΧΗΜΑ 27:	87
Διόγκωση (%) σε συνάρτηση με διαφορετικές τιμές pH,σε θερμοκρασία δωματίου.	
ΣΧΗΜΑ 28:	88
Υπέρυθρα φάσματα του PTFE, NIPAAm, AAC, και(PTFE-g-AAC)-g-NIPAAm.	

ΠΡΟΛΟΓΟΣ-ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ένα ιδανικό ύφασμα ένδυσης, από άποψη θερμικής άνεσης, θα πρέπει να έχει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά : (1) υψηλή θερμική αντοχή για την προστασία από το κρύο, (2) χαμηλή αντίσταση υδρατμών, για την αποτελεσματική μεταφορά της θερμότητας σε συνθήκες καταπόνησης και (3) ταχεία μεταφορά υγρών εφίδρωσης, για τη αποτελεσματική μεταφορά θερμότητας και την εξάλειψη της δυσάρεστης αίσθησης της αφής που οφείλεται στον ιδρώτα κάτω από αντίξοες συνθήκες καταπόνησης.

Δημιουργήθηκε προστατευτικός ρουχισμός (π.χ. ρούχα για σκι, ορειβασία) για πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, για την εξόρμηση Trans στην Ανταρκτική, ο οποίος κατασκευάστηκε από μικροπορώδεις μεμβράνες σε συνδυασμό με υψηλές κλωστοϋφαντουργικές επιδόσεις, επίσης διαπιστώθηκε ότι ήταν αντιανεμικός και αδιάβροχος, ώστε να «αναπνέει» για να επιτρέπει στους υδρατμούς του σώματος να διαφεύγουν.

Για το σκοπό αυτό, προτιμούνται τα είδη ένδυσης που παρέχουν υψηλό βαθμό μόνωσης με τον μικρότερο δυνατό όγκο. Για τέτοιες εφαρμογές, έχουν προταθεί αναπνεύσιμες μεμβράνες και επενδύσεις, καθώς και εμβαπτισμένες ίνες με υψηλές προδιαγραφές σε συνδυασμό με ανακλαστικά υλικά [1 – 3] .

Η προστασία του ατόμου σε ένα ψυχρό περιβάλλον εξαρτάται κυρίως από τους ακόλουθους παράγοντες :

(1) τη μεταβολική θερμότητα, (2) τη θερμοκρασία, (3) τη θερμομόνωση, (4) τη διαπερατότητα του αέρα και τέλος (5) τον τρόπο μετάδοσης υδρατμών.

Η επιβίωση του χρήστη στις δύσκολες καιρικές συνθήκες της Ανταρκτικής εξαρτάται από την ισορροπία των απωλειών θερμότητας λόγω των παραγόντων (2)-(3)-(4)-(5) και η παραγωγή θερμότητας οφείλεται στη μεταβολική θερμότητα (1).

Το ερευνητικό ινστιτούτο περιβαλλοντικής μελέτης Ιατρικής Αμερικανικού Στρατού (USARIEM) [4], έχει εξετάσει τις επιπτώσεις της θερμοκρασίας και του ψυχρού ανέμου σε ένα ανθρώπινο σώμα και ανέφερε ότι η αίσθηση της ζέστης και του κρύου σε ταχύτητες ανέμου από 2 έως 32 ($m s^{-1}$) μπορεί να είναι οι παρακάτω :

32 °C ζεστή

28 °C ευχάριστη

22 °C δροσερή

16 °C πολύ δροσερή

10 °C κρύα

5 °C πολύ κρύα

0 °C πάρα πολύ κρύα

-5 °C εκτεθειμένη επιφάνεια του προσώπου παγώνει

- 24 °C εκτεθειμένη επιφάνεια του προσώπου παγώνει εντός ενός λεπτού

- 32 °C εκτεθειμένη επιφάνεια του προσώπου παγώνει εντός μισού λεπτού

Η αίσθηση του κρύου εξαρτάται από τη θερμοκρασία καθώς και την ταχύτητα του ανέμου. Σε ψυχρά κλίματα, η εξέταση της επίδρασης ψυχρού ανέμου είναι πολύ σημαντική, διότι το 80% των απωλειών θερμότητας οφείλεται σε αυτόν.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την αιολική ενέργεια μπορούν να αποδοθούν από τον τύπο Siple Passel :

$$H = [10,45 + \text{Sqrt}(V) - V][33 - T_A]$$

Όπου : H = η απώλεια θερμότητας από το σώμα σε (kcal m⁻² h⁻¹)

V = η ταχύτητα του ανέμου σε (m s⁻¹)

T_A = η θερμοκρασία του αέρα σε °C

Η θερμοκρασία του δέρματος κάτω από συνθήκες ηρεμίας είναι ως και 33 °C .Η σημαντικότητα του παράγοντα 'θερμοκρασία' εξαρτάται από το πόσο χρονικό διάστημα χρειάζεται ώστε να παγώσει η εκτεθειμένη σάρκα. Όταν ο συντελεστής του ψυχρού ανέμου (H) είναι 1000 ο άνθρωπος αισθάνεται πολύ κρύο (περιβάλλον), όταν είναι 1200 αισθάνεται πάρα πολύ κρύο (περιβάλλον).

Όταν ο συντελεστής ψυχρού ανέμου (H) είναι 1400, η εκτεθειμένη σάρκα, παγώνει σε 20 λεπτά, όταν είναι 1800, η εκτεθειμένη σάρκα, παγώνει σε 10 λεπτά και όταν είναι 2400, παγώνει σε 1 λεπτό.

ΣΚΟΠΟΣ

Σκοπός της πτυχιακής εργασίας είναι η μελέτη και η εξαγωγή συμπερασμάτων από εργασιών ερευνητών στις οποίες έχουν μελετηθεί κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα για ιατρικούς σκοπούς. Τα προϊόντα μετά από χημικές επεξεργασίες, απέκτησαν ειδικά χαρακτηριστικά ώστε να χρησιμοποιηθούν για ιατρικές εφαρμογές.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΚΛΩΣΤΟΥΦΑΝΤΟΥΡΓΙΚΑ ΠΡΟΙΟΝΤΑ ΩΣ ΘΕΡΜΟΜΟΝΩΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

1.1 Ο Ιδανικός μονωτής

Ένα κλωστούφαντουργικό υπόστρωμα που χρησιμοποιείται για θερμομόνωση, θα πρέπει να έχει τη δυνατότητα να παγιδεύει το μέγιστο ποσό του αέρα, σε αυτό η συμβολή της ίνας είναι δευτερεύον παράγοντας, π.χ. 95% αέρας και 5% ίνες > 90% αέρας και 10% ίνες > 75% αέρας και 25% ίνες.

Πίνακας 1: Θερμική αγωγιμότητα των συσσωματωμένων ινών, με πυκνότητα της τάξεως του 0,5 ($m\ cc^{-1}$)

Ίνα	Θερμική Αγωγιμότητα [$mW\ (mK)^{-1}$]
Βαμβάκι	71
Μαλλί	54
Μετάξι	50
PVC	160
Οξική κυτταρίνη	230
Νάilon	250
Πολυεστέρας	140
Πολυαιθυλένιο	340
Πολυπροπυλένιο	120
Αέρας	25

Είναι προφανές από τον **Πίνακα 1**, ότι υφαντικές ίνες είναι πολύ καλύτεροι αγωγοί της θερμότητας από τον αέρα.

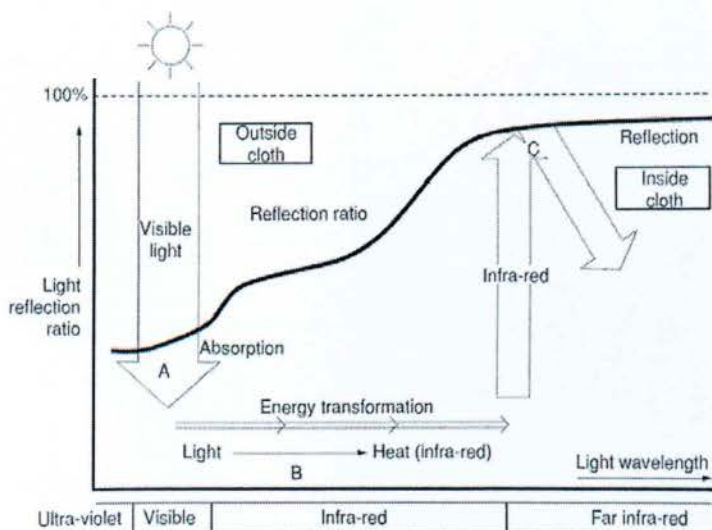
Ως εκ τούτου, ο ιδανικός μονωτής είναι αυτός που διαθέτει εγκλωβισμένο αέρα. Ωστόσο πρέπει να υπάρχει κάποιο μέσο για να παγιδευτεί ο αέρας.

Εκτός από τον παράγοντα του εγκλωβισμένου αέρα, υπάρχει δυνατότητα αύξησης της θερμομονωτικής ικανότητας των ενδυμάτων με χρήση παραγόντων όπως, η αποθηκευμένη θερμότητα, η ενσωμάτωση υλικών αλλαγής φάσης, η εφαρμογή των οποίων μελετάται ευρέως σήμερα από την επιστημονική κοινότητα

1.2 ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΜΟΝΩΤΙΚΕΣ ΙΝΕΣ

1.2.1 Χρήση των αλάτων σε τήξη ως πρόσθετες φαρμακευτικές ουσίες

Το ζirkόνιο, το οξειδίο του μαγνησίου ή το οξειδίο του σιδήρου μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως σωματίδια πλήρωσης στο τηγμένο πολυμερές για την παραγωγή θερμομονωτικού πολυεστέρα, πολυαμιδίου, πολυαιθυλενίου, πολυπροπυλενίου καθώς και σε άλλες ίνες. Με την εφαρμογή της αρχής της θερμομόνωσης, η θερμική αναγέννηση των ινών, ενεργοποιεί την μοριακή κίνηση μέσω της θερμότητας του ομογενούς υποστρώματος. Για παράδειγμα, το ζirkόνιο, το μαγνήσιο ή το οξειδίο του σιδήρου, όταν αναμειγνύονται σε βιομηχανοποιημένες ίνες, έχουν απορρόφηση ακτινοβολίας 60 mW με μήκος κύματος 8 – 14 μm σε θερμοκρασία σώματος των 36 °C.



Σχήμα 1. Απορρόφηση θερμότητας και θερμομόνωση του Solar-a

Οι ίνες αυτές είναι κατάλληλες για την δημιουργία αθλητικών και χειμερινών ενδυμάτων τα οποία χρησιμοποιούνται από άτομα που εργάζονται σε εξαιρετικά ψυχρές περιοχές.

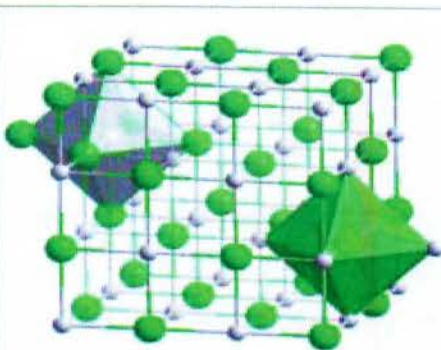
Υπάρχουν δύο πιθανοί τρόποι θερμομόνωσης :

- η χρησιμοποίηση ενός παθητικού μονωτικού υλικού που διαφυλάττει τη θερμότητα του σώματος
- η χρησιμοποίηση ενός ενεργητικού μονωτικού υλικού, δηλαδή μιας δραστικής ύλης ως προσθετικό υλικό ή ως επικάλυψη η οποία απορροφά θερμότητα.

Η οικογένεια των κεραμικών της υπέρυθρης περιοχής της ακτινοβολίας ενεργοποιούμενη από τη θερμοκρασία του σώματος, ανήκει στην πρώτη κατηγορία των μονωτικών υλικών.

Τα ενεργά μονωτικά υλικά που ανήκουν στη δεύτερη κατηγορία, είναι εκείνα που στα ηλεκτρικά θερμαντικά υλικά μετατρέπουν την ηλεκτρική ενέργεια μιας μπαταρίας σε θερμική ενέργεια (SnO_2 , BaSO_4 , ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Kaolin και MgO) και δημιουργούν μια άλλη καινούργια, αυτή των έξυπνων υλικών [5].

Το καρβίδιο των ενώσεων του Ζιρκονίου (ZrC), έχει χρησιμοποιηθεί για τα εξαιρετικά του χαρακτηριστικά, τα οποία είναι η απορρόφηση και η αποθήκευση θερμότητας σε ένα νέο τύπο συσώρευσης θερμότητας, που ενεργοποιείται από την ηλιακή ενέργεια και συμμετέχει στην κατασκευή και άλλων οικιακών συσκευών θέρμανσης νερού και γεννήτριες μεγάλης κλίμακας. Το καρβίδιο του Ζιρκονίου (ZrC) αντανακλά το φως των μεγάλων μηκών κύματος άνω των 2μm, αλλά απορροφά την ενέργεια του φωτός στα μικρά μήκη κύματος (<2 μm), που αποτελούν το 95% του ηλιακού φωτός, και το μετατρέπει σε αποθηκευμένη θερμική ενέργεια. Οι ερευνητές επίσης χρησιμοποίησαν αυτό το καρβίδιο του ζιρκονίου σε πολυαμίδιο ή σε ίνες πολυεστέρα [6]. Έτσι ανέπτυξαν την τεχνολογία ώστε συμπεριέλαβαν την σκόνη του καρβιδίου του Ζιρκονίου μέσα στον πυρήνα των συνθετικών ινών, σε συνεργασία με την εταιρία Uniteka για αποθήκευση ηλιακής ενέργειας.



Άλλες ονομασίες

ζιρκονίου (IV) καρβίδιο

Αναγνωριστικά

Αριθμός CAS [12070-14-3](#)

Σταθερές

Μοριακός τύπος ZrC

Γραμμομοριακή μάζα 103,235 g mol⁻¹

Εμφάνιση γκρι ανθεκτικός στερεός

Πυκνότητα 6,73 g cm⁻³

Σημείο τήξης 3532 °C

Σημείο βρασμού 5100 °C

Διαλυτότητα νερό αδιάλυτο

Διαλυτότητα διαλυτό στο συμπυκνωμένο H₂SO₄, HF, HNO₃

1.2.2 Πειραματικές εφαρμογές παρασκευής θερμομονωτικών νημάτων

Οργανισμός [7], αποκάλυψε, επίσης, την κατασκευή ελαστικών νημάτων συγκράτησης από πολυεστέρα που περιέχει την ομάδα IV των καρβιδίων μετάλλων μετάβασης (καρβίδιο του τιτανίου TiC, καρβίδιο του ζirkονίου ZrC, καρβίδιο του αφνίου HfC). Έτσι, ένα μείγμα από 95 μέρη πολυεστέρα και πέντε μέρη καρβίδιο του Ζirkονίου έχει λιώσει και περιστρέφεται με ταχύτητα 3100 m min^{-1} , και θερμική κατεργασία σε θερμοκρασία $425 \text{ }^\circ\text{C}$ για να παραχθούν ελαστικά νήματα (B) που εμφανίζουν επιμήκυνση 4,5% στους $185 \text{ }^\circ\text{C}$ και οι συμβατικές ίνες πολυεστέρα που σε επαφή με θερμαινόμενο σύστημα σε θερμοκρασία $285 \text{ }^\circ\text{C}$ να δώσει νήματα (A) με ξηρά θερμότητα συρρίκνωσης της τάξης του 4,5%. Τα διαπλεκόμενα νήματα A και B και η μετέπειτα συστροφή παράγουν υφάσματα που εκτίθενται σε θερμοκρασία επιφάνειας αρχικά $21,1 \text{ }^\circ\text{C}$ και $24,5 \text{ }^\circ\text{C}$, κατόπιν το δείγμα εκτίθεται σε πηγή των 100 W για 10 λεπτά. Μετά την έκθεση στο φως των ενδυμάτων επιδρά θερμότητα $23,2 \text{ }^\circ\text{C}$ στο ύφασμα για 5 και 10 λεπτά για την θερμοαποθηκευτικά τους ικανότητα.

Εταιρία [8], δημοσιοποίησε την παραγωγή μονωτικών αντιστατικών ινών πολυεστέρα. Ένα μείγμα που έχει λιώσει περιέχει πολυεστέρα και 20% κόκκων που περιλαμβάνουν 4:1 μείγμα κεραμικής σκόνης που περιέχει 70 μέρη Sb_2O_5 και 30 μέρη SnO_2 (μέγεθος σωματιδίων $<1\mu\text{M}$) και ένα μέρος αδιπικό οξύ (πολυμερές γλυκόλη-βουτυλενίου). Μία μονάδα ίνας έδειξε θερμοκρασία επιφάνειας $53,5 \text{ }^\circ\text{C}$ μετά από έκθεση στο φως (300W) για 60 sec και αντίσταση επιφάνειας $3,0 \times 10^9 \Omega$, μετά από έκθεση θερμοκρασία επιφάνειας $46,5 \text{ }^\circ\text{C}$ και αντίσταση επιφάνειας $5,2 \times 10^{12} \Omega$, για τις ίνες που δεν περιέχουν κεραμική σκόνη.

Ερευνητής [9], ζήτησε να σχηματιστούν ίνες πολυεστέρα με θερμική αποθήκευση και θερμικές μονωτικές ιδιότητες. Η αποθήκευση θερμότητας αυτών των ινών δημιουργείται με διαβροχή πορώδων υλικών σε οργανικές ενώσεις με σημείο τήξης $10 - 50 \text{ }^\circ\text{C}$, σε θερμότητα τήξης $> = 20 \text{ mJ (mg)}^{-1}$ και θερμοκρασία κρυστάλλωσης $10 - 45 \text{ }^\circ\text{C}$.

Εταιρία [10], έχει αναφέρει την ανάπτυξη των θερμοαποθηκευτικών και των ηλεκτρικά αγωγίμων ακρυλικών ινών, με ηλεκτρική αγωγιμότητα $> 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ σε χειμερινά και αθλητικά ρούχα.




Έπρεπε να έχουν παραχθεί ίνες με υψηλή αποθήκευση θερμότητας και ακτινοβολίας [11].

Ένα μείγμα που περιέχει 15% spandex ίνες που έχουν αλουμίνα, πυρίτιο, Τιτάνιο ή Pt σε αναλογία 10:82:35 και 85% βαμβάκι, έδειξε **θερμική αγωγιμότητα**

$4,906 \times 10^{-4} \text{ W (cm } ^\circ\text{C)}^{-1}$ και **συγκράτηση θερμότητας** 28,6%. Μια γυναικεία κάλτσα [12], που είναι μείγμα που περιλαμβάνει 6,4% spandex ίνες που περιέχουν αλουμίνα, πυρίτιο, Τιτάνιο και Pt σε 10:82:3:5 αναλογία, 24,1% ακρυλικές ίνες και 13,5 % ίνες νάιλον παρουσίασαν επίσης **θερμική αγωγιμότητα** $3,525 \times 10^{-4} \text{ W (cm } ^\circ\text{C)}^{-1}$ και **συγκράτηση θερμότητας** 42,3%.

Συμπεραίνουμε, ότι αυξήθηκε η συγκράτηση της θερμότητας και μειώθηκε η θερμική αγωγιμότητα όταν άλλαξε η μίξη των διαφόρων υλικών, δηλαδή προστέθηκαν διάφορες συνθετικές ίνες και μειώθηκε το βαμβάκι. Δηλαδή ισχύει το εξής :

Πίνακας 2: Αποτελέσματα μεταβολών στο ποσοστό της προσθήκης βαμβακιού

Βαμβάκι (%)	Θερμική αγωγιμότητα $\text{W (cm } ^\circ\text{C)}^{-1}$	Συγκράτηση θερμότητας (%)
		

1.2.3 Κοίλες ίνες

Η χρήση των κοίλων ινών, οι οποίες αντικατέστησαν τις κυλινδρικές ίνες, επηρεάζει τις φυσικές ιδιότητες του προϊόντος.

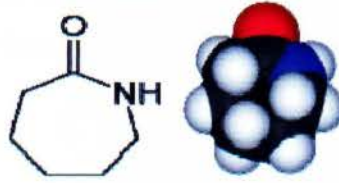
Ερευνητής [13], χρησιμοποιεί μια εμπειρική προσέγγιση για να αποδείξει ότι η θερμική αγωγιμότητα των ενιαίων ινών κατά μήκος του άξονα τους είναι περίπου **δέκα φορές μεγαλύτερη** απ' όσο η θερμική αγωγιμότητα σε μια εγκάρσια κατεύθυνση προς τον άξονα των ινών.

Μια ελαφρά κοίλη ίνα ενός θερμομονωτικού υφάσματος για χειμωνιάτικα ρούχα έχει παραχθεί από την εταιρία [14]. Στη σύνθεση της περιέχει 98 μέρη **νάιλον-6*** και 2 μέρη στεατικό νάτριο επεξεργασμένο με $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, τα σωματίδια έχουν λιώσει και νηματοποιηθεί για να σχηματίσουν ίνες με βαθμό κοιλότητας κατά 30%, η οποία έγινε και για υφάσματα που παρουσιάζουν μεταφορά θερμότητας $1,6 \times 10^{-4} \text{ W (cm } ^\circ\text{C)}^{-1}$, άρα οι κοίλες ίνες παρουσιάζουν μειωμένη μεταφορά θερμότητας.

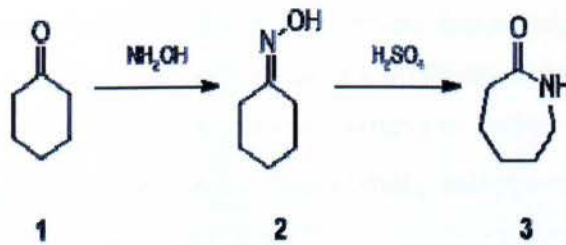
Επίσης έγιναν δοκιμές με κοίλες ίνες τετράγωνου σχήματος από 96 μέρη **νάιλον-6*** και 4 μέρη καρβιδίου του ζirkονίου για τη δημιουργία υφασμάτων.

1.2.3.1 Πολυαμιδικές κοίλες ίνες (Νάιλον 6)

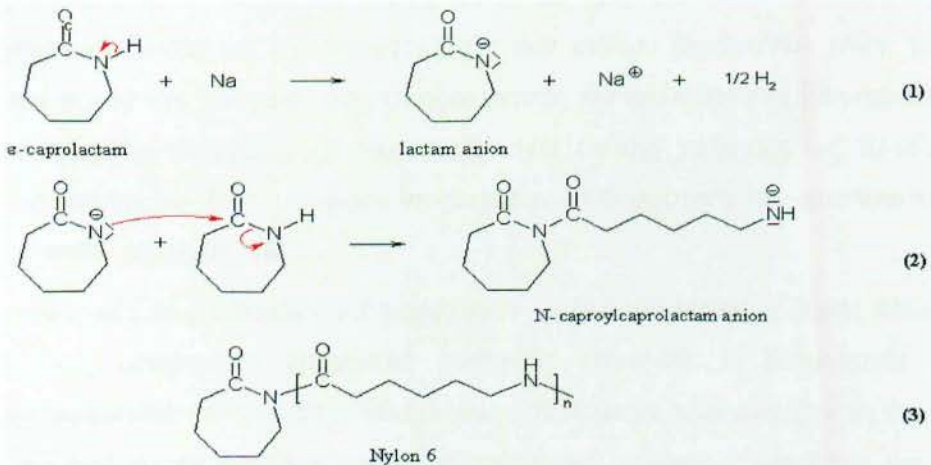
Το Νάιλον 6* που χρησιμοποιείται σε αυτή τη διαδικασία, γίνεται μόνο από το ένα είδος μονομερούς που ονομάζεται καπρολακτάμη.



Η καπρολακτάμη συντίθεται από κυκλοεξανόνη (1), η οποία μετατρέπεται σε οξίμη (2). Η αντίδραση αυτής της οξίμη με θειικό οξύ προκαλεί την αναδιάταξη Beckmann για να δώσει καπρολακτάμη (3):



Η επαγωγή του πολυμερισμού λακτάμης εμφανίζεται σε δύο στάδια :



- Πρώτο βήμα : Η καπρολακτάμη αντιδρά πρώτα με Na, για να δώσει ανιόντα λακτάμης (1).

- Δεύτερο βήμα : Τα ανιόντα λακτάμης (ενεργοποίηση του μονομερούς) επιτίθενται στον άνθρακα καρβονυλίου καπρολακτάμης και προστίθενται σε αυτό. Άνοιγμα δακτυλίου οδηγεί στο σχηματισμό των ανιόντων N- καπρολακτάμης (2).

Έτσι, ένα άλλο μόριο που παράγεται μπορεί να αντιδράσει και πάλι με τον ίδιο τρόπο. Αυτό συμβαίνει ξανά και ξανά ώστε να παράγει μια μακρά αλυσίδα των Perlon (3).

1.2.3.2 Πολυεστερικές κοίλες ίνες

Έχουν παραχθεί κοίλες υγροσκοπικές μονωτικές πολυεστερικές ίνες με καλή αντοχή στη τριβή [15]. Μια σύνθεση που περιλάμβανε 100 μέρη άλας νατρίου της αιθυλενογλυκόλης 5-συμπολυμερές του τετραφθαλικού οξέος με θειικό φώσφορο και τρία μέρη πολυαιθυλενογλυκόλης που αποτελούν τον πυρήνα, και πολυεστέρα όπως το θηκάρι, έχουν λιώσει μαζί με αναλογία PET/COT (50:50), γίνεται σε ένα ύφασμα και στη συνέχεια σε επεξεργασία με αλκαλικό διάλυμα για να διαλυθεί και να δώσει μια ελαφρύ μόνωση στο ύφασμα με 146 mm απορρόφηση του νερού και καλή αντίσταση τριβής.

Δηλαδή, πολυεστερικές ίνες που είναι υγροσκοπικές κοίλες ίνες με υλικά αλλαγής φάσης οι οποίες έχουν καλή αντίσταση στη τριβή.

1.2.3.3 Πολυακρυλικές κοίλες ίνες

Επίσης δοκιμάστηκαν ακρυλικές κοίλες ίνες, που χρησιμοποιούνται στα μονωτικά ενδύματα. Χρησιμοποιούνται για την προετοιμασία των κοίλων μεμβρανών ινών, για την επεξεργασία του νερού στα τρόφιμα, στις φαρμακευτικές και ηλεκτρονικές βιομηχανίες και σε σταθμούς πυρηνικής ενέργειας. Οι ίνες αυτές είναι επίσης χρήσιμες ως πρόδρομες ουσίες για τις ίνες άνθρακα, διότι μπορούν να διαχέουν τη θερμότητα πιο αποτελεσματικά από ότι τα συμβατικά ακρυλικά [16].

Κοίλες ακρυλικές ίνες μπορούν να παραχθούν με μέθοδο υγρής ή ξηρής κλώσης ή με τη μορφή ενός εσωτερικού γραμμικού συνεχούς καναλιού. Η Βιομηχανία Toray αποκάλυψε μια διαδικασία για την κατασκευή κοίλων ακρυλικών ινών γυρίζοντας ένα υγρό που περιέχει συμπολυμερές ακρυλονιτριλίου-μεθακρυλικού οξέος ως μια θήκη και υλικό αλλαγής φάσης πολυβινυλαλκοόλη ως έναν πυρήνα. Η προκύπτουσα κοίλη ακρυλική ίνα είχε χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή κοίλων ανθρακικών ινών οι οποίες χρησιμοποιούνται στα σύνθετα υλικά.

1.2.4 Μονωτική δομή με υλικά αλλαγής φάσης

Τα υλικά αλλαγής φάσης (PCM) απορροφούν ενέργεια κατά τη διάρκεια της διαδικασίας θέρμανσης. Αν τα PCM δεν την απορροφούσαν, αυτή η ενέργεια θα μεταφερόταν στο περιβάλλον κατά τη διάρκεια μιας αντίστροφης διαδικασίας ψύξης. Το αποτέλεσμα μόνωσης εξαρτάται από τη θερμοκρασία και το χρόνο. Τα υλικά αλλαγής φάσης (PCMS) ως εκ τούτου δεν είναι νέα. Υπάρχουν σε διάφορες μορφές στη φύση. Το πιο κοινό παράδειγμα ενός υλικού αλλαγής φάσης είναι αυτό του νερού σε θερμοκρασία 0 °C, που κρυσταλλώνει καθώς αλλάζει από υγρό σε στερεό (πάγος). Η αλλαγή φάσης συμβαίνει επίσης όταν το νερό θερμαίνεται σε θερμοκρασία 100 °C, όπου γίνεται ατμός. Περισσότερα από 500 διαφορετικά υλικά αλλαγής φάσης έχουν ερευνηθεί από διάφορες επιστημονικές ομάδες [17]. Ωστόσο, η χρήση των ειδικών θερμοφυσικών ιδιοτήτων των υλικών αλλαγής φάσης (PCMS) για τη βελτίωση της θερμικής μόνωσης υφαντουργικών υλών κατέστη δυνατή μόνον με την παγίδευσή τους σε μικροκάψουλες, οι οποίες είχαν διάμετρο 1μm μέχρι 6μm.

Πίνακας 3: Χαρακτηριστικά των υλικών αλλαγής φάσης (PCM)

PCM	Σημείο κρυστάλλωσης(°C)
Εύρος θερμοκρασίας -25 °C έως 20 °C	
Δωδεκάνιο	-15,5
Τριδεκάνιο	-8,8
Τετραδεκάνιο	-0,2
Πενταδεκάνιο	4,8
Εξιδεκάνιο	-12,2
Επταδεκάνιο	-16,5
PCM	Σημείο τήξης (° C)
Εύρος θερμοκρασίας 25 °C μέχρι 40 °C	
Οχτωδεκάνιο	28,2
Εννιαδεκάνιο	32,1
Εικοσιδεκάνιο	36,8

Ερευνητής [18], έχει δημιουργήσει μεμβράνες για μόνωση από τη ζέστη και το κρύο σε μια βασική δομή.

Για το σκοπό αυτό, τα υλικά αλλαγής φάσης (PCMS) με θερμοκρασία κρυστάλλωσης από -25 °C έως και 20 °C επιλέχθηκαν, για την ελαχιστοποίηση των εκπομπών θερμότητας προς το εξωτερικό περιβάλλον. Ακόμη τα υλικά αλλαγής φάσης (PCMS) με σημεία τήξης 25 °C έως 40 °C επιλέχθηκαν, για να μειωθεί η απορρόφηση της θερμότητας από το εξωτερικό περιβάλλον.

Ερευνητές [19], πρωτοστάτησαν στην χρήση υλικών αλλαγής φάσης για την διαχείριση της θερμοκρασίας προσαρμοσίμων υφασμάτων. Πολυεστέρας, βαμβάκι, νάιλον 66 και μάλλινα υφάσματα βελτιώθηκαν με υδατικά διαλύματα πολυαιθυλενογλυκόλης ή ένα από τα κρυσταλλικά υλικά (2,2-διμεθυλ-1, 3-προπανοδιόλη ή 2-υδροξυμεθυλο-2-μεθυλο-1,3-προπανοδιόλη). Τέτοια υφάσματα παρουσίασαν μέχρι και 250% μεγαλύτερη θερμική αποθήκευση και ιδιότητες απελευθέρωσης από ό,τι τα συνήθη υφάσματα. Έχει επίσης αποδειχθεί η χωρητικότητα αποθηκευμένης ενέργειας των κοίλων ινών πολυπροπυλενίου και ρεγίων -βισκόζης, τα οποία είναι γεμάτα με υδατάνθρακα κατά τη διάρκεια της θερμικής αποθήκευσης που είναι μεταξύ 230 K και 330 K, τα οποία αντιστοιχούν σε -43 °C και 37 °C, αντίστοιχα, σύμφωνα με τον τύπο :

$$T_k = T_c + 273,15 (\approx 273),$$

Όπου T_k = θερμοκρασία σε Κέλβιν και T_c = θερμοκρασία σε βαθμούς Κελσίου

Ερευνητές [20], χρησιμοποίησαν κοινά υφάσματα. Τα πρώτα ενδύματα αλλαγής φάσης έγιναν με επικάλυψη των υφασμάτων αυτών με PEG 1000, το οποίο είναι κηρώδες στερεό πολυαιθυλενογλυκόλης. Η αλλαγή φάσης των υφασμάτων διαρκεί περίπου 20 λεπτά. Έπειτα τα ενδύματα αποκτούν τις αρχικές τους μονωτικές ιδιότητες. Η δομή του PEG 1000 αλλάζει από μαλακή σε στερεή σύμφωνα με τη θερμοκρασία, η οποία απορροφά τη θερμότητα όταν μαλακώνει και την απελευθερώνει όταν στερεοποιείται.

Εταιρία [21], έχει αναφέρει σαν εφαρμογή τη χρήση του εικοσιδεκάνιου, εννιαδεκάνιου, οχτωδεκάνιου και επταδεκάνιου ως υλικά αλλαγής φάσης για μονωτικά υφάσματα.

Μερικά υδατικά πηκτώματα μπορούν να διαμορφώσουν το μέγεθος της διόγκωσης τους για την αντιμετώπιση των περιβαλλοντικών ερεθισμάτων όπως η θερμοκρασία, το pH, η χημική ουσία, η εκπομπή ακτινοβολίας, το ηλεκτρικό πεδίο κ.ά.

Η ιδιότητα αυτή βρίσκει εφαρμογές όχι μόνο στη κατασκευή θερμομονωτικών έξυπνων υφασμάτων αλλά και ποικίλες εφαρμογές στην ιατρική οι οποίες θα αναπτυχθούν σε επόμενο κεφάλαιο.

Το θερμοευαισθητοποιημένο υδατικό πήκτωμα καταστρέφεται και διαλυτοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίας λόγω της μικρής αντοχής του σ' αυτές [22 – 23]. Η μεταβολή του όγκου του συμβαίνει μέσα σε ένα πολύ στενό εύρος θερμοκρασιών. Η διαπερατότητα του νερού μέσα από το υδατικό πήκτωμα μπορεί να αλλάξει σαν από «on-off» διακόπτη, σύμφωνα με την θερμοκρασία περιβάλλοντος. Επομένως, τα προϊόντα αυτά είναι ικανά να προσαρμοστούν στις συνθήκες περιβάλλοντος και χαρακτηρίζονται ως ευφυή υλικά. Μπορούν έτσι να χρησιμοποιηθούν ως επικαλύψεις ώστε να σταθεροποιηθεί η θερμοκρασία των υφασμάτων, η δραστηριότητα ελέγχου των ενζύμων και των συστημάτων χορήγησης φαρμάκων.

1.3 Θερμομόνωση μέσω επίστρωσης πολυμερούς

Η μεταφορά θερμότητας μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω της αγωγής, της επαγωγής και της ακτινοβολίας σε ένα αντικείμενο, από τη θερμή πλευρά προς την ψυχρή πλευρά του αντικειμένου.

-Στη μεταφορά μέσω «**αγωγής**», η θερμότητα κινείται από την θερμότερη περιοχή κατά μήκος της ψυχρότερης περιοχής σε ένα στατικό υλικό.

-Στη μεταφορά μέσω «**ανταλλαγής**», ποσότητες υγρού ή αερίου θερμαίνονται και μεταφέρονται σε ψυχρότερη περιοχή, όπου και προκαλούν την θέρμανσή της. Μπορεί να υπάρξει διάδοση μεταξύ στερεών και υγρών ή αέριων σωμάτων.

-Για την μετάδοση της θερμότητας με αγωγή ή με μεταφορά χρειάζεται η παρουσία της ύλης (στερεά, υγρά ή αέρια). Η θερμότητα όμως διαδίδεται και στο κενό. Γνωστό παράδειγμα στη φύση είναι η θέρμανση της Γης από τον Ήλιο, όπου δεν συμβαίνει μέσο διάδοσης. Ο τρόπος αυτός διάδοσης της θερμότητας λέγεται διάδοση με ακτινοβολία. Στη μεταφορά μέσω «**ακτινοβολίας**», η θερμική ακτινοβολία διαδίδεται στο χώρο με ηλεκτρομαγνητικά κύματα (όμοια με τα φωτεινά), απορροφάται από τα διάφορα σώματα και τα θερμαίνει. Η μετάδοση θερμότητας με ακτινοβολία θεωρείται συνήθως αμελητέα σε χαμηλές θερμοκρασίες και έτσι δεν λαμβάνεται υπόψιν.

Το PVS και το PU (πολυουρεθάνη) για παράδειγμα ως υλικά επίστρωσης, χρησιμοποιούνται ευρέως για θερμομόνωση. Αυτά χρησιμοποιούνται πάντοτε σε αφρώδη, αναπτυσσόμενη μορφή.

Είναι θερμομονωτικά λόγω της συμβολής του εγκλωβισμένου αέρα σ' αυτά ή άλλων αερίων για τη συνολική θερμική μόνωση [24].

Η συνολική θερμική αγωγιμότητα (λ_F) ενός υλικού πολυμερούς, είναι το άθροισμα των συνιστώσεων λ_G , λ_R , λ_S και $\lambda_C \rightarrow (\lambda_F) = \lambda_G + \lambda_R + \lambda_S + \lambda_C$,

όπου G = το αέριο στο κελί, R = η ακτινοβολία στο κελί του αφρού, S = η αγωγιμότητα μέσα από το στερεό και C = η αγωγή του φυσικού αερίου.

Η υψηλότερη αντίσταση στη ροή της θερμότητας προέρχεται από τον αέρα ο οποίος παγιδεύεται στο κελί.

Σε κενό αέρος, όπως προαναφέρθηκε, έχουμε την χαμηλότερη θερμική μόνωση που είναι, 25 MW m^{-1} . Επομένως, τα πολυμερή υλικά υπό τη μορφή αφρού, έχουν περισσότερο εγκλωβισμένο αέρα άρα και βελτιωμένη θερμική μόνωση. Ο συντελεστής, λ_S (αγωγιμότητα μέσα στο στερεό) ο οποίος εξαρτάται από το είδος του πολυμερούς, συμβάλλει περίπου κατά 30% στη συνολική αντίσταση για τη ροή θερμότητας.

Επομένως, το είδος του πολυμερούς που χρησιμοποιείται στους θερμικούς μονωτές είναι το επόμενο σημαντικό στοιχείο που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά το σχεδιασμό μιας θερμομόνωσης. Οι άλλες δύο συνεισφορές, δηλαδή, λ_R λόγω της ακτινοβολίας του αφρού και της λ_C λόγω της κατακόρυφης μεταφοράς του φυσικού αερίου, διατηρείται στα βέλτιστα επίπεδα από τον κατάλληλο σχεδιασμό της δομής των κυττάρων της επένδυσης του αφρού.

Σε ακραίες καιρικές συνθήκες (ψυχρές) απαιτούνται τα εξής :

- αναπνεύσιμες μεμβράνες και επενδύσεις
- μείγματα προσομοιάζουσα με φτερά
- συσσωμάτωμα, στρώμα από λεπτής διατομής ίνας
- ανακλαστικά υλικά
- συνδυασμός

1.4 Αναπνεύσιμα υφάσματα

Για να αποφευχθεί η συμπύκνωση του ιδρώτα σε ένα ένδυμα, απαιτείται τα υφάσματα να αναπνέουν. Τα ενδύματα μπορούν επίσης να υγρανθούν από την βροχή ή την χιονόπτωση ή τις αθλητικές δραστηριότητες [25 – 28].

Η υγρασία διαχέεται μέσα από τα ρούχα και μπορεί να φτάσει το ανθρώπινο δέρμα. Όταν η υγρασία εξατμίζεται, ο χρήστης αισθάνεται κρύο και άβολα. Ένα ύφασμα που αναπνέει μπορεί να είναι αδιάβροχο, λόγω της τεράστιας διαφοράς μεταξύ του μεγέθους των σταγονιδίων νερού και του μορίου των υδρατμών. Τα σταγονίδια του νερού έχουν διάμετρο 100 μm, ενώ τα μόρια των υδρατμών έχουν διάμετρο 0,0004 μm, δηλαδή υπάρχει μια διαφορά της τάξεως του 250000 μεταξύ αυτών των 2 μεγεθών [25].

Αδιάβροχα αλλά διαπερατά υφάσματα, από διάφορες συνθετικές ίνες έχουν σχεδιαστεί για ενδύματα του σκι, φόρμες, αδιάβροχα, και ένδυση ορειβασίας.

Έχει περιγραφεί η χρήση ενός υφάσματος κατασκευασμένο από νάιλον, για κούρσα με έλκηθρο το 1986 στην Αλάσκα.

Ένα γάντι νάιλον με επένδυση Gore-Tex είχε επίσης σχεδιαστεί για το σκοπό αυτό. Τα αναπνεύσιμα υφάσματα μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κύριες κατηγορίες, οι οποίες είναι οι εξής:

- επιχρισμένα υφάσματα
- πολυστρωματικά υφάσματα
- υψηλής πυκνότητας υφάσματα

1.4.1 Αδιάβροχες αναπνεύσιμες επιστρώσεις

Το μικροπορώδες ημιπερατό υπόστρωμα αναπνέει μέσω των διαπερατών πόρων. Διαφορετικές τεχνικές έχουν χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή ημιπερατών επιστρώσεων και ταινιών.

1.4.1.1 Τράβηγμα

Για ορισμένα πολυμερή, το διαξονικό τράβηγμα παράγει μικροσκοπικά δάκρυα σε όλη την έκταση της μεμβράνης, τα οποία εξασφαλίζουν την κατάλληλη μικροπορώδη δομή. Για παράδειγμα, οι PTFE [29] μεμβράνες χρησιμοποιούνται στο Gore-Tex (πολυστρωματικά δύο και τριών στρωμάτων). Η λεπτή μικροπορώδης μεμβράνη είναι

κατασκευασμένη από ένα στερεό φύλλο PTFE [29]. Στη μορφή αυτή, η αντοχή εφελκυσμού τριπλασιάστηκε. Οι κατασκευαστές υποστηρίζουν ότι σε αυτές τις μεμβράνες PTFE περιέχονται περίπου εννέα δισεκατομμύρια πόροι ανά τετραγωνική ίντσα, ο όγκος των πόρων αυτών είναι έως 80% και το ανώτατο όριο μεγέθους των πόρων είναι 0,2 μm .

1.4.1.2 Αντικατάσταση του διαλύτη

Σε αυτή την διαδικασία, ένα πολυμερές διαλύεται σε νερό μαζί με διαλύτη, το μείγμα αυτό επικαλύπτει αραιά το ύφασμα. Η πορώδης δομή έχει αναπτυχθεί περνώντας μέσα από ένα μπάνιο πήξης όπου το νερό εκτοπίζει το διαλύτη.

Για παράδειγμα, το κλωστούφαντουργικό υπόστρωμα είναι κολλημένο με διάλυμα πολουρεθάνης, όπου το DMF [30] χρησιμοποιείται αποκλειστικά ως διαλύτης, καθώς το ύφασμα περνά μέσα από ένα λουτρό πήξης που περιέχει νερό όπου το νερό αντικαθιστά το διαλύτη δίνοντας μια πορώδη κατασκευή.

1.4.1.3 Διαχωρισμός των φάσεων

Το πολυμερές επίστρωμα εφαρμόζεται από ένα μείγμα που αποτελείται από ένα πτητικό διαλύτη, με σημείο βρασμού υψηλότερο από αυτό που δεν περιέχει διαλύτη. Η καταβύθιση του πολυμερούς ως μικροπορώδες στρώμα παρουσιάζεται ως αληθινός διαλύτης ο οποίος εξατμίζεται γρηγορότερα κατά τη διάρκεια της μετέπειτα διαδικασίας ξήρανσης.

Για παράδειγμα, η βασική πολουρεθάνη Useccoat σύστημα 2000, λειτουργεί σύμφωνα με αυτή την αρχή. Εδώ, το χαμηλότερο σημείο βρασμού του διαλύτη (μεθυλαιθυλοκετόνη) εξατμίζεται προνομιακός, όπως το ύφασμα περνά μέσα από το φούρνο, αυξάνοντας έτσι τη συγκέντρωση των μη διαλυτών στην επικάλυψη. Όταν η συγκέντρωση του μη-διαλύτη φθάσει σε κρίσιμο επίπεδο, η πολουρεθάνη καθιζάνει σε μια εξαιρετικά πορώδη μορφή και ο υπόλοιπος διαλύτης και ο μη διαλύτης εξατμίζονται από την επικάλυψη, όπως το ύφασμα περνά μέσα από το φούρνο. Τα υφάσματα που χρησιμοποιούνται για ένδυση ώστε να διατηρούν το σώμα θερμό σε ψυχρό καιρό ή για αθλητικές δραστηριότητες έχουν πόρους σε επίστρωση λεπτού στρώματος πολουρεθάνης.

1.4.1.4 Εκχύλιση με διαλύτες

Πολύ λεπτά υδατοδιαλυτά άλατα ή άλλες ουσίες μπορούν να συμπεριληφθούν στο πολυμερές, στη συνέχεια εξάγονται από το αποξηραμένο λεπτό στρώμα ινών από το στρώμα επικάλυψης για να δημιουργηθεί μια μικροπορώδη δομή.

1.4.1.5 Βομβαρδισμός ηλεκτρονίων

Έχει αναπτυχθεί μια διαδικασία για να επικαλυφθεί το στρωμένο ύφασμα με μικροπόρους βομβαρδίζοντας τη πολυμερή επίστρωση με δέσμη ηλεκτρονίων. Η τεχνική περιλαμβάνει την τροφοδοσία του επικαλυμμένου υφάσματος ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια, που παράγουν ηλεκτρόνια υψηλής τάσης τα οποία μπορεί να εστιάζονται σε διακριτικές κατευθύνσεις που τρυπάνε την επίστρωση χωρίς να καταστραφεί το ύφασμα από κάτω.

1.4.1.6 UV-EB σκλήρυνση

Η διαδικασία με ακτινοβολία χρησιμοποιείται για την παρασκευή μικροπορώδων ταινιών κατά την επεξεργασία των κατάλληλων μονομερών με δέσμη ηλεκτρονίων ή υπεριώδους ακτινοβολίας, οπότε ονομάζεται ακτινοβολία ωρίμανσης.

Η ακτινοβολία ωρίμανσης έχει τα εξής πλεονεκτήματα σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους:

- 1) χαμηλή κατανάλωση ενέργειας
- 2) χαμηλή ρύπανση του περιβάλλοντος
- 3) γρήγορη εφαρμογή και κατά συνέπεια γρήγορη επεξεργασία
- 4) σύντομο χρόνο εκκίνησης

1.4.1.7 Θρυμματισμένη επίστρωση αφρού

Αφρώδες και παχύρρευστο πλέγμα είναι μηχανικά επιστρωμένο και αποξηραμένο επάνω σε ύφασμα. Έτσι σχηματίζονται πόροι μεγάλης επιφάνειας, οι οποίοι είναι σταθεροποιημένοι με καλανδάρισμα μέσω πίεσης η οποία παράγει ένα μικροπορώδες ύφασμα. Έχει μελετηθεί η σχέση μεταξύ του πάχους της ένδυσης και των ψυχρών καιρικών συνθηκών τις οποίες αντιμετώπισε ένας ποδηλάτης όταν η θερμοκρασία ήταν από $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$ έως $24\text{ }^{\circ}\text{C}$. Για να διατηρηθεί μια φυσιολογική θερμοκρασία σώματος ($33\text{ }^{\circ}\text{C} - 36\text{ }^{\circ}\text{C}$) το χειμώνα σε μια μοτοσυκλέτα χωρίς προστατευτική ασπίδα, με μεγάλου πάχους ένδυσης

(μέσος όρος πάχους ενδυμασία των 20 mm) μέσα σε αντιανεμική στολή, απαιτούνται 5 °C , είναι αποτελεσματική όμως μόνο, αν ο ιδρώτας δεν συσσωρεύεται στο εσωτερικό της ένδυσης.

1.4.2 Αδιάβροχες αναπνεύσιμες μεμβράνες

1.4.2.1 Σύνθεση

Μικροπορώδης επίστρωση πλήρως εμποτισμένη με ένα υδρόφιλο πολυμερές, (Thintech), είναι τοποθετημένη μεταξύ του εξωτερικού και εσωτερικού υφάσματος ενός ενδύματος.

Επιπλέον γίνεται πλαστικοποίηση μικρού πάχους πολυμερούς (Thintech) για την θερμομόνωση του υφάσματος.

1.4.2.2 Εφαρμογή

Με την εφαρμογή της συγκεκριμένης μεθόδου, εμποδίζεται η διείσδυση της βροχής, του χιονόνερου ή του χιονιού σε κάποιο ένδυμα ενώ εμποδίζεται η συσσώρευση της υγρασίας στο εσωτερικό του.

1.5 Επίστρωση αντιστατικής και θερμικής ενεργειακής απορρόφησης

Η επένδυση αποτελείται από 5 – 90%, από πολύ λεπτά σωματίδια οξειδίου του Sb(αντιμόνιο)-Sn(κασσίτερος) (από <math><0,1\mu\text{m}</math>

Πολυεστερικά υφάσματα που επεξεργάστηκαν με υδατικό ακρυλικό γαλάκτωμα (ακρυλική ρητίνη μελαμίνης), περιέχουν το 20% των 0,005 μm σωματιδίων ATO και ξηραίνονται για να σχηματίσουν ένα ύφασμα που παρουσιάζει μειωμένη δραστηριότητα ηλεκτρικού φορτίου για ένα λεπτό. Η πάνω και η κάτω θερμοκρασίες είναι 27 °C και 26 °C αντίστοιχα, μετά την ακτινοβολήση με λαμπτήρα 300W στους 20 °C και με σχετική υγρασία 60% [31].

Το θερμομονωτικό, ημιπερατό και αδιάβροχο νάιλον [32] έχει παραχθεί με επίστρωση από πολυουρεθάνη, που περιέχει 2 – 4% ανόργανη ψιλή σκόνη (από οξείδια Sb και οξείδια του SnO_2) και καρβίδιο του ζirkονίου έχοντας αντοχή μετατροπής στη θερμική φωτοαπορρόφηση. Η επικάλυψη του νάιλον υφάσματος έδειξε αντίσταση στο νερό υπό πίεση η οποία είναι $(x)> = 7000\text{g m}^{-2} \rightarrow (x)> = 0,7 \times 10^{-3} \text{ kg cm}^{-2}$ σε 24 ώρες και διαπερατότητα υγρασίας η οποία είναι $(y)> = 0,6 \text{ kg cm}^{-2}$.

Η συγκόλληση αλάτων μέσω της επίδρασης υπέρυθρης ακτινοβολίας έχει επίσης επιτευχθεί για την παραγωγή μονωτικών θερμικών υφασμάτων. Το θερμομονωτικό ύφασμα δημιουργήθηκε με την εμβάπτιση του σε γαλάκτωμα που περιέχει άλατα ευαίσθητα στην υπέρυθη ακτινοβολία και πολυμερή. Το γαλάκτωμα ενισχύθηκε με άλατα μετάλλων, που προστέθηκαν στην εμβάπτιση. Άλλη προσπάθεια έγινε με την εφαρμογή από μικροκάψουλες που περιέχουν μικρές ποσότητες PCM (υλικά αλλαγής φάσης) για να βελτιωθεί η θερμική μόνωση των προστατευτικών ενδυμάτων για πολύ ψυχρές περιοχές. Υπενθυμίζουμε ότι τα PCM αλλάζουν την κατάσταση τους (στερεά, υγρή) μέσα σε ορισμένο εύρος θερμοκρασιών και έχει τη δυνατότητα να αποθηκεύει την ενέργεια κατά τη διάρκεια της αλλαγής φάσης και στη συνέχεια να την απελευθερώνει σε θερμοκρασία κρυστάλλωσης. Επίσης σε αυτά τα ενδύματα που εφαρμόζεται η επίστρωση με υλικά φάσης υπάρχει δυνατότητα να παραχθεί μικρού βάρους ένδυμα με πολύ καλές θερμομονωτικές ικανότητες. Έτσι παρουσιάζεται, εφαρμόζοντας μια επίστρωση με πυκνό 50g m^{-2} σε μια συστάδα ινών πυκνότητας 180g m^{-2} , η θερμομονωτική δυνατότητα συγκρίνεται με μια συστάδα πυκνότητας 360g m^{-2} . Αποτέλεσμα των ανωτέρων είναι να μπορούν να παραχθούν ελαφριά και λεπτά υφάσματα που επιτρέπουν την άνεση στην κίνηση και τον αθλητισμό στο κρύο [18].

1.6 Σχεδιασμός στρωμάτωσης θερμομονωτικών υφασμάτων

Σε ψυχρό περιβάλλον, στις περισσότερες περιπτώσεις, χρησιμοποιούνται στρωματοειδή υφάσματα και όχι ένα ενιαίο ύφασμα [33 – 40]. Υπό τις συνθήκες αυτές (σε ψυχρό περιβάλλον), τα δύο πιο σημαντικά χαρακτηριστικά των υφασμάτων, είναι οι υδρατμοί και η μεταφορά θερμότητας [41].

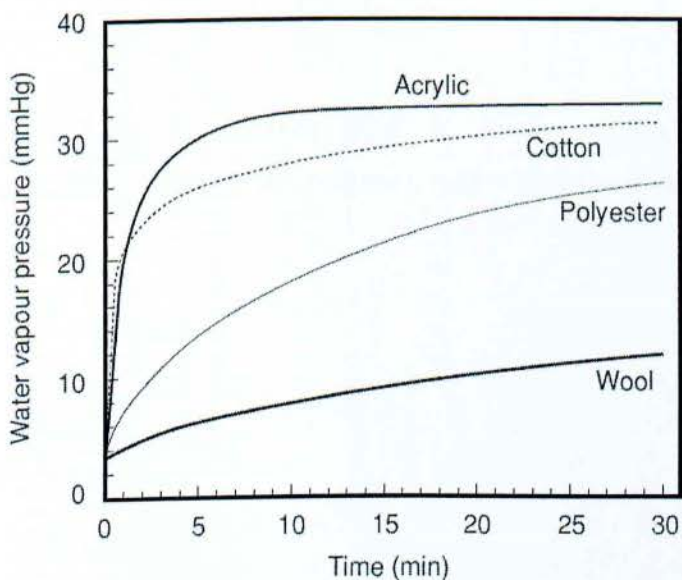
Επίσης αναφέρεται ότι η μεταφορά του νερού δεν επηρεάζεται σημαντικά από τα χαρακτηριστικά της φύσης της επιφανείας του υφάσματος (δηλαδή αν αυτή είναι υδρόφοβη ή υδρόφιλη). Από την άλλη πλευρά, όταν το νερό σε υγρή μορφή έρθει σε επαφή με ένα ύφασμα, (όπως στην περίπτωση της εφίδρωσης), η διαβροχή της επιφάνειας του υφάσματος παίζει σημαντικό ρόλο στον καθορισμό των υδρατμών, ανάλογα με την μεταφορά δια μέσου των στρωματοειδών υφασμάτων.

Σε μια τέτοια περίπτωση, το χαρακτηριστικό της ύγρανσης, καθορίζει την ποσότητα νερού(σε υγρή μορφή) και τον χρόνο που χρειάζεται για να απλωθεί στην εξωτερική πλευρά της επιφάνειας καθώς και στο εσωτερικό του υφάσματος. Επίσης καθορίζει το

ποσοστό των υδρατμών οι οποίοι θα μεταφερθούν μέσω των στρωματοειδών υφασμάτων. Οι συνολικοί υδρατμοί και τα χαρακτηριστικά μεταφοράς θερμότητας ενός υφάσματος πρέπει να εξαρτιούνται από άλλους παράγοντες, π.χ από την απορρόφηση των υδρατμών των ινών, το πορώδες, την πυκνότητα και το πάχος του υφάσματος, κλπ. Στην παρούσα μελέτη, μεγαλύτερη έμφαση δόθηκε στην επίδραση της χημικής φύσης των ινών, που αποτελούν ένα ύφασμα.

Η δυναμική των υδρατμών και η μεταφορά της θερμότητας στην παροδική κατάσταση έχουν ερευνηθεί για τα υφάσματα από πολυεστέρα, από ακρυλικό, βαμβάκι και μαλλί.

Το συνολικό ποσοστό διάχυσης των υδρατμών εξαρτάται από το ρυθμό μεταφοράς του ατμού και την απορρόφηση ατμών από τις ίνες, οι οποίες είναι μεταξύ τους αλληλένδετες. Το ποσό του νερού από τη μεταφορά του ατμού εξαρτάται από την κλίση της καμπύλης της τάσης των ατμών που αναπτύσσεται σε ένα στρώμα υφάσματος, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 2**.



Σχήμα 2. Πίεση υδρατμών διαφόρων ειδών υφασμάτων σε συνάρτηση με το χρόνο.

Όταν ένα ύφασμα υπόκειται σε συγκεκριμένες περιβαλλοντικές συνθήκες, το πραγματικό ποσοστό μεταφοράς υδρατμών διαφέρει σημαντικά, ανάλογα με τη φύση των

ινών, ακόμη και όταν οι άλλες παράμετροι είναι σχεδόν ίδιες, όπως η πυκνότητα, το πορώδες και το πάχος.

Ερευνητής [42], έχει μελετήσει σε βάθος τη δυναμική μεταφοράς του ατμού της υγρασίας της ένδυσης. Καθαρὰ υφάσματα μελετήθηκαν για να καθοριστεί η επιρροή τους στην δυναμική υγρασία της επιφανείας του σώματος και στη μεταφορά της υγρασίας σε κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα. Έτσι χρησιμοποιήθηκε μια προσομοίωση της εφίδρωσης του δέρματος, επί της οποίας τέθηκαν τα υφάσματα δοκιμής που διέθεταν ένα ενσωματωμένο υγρόμετρο ένδυσης ώστε να γίνεται συνεχής μέτρηση της υγρότητας της επιφανείας τους.

Οι θερμομονωτικές ιδιότητες των μη υφασμένων υφασμάτων εξαρτώνται από το μέγεθος των πόρων και τη διατομή ενός υφάσματος, το οποίο είναι συνάρτηση της λεπτότητας ινών και της πυκνότητας των υλικών. Η συνολική θερμική αντίσταση R από ύφασμα σε συνάρτηση με το πραγματικό πάχος του υλικού δίνεται από τη σχέση:

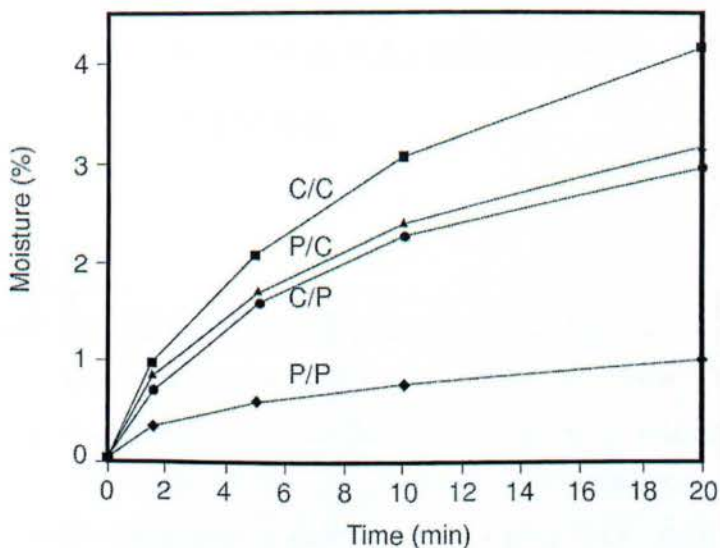
$$\lambda_{total} = \lambda_{sa} + \lambda_r$$

$$R[m^2 K w^{-1}] = L / \lambda_{total}$$

Όπου λ_{total} = η θερμική αγωγιμότητα ($W m^{-1} K^{-1}$), λ_{sa} = η συνδυασμένη θερμική αγωγιμότητα των στερεών ινών και του αέρα και L = το πάχος του δείγματος (m).

Το πάχος του υλικού εξαρτάται από την συμπίεση P (Pa):

$$L=L(P)$$



Σχήμα 3. Δυναμική απορρόφηση υγρασίας, σε ύφασμα-ταινία-ύφασμα, σε συνάρτηση με το χρόνο. Όπου C/C = Βαμβάκι/Βαμβάκι (συνδεσμολογία διπλής ύφανσης), P/P = Πολυεστέρας/Πολυεστέρας

Έτσι, το υλικό που δείχνει την ίδια l_{total} θα παρουσιάσει την καλύτερη αντοχή, υπό την ίδια συμπίεση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΣΥΝΘΕΣΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΑΙ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΤΟΥ ΥΔΑΤΙΚΟΥ ΠΗΚΤΩΜΑΤΟΣ IPN-PNIPAAm

2.1 Εισαγωγή

Τα τελευταία έτη, υπήρξε σημαντική αύξηση στην έρευνα και την ανάπτυξη των συνθετικών πολυμερών στους κλάδους της βιοϊατρικής, της μικροηλεκτρονικής και της τεχνολογικής εφαρμογής [43]. Η ακτινοβολία κατά την διαδικασία εμβολιασμού χρησιμοποιείται για την τροποποίηση της σύνθεσης της επιφάνειας των πολυμερικών βιοϋλικών χωρίς αλλαγή των μηχανικών ιδιοτήτων τους [44]. Σημαντικός παράγοντας για τη τροποποίηση των υλικών του πολυμερούς και τον εμβολιασμό των μονομερών του, θεωρείται η τεχνολογική επεξεργασία με ακτινοβολία. Επίσης μεγάλης σημασίας, θεωρείται η θερμική ευαισθησία του πολυμερούς σε συνάρτηση με τις διακυμάνσεις της θερμοκρασίας, από το οποίο καθορίζεται η ευφυής και απαιτητική συμπεριφορά του. Μία τέτοια συμπεριφορά, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να αναζητηθούν έξυπνα υλικά με nano ή micro διαστάσεις, όπως το ζελέ, τα σωματίδια, τα μικήλλα, και οι κάψουλες. Αυτορυθμιζόμενα συστήματα χορήγησης φαρμάκων έχουν ερευνηθεί για τις εφαρμογές τους κατά την σταδιακή αποδέσμευση ορμονών και άλλων φαρμάκων.

Τα συστήματα ελεγχόμενης αποδέσμευσης έχουν χρησιμοποιηθεί για τη χορήγηση φαρμάκων σε προκαθορισμένη δόση, σε μία μακρά περίοδο [45 – 51] για να ξεπεραστούν οι ανεπάρκειες των συμβατικών μορφών δοσολογίας με σκοπό την ενίσχυση του θεραπευτικού επιπέδου συγκέντρωσης φαρμάκου, χωρίς τοξικότητα και την ευκολία χορήγησης τους στους ασθενείς. Θα ήταν ιδανικότερο και επωφελέστερο, εάν το φάρμακο μπορούσε να χορηγηθεί από μια συσκευή που θα ανταποκρίνεται στις φυσιοπαθολογικές ενδείξεις από μια επίμονη ασθένεια. Ως έξυπνο υλικό χορήγησης φαρμάκων, αποδείχθηκε το πολυ (N ισοπρόπυλο-ακρυλαμίδιο) (PNIPAAm) υδατικό πήκτωμα λόγω της συμπεριφοράς του διαχωρισμού της μιας φάσης του με τις εξωτερικές αλλαγές θερμοκρασίας. Οι PNIPAAm [52] υδροπηκτίνες είναι γνώστες για τον διαχωρισμό της ασυνεχούς φάσης τους, κοντά στη θερμοκρασία μετάβασης (T_{TR}) ή της κατώτερης κρίσιμης

θερμοκρασίας διάλυσης (LCST) τους και εμφανίζουν μια ξαφνική συρρίκνωση του όγκου τους σε θερμοκρασία άνω δεξιά από την LCST [53 – 54]. Η μετάβαση αυτή ελέγχεται κυρίως από την ταχεία μεταβολή υδροφιλικότητας και υδροφοβικότητας μεταξύ των υποομάδων του υδατικού πηκτώματος, και η καταβύθιση λαμβάνει χώρα κατόπιν θέρμανσης [55 – 58].

Ωστόσο, κατά τη διάρκεια μερικών εφαρμογών, ένας προφανής περιορισμός της κανονικότητας του υδατικού πηκτώματος PNIPAAm [52] είναι η κακή μηχανική ιδιότητα του σε μια πολύ διογκωμένη κατάσταση, όταν αυτή χρησιμοποιείται ως μηχανισμός χορήγησης φαρμάκων. Λόγω του μη βιοαποδομήσιμου χαρακτήρα της, είναι επιθυμητή, η χειρουργική αφαίρεση τους μετά την απελευθέρωση των φαρμάκων. Αν το εμφύτευμα ήταν πολύ μαλακό και έσπαγε εύκολα κατά το χειρισμό, θα ήταν δύσκολο να αφαιρεθεί εντελώς με παραδοσιακές χειρουργικές διαδικασίες [59 – 61]. Οι κακές μηχανικές ιδιότητες και η γρήγορη απελευθέρωση των φαρμάκων σε μια κανονική μάζα πολυμερούς ανά μονάδα όγκου, οδηγεί σε διόγκωση του υδατικού πηκτώματος PNIPAAm. Μια μικρότερη μάζα πολυμερούς ανά μονάδα όγκου, οδηγεί σε κακές μηχανικές ιδιότητες και πολλούς ανοιχτούς χώρους ή αυλάκια για τα εμποτισμένα φάρμακα, για την γρήγορη απελευθέρωση τους προς τα έξω. Οι ασθενείς μοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διογκωμένων συστημάτων παράδοσης φαρμάκων PNIPAAm οδηγούν επίσης σε ένα γρήγορο ρυθμό απελευθέρωσης του φαρμάκου από το αποθεματικό σύστημα των φαρμάκων.

Για την διόρθωση των μειονεκτημάτων αυτών, έχουν προταθεί κάποιες τροποποιήσεις, όπως είναι ο συμπολυμερισμός του PNIPAAm με υδρόφοβα συμμονομερή. Στην μέθοδο αυτή, δηλαδή στον συμπολυμερισμό μη θερμοευαισθητοποιημένων ριζών, οφείλεται η αποδυνάμωση σε μεγάλο βαθμό ή η εξάλειψη της θερμικής ευαισθησίας του PNIPAAm και η θερμοκρασία αλλαγής φάσης ή οι αλλαγές της LCST [53,62 – 63].

Έτσι λοιπόν προτείνεται μια εναλλακτική λύση για να ξεπεραστούν οι ελλείψεις στη μεταφορά των φαρμάκων της PNIPAAm, χωρίς να επηρεάζεται η θερμορρυθμιζόμενη ιδιότητα του. Αυτή η εναλλακτική λύση χρησιμοποιεί την έννοια των αλληλοδιαπερατών δικτύων του πολυμερούς (IPN) στη δομή του PNIPAAm του υδατικού πηκτώματος με σκοπό την αύξηση της μάζας του πολυμερούς ανά μονάδα όγκου ώστε να επιτευχθεί διαρκή παροχή του φαρμάκου για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα καθώς και για καλύτερες μηχανικές ιδιότητες.

Το IPN [64] είναι ένα μείγμα δύο ή περισσότερων διασταυρωμένων δικτύων, τα οποία βρίσκονται διάσπαρτα ή αναμειγνύονται σε μοριακό επίπεδο ανά περιοχή. Είναι

γνωστό ότι σε συστήματα με ομάδες τα όποια μπορούν να ενεργήσουν ως δότες υδρογόνου ή ως δέκτες υδρογόνου, τα αναδιογκώμενα τμήματα μπορούν να παραχθούν με δεσμούς υδρογόνου για να σχηματίσουν το IPN [64]. Μεγάλη προσοχή έχει δοθεί στη χρήση του μερικώς ή πλήρως δικτυωμένου του υδατικού πηκτώματος IPN-PNIPAAm, για τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων χωρίς να εξασθενήσει η θερμική ευαισθησία του υδατικού πηκτώματος, λόγω της (εγγενούς) μεγαλύτερης μάζας του πολυμερούς ανά μονάδα όγκου σε ένα σύστημα IPN [64,65 – 71]. Ωστόσο, η θερμική ευαισθησία αυτών των IPNs ήταν μερικώς εξασθενημένη λόγω της εισαγωγής των μη θερμοευαισθητοποιημένων ριζών ζελατίνης στο σύστημα του δικτύου του IPN. Μελετήθηκαν η θερμική, η μηχανική και η μορφολογική ιδιότητα του προκύπτοντος υδροπήκτη IPN-PNIPAAm με τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC), τη συμπίεση και τις μετρήσεις της αντοχής του μέτρου ελαστικότητας, και το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) για την εμφάνιση της συμπεριφοράς της LCST [53]. Η θερμοκρασία στην οποία συμβαίνει η διόγκωση και η κινητική αποδιόγκωση του υδροπήκτη IPN-PNIPAAm, καθορίζει την θερμική ευαισθησία του.

2.2 Βελτίωση ιδιοτήτων θερμοευαίσθητων υδροπηκτών

Αναπτύχθηκε μία μέθοδος για να προετοιμαστεί θερμοευαίσθητο υδροπήκτη πολύ (N-ισοπροπυλο-ακρυλαμίδιο) (PNIPAAm) με διαπερατό πολυμερές δίκτυο δομής (IPN), με σκοπό :

- τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων του
- την συνεχή απελευθέρωση των φαρμάκων και
- το ποσοστό ανταπόκρισης του στη θερμοκρασία

Αν η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης παρουσιάζει ίδια στοιχεία με την (LCST), μεταξύ των IPN- και μη-IPN-PNIPAAm υδροπηκτών, τότε παρατηρείται αύξηση της θερμοκρασίας μετάπτωσης (T_g) των IPNs σε σχέση με το κανονικό (πρότυπο) υδατικό πήκτωμα PNIPAAm [52]. Επιπλέον, οι μηχανικές ιδιότητες των IPNs ήταν βελτιωμένες σε σύγκριση με το κανονικό (πρότυπο) υδατικό πήκτωμα PNIPAAm. Η εσωτερική μορφολογία IPN-PNIPAAm υδροπήκτη διερευνήθη με ηλεκτρονική μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Το εσωτερικό του παρουσιάζει ινοειδή πορώδη δομή την οποία το κανονικό (πρότυπο) PNIPAAm δεν είχε. Επιπλέον, με τη μέτρηση του λόγου θερμοκρασία εξάρτησης και της κινητικής αποδιόγκωσης του οιδήματος, οι IPN υδροπήκτες παρουσίασαν επίσης

βελτιωμένα χαρακτηριστικά (π.χ. ελεγχόμενο και ταχύτερο ρυθμό ανταπόκρισης), κάτι που εξαρτάται από την αναλογία σύνθεσης των δυο συνιστωσών του δικτύου.

Εξετάστηκαν οι επιπτώσεις της συρρίκνωσης-επαναδιόγκωσης γύρω από την LCST [53], σχετικά με τις ιδιότητες του υδροπήκτη IPN [64], για να διαπιστωθεί εάν αυτές θα είναι σταθερές για πιθανές εφαρμογές. Ο ορός Αλβουμίνη (ουσία που προέρχεται από τα βοοειδή) επελέγη ως η βασική πρωτεΐνη (μοντέλο) για την εξέταση αυτών που χρησιμοποιούνται από τους IPNs σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Από τα δεδομένα απελευθέρωσης, προτάθηκε μια βελτιωμένη ελεγχόμενη απελευθέρωση που θα μπορούσε να επιτευχθεί με τον IPN-PNIPAAm υδροπήκτη χωρίς να χαθούν οι ευφείς τους ιδιότητες.

2.3 Υλικά και μέθοδοι παρασκευής

2.3.1 Υλικά

Το N ισοπρότυλο-ακρυλαμίδιο (NIPAAm) από την εταιρία [72], αποτέλεσε αντικείμενο περαιτέρω καθαρισμού από την διάλυση και ανακρυστάλλωση σε βενζόλιο η-εξανίου. BSA (MW 69000), N, N-μεθυλένο-δισ-ακρυλαμίδιο (MBAAm), τυεφθειϊκό αμμώνιο (APS) και N, N, N', N'-τετραμεθυλ-1,2-αιθυλενοδιαμίνης (TEMED) που αγοράστηκαν από την εταιρία [73], και χρησιμοποιήθηκαν ακριβώς όπως διατίθενται στο εμπόριο (δηλαδή δεν αραιώθηκαν)

2.3.2 Σύνθεση του υδατικού πηκτώματος PNIPAAm

Τα μονομερή NIPAAm [74] και MBAAm [75] διαλύονται σε αποσταγμένο νερό σε θερμοκρασία 22 °C για 3 ώρες με APS [76] και TEMED [77], ώστε να σχηματιστεί διάλυμα μονομερούς (6,7% κατά βάρος) και υδατικό πήκτωμα PNIPAAm [52]. Τα παραγόμενα υδατικά πηκτώματα βυθίζονται σε αποσταγμένο νερό σε θερμοκρασία δωματίου για 48 ώρες και το νερό ανανεωνόταν συχνά, ώστε να γίνει δυνατή η διαφυγή της αντιδρώσας χημικής ουσίας.

2.3.3 Σύνθεση του υδατικού πηκτώματος IPN-PNIPAAm

Ποσά μονομερών NIPAAm και MBAAm διαλύονται σε 1,5 ml αποσταγμένου νερού όπου προστίθεται ξηρό υδατικό πήκτωμα PNIPAAm μέχρις ότου να απορροφηθεί το μονομερές από το υδατικό πήκτωμα. Το APS και TEMED προστίθενται στο υδατικό πήκτωμα PNIPAAm/NIPAAm για τον παρεμπόδισμό του μονομερούς NIPAAm ώστε να

σχηματιστεί ένα ακόμα δίκτυο PNIPAAm [52] εντός του αρχικού δικτύου PNIPAAm. Η αντίδραση αυτή έγινε σε θερμοκρασία δωματίου και διήρκησε 21 ώρες. Τα υδατικά πηκτώματα IPN [64] που δημιουργήθηκαν ήταν βυθισμένα σε αποσταγμένο νερό που ανανεωνόταν συχνά για 48 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου, προκειμένου να αντιδράσει η περίσσεια των χημικών ουσιών.

Πίνακας 4: Τροφοδοσία σύνθεσης και δείγμα ID για την προετοιμασία του IPN.

(Όλα τα πειράματα διεξήχθησαν για 21h σε θερμοκρασία δωματίου – ίδια θερμοκρασία, ίδιος χρόνος.)

Σύνθεση	Δείγμα ID					
	Norm	IPN1	IPN2	IPN3	IPN4	IPN5
Υδατικό πηκτώμα (mg)	85,6	85,7	85,8	85,3	85,9	85,5
NIPAAm [74] (mg)		50	75	100	125	150
MBAAm [75] (mg)		1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
H ₂ O (ml)		1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
5.0 wt% διάλυμα APS ^[76] (ml)		20	20	20	20	20
TEMED [77] (ml)		5	5	5	5	5
Προϊόν (mg)		127,5	153,8	173,9	202,4	221,5
$W_{PNIPAAm}^b$		0,49	0,79	1,04	1,36	1,58

b αναλογία βάρους του 2^{ου} διαμορφωμένου PNIPAAm που μετρήθει ως προς την πρώτη διαμόρφωση

Μετά από προσεκτική παρατήρηση του **Πίνακα 4** διαπιστώθηκε ότι :

οι ποσότητες του νερού (H₂O), του διαλύματος APS [76] (5.0 κ.β.%) και του διαλύματος TEMED [77] είναι σταθερές σε όλη τη διάρκεια του πειράματος για όλα τα δείγματα.

Επίσης διαπιστώθηκε ότι η ποσότητα του μονομερούς NIPAAm [74] είναι 50 φορές μεγαλύτερη από την ποσότητα του μονομερούς MBAAm [75].

Δηλαδή ισχύει ότι :

$$\text{MBAAm (mg)} = 1 \times 50^{-1} \times \text{NIPAAm (mg)}$$

Ακόμη παρατηρήθηκε ότι και στα δυο μονομερή NIPAAm [74] και MBAAm [75], η ποσότητα τους στα πέντε διαφορετικά δείγματα (IPN1, IPN2, IPN3, IPN4, IPN5) αυξάνεται σταδιακά κατά 25 mg και 0,5 mg, αντίστοιχα.

Για το πείραμα χρησιμοποιήθηκε υδατικό πήκτωμα βάρους 85,6 mg, η τιμή του οποίου αυξομειωνόταν οριακά.

Τέλος, η διαδικασία διεξήχθη σε θερμοκρασία δωματίου και διήρκεσε 21 ώρες.

2.3.4 Η LCST μέτρηση των υδροπηκτών IPN-PNIPAAm

Η θερμική συμπεριφορά ή η LCST [53] των δειγμάτων υδατικού πηκτώματος PNIPAAm [52] προσδιορίζεται με τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC). Πριν από την DSC μέτρηση, όλα τα δείγματα υδατικού πηκτώματος ήταν βυθισμένα εντός απεσταγμένου νερού σε θερμοκρασία δωματίου ώστε να διογκωθούν. Για κάθε μέτρηση, χρησιμοποιήθηκε δείγμα υδατικού πηκτώματος βάρους 10 mg (μαζί με νερό) που ήταν τοποθετημένο μέσα σε ερμητικά κλειστό σκεύος αλουμινίου σφραγισμένο αεροστεγώς με αλουμινένιο καπάκι. Η διαδικασία πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία από 25 °C έως 50 °C με ρυθμό θέρμανσης 3 °C min⁻¹ με ξηρό άζωτο [78 – 79].

2.3.5. Θερμοκρασία υαλώδους μετάβαση του υδροπήκτη IPN-PNIPAAm

Η θερμοκρασία μετάπτωσης (T_g) του σε αποξηράνση κενού υδροπήκτη PNIPAAm ερευνήθηκε επίσης με τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC). Αρχικά, το δείγμα θερμαίνεται από θερμοκρασία δωματίου έως 200 °C με ρυθμό θέρμανσης 25 °C min⁻¹. Στη συνέχεια, το δείγμα ψύχεται στους 10 °C με ταχύτητα ψύξης 10 °C min⁻¹. Τέλος, επαναθερμαίνεται από 10 °C έως 200 °C με ρυθμό θέρμανσης 20 °C min⁻¹.

2.3.6 Μηχανικές ιδιότητες

Η παραμόρφωση και ο συντελεστής εφελκυσμού των κανονικών και υδροπηκτών IPN [64] μετρήθηκαν σε ειδική συσκευή [80] στους 21 °C με 65% σχετική υγρασία [81]. Για την μέτρηση του συντελεστή παραμόρφωσης, χρησιμοποιήθηκε η παραμόρφωση δυναμοκυπέλης με μια πλήρη κλίμακα φάσματος των 2,0 kN. Το υδατικό πήκτωμα τοποθετήθηκε στην κορυφή μιας πλάκας παραμόρφωσης δυναμοκυπέλης και συμπιέστηκε μεταξύ της εν λόγω πλάκας και μιας κυλινδρικού σχήματος μεταλλική ράβδο διαμέτρου 6,35 mm σε μια πολλαπλή κεφαλή σταθερής ταχύτητας 0,5 mm min⁻¹, ωστόσο επιτευχθεί ο

κατακερματισμός του υδατικού πηκτώματος. Με τη βοήθεια ενός κομπρεσόμετρου υπολογίστηκε το πάχος του υδατικού πηκτώματος. Το αρχικό μέτρο ελαστικότητας παραμόρφωσης υπολογίστηκε από την προηγούμενη κλίση της καμπύλης τάσης-παραμόρφωσης.

Πριν από την μέτρηση, οι υδροπήκτες είχαν τη δυνατότητα να διογκωθούν σε αποσταγμένο νερό σε θερμοκρασία δωματίου για τουλάχιστον δυο ημέρες ώστε να φθάσουν στην κατάσταση ισορροπίας. Στη συνέχεια, οι υδροπήκτες με ένα μεταλλικό εργαλείο κόπηκαν σε σχήμα αλτήρα. Προκειμένου να συλλεχθούν εύκολα τα δείγματα κολλήθηκαν κομμάτια ξύλου στους αλτήρες. Ελέγχθηκαν από κάθε υδατικό πήκτωμα τρία έως έξι δείγματα και η αντοχή προέρχεται από τον συντελεστή του αρχικού γραμμικού τμήματος της καμπύλης πίεσης.

2.3.7 Μέτρηση της αναλογίας ισορροπημένης διόγκωσης των IPN-PNIPAAm υδροπηκτών

Οι PNIPAAm [52] υδροπήκτες, διογκώθηκαν σε αποσταγμένο νερό σε θερμοκρασία από 22 °C έως 45 °C. Μετά την εμβάπτιση τους σε απεσταγμένο νερό, σε μια προκαθορισμένη θερμοκρασία για 48 ώρες, το υδατικό πήκτωμα αφαιρέθηκε και σκουπίστηκε με διηθητικό χαρτί για να απομακρυνθεί η περίσσεια του νερού. Η μέτρηση αυτή, επαναλαμβάνεται για κάθε δείγμα τρεις φορές σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Οι μέσες τιμές, από τις τρεις μετρήσεις που έγιναν για κάθε δείγμα, και η ισορροπία διόγκωσης του δείκτη υπολογίστηκε ως εξής:

$$\text{Λόγος οιδήματος} = W_s W_d^{-1},$$

Όπου W_s το βάρος του νερού σε ένα διογκωμένο υδατικό πήκτωμα (υγρό βάρος-ξηρό βάρος) σε κάθε θερμοκρασία και W_d το ξηρό βάρος του υδατικού πηκτώματος.

2.3.8 Μέτρηση της κινητικής αποδιόγκωσης του IPN-PNIPAAm υδροπήκτη

Η κινητική αποδιόγκωση-συρρίκνωση του υδροπήκτη μετρήθηκε σε 48 °C, έπειτα απομακρύνθηκε το νερό από την επιφάνεια του με διηθητικό χαρτί. Πριν από τη μέτρηση, το δείγμα της υδατικού πηκτώματος ήταν βυθισμένο σε αποσταγμένο νερό σε θερμοκρασία δωματίου για να φθάσει σε ισορροπία. Οι αλλαγές του βάρους του υδροπήκτη

καταγράφηκαν σε τακτά χρονικά διαστήματα κατά τη διάρκεια της αποδιόγκωσης. Το νερό κατακράτησης ορίζεται ως εξής:

$$\text{Κατακράτηση νερού} = [(W_T - W_d) W_s^{-1}] \times 100,$$

Όπου W_T το βάρος του υγρού υδατικού πηκτώματος σε προκαθορισμένη ώρα σε 48 °C, W_d το ξηρό βάρος του υδατικού πηκτώματος και W_s το βάρος του νερού σε ένα διογκωμένο υδατικό πήκτωμα (υγρό βάρος-ξηρό βάρος).

2.3.9 *In vitro* απελευθέρωση λευκωματίνης από IPN-PNIPAAm υδροπήκτη

Η BSA (Bovine serum albumin: Αλβουμίνη ορού βοοειδών) επελέγη ως μοντέλο σύνθετων μακρομοριακών πρωτεϊνών με βάση τα φάρμακα. Ένα ομογενοποιημένο διάλυμα BSA ετοιμάστηκε καταρχάς διαλύοντας 2 g BSA σε 200 ml φωσφορικού ρυθμιστικού διαλύματος (PBS, 0,1 M, pH 7,4). Πριν από τη φόρτωση BSA σε PNIPAAm [52] υδροπήκτη, κάθε υδατικό πήκτωμα βρισκόταν υπό κενό για μια ημέρα. Στη συνέχεια η BSA εναποτίθεται στο προκατασκευασμένο ξηρό υδατικό πήκτωμα μέσω διχοτόμησης σε ένα διάλυμα BSA που παρασκευάστηκε νωρίτερα, δηλαδή, με την τοποθέτηση του αποξηραμένου υδατικού πηκτώματος PNIPAAm σε διάλυμα BSA στους 22 °C για δυο ημέρες. Έτσι, η BSA ήταν φορτωμένη σε κάθε υδατικό πήκτωμα σε ισορροπία υπό μορφή οιδήματος BSA που περιέχει το διάλυμα, και η BSA που είναι ενισχυμένη με τα δείγματα υδατικού πηκτώματος χρησιμοποιήθηκαν για την μελέτη της κινητικής απελευθέρωσης *in vitro*. Τα *in vitro* [82] πειράματα απελευθέρωσης διενεργήθηκαν στους 22 °C και 37 °C, ώστε να διερευνηθεί η επίδραση της θερμοκρασίας του υδατικού πηκτώματος IPN-PNIPAAm σχετικά με τη παραμέτρου έκκριση της πρωτεΐνης. Τα πειράματα απελευθέρωσης της BSA διεξήχθησαν με βύθιση των δειγμάτων σε γυάλινη φιάλη με 25 ml PBS [83] (0,1 M, pH 7,4) στους 22 °C (κάτω LCST [53]) ή 37 °C (πάνω από LCST). Σε ένα προκαθορισμένο χρόνο του πειράματος, 2 ml από το μέσο ανάσχεσης αφαιρέθηκαν από το γυάλινο σωλήνα. Η συγκέντρωση της BSA στην εν λόγω ποσότητα μετρήθηκε με τη χρήση φασματοφωτομέτρου UV στα 277 nm. Ρυθμιστικό διάλυμα 2 ml προστέθηκε σε γυάλινο σωλήνα ώστε να διατηρηθεί ο ίδιος συνολικός όγκος στο διάλυμα. Όλες οι μελέτες απελευθέρωσης διεξήχθησαν εις τριπλούν.

Τα αποτελέσματα παρουσιάστηκαν από την άποψη της σωρευτικής απελευθέρωσης ως συνάρτηση του χρόνου:

$$\text{Συσσωρευτικό ποσό που κυκλοφόρησε (\%)} = (M_t m A^{-1}),$$

Όπου M_t είναι το ποσό της BSA που εκλύονται από τους υδροπήκτες τη χρονική στιγμή t και $m A$ είναι το εκτιμώμενο ποσό της BSA που μεταφέρεται στον υδροπήκτη και υπολογίστηκε από τη διαφορά βάρους της αρχικής συγκέντρωσης του διαλύματος BSA (πριν από τη φόρτωση).

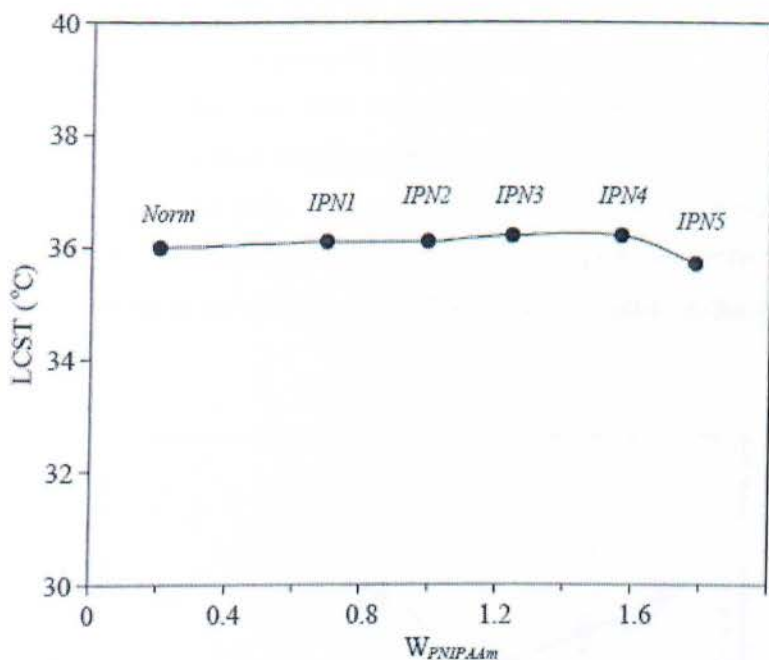
2.4 Αποτελέσματα και συζήτηση

Η σύνθεση του υδροπήκτη IPN-PNIPAAm ασκεί διαφορετικό επίπεδο από υδρόφιλες (-CONH ομάδα) σε υδρόφοβες (-CH (CH₃)₂ ομάδες) αλληλεπιδράσεις. Αυτό συμβαίνει διότι, κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού η διευθέτηση των διαδικασιών των μονομερών NIPAAm [74] στα διογκωμένα δίκτυα της υδρογέλης PNIPAAm [52] θα αλληλεπιδράσουν οι υδρόφιλες και υδρόφοβες ομάδες σε αυτή την αναπτυσσόμενη πολυμερική αλυσίδα από PNIPAAm και από τα μονομερή NIPAAm. Το διαμορφωμένο δίκτυο αλυσίδων PNIPAAm και IPN [64] από μια δομή ίνες μέσω των μοριακών αλληλεπιδράσεων, όπως δεσμού υδρογόνου [84 – 85]. Η αλληλεπίδραση αυτή στο IPN-PNIPAAm θα οδηγήσει σε διαφορετική θερμική και μηχανική μορφολογία, καθώς και σε διαφορετικές ιδιότητες διόγκωσης.

2.4.1 Οι LCST συμπεριφορές των PNIPAAm υδροπηκτών

Η τιμή LCST είναι το σημείο όπου οι υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις της ισοτροπυλικής ομάδας PNIPAAm αντισταθμίζουν την υδρόφιλη φύση των αμιδικών ομάδων για τα μακρομόρια και οδηγούν την επιτάχυνση της εξόδου του νερού και στη κατάρρευση της δομής του υδατικού πηκτώματος του δικτύου. Από το **Σχήμα 4**, παρατηρείται ότι σε θερμοκρασία 36,1 °C οι τέσσερις υδροπήκτες έχουν σταθερή LCST σε σύγκριση με τον 5^ο υδροπήκτη (IPN5) όπου εμφανίζεται ελάχιστη μείωση της LCST [53,79,86 – 87].

Έτσι, η IPN [64] δομή δεν έχει σχεδόν καμία ή ελάχιστη επίπτωση στην LCST εφόσον και οι δύο συνιστώσες του δικτύου εντός IPN είναι ίδιες από χημικής απόψεως.



Σχήμα 4. Απεικόνιση των δεδομένων LCST του κανονικού και IPN-PNIPAAm υδροπήκτη.

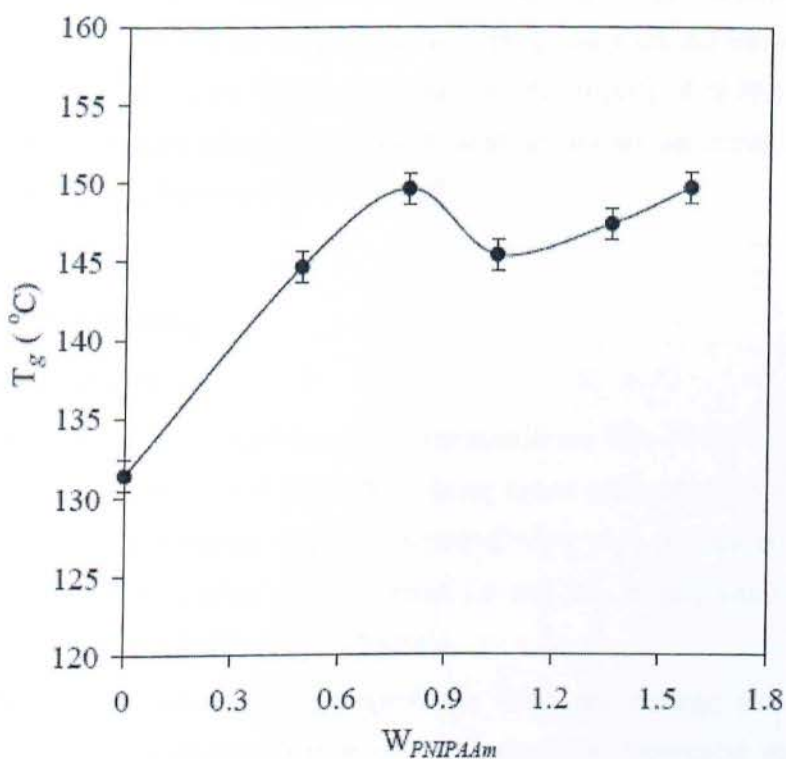
Η LCST (°C) των υδροπηκτών IPN-PNIPAAm σε συνάρτηση με τη σχέση βάρους (W) του δεύτερου σχηματιζόμενου δικτύου PNIPAAm σ' ένα αρχικό σχηματιζόμενο δίκτυο.

Σε θερμοκρασίες μικρότερες από την LCST [53], οι PNIPAAm [52] υδροπήκτες εμφανίζουν διογκωμένες ιδιότητες στο νερό λόγω των αλληλεπιδράσεων του δεσμού υδρογόνου μεταξύ του νερού και υδρόφιλων ομάδων του αμιδίου του πολυμερούς. Σε θερμοκρασίες κοντά στην LCST ή και μεγαλύτερες απ' αυτήν, η εγγενή συγγένεια των πολυμερικών αλυσίδων PNIPAAm ενισχύεται μόνη της από τη θερμική αποσύνδεση των μορίων του νερού και από την ενυδάτωση των πολυμερικών αλυσίδων. Οι υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ισοπροπυλικών κατά την διάρκεια αύξησης των μακρομοριακών ομάδων και των υδροπηκτών ενώ αυτά βρίσκονται σε εξέλιξη, τα μακρομόρια PNIPAAm αρχίζουν το διαχωρισμό των αδρανών υλικών και τη φάση διαχωρισμού κάθε μέρους. Τα παγιδευμένα μόρια του νερού θα μπορούσαν να ελευθερωθούν λόγω των διασπασμένων δεσμών υδρογόνου. Ο όγκος του υδατικού

πυκνώματος καταρρέει σε θερμοκρασία πάνω από LCST [53]. Έτσι, είναι ο κύριος μηχανισμός για τον διαχωρισμό φάσης του θερμοευαίσθητου υδροπήκτη.

2.4.2 Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) του PNIPAAm υδροπήκτη

Στο **Σχήμα 5**, εμφανίζεται η σχέση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης (T_g) σε συνάρτηση με τη σχέση βάρους των δυο συστασιών του δικτύου PNIPAAm [52]. Στις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν πέντε διαφορετικά δείγματα IPN-PNIPAAm που αντιστοιχούν σε πέντε διαφορετικές τιμές T_g [88]. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης κυμαίνεται μεταξύ 131,4 °C και 149,7 °C, για το κανονικό (πρότυπο) υδροπήκτη PNIPAAm και για το IPN5 αντίστοιχα. Παρατηρείται ότι οι τιμές της T_g δείχνουν μια σχέση σχήματος S.



Σχήμα 5. Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g (°C) των υδροπηκτών IPN-PNIPAAm σε συνάρτηση με τη σχέση βάρους (W)

Αυτή η σχέση σχήματος S της T_g προτύπου με αναλογία σύστασης IPN [64], θα μπορούσε να ερμηνευθεί από την άποψη του διαφορετικού επιπέδου της αλληλεπίδρασης του πολυμερούς. Εάν οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων ήταν ισχυρές,

θα χρειαζόταν μια υψηλότερη θερμοκρασία για να προωθηθεί η κινητικότητα της αλυσίδας, διότι αυτές οι αλληλεπιδράσεις του πολυμερούς θα μπορούσαν να λειτουργήσουν ως υποκινητές των φυσικών διασταυρούμενων δεσμών ώστε να επιβραδυνθεί η κινητικότητα της αλυσίδας. Η ξαφνική μείωση της T_g από την IPN2 σε IPN3, αποδόθηκε στην αντιστροφή των αλληλεπιδράσεων του πολυμερούς [89 – 91].

Γενικά, εάν υπάρχει ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ των συστατικών του πολυμερούς σε ένα πολυμερές μείγμα, η σχέση T_g μπορεί να αποφέρει μία καμπύλη σχήματος S.

Σε ένα τέτοιο πολυμερές μείγμα, μια αύξηση της περιεκτικότητας του δεύτερου συστατικού θα οδηγούσε σε μια θετική απόκλιση του μείγματος T_g από τη γραμμική ευθεία, δηλαδή, προβλέπεται ένα υψηλότερο T_g από την γραμμική ευθεία. Μόλις το δεύτερο σκέλος του πολυμερούς σε ένα μείγμα φθάσει σε συγκρίσιμη περιεκτικότητα σε βάρος του πρώτου συστατικού, η T_g του εν λόγω μείγματος θα μειωθεί και θα αποκλείσει αρνητικά από την γραμμική ευθεία. Αν και τα δύο συστατικά σε υδροπήκτες IPN-PNIPAAm ήταν και είναι χημικά όμοια, ισχυρές αλληλεπιδράσεις εξακολουθούν να υφίστανται μεταξύ αυτών των δύο συνιστωσών του δικτύου PNIPAAm [52].

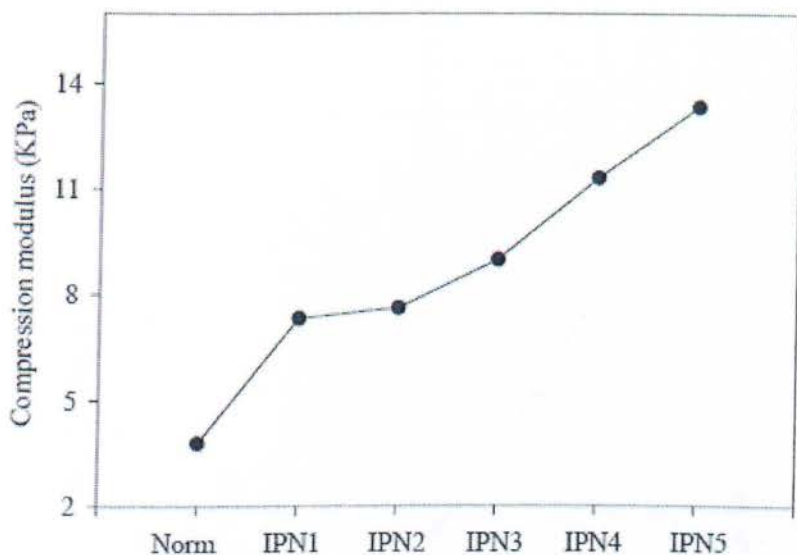
2.5 Μηχανικές ιδιότητες

2.5.1 Συντελεστής συμπίεσης

Ο αρχικός συντελεστής συμπίεσης των κανονικών και IPN–PNIPAAm υδροπηκτών εμφανίζονται στο **Σχήμα 6**. Οι IPN [64] υδροπήκτες έχουν καλύτερες μηχανικές ιδιότητες από τους αντίστοιχους κανονικούς (μη IPN) αντικαταστάτες τους. Ο συντελεστής του IPN1 (7,35 kPa) και IPN5 (13,34 kPa) είναι περίπου 1,9 και 3,5 φορές υψηλότερος από το κανονικό υδατικό πήκτωμα PNIPAAm (3,80 kPa).

Τα δεδομένα του συντελεστή συμπίεσης δείχνουν επίσης ότι, μεταξύ όλων των υδροπηκτών IPN, η αύξηση της περιεκτικότητας του δεύτερου συστατικού του δικτύου PNIPAAm, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του συντελεστή συμπίεσης των αντίστοιχων IPN υδατικών πηκτωμάτων, δηλαδή, IPN1 < IPN2 < IPN3 < IPN4 < IPN5.

Οι βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες του υδροπήκτη IPN, οφείλονται στην αύξηση της μάζας των πολυμερών.



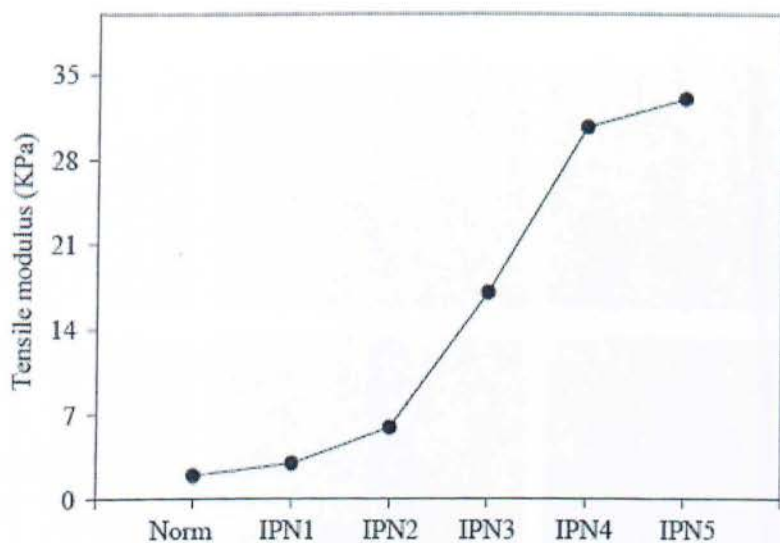
Σχήμα 6. Απεικόνιση του αρχικού συντελεστή συμπίεσης (KPa) του διογκωμένου υδροπήκτη IPN-PNIPAAm

2.5.2 Μέτρο ελαστικότητας

Σχετικά με τις βιοϊατρικές εφαρμογές, η βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων των μη βιοαποικοδομήσιμων υδροπηκτών είναι σημαντική λόγω της εύκολης απομάκρυνσης τους μετά τη χρήση τους. Μετά από δοκιμή, διαπιστώθηκε ότι η αντοχή του IPN-PNIPAAm υδροπήκτη βελτιώθηκε σε σύγκριση με το κανονικό υδατικό πήκτωμα PNIPAAm [52].

Από το **Σχήμα 7**, παρατηρείται ότι η αντοχή του IPN1 (2,94 kPa) και IPN5 (33,0 kPa) είναι 1,5 και 16,8 φορές υψηλότερη από του κανονικού υδατικού πηκτώματος PNIPAAm (1,96 kPa).

Η αντοχή, με παράγοντα μέτρησης του μέτρου ελαστικότητας του υδροπήκτη IPN-PNIPAAm αυξήθηκε όταν αυξήθηκε η περιεκτικότητα του δεύτερου συστατικού του δικτύου PNIPAAm.



Σχήμα 7. Απεικόνιση του συντελεστή αντοχής (KPa) ενός διογκωμένου υδροπήκτη IPN-PNIPAAm

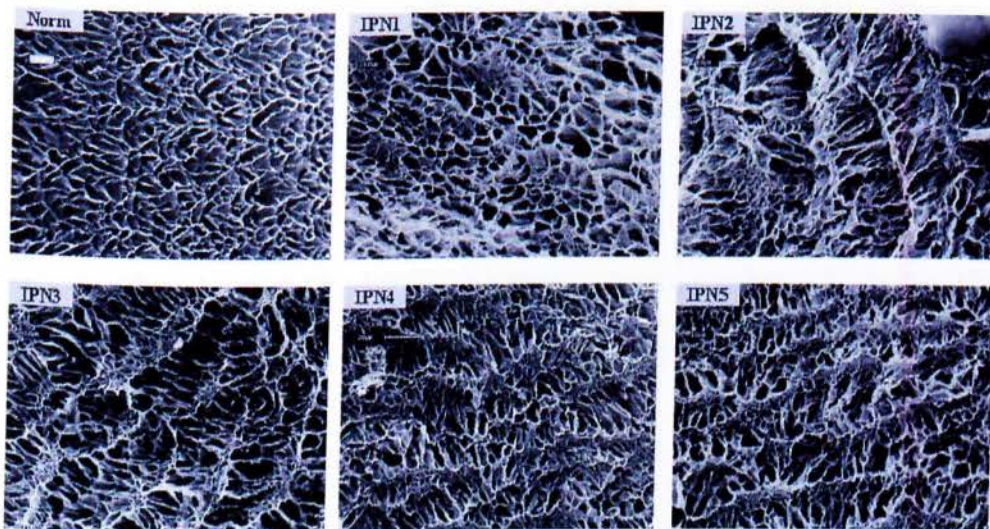
2.6 Εσωτερική μορφολογία του υδροπήκτη

Διογκωμένοι υδροπήκτες PNIPAAm [52] καταψύχθηκαν σε υγρό άζωτο. Αυτή η επεξεργασία μπορεί να προκαλέσει σημαντικές διαφορές στη μορφολογία των υδροπηκτών λόγω του εγγενούς χαρακτήρα, δεδομένου ότι η διαδικασία σύνδεσης ήταν σχεδόν ίδια μεταξύ όλων των δειγμάτων.

Στο **Σχήμα 8**, παρατηρείται ότι η δομή των πόρων του κανονικού υδατικού πηκτώματος PNIPAAm που παρουσιάζει ομοιογένεια ενώ της IPN-PNIPAAms όχι. Αν συγκριθεί η μορφολογία του κανονικού υδατικού πηκτώματος PNIPAAm με την μορφολογία της IPNs [64], η δεύτερη αποτελείται από μακριές ίνες οι οποίες σχηματίζουν κόμβους, ένα μορφολογικό χαρακτηριστικό παρόμοιο με Gore-Tex. Ο υδροπήκτης IPN-PNIPAAm έχει λιγότερο τακτική δομή πόρων.

Οι διαφορές μεταξύ των δυο υδατικών πηκτωμάτων, οφείλονται στις διαφορές των διαφορετικών δικτύων του αλλά και στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δικτύων κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού.

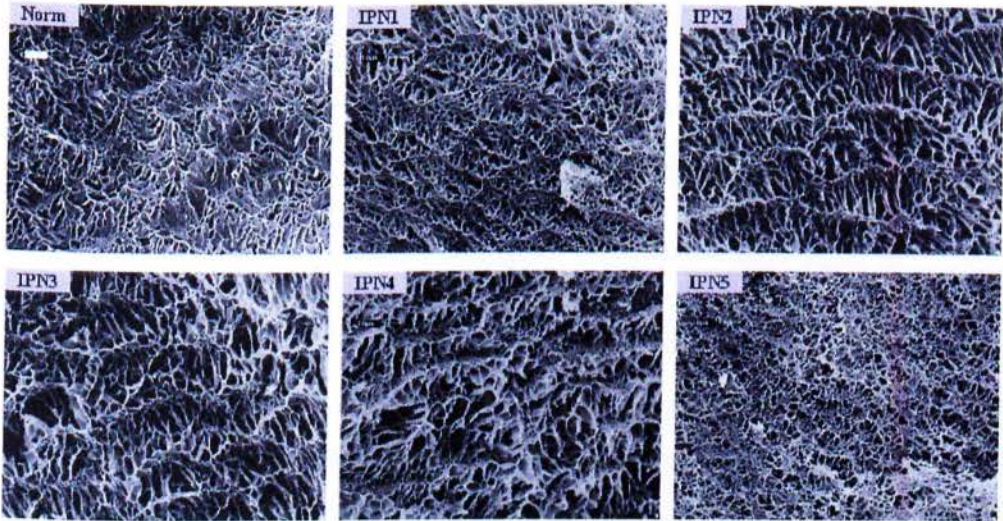
Έτσι κατά τη διάρκεια αυτών των διαδικασιών, οι αντιδράσεις δεν εμφανίζονται ομοιόμορφα και ο PNIPAAm [52] μπορεί να προκαλέσει τοπική παραλλαγή στο σχηματισμό του 2^{ου} δικτύου. Η συγκέντρωση του NIPAAm [74] γύρω από το PNIPAAm είναι πολύ υψηλότερη από ότι στις άλλες περιφέρειες.



Σχήμα 8. Απεικόνιση από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης των νωπών, διογκωμένων υδροπηκτών IPN-PNIPAAm

Στο **Σχήμα 9**, παρατηρείται η εσωτερική μορφολογία του υδροπήκτη PNIPAAm μετά από μία συρρίκνωση ή υπερδιόγκωση στο κύκλο γύρω από την LCST [53]. Επίσης στον ίδιο κύκλο παρατηρείται η μη εμφανής αλλαγή που συνέβη στις μικροδομές, εκτός του IPN5. Η απόκλιση του IPN5 οφείλεται στην υψηλή πυκνότητα μάζας [92].

Λόγω της μορφολογίας που παρατηρείται από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, οι υδροπήκτες IPN-PNIPAAm και PNIPAAm [52], θα έπρεπε να είχαν διαφορετικές μηχανικές ιδιότητες, διαφορετική διόγκωση και διαφορετικές ιδιότητες αποδέσμευσης του φαρμάκου.



Σχήμα 9. Απεικόνιση από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης του διογκωμένου υδροπήκτη IPN-PNIPAAm, ο οποίος είχε αναλάβει ένα συρρικνωμένο ή υπερδιογκωμένο κύκλο γύρω από την LCST πριν από την παρατήρηση του.

2.7 Διόγκωση ανάλογα με την θερμοκρασία δωματίου

Ανεξάρτητα αν ο υδροπήκτης PNIPAAm είναι επεξεργασμένος, ισχύει ότι το πρότυπο έχει την υψηλότερη ισορροπημένη διόγκωση ESR (Equilibrium Swelling Ratio) $\approx 32,8$ ή $30,9 > IPN1 > IPN2 > IPN3 > IPN4 > IPN5$ (ΕΣΡ 21,2 ή 19,5).

Επίσης με την μείωση της τάξεως του 36% του **ESR** [93], έχουμε αύξηση στην πυκνότητα της μήτρας ή στη μάζα του πολυμερούς ανά μονάδα όγκου, κάτι που θα μειώσει τον διαθέσιμο χώρο για το νερό στην διογκωμένη κατάσταση.

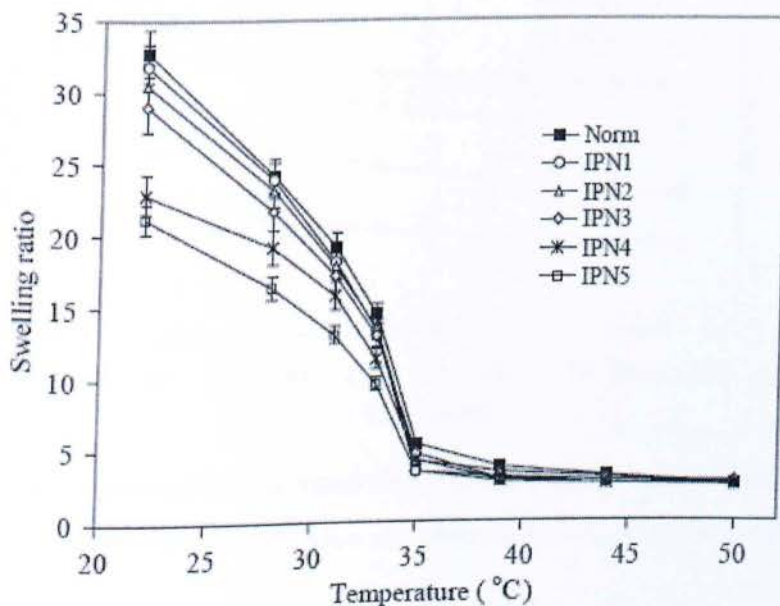
Η μικροδομή του κόμβου των μη συνεχών νημάτων σε όλους τους IPN-PNIPAAms θα μπορούσε να ευθύνεται για την μικρή μείωση της.

Πίνακας 5: Ισορροπημένη διόγκωση λόγω του υδροπήκτη PNIPAAm, σε θερμοκρασία δωματίου.

	Norm	IPN1	IPN2	IPN3	IPN4	IPN5
Νωποί υδροπήκτες (a)	32,8	31,8	30,5	29,0	22,9	21,2
<i>(a) Αυτές που πότε δεν είχαν συρρικνωθεί πριν από τη μέτρηση αυτή</i>						
Επεξεργασμένοι υδροπήκτες (b)	30,9	30,1	29,1	27,8	20,6	19,5
<i>(b) Αυτές που είχαν αναλάβει μία κυκλική συρρίκνωση ή υπερδιόγκωση γύρω από την LCST πριν από τη μέτρηση</i>						

2.8 Θερμοκρασιακή εξάρτηση του ισορροπημένου διογκωμένου δείκτη

Στο **Σχήμα 10**, φαίνεται ότι τα δεδομένα διόγκωσης και θερμοκρασίας δείχνουν ότι σε όλα τα δείγματα με ίδια χαρακτηριστικά, μειώνεται η διόγκωση λόγω του υδατικού πηκτώματος PNIPAAm [52], όταν η θερμοκρασία αυξάνεται προς την LCST [53] και η μετάβαση φάσης συμβαίνει σε LCST, και σε θερμοκρασίες άνω της LCST.



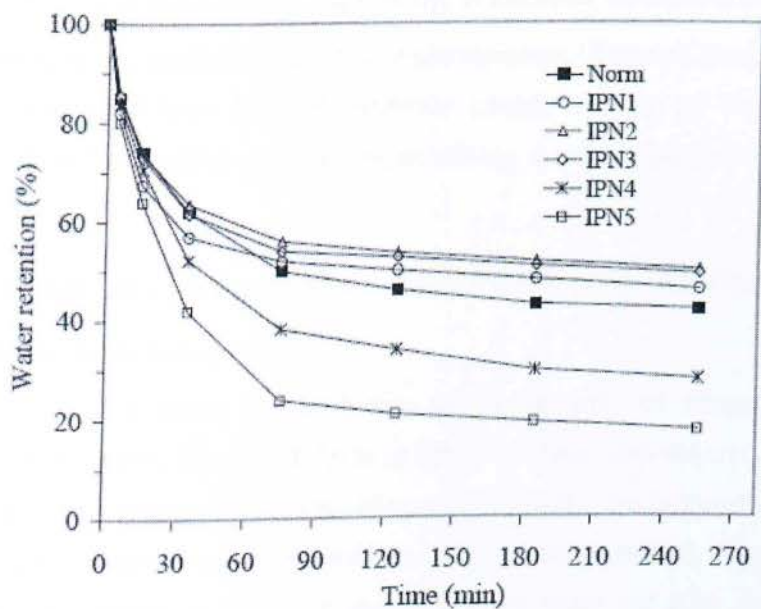
Σχήμα 10. ESR του υδροπήκτη IPN-PNIPAAm σε συνάρτηση με την θερμοκρασία (°C) που κυμαίνεται από 22 °C έως 50 °C.

Η θερμοκρασία στη μετάβαση φάσης ή LCST αυτών των υδροπηκτών είναι περίπου 35 °C. Η ESR [93] αυτών των υδροπηκτών μειώνεται ως εξής ESR(Norm) > ESR(IPN1) > ESR(IPN2) > ESR(IPN3) > ESR(IPN4) > ESR(IPN5). Η δομή του IPN [64] δεν επηρεάζεται από τη διόγκωση του δείκτη PNIPAAm σε θερμοκρασίες άνω των LCST.

Έτσι ανεξάρτητα από το IPN ή μη IPN, όλοι οι υδροπήκτες θα κατέρρεαν σε παρόμοια δομή του δικτύου σε υψηλότερη θερμοκρασία από την LCST.

2.9 Κινητική αποδιόγκωση του υδροπήκτη PNIPAAm

Στο **Σχήμα 11**, φαίνεται η συρρίκνωση του κανονικού και IPN υδροπήκτη, μετά τη μετάβαση του διογκωμένου δείγματος στους 22 °C (κάτω από την LCST [53]) σε αποσταγμένο νερό σε θερμοκρασία 50 °C (πάνω από την LCST του). Η συρρίκνωση των ποσοστών IPN4 και IPN5 είναι ταχύτερη από του κανονικού, ενώ του IPN1 και IPN3 η συρρίκνωση έγινε με βραδύτερο ρυθμό από το πρότυπο.



Σχήμα 11. Κατακράτηση του νερού (%) σε συνάρτηση με το χρόνο (min).

Η κινητική αποδιόγκωση (%) των νωπών υδροπηκτών IPN-PNIPAAm στους 50 °C.

Η κινητική αποδιόγκωση των IPNs [64] δεν επηρεάστηκε από την συρρίκνωση ή υπερδιόγκωση στο κύκλο γύρω από την LCST, δηλαδή, εκτίθενται σχεδόν στο ίδιο

ποσοστό και στην ίδια τάση σε σύγκριση με το αρχικό ανεπεξεργαστο IPN [64]. Έτσι, αυτοί οι νέοι υδροπήκτες IPN-PNIPAAm έχουν σταθερές θερμοευαίσθητες ιδιότητες. Οι υδροπήκτες αυτοί σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες της LCST [53], θα επηρεαστούν πρώτοι. Το εξωτερικό στρώμα της επιφάνειας του υδατικού πήκτωματος είναι πυκνότερο από το εσωτερικό κατά την διάρκεια της συρρίκνωσης. Εξαιτίας της αλληλεπίδρασης μεταξύ των υδρόφοβων πολυμερικών αλυσίδων, το στρώμα αυτό είναι παχύ και πυκνό ώστε να εμποδίζεται η διείσδυση του νερού στο εσωτερικό του υδατικού πήκτωματος [94 – 96]. Όσο αυξάνεται η πίεση, το υδατικό πήκτωμα ξεπερνά το φράγμα του πυκνού στρώματος του περιβλήματος και στην επιφάνεια εμφανίζονται φυσαλίδες, οι οποίες διογκώνονται και τελικά επιτρέπουν στο νερό να διείσδυση στο υδατικό πήκτωμα. Έτσι η εσωτερική πίεση και το μέγεθος των φυσαλίδων μειώνονται και το υδατικό πήκτωμα αποκτά σταθερή συρρίκνωση.

Μια ιδιαίτερα άνιση κατανομή της μάζας σε πορώδη δίκτυο όπως IPN4 και IPN5, ενδέχεται να αποθαρρύνει τη δημιουργία συνεχούς πυκνού στρώματος του περιβλήματος κατά τη διάρκεια της αρχικής διαδικασίας αποδιόγκωσης, και έχει ως αποτέλεσμα την αυξημένη διάδοση του νερού κατά τη διάρκεια της διαδικασίας αποδιόγκωσης.

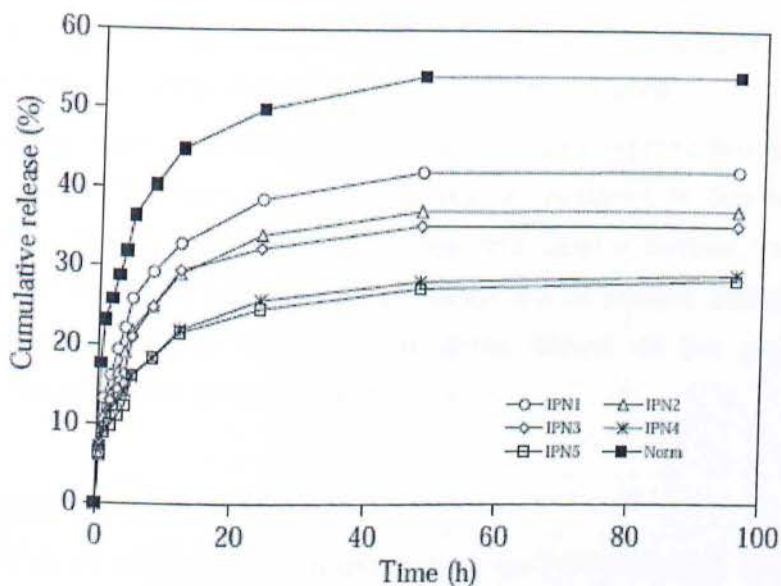
Από την κινητική αποδιόγκωση που παρατηρήθηκε, διαπιστώθηκε ότι το ποσοστό ανταπόκρισης των PNIPAAm [52] υδροπηκτών μπορεί επίσης να ελεγχθεί μέσω του σχηματισμού IPN καθώς επίσης και ο δείκτης σύνθεσης των δύο δομών δικτύου εντός IPN.

2.10 In vitro BSA απελευθέρωση από PNIPAAm υδροπήκτες

2.10.1 Αθροιστική θέση στους 22 °C

Τα συσσωρευτικά ποσά των BSA που εκλύονται από τον υδροπήκτη PNIPAAm στους 22 °C φαίνονται στο **Σχήμα 12**. Όλοι οι IPN-PNIPAAm υδροπήκτες έχουν πιο αργή απελευθέρωση από το πρότυπο. Ωστόσο, όλοι οι υδροπήκτες, ανεξάρτητα από το IPN ή μη IPN, δείχνουν μια αρχική έντονη απελευθέρωση της BSA. Κατά τη διάρκεια αυτής της απελευθέρωσης τις πρώτες 4 ώρες, η συσσωρευτική θέση της BSA ήταν 32% για το πρότυπο, 22% για IPN1, 19% για IPN2, 16% για IPN3, και 14% για IPN4 και 12% για IPN5. Μετά το μέγιστο, το ποσοστό απελευθέρωσης ελαττώθηκε λόγω του ότι η BSA στην επιφάνεια του υδροπήκτη εξαντλήθηκε.

Η συσσωρευτική έκχυση BSA κατά την μελέτη 96 ωρών ήταν 54% για το πρότυπο, 42% για IPN1, 37% για IPN2, 35% για IPN3, 29% για IPN4 και 28% για IPN5.



Σχήμα 12. Αθροιστική απελευθέρωση (%) σε συνάρτηση με το χρόνο (min).

Συσσωρευτικά ποσά των BSA που εκλύονται από τους υδροπήκτες IPN-PNIPAAm στους 22 °C.

Η παρατηρούμενη αρχική έντονη απελευθέρωση είναι πιθανόν να οφείλεται στην BSA που βρίσκεται κοντά στην επιφάνεια του υδατικού πηκτώματος. Η κλίση της συγκέντρωσης είναι η κινητήρια δύναμη για τη διάχυση BSA. Αυτή η μεγάλη κλίση της συγκέντρωσης BSA μεταξύ της επιφάνειας του υδατικού πηκτώματος και του μέσου απελευθέρωσης κατά τη διάρκεια του πρώιμου σταδίου επαφών, οδηγεί σε υψηλότερη αρχική απελευθέρωση και γρηγορότερο ρυθμό απελευθέρωσης. Η εν λόγω BSA που βρίσκεται κοντά στην επιφάνεια και θα μπορούσε να απελευθερωθεί αμέσως από τον υδροπήκτη στο περιβάλλον λειτουργεί σαν ρυθμιστικό διάλυμα. Για παράδειγμα, ερευνητής [97] στη μελέτη του μελέτησε την απελευθέρωση της BSA από βιοαποικοδομήσιμα μικροσφαιρίδια ζελατίνης και διαπίστωσε ότι το 51% της BSA απελευθερώθηκε κατά τη διάρκεια της πρώτης ημέρας. Οι ερευνητές [98] μελέτησαν την πραγματοποίηση προφίλ από μικροσφαιρίδια, από ενσωματωμένη BSA παρασκευαζόμενα σε μικροσωματίδια που ήταν γεμάτα από και παρασκευάζονται από 6% κατά βάρος πολυ (DL-lactide-co-γλυκολικού) (PLG) και 1% και 10% πολυ (βινυλική αλκοόλη) (PVA), αντίστοιχα. Και τα δύο

είδη μικροσωματιδίων παρουσίασαν μέγιστη απελευθέρωση της BSA στην πρώιμη φάση της δοκιμής.

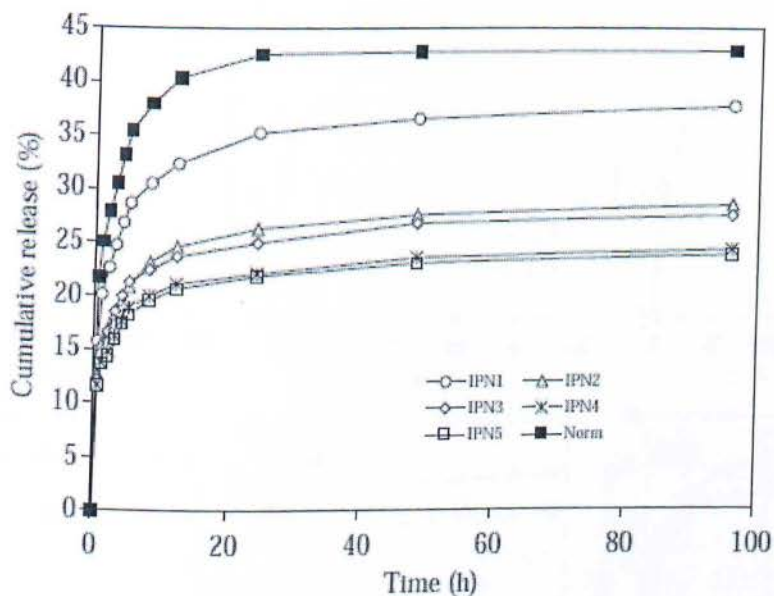
Η αύξηση της συγκέντρωσης πολύ-βινυλοαλκοόλη (PVA) οδήγησε σε μικροσωματίδια που έχουν δεσμεύσει πάνω στην επιφάνεια τους πρωτεΐνες, με συνέπεια την αύξηση της αρχικής έκδοσης, δηλαδή, η αρχική συγκέντρωση αυξήθηκε από 30% έως 50% αντίστοιχα για το 1% και 10% PVA.

Το ότι δεν υπάρχει σημαντική διαρροή BSA μετά από περίπου δυο ημέρες σε όλους τους IPN-και μη-IPN PNIPAAm υδροπήκτες μπορεί να οφείλεται σε δύο λόγους: (α) στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ της BSA και του υδατικού πηκτώματος δικτύου, που παγιδεύτηκε και εμπόδισε την υπόλοιπη πρωτεΐνη να αποδεσμευτεί σε μεγάλο βαθμό και (β) στην αρχική χαμηλή συγκέντρωση πρωτεΐνης, η οποία οδηγεί σε μια μικρή κλίση της συγκέντρωσης πρωτεΐνης του υποστρώματος.

2.10.2. Αθροιστική θέση στους 37 °C

Ένα από τα πιο ενδιαφέροντα χαρακτηριστικά του PNIPAAm [52] -βάση υδροπήκτη ως μεταφορέα φαρμάκων είναι η αυτόματη προσαρμογή σε εξωτερικές αλλαγές της θερμοκρασίας. Στο **Σχήμα 13** εκθέτονται τα συσσωρευτικά ποσά των BSA που εκλύονται από τον υδροπήκτη PNIPAAm στους 37 °C. Το προφίλ απελευθέρωσης στους 37 °C είναι τα ίδιο με εκείνο στους 22 °C, αλλά τα ποσά της συσσωρευτικής αποδέσμευσης στο τέλος της μελέτης (τεσσάρων ημερών) ήταν χαμηλότερα από αυτά στους 22 °C για όλους τους PNIPAAm υδροπήκτες ανεξάρτητα από το IPN ή το μη IPN [64].

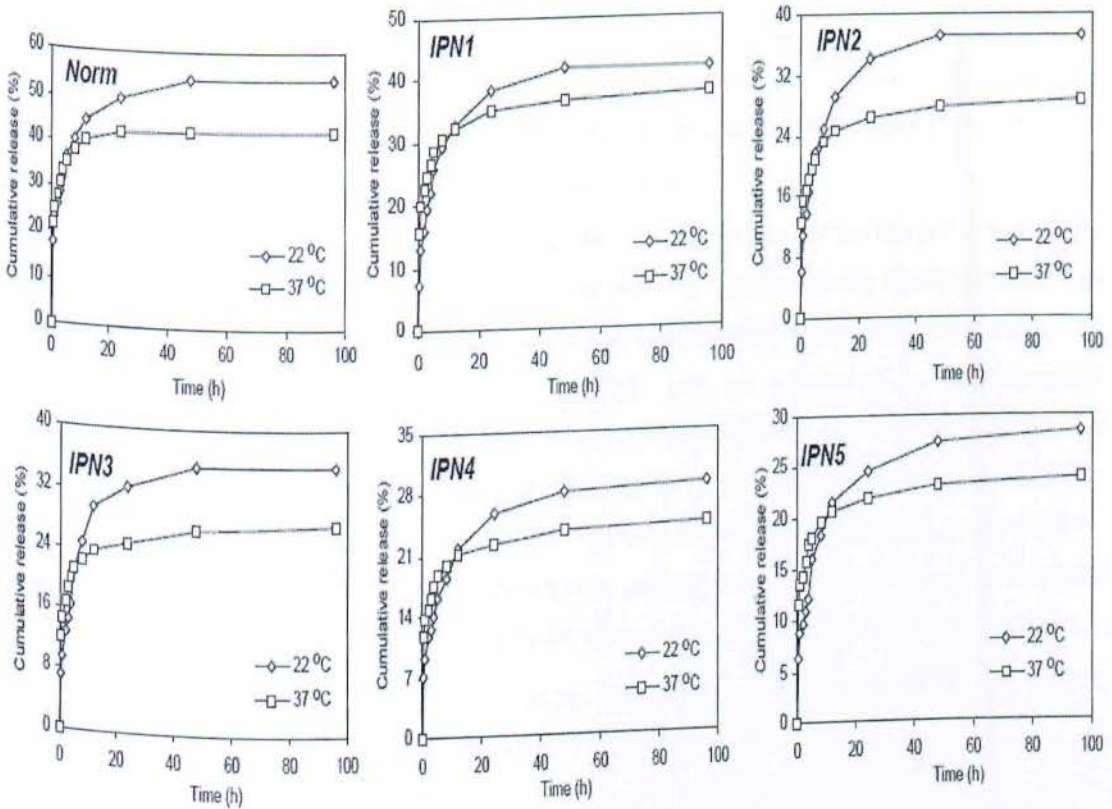
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 13, η πιο αργή απελευθέρωση των BSA στους 37 °C κυμαίνεται μεταξύ 10 και 15 ωρών.



Σχήμα 13. Αθροιστική απελευθέρωση (%) σε συνάρτηση με το χρόνο (min).

Συσσωρευτικά ποσά των BSA (%) που εκλύονται από τους υδροπλήκτες IPN-PNIPAAm στους 37 °C.

Σύγκριση BSA διαφόρων υδροπηκτών σε διάφορες θερμοκρασίες



Σχήμα 14. Αθροιστική απελευθέρωση (%) σε συνάρτηση με το χρόνο (min).

Υποσσωρευτικά ποσά των BSA (%) που εκλύονται από τους υδροπηκτές IPN-PNIPAAm σε διαφορετικές θερμοκρασίες (22 °C και 37 °C).

2.11 Συμπέρασμα

Στη μελέτη αυτή, ένα δεύτερο δίκτυο PNIPAAm [52] σχηματίστηκε μέσα σε ένα διογκωμένο υδατικό πήκτωμα PNIPAAm για να δημιουργήσει ένα νέο IPN [64] -υδροπηκτή από διαφορετικές αναλογίες σύνθεσης των δύο συστατικών του δικτύου PNIPAAm. Λόγω της χημικής ταύτισης των δύο στοιχείων του δικτύου σε αυτά τα IPNs, τα θερμοικά στοιχεία δείχνουν ότι, ανεξαρτήτως του ποσοστού σύνθεσης, όλοι οι υδροπηκτές IPN-PNIPAAm έχουν σχεδόν της ίδιας LCSTs [53] που αφορούν τον έλεγχο του υδατικού πηκτώματος του μη IPN-PNIPAAm. Ωστόσο, η θερμοκρασία μετάπτωσης (T_g) των εν λόγω IPNs ήταν υψηλότερη από την θερμοκρασία του κανονικού υδατικού πηκτώματος PNIPAAm και αυτό

οφείλεται στην ενσωμάτωση του δεύτερου στοιχείου του δικτύου. Οι μηχανικές ιδιότητες των εν λόγω IPNs [64] ήταν επίσης βελτιωμένες σημαντικά από το μη IPN1. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης αποκάλυψε ένα ιδιαίτερο χαρακτηριστικό κόμβο με μια ακανόνιστη δομή πόρων καθώς και σε μια άνιση κατανομή μάζας.

Αυτοί οι IPN-PNIPAAm υδροπήκτες παρουσιάζουν επίσης βελτιωμένες ευφείς ιδιότητες, όπως ελεγχόμενο ποσοστό ανταπόκρισης που εξαρτάται από την αναλογία σύνθεσης των δύο συνιστωσών του δικτύου.

Αυτά τα ελεγχόμενα ποσοστά ανταπόκρισης διατηρούνται ακόμα και μετά τον κύκλο της συρρίκνωσης-υπερδιόγκωσης, αυτό είναι ένδειξη της διαρθρωτικής σταθερότητας των εν λόγω IPNs, που είναι ζωτικής σημασίας για τις μελλοντικές πρακτικές εφαρμογές. Το BSA χρησιμοποιήθηκε ως πρότυπο της ένωσης, για να εξεταστεί η συμπεριφορά απελευθέρωσης από τα IPNs σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες (22 °C και 37 °C). Τα δεδομένα απελευθέρωσης της BSA επιβεβαίωσαν την υπόθεσή μας ότι οι υδροπήκτες IPN-PNIPAAm θα έχουν πιο αργή αποδέσμευση της παγιδευμένης BSA από τους μη-IPN-PNIPAAm υδροπήκτες, λόγω της μεγαλύτερης μάζας και όγκου και των μοριακών αλληλεπιδράσεων στους υδροπήκτες IPN-PNIPAAm. Η απελευθέρωση της BSA στους 37 °C ήταν βραδύτερη από τους 22 °C, λόγω της φύσης της κατάρρευσης της δομής PNIPAAm [52] σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από την LCST [53].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΘΕΡΜΟΕΥΑΙΣΘΗΤΕΣ ΕΜΠΟΤΙΣΜΕΝΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ ΣΤΗΝ ΙΑΤΡΙΚΗ

3.1 Εισαγωγή

Θερμοευαίσθητες μεμβράνες παρασκευάστηκαν κατά τον συμπολυμερισμό μονομερών σε υφάσματα πολυεστερικά με την επίδραση εξωτερικής ακτινοβολίας. Ένα δυαδικό μείγμα N-ισοπροπυλο-ακρυλαμιδίου (NIPAAm) και ακρυλικού οξέος (AA) ενσωματώνεται, ως βασική ύλη παραγωγής πολυμερικών θερμοευαίσθητων πολυ (N-ισοπροπυλο ακρυλαμίδιο) αλυσίδων, με την κατώτερη κρίσιμη θερμοκρασία διάλυσης (LCST) ελαφρώς υψηλότερη από 37 °C σε ύφασμα πολυεστέρα. Η δομή αυτού του εμβολιασμένου υφάσματος μελετήθηκε από :

- την θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) στην οποία καταγράφεται η μάζα του δείγματος σε μια ελεγχόμενη ατμόσφαιρα, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ή του χρόνου, καθώς η θερμοκρασία του δείγματος αυξάνεται συνήθως γραμμικά με το χρόνο [99].
- την διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) στην οποία παρακολουθείται η διαφορά ροής θερμότητας προς μια ουσία-δείγμα και προς μια ουσία αναφοράς ως συνάρτηση της θερμοκρασίας του δείγματος, όταν οι δυο ουσίες υπόκεινται σε ένα ελεγχόμενο πρόγραμμα θερμοκρασίας [99].
- το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) το οποίο χρησιμοποιεί μια δέσμη ηλεκτρονίων που σαρώνουν την επιφάνειά του με πολύ μεγάλη ταχύτητα. Η δέσμη των ηλεκτρονίων αυτή παράγεται από ένα νήμα και ένα σύστημα ανόδου καθόδου όπου εφαρμόζεται υψηλή τάση για την επιτάχυνση των ηλεκτρονίων. Η δέσμη των ηλεκτρονίων αφού εστιαστεί από σύστημα συγκεντρωτών φακών βομβαρδίζει το παρασκεύασμα με αποτέλεσμα κάποια από τα ηλεκτρόνια να το διαπερνούν, κάποια να σκεδάζονται ή να άγονται, ενώ συγχρόνως να προκαλείται η παραγωγή δευτερογενών ηλεκτρονίων, ακτινών X και ηλεκτρονίων Auger. Τα δευτερογενή

ηλεκτρόνια, που προέρχονται από την επιφάνεια του παρασκευάσματος, έχουν μικρή σχετικά ενέργεια. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια συλλέγονται και στέλνονται σαν ένα ηλεκτρονικό σήμα μέσω ενός ενισχυτή εικόνας σ' ένα καθοδικό σωλήνα (CRT) όπου γίνεται και η παρατήρηση ή και η φωτογράφιση του δείγματος [100].

Η θερμοευαισθητοποιημένη φύση του υφάσματος ελεγχόταν με βαθμιαία αύξηση σε διάφορες θερμοκρασίες. Το μόσχευμα συμπολυμερισμού του AA [101] με NIPAAm [74] ενίσχυσε την LCST [53] της προκύπτουσας μεμβράνης σε 37 °C. Ο ρυθμός μετάδοσης υδρατμών (MVTR) και η διαπερατότητα του αέρα του υφάσματος μειώθηκαν ελαφρά, το οποίο ενδέχεται να οφείλεται στο ελαφρύ γέμισμα των πόρων του υφάσματος.

Οι παράγοντες οι οποίοι μελετήθηκαν είναι οι εξής :

1. Η επίδραση στη μορφή των επιφανειών
2. Η δόση της ακτινοβολίας
3. Η στοιχειοθεσία (σύσταση) του μονομερούς με το ποσοτικό εμβολιασμό

3.2 Ευφυή υλικά αλλαγής φάσης στην Ιατρική

«Έξυπνα ή ευφυή υλικά» ορίζονται τα υλικά που διαμορφώνουν μέρος ενός έξυπνου δομικού συστήματος που έχει τη δυνατότητα να έχει την αίσθηση του περιβάλλοντα χώρου και τις επιδράσεις αυτού και να αντιδρά σ' αυτόν τον εξωτερικό παράγοντα μέσω ενός μηχανισμού ελέγχου. Τα φυσικά χαρακτηριστικά των υλικών αυτών καθορίζονται από τα ενεργειακά πεδία και τον μηχανισμό μέσα από τον οποίο μετατρέπεται αυτή η εισροή ενέργειας σε ένα υλικό. Αν ο μηχανισμός επηρεάζει την εσωτερική ενέργεια ενός υλικού μέσω της μεταβολής είτε της μοριακής δομής του υλικού είτε της μικροδομής, τότε η εισροή έχει σαν αποτέλεσμα την μεταβολή της ιδιότητας ενός υλικού [102].

«Μεταβολή ή αλλαγή φάσης» συμβαίνει όταν η μεταβολή της θερμοκρασίας ή της πίεσης που ασκείται σε ένα υλικό, που μπορεί να προκαλέσει τη μεταβολή της κατάστασης του σε μια άλλη, όπως αέρια, υγρή και στερεά. Μια μεταβολή φάσης από στερεά σε υγρή ή από υγρή σε αέρια, και αντίστροφα, προκύπτει σε ακριβείς θερμοκρασίες.

Τα ευφυή συστήματα χορήγησης φαρμάκων έχουν αποφέρει θετικές ιατρικές και οικονομικές επιπτώσεις στην περίθαλψη. Αυτά τα συστήματα μπορούν να ελέγξουν με ακρίβεια τα ποσοστά αποδέσμευσης του φαρμάκου ή τα ενεργά συστατικά των ειδικών οργανικών ιστών σε έναν ζωντανό οργανισμό. Έτσι μπορεί να επιτευχθεί και να διατηρηθεί,

σε κάποιες χρονικές περιόδους (χωρίς διακυμάνσεις), σταθερό το επίπεδο φαρμάκων στο αίμα ενώ ανεπιθύμητες παρενέργειες μπορούν να μειωθούν ή να εξαλειφθούν [103].

Ένας τρόπος χορήγησης φαρμάκων είναι η χορήγηση μέσω του δέρματος, πρόκειται δηλαδή για ένα διαδερμικό σύστημα με τη μορφή εμπλάστρου. Αυτός ο τρόπος χορήγησης φαρμάκων έχει πολλά πλεονεκτήματα, τα οποία είναι τα εξής :

- δεν χορηγείται μέσω της στοματικής οδού αλλά διαδερμικά με αποτέλεσμα να αποφεύγεται η γαστρεντερική απορρόφηση που περιέχει παράγοντες που δεν μπορούν να ελεγχθούν όπως η ενζυματική δράση και το pH του στόματος και του στομάχου.
- εξασφαλίζει ομαλή και συνεχή παροχή φαρμάκου μέσω του δέρματος, βοηθά να επιτευχθεί η άριστη δοσολογία και παρέχει τη δυνατότητα βελτίωσης της αποτελεσματικότητας.
- μειώνονται οι δόσεις του φαρμάκου λόγω του ότι έτσι απορροφάται γρηγορότερα το φάρμακο.
- με μια και μόνο εφαρμογή το φάρμακο ενεργεί για πολλές μέρες
- και τέλος, αν διαπιστωθούν αρνητικές επιδράσεις κατά τη χρήση του φαρμάκου αυτό μπορεί να απομακρυνθεί τάχιστα, αφαιρώντας απλά το έμπλαστρο.

3.3 Προετοιμασία θερμοευαίσθητων μεμβρανών μέσω ακτινοβολίας

Ο εμβολιασμός των ειδικών μονομερών σε επιφάνειες πολυμερών με χρήση ακτινοβολίας, είναι μια πολύ ενδιαφέρουσα μέθοδο για την απόκτηση των επιθυμητών ιδιοτήτων για συγκεκριμένες χρήσεις, γιατί μπορεί να αλλάξει τη δραστηριότητα στην επιφάνεια, χωρίς να προκαλέσει σοβαρές τροποποιήσεις των μηχανικών ιδιοτήτων σε ένα πολυμερές [104 – 109].

Έχουν γίνει προσπάθειες για την εφαρμογή και τη χρήση ακτινοβολίας σε (πολυμερές) τερεφθαλικό αιθυλένιο), με εμβολιασμό ακρυλικού οξέος ώστε να διαμορφωθεί εξαιρετικά καλή επιφάνεια για την μηχανική ιστών [110 – 111]. Οι ιοντικοί δεσμοί του κολλαγόνου με καρβοξυλικές ενεργές ομάδες έκαναν την επιφάνεια του πολυμερούς βιοενεργή. Προϋπόθεση καλής χρήσης του εμπλάστρου είναι αυτό να λειτουργεί σε θερμοκρασία πλησίον της θερμοκρασίας του ανθρώπινου οργανισμού 32 – 38 °C.

Το Πολυ (N-ισοπροπυλο-ακρυλαμίδιο) (PNIPAAm) έχει μελετηθεί εκτενώς για τη θερμοκρασία στην οποία χορηγείται το φάρμακο και αυτό λόγω των θερμοευαίσθητων

ιδιοτήτων, όπως είναι η κατώτερη κρίσιμη θερμοκρασία διάλυσης (LCST) [53] των 32 °C [112 – 113]. Κάτω από την LCST, οι υδρόφιλες αλυσίδες PNIPAAm [52] αλληλεπιδρούν με το νερό ενώ πάνω από την LCST, οι υδρόφοβες PNIPAAm αλυσίδες διασπώνται και οι αλληλεπιδράσεις αυτές δεν εμφανίζονται πια.

Γίνονται προσπάθειες για την ανάπτυξη των συμπολυμερών με βάση NIPAAm [74] έτσι ώστε η LCST να ανεβαίνει λίγο πιο ψηλά από τους 37 °C ώστε τα φάρμακα να μπορούν να χρησιμοποιούνται διαδερμικά από τον άνθρωπο-χρήστη ακόμη και αν αυτός βρίσκεται σε εμπύρετη κατάσταση [114]. Τα διμερή μείγματα από AA [101] και NIPAAm έχουν εμβολιασθεί σε διάφορα πολυμερή, (πολυαιθυλένιο και κυτταρίνη) [115 – 116].

Τα εμβολιασμένα πολυμερή εκτίθενται στη θερμοκρασία των 17 – 30 °C.

Η LCST σε θερμορυθμιζόμενα NIPAAm εξακολουθεί να διατηρείται μετά τη αντίδραση του μοσχεύματος.

Σε αυτό το κεφάλαιο επιδιώκεται η ανάπτυξη των θερμορυθμιζόμενων κλωστοϋφαντουργικών εμπλάστρων που βασίζονται στον πολυεστέρα (PET). Το πολυεστερικό αυτό ύφασμα θα παρέχει διαδερμική απορρόφηση ενός φαρμάκου, σε θερμοκρασία υψηλότερη από την θερμοκρασία του σώματος έτσι ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε εμπύρετες καταστάσεις. Έτσι πραγματοποιήθηκε ο εμβολιασμός NIPAAm / AA σε ύφασμα πολυεστέρα με χρησιμοποίηση ακτινοβολίας-γ για την ανάπτυξη ενός υλικού που είναι ευαίσθητο στη θερμοκρασία και το οποίο απελευθερώνει το φάρμακο σε θερμοκρασία λίγο πάνω από αυτήν του σώματος. Στη συνέχεια παρατίθεται μια λεπτομερή μελέτη της επίδρασης του εμβολιασμού και ο χαρακτηρισμός των υλικών που έχουν αναφερθεί.

3.4 Πειραματική εφαρμογή

3.4.1 Υλικά

Στη μελέτη αυτή χρησιμοποιήθηκε πολυεστερικό ύφασμα απλής ύφανσης. Η AA καθαρίστηκε με απόσταξη υπό ελαττωμένη πίεση. Δείγματα ιστού μεγέθους 5 x 2,5 cm πλύθηκαν σε λουτρό 1:10 με μεθανόλη / νερό για 12 ώρες ώστε να αφαιρεθούν από το ύφασμα όλα τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στον εξευγενισμό των ινών, δηλαδή τα υλικά με τα οποία εμποτίστηκαν τα νήματα κατά την κλωστοποίηση και την ύφανση. Στη

συνέχεια, το ύφασμα παρέμεινε σε απεσταγμένο νερό υπό θερμοκρασία βρασμού για 1 ώρα. Τέλος, ξηραίνεται σε κλίβανο κενού για 6 ώρες μέχρι να αποκτήσει σταθερό βάρος.

3.4.2 Ακτινοβολία

Στη μελέτη αυτή χρησιμοποιήθηκε ακτινοβολία-γ, η οποία είναι υψηλής συχνότητας με μικρό μήκος κύματος. Είναι επικίνδυνη για την υγεία καθώς μπορεί να προκαλέσει σοβαρή ζημιά όταν απορροφηθούν από ζωντανό ιστό αλλά ως ακτινοβολία, έχει τη δυνατότητα να αλλάζει τη μοριακή δομή. Το ποσοστό της δόση αυτής της ακτινοβολίας-γ που χρησιμοποιήθηκε ήταν $0,18 \text{ kGy h}^{-1}$, επίσης η διαδικασία πραγματοποιήθηκε στον αέρα υπό συνθήκες περιβάλλοντος.

3.4.3 Μόσχευμα συμπολυμερισμού

Το μόσχευμα συμπολυμερισμού του δυαδικού μείγματος NIPAAm [74] και AA [101] μεταφέρεται με τη μέθοδο εμποτισμού εκτός ακτινοβολίας. Τα δείγματα που ακτινοβολήθηκαν, τοποθετήθηκαν σε σωληνάρια αντίδρασης τα οποία περιείχαν υδατικά διαλύματα που έχουν σταθερή συγκέντρωση των μονομερών 40% (% vol) μαζί με αλάτι του Mohr της τάξεως 0,05 – 0,5% (κατά βάρος %). Στη συνέχεια, οι σωλήνες τοποθετήθηκαν σε θερμαινόμενα υδατικά λουτρά στους $60 \text{ }^\circ\text{C}$ για 8 ώρες. Μετά την αντίδραση, τα δείγματα ξεπλύθηκαν με νερό και μεθανόλη επανειλημμένα, στους $30 \text{ }^\circ\text{C}$ για να εξαχθεί συμπολυμερές. Έπειτα τα εμβολιασμένα δείγματα ξηράνθηκαν εν κενό μέχρι να αποκτήσουν σταθερό βάρος. Ο βαθμός του επανεμβολιασμού προσδιορίζεται σταθμικά, σύμφωνα με τον ακόλουθο τύπο:

$$\text{ΒΑΘΜΟΣ ΜΟΣΧΕΥΜΑΤΟΣ} = [(W_g - W_o) W_o^{-1}] \times 100 ,$$

Όπου W_o και W_g είναι το βάρος του αρχικού καθαρού και εμβολιασμένου υφάσματος, αντίστοιχα.

3.4.4 Σύνθεση του μοσχεύματος συμπολυμερούς

Η σύνθεση των υλικών εμβολιασμού AA / NIPAAm προσδιορίστηκε με τη μέθοδο της πιλοδότησης.

Το δείγμα του πολυεστέρα εκτέθηκε σε ακτινοβολία 33 kGy πριν από την τυφλή πιλοδότηση η οποία δίνει ως τελικό προϊόν την καρβοξυλομάδα. Η καρβοξυλομάδα που περιέχεται τόσο στα μη εμβολιασμένα αλλά και στα εμβολιασμένα δείγματα καθορίστηκε επίσης με πιλοδότηση. Τα δείγματα βυθίζονται σε διάλυμα χλωριούχου καλίου (KCl) 0,1 N για 6 ώρες. Στη συνέχεια το διάλυμα αυτό, ογκομετρείται με 0,05 N διαλύματος καυστικού νατρίου (NaOH) και χρήση του δείκτη φαινολοφθαλεΐνη. Η ποσότητα ομάδων καρβοξυλικού οξέος (COOH) υπολογίστηκε σε μονάδες μέτρησης mmol g⁻¹ επί του ξηρού δείγματος. Η καρβοξυλομάδα που υπήρχε στο εμβολιασμένο δείγμα υπολογίστηκε λαμβάνοντας υπόψη το τελικό ποσό σε σχέση με το συνολικό ποσό που περιεχόταν στο ύφασμα.

3.5 Διαγνωστική επεξεργασία αποτελέσματος

3.5.1 Με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

Οι διάφορες αλλαγές στα χαρακτηριστικά της επιφανείας της αρχικής ίνας μελετήθηκαν με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) [117]. Τα νήματα επικαλύφθηκαν με ένα στρώμα αργύρου στην επιφάνεια τους για την παροχή αγωγιμότητας πριν από τη σάρωση.

3.5.2 Με θερμοσταθμική ανάλυση (TGA)

Η θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) του δείγματος πραγματοποιήθηκε, με τη χρήση [118], σε θερμοκρασίες που κυμαίνονταν από 50 – 650 °C υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Η ταχύτητα θέρμανσης διατηρήθηκε στους 10 °C min⁻¹ και οι μετρήσεις έγιναν με σταθερή ταχύτητα ροής αζώτου 20 ml min⁻¹.

3.5.3 Με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)

Η θερμιδομετρία διαφορικής σάρωσης (DSC), έγινε στο [119], σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 50 – 300 °C. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν υπό ροή αζώτου στους 10 °C min⁻¹.

3.6 Ποιοτικά αποτελέσματα

3.6.1. α) Μετρήσεις *in vivo*

Για να διαπιστωθεί η ικανότητα απορρόφησης των δειγμάτων, αυτά βυθίζονται σε αποσταγμένο νερό σε διάφορες θερμοκρασίες, δηλαδή από 10 °C έως 65 °C, μέχρις ότου διογκωθούν. Η περίσσεια του νερού στην επιφάνεια του υφάσματος απομακρύνεται με διηθητικό χαρτί και το διογκωμένο ύφασμα ζυγίζεται. Η ισορροπία της διόγκωσης υπολογίζεται ως εξής:

$$\text{ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΔΙΟΓΚΩΣΗΣ (\%)} = [(W_s - W_o) W_o^{-1}] \times 100 ,$$

Όπου W_o και W_s είναι το βάρος του υφάσματος πριν και μετά τη διόγκωση, αντίστοιχα.

β) Ταχύτητα μετάδοσης υδρατμών (MVTR)

Ο χρόνος που σχετίζεται με μεταβολές στην διαπερατότητα της υγρασίας του ατμού τουμπολιασμένου υφάσματος καθορίζεται από την υγρασία που χρησιμοποιείται από τα κύτταρα μετάδοσης υδρατμών του [120]. Η διάμετρος 4¼ in του δείγματος τοποθετείται στο κελί με τέτοιο τρόπο ώστε το δείγμα να διαχωρίζεται πλήρως στα άνω και κάτω μέρη του κυττάρου σε θερμοκρασία 26 °C. Λιγότερο από το 50% του κυττάρου περιέχει νερό ώστε να έχει το κύτταρο 100% υγρασία, η οποία μαζί με την θερμοκρασία παρακολουθούνται συνεχώς. Όταν η σχετική υγρασία στο άνω μέρος του κυττάρου φτάσει στο 0, το στεγνωτήριο κλείνει και η ροή του αέρα σταματά.

γ) Δοκιμή διαπερατότητας αέρα

Αυτή η δοκιμή γίνεται για να μετρηθεί το ποσοστό του αέρα που ρέει κάθετα μέσα από μια γνωστή περιοχή με προκαθορισμένη πίεση του αέρα, ανάμεσα στις δύο επιφάνειες του υλικού.

Το μέσο περιέχει μια ισχυρή αντλία αναρρόφησης του αέρα και μια κεφαλή δοκιμών με ένα κυκλικό άνοιγμα.

Στο άνοιγμα αυτής της κεφαλής στερεώνεται το δείγμα πιέζοντας το μοχλό σύσφιξης που ξεκινά αυτόματα την αντλία αναρρόφησης. Η διαπερατότητα αέρα του δοκιμίου εμφανίζεται ψηφιακά στη προεπιλεγμένη μονάδα μέτρησης.

Δοκιμή περιοχής	5 cm ²
Πίεση δοκιμής	98 Pa
Μονάδα μέτρησης	MI (cm ² s) ⁻¹

3.6.2 Μελέτες απελευθέρωσης *in vitro*

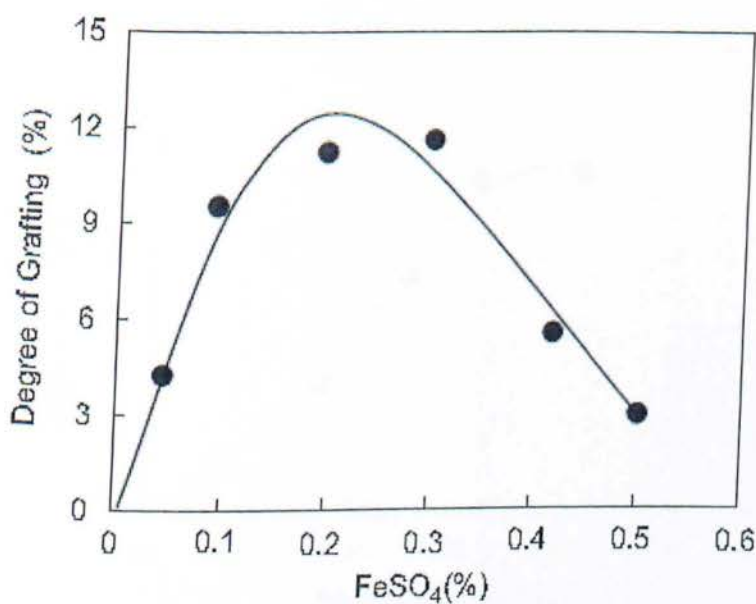
Η απελευθέρωση με τη μέθοδο *in vitro* [82] των T-HCl πραγματοποιήθηκε, αφού σε 50ml αποσταγμένο νερό με θερμοκρασίες 20,33 °C και 37,5 °C προστέθηκε ιστός από εμβολιασμένο δείγμα και φάρμακο, για διάφορα χρονικά διαστήματα. Ανά διάφορες περιόδους, δείγματα των 5 ml δοκιμάστηκαν σε Φασματοφωτόμετρο UV-VIS, σε λ_{max}= 358 nm.

3.7 Αποτελέσματα

3.7.1 Στάδια εμβολιασμού του πολυεστέρα

Ο εμβολιασμός μείγματος μονομερών AA [101] / NIPAAm [74] επάνω σε πολυεστερικά υφάσματα πραγματοποιήθηκε σε δύο στάδια, δηλαδή, την ενεργοποίηση της ακτινοβολίας του σώματος του πολυεστέρα και τον εμβολιασμό των μονομερών του μείγματος. Η ακτινοβολία του πολυεστέρα με την παρουσία οξυγόνου οδηγεί στο σχηματισμό των ομάδων υδροϋπεροξειδίου κατά μήκος των αλυσίδων του πολυμερούς [121]. Ο βαθμός του επανεμβολιασμού επηρεάζεται από τη δόση της ακτινοβολίας, τα πρόσθετα και τη σύνθεση μονομερών. Σύμφωνα με το **Σχήμα 15**, ο εμβολιασμός αυξάνεται όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του θειικού σιδήρου και έπειτα μειώνεται. Όμως στην πραγματικότητα, ο εμβολιασμός δεν γίνεται σε περίπτωση απουσίας του ενός αναστολέα. Ο εμβολιασμός ξεκινά με τη προσθήκη του σιδηρούχου θειικού άλατος. Η αντίδραση αναστέλλει τον ομοπολυμερισμό και εξασφαλίζει τη διαθεσιμότητά των εμβολιασμένων μονομερών. Ωστόσο, η απενεργοποίηση και οι αυξανόμενες αλυσίδες κυριαρχούν σε

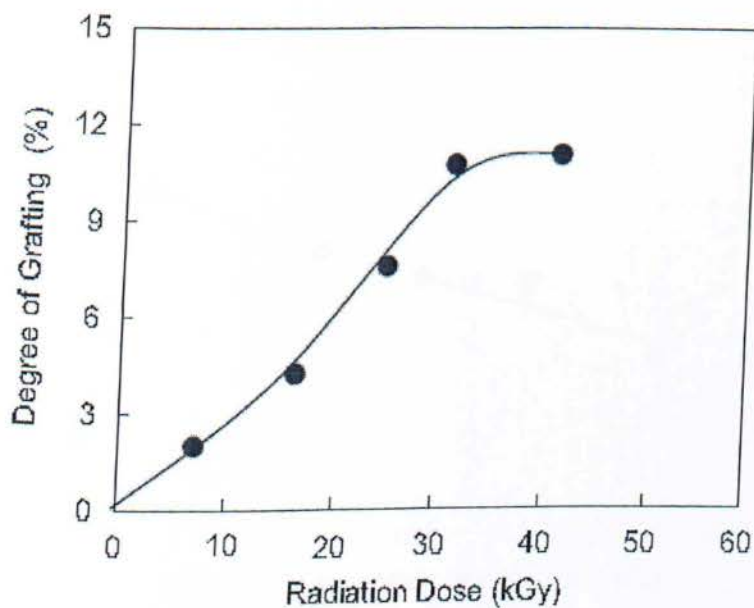
υψηλότερες συγκεντρώσεις σιδηρούχων θεικών αλάτων. Το εμβόλιασμα τείνει να μειώνεται, παρόλο που τα μονομερή έχουν πρόσβαση στο πολλαπλασιαστικό τόπο.



Σχήμα 15. Διακύμανση του βαθμού εμποτισμού ακρυλικού οξέος σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του θεικού σιδήρου. Προϋποθέσεις αντίδρασης: δόση ακτινοβολίας 33 kGy, συγκέντρωση μονομερούς 40% και θερμοκρασία 50 °C για 6 ώρες.

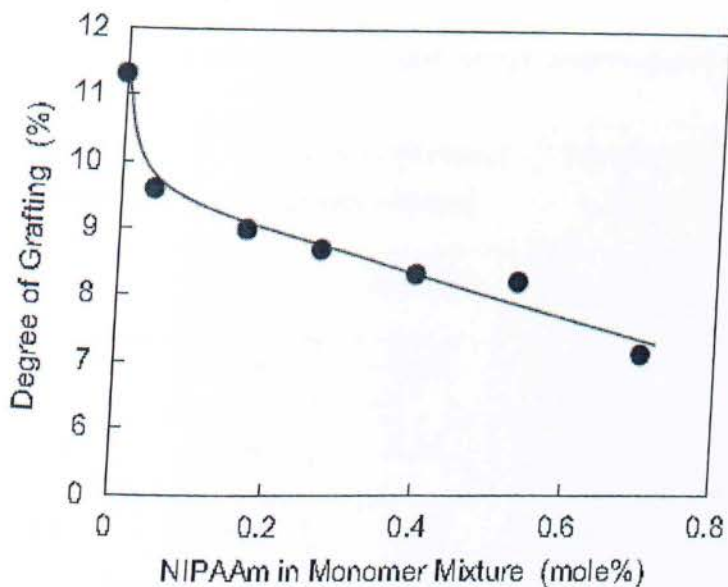
Η διακύμανση του βαθμού εμβολιασμού σε συνάρτηση με τη δόση της ακτινοβολίας παρουσιάζονται στο **Σχήμα 16**. Ο εμβολιασμός αυξάνεται όσο αυξάνεται η δόση ακτινοβολίας στην περιοχή από 8 – 40 kGy [111].

Ο βαθμός του επανεμβολιασμού αυξήθηκε μέχρι 40 kGy και στη συνέχεια έμεινε σταθερός.
Η σύνθεση του μέσου αντίδρασης έχει σημαντική επίδραση στο βαθμό του εμβολιασμού.



Σχήμα 16. Διακύμανση του βαθμού εμποτισμού του ακρυλικού οξέος σε συνάρτηση με τη δόση της ακτινοβολίας. Συνθήκες αντίδρασης: συγκέντρωση μονομερούς 40% και θερμοκρασία 50 °C για 6 ώρες.

Ο εμβολιασμός τείνει να μειώνεται καθώς η περιεκτικότητα σε NIPAAm [74] αυξάνεται το μείγμα των μονομερών (Σχήμα 17).



Σχήμα 17. Διακύμανση του βαθμού εμποτισμού σε συνάρτηση με τη διακύμανση της σύνθεσης μονομερούς. Προϋποθέσεις αντίδρασης : δόση ακτινοβολίας 33 kGy, συγκέντρωση μονομερούς 40% και θερμοκρασία 50 °C για 6 ώρες.

Το γραμμομοριακό κλάσμα της AA [101] και NIPAAm στο μόνιμο σύμπλοκο συμπολυμερούς όπως προσδιορίζεται με τη μέθοδο πιλοδότησης παρουσιάζεται στον Πίνακα 6.

Τα moles μονομερών κλασμάτων των AA και NIPAAm στο δυαδικό μείγμα συσχετίστηκαν με τα μοριακά (mole) κλάσματα σε εμβολιασμένα δείγματα, όπως υπολογίστηκαν από τη μέθοδο της τιτλοποίησης.

Πίνακας 6: Mole κλάσματα AA / NIPAAm σε τροφοδοσίες και συμπολυμερές

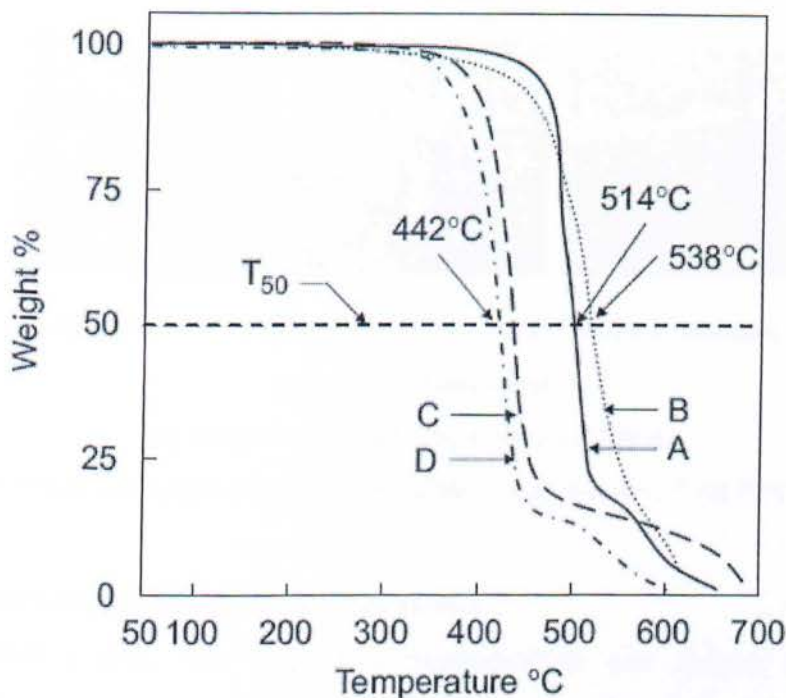
	Απόδοση μοσχεύματος (%)	Τροφοδοσία σύνθεσης (μοριακό κλάσμα)		Σύνθεση Συμπολυμερούς (μοριακό κλάσμα)	
		AA	NIPAAm	AA	NIPAAm
A	9,6	0,94	0,06	0,98	0,02
B	9,2	0,86	0,14	0,94	0,06
C	8,6	0,78	0,22	0,91	0,09
D	8,4	0,61	0,39	0,83	0,17
E	8,4	0,46	0,54	0,70	0,30
F	7,7	0,28	0,72	0,65	0,35

3.8 Μελέτη της δομής εμβολιασμένου υφάσματος

3.8.1 Θερμοσταθμική ανάλυση

Η θερμική συμπεριφορά του αρχικού και εμβολιασμένου υφάσματος πολυεστέρα ερευνήθηκε με Θερμογράφημα TGA (thermograms) (Σχήμα 18). Από θερμογραφικό διάγραμμα προκύπτει ότι ο πολυεστέρας αποικοδομείται στους 460 °C με IDT. Για AA [101] εμβολιασμένο ύφασμα (δείγμα β), το T50 (538 °C) είναι υψηλότερο από εκείνο του ακέντρωτου υφάσματος (514 °C) και αυτό λόγω του σχηματισμού ανυδρίτη. Ως γραμμομοριακό κλάσμα της AA η μείωση του συμπολυμερούς είναι επιταχυνόμενη, όπως προκύπτει από την T50 στους 442 °C, για το δείγμα Δ στο Σχήμα 18.

Αυτό δείχνει ότι η θερμική σταθερότητα των εμβολιασμένων πολυεστερικών υφασμάτων μειώνεται καθώς προστίθεται το NIPAAm [74] στο μόσχευμα αύξησης συμπολυμερούς.

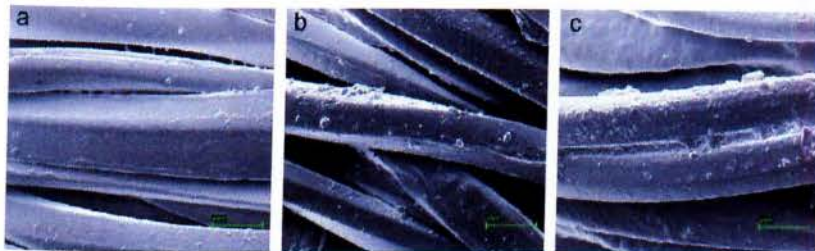


Σχήμα 18. Βάρος πολυεστερικού υφάσματος (%) σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία (°C) Θερμογράφημα του (α) πρωτότυπο PET, (β) PET-g-PAA (βαθμού εμβολιασμού, 11,4%) και PET-g-PAA/PNIPAAm δείγματα με το (γ) βαθμός του εμβολιασμού, το 8,4% (fPNIPAAm, 0,17) και (δ) βαθμός του εμβολιασμού, το 7,7% (fPNIPAAm, 0,35).

3.8.2 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

Το Σχήμα 19, παρουσιάζει την μορφολογία της επιφάνειας των υφασμάτων. Στο Σχήμα 19^α η επιφάνεια φαίνεται ομοιόμορφη, ενώ στο 19^β ανομοιόμορφη.

Αυτό συμβαίνει λόγω του κατακερματισμού των αλυσίδων του πολυμερούς (ο οποίος προκαλείται με οξύ) και στην απόθεση των εμβολιασμένων στοιχείων στην επιφάνεια του νήματος.



Σχήμα 19. Απεικόνιση από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης

(a) ύφασμα πολυεστέρα,

(b) εξευγενισμένο ύφασμα με γ -ακτινοβολία και

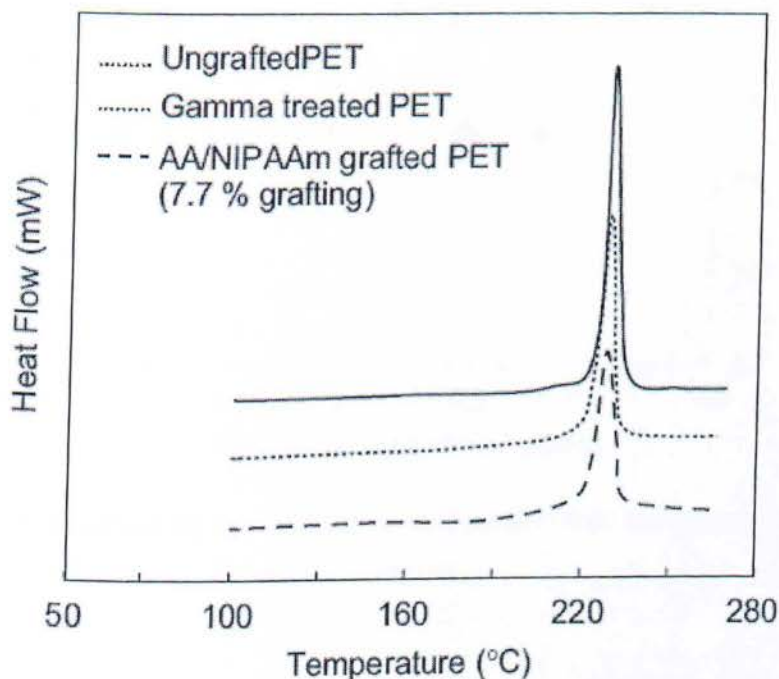
(c) επεξεργασμένο ύφασμα με PAA/PNIPAAm (βαθμός εμβολιασμού, 7,7% FPNIPAAm, 0,35).

3.8.3 Διαφορική θερμοδομετρία σάρωσης (DSC)

Το μοντέλο DSC των δειγμάτων παρουσιάζεται στο **Σχήμα 20**. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας μετά την επίδραση γ -ακτινοβολίας και του εμβολιασμένου υφάσματος PET μειώθηκαν σημαντικά. Αυτή η ένδειξη της κρυσταλλικής αλλαγής που συμβαίνει στον ιστό οφείλεται στην ακτινοβολία- γ .

Η μείωση της κρυσταλλικότητας των εμβολιασμένων δειγμάτων είναι περισσότερη από ότι περιμέναμε από το κλάσμα του συστατικού του μοσχεύματος.

Λόγω του ότι τα εμβολιασμένα συστατικά είναι άμορφα στη φύση, μπορεί να εκτιμηθεί ότι τα πιο σημαντικά κρυσταλλικά ελαττώματα εμφανίζονται κατά τη διάρκεια του εμβολιασμού, εκτός από την αύξηση της περιεκτικότητας των άμορφων εμβολιασμένων ριζών.



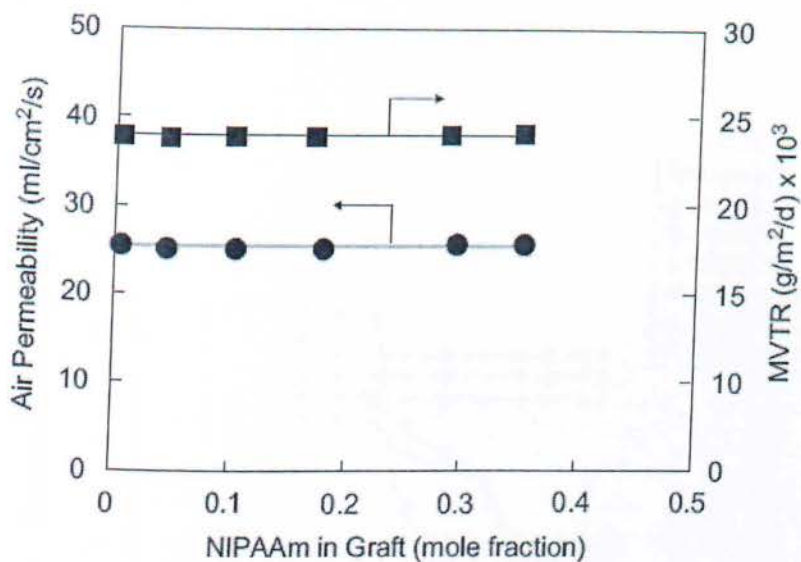
Σχήμα 20. Ροή θερμότητας (Mw) σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία (°C).

Μοντέλο DSC των δειγμάτων.

3.9 Η διαπερατότητα του αέρα και η Ταχύτητα μετάδοσης υδρατμών του νερού (MVTR)

Το **Σχήμα 21**, παρουσιάζει την διαπερατότητα του αέρα και την MVTR [122] των δειγμάτων σε συνάρτηση με το περιεχόμενο NIPAAm [74]. Έτσι φαίνεται ότι το μόσχευμα σύνθεσης δεν προκαλεί αλλαγές στην πορώδη δομή του πολυεστερικού υφάσματος.

Επίσης φαίνεται ότι οι πόροι είναι μεγάλοι και επιτρέπουν την διέλευση του αέρα και των υδρατμών παρά το ελάχιστο κλείσιμο τους.

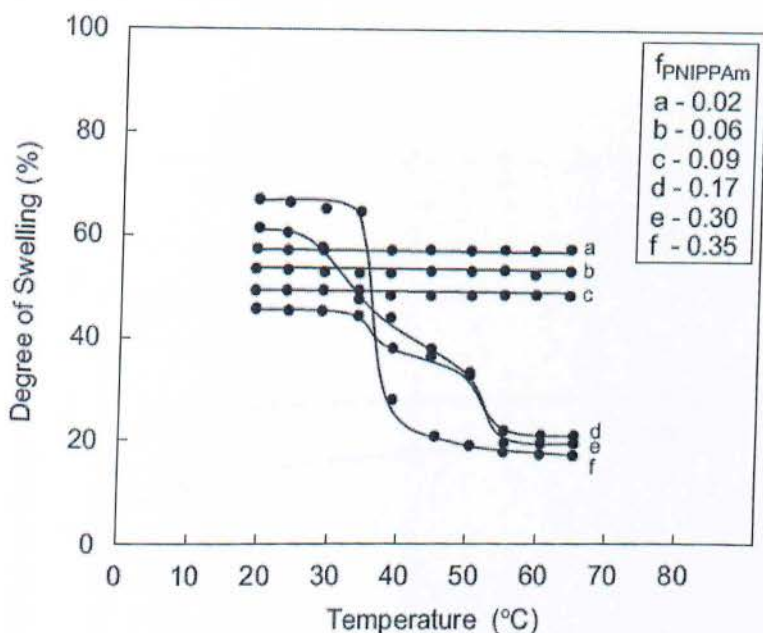


Σχήμα 21. Διακύμανση της διαπερατότητας αέρα και MVTR σε συνάρτηση με το μόσχευμα σύνθεσης.

3.10 Η Θερμοκρασία ως παράγοντας συμπεριφοράς

Η κρίσιμη θερμοκρασία μιας ισορροποιημένης διόγκωσης στα εμβολιασμένα δείγματα εξετάστηκε ώστε να καθοριστεί η διόγκωση και η διαδικασία συρρίκνωσης. Το περιεχόμενο NIPAAm [74] αρχίζει να εμφανίζει αυξήσεις πολυμερούς στα εμβολιασμένα δείγματα σε μετάβαση φάσης σε συγκεκριμένη θερμοκρασία.

Το πρώτο ορατό σημάδι της μεταβατικής φάσης στα μοσχεύματα παρατηρείται στο 0,17 γραμμομοριακό κλάσμα της NIPAAm. Η LCST [53] της σύνθεσης ήταν 47,5 °C. Στο 0,35 γραμμομοριακό κλάσμα της NIPAAm, του υφάσματος φτάνει 37,5 °C εντός εμβολιασμένης συνιστώσας.

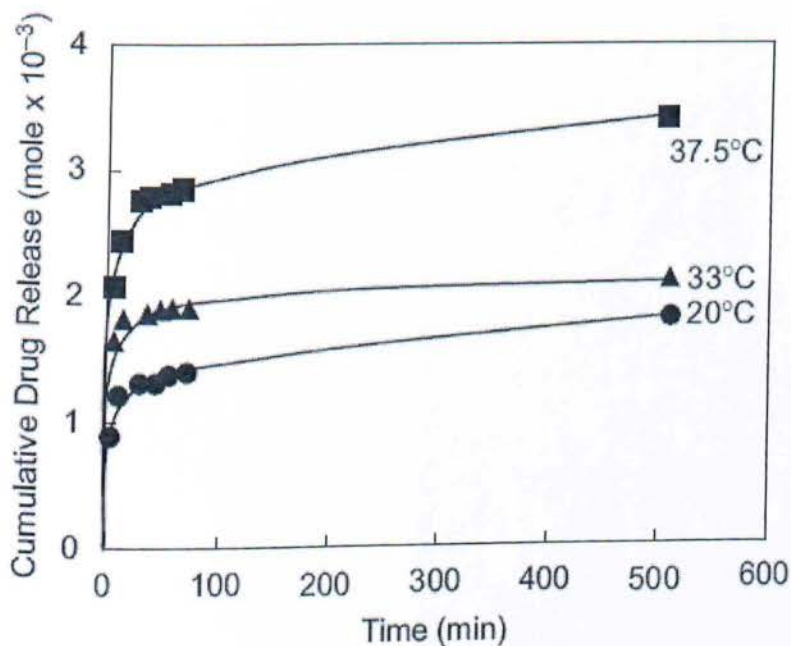


Σχήμα 22. Παραλλαγή της ισορροπίας διόγκωσης με τη θερμοκρασία σε συνάρτηση με το βαθμό του επανεμβολιασμού: (a) 9,6%, (b) 9,2%, (c) 8,6%, (d) 8,4%, (e) 8,4%, και (f) 7,7%.

3.11 Ιατρική εφαρμογή σε υδροχλωρική τετρακυκλίνη in vitro (T-HCl) θέση

Η ελεγχόμενη απελευθέρωση της T-HCl [123] σε ύφασμα πολυεστέρα σε διάφορες θερμοκρασίες 20,33 °C και 37,5 °C φαίνεται στο **Σχήμα 23**. Τα δείγματα με το φάρμακο προστέθηκαν σε απιονισμένο νερό σε θερμοκρασίες μικρότερες της LCST [53] και η αποδιόγκωση έγινε σε θερμοκρασία 37,5 °C. Επειδή σε θερμοκρασία 37,5 °C το υδατικό πήκτωμα συρρικνώνεται, η T-HCl κυκλοφόρησε στα πηκτώματα λόγω της κινητήριας δύναμης της αλλαγής του όγκου και της κλίσης της συγκέντρωσης του φαρμάκου. Ως εκ τούτου, το ποσό που κυκλοφόρησε τα πρώτα 10 λεπτά είναι υψηλότερο στην θερμοκρασία των 37,5 °C. Η συσσωρευτική αποδέσμευση του φαρμάκου κατά τη διάρκεια μελέτης 8 ωρών ήταν 54% σε θερμοκρασία 37,5 °C, 14% σε θερμοκρασία 33 °C και 5% σε

θερμοκρασία 20 °C. Η αρχική απελευθέρωση που παρατηρήθηκε πιθανόν να οφείλεται στα φάρμακα που βρίσκονταν κοντά στην επιφάνεια του μοσχεύματος του συμπολυμερούς. Λόγω του ότι, η κλίση της συγκέντρωσης είναι η κινητήρια δύναμη της διάδοσης του φαρμάκου, (δηλαδή η μεγάλη κλίση συγκέντρωσης των φαρμάκων μεταξύ της επιφάνειας συμπολυμερούς και το μέσο απελευθέρωσης), γίνεται έκρηξη υψηλότερη από την αρχική με πιο γρήγορο ρυθμό απελευθέρωσης.



Σχήμα 23. Αθροιστική αποδέσμευση του φαρμάκου από ύφασμα PET-g-PAA/PNIPAAm με το βαθμό του εμβολιασμού, το 7,7% (fNIPAAm, 0,35).

3.12 Συμπέρασμα

Με τον εμβολιασμό πολυεστερικού υφάσματος με AA / NIPAAm δημιουργούνται υλικά με θερμοευαισθητοποιημένα χαρακτηριστικά. Ο βαθμός εμβολιασμού ελέγχεται μέσω ορισμένων παραμέτρων, όπως η δόση της ακτινοβολίας και η συγκέντρωση του μονομερούς. Η αύξηση της περιεκτικότητας NIPAAm [74] στο μείγμα μονομερούς οδηγεί στην μείωση του βαθμού εμβολιασμού. Επίσης τα μπολιασμένα υφάσματα αποκτούν μη ομογενοποιημένη δομή. Ωστόσο, το πορώδες του υφάσματος δεν επηρεάζεται από τη διαδικασία εμβολιασμού.

Παρατηρώντας το **Σχήμα 22 (Σελίδα 78)**, μπορεί να διατυπωθεί ότι: Οι τρεις πρώτες περιπτώσεις με $f_{\text{PNI}^{\text{PAAm}}}$ από 0,02 ως 0,09 (a,b,c) μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε περιπτώσεις όπως δημιουργία ενός εμπλάστρου, το οποίο χρησιμοποιείται από διαβητικούς ασθενείς και αυτό λόγω του ότι η απελευθέρωση του φαρμάκου είναι σταθερή ακόμη και αν υπάρχουν μεταβολές στη θερμοκρασία του ασθενή. Ενώ οι τρεις τελευταίες περιπτώσεις με $f_{\text{PNI}^{\text{PAAm}}}$ από 0,17 ως 0,35 (d,e,f) μπορούν να χρησιμοποιηθούν από ασθενής σε εμπύρετη κατάσταση. Διότι το εμπλάστρο αρχίζει να απελευθερώνει το αντιπυρετικό μετά τους 38 °C.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Επίδραση pH σε θερμοευαίσθητες ταινίες

4.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό μελετήθηκαν οι παράγοντες της θερμοκρασία και του pH των αυτορυθμιζόμενων συστημάτων και αυτό διότι ορισμένες παθολογικές καταστάσεις εκδηλώνονται με αλλαγή της θερμοκρασίας ή του pH [124]. Μια σημαντική εφαρμογή είναι η εξειδικευμένη διανομή που βασίζεται σε μία υπόθεση ότι με τη χρήση ειδικών πηκτωμάτων-αραιωμάτων και αξιολόγηση της θερμοκρασίας μπορεί να γίνει ελεγχόμενη αποδέσμευση του φαρμάκου σε ορισμένο συνδυασμό θερμοκρασίας / pH [125]. Ο δυαδικός εμβολιασμός των δύο αυτών μονομερών σε PTFE [29] κατά τη μέθοδο σε ένα στάδιο μελετήθηκε από ερευνητές [126 – 127]. Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου του δυαδικού μοσχεύματος AAC / NIPAAm σε δύο στάδια επεξεργασίας είναι η απόκτηση υποκατάστατων του Ν-ισοπροπυλο-ακρυλαμιδίου (NIPAAm) σε εμβολιασμένες αλυσίδες του ακρυλικού οξέος (AAC).

4.2 Στόχος-Σκοπός

Πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE) ήταν εμβολιασμένο με ακρυλικό οξύ (AAC) με τη μέθοδο γ-ακτινοβολίας για να επιτευχθούν PTFE-g-AAC ταινίες. Στη συνέχεια, το Ν-ισοπροπυλακρυλαμίδιο (NIPAAm) εμβολιάστηκε σε PTFE-g-AAC ταινίες με γ-ακτινοβολία ώστε να επιτευχθούν (PTFE-g-AAC)-g-NIPAAm. Οι PTFE ταινίες ακτινοβολήθηκαν σε αέρα με ποσοστό δόσης $3,0 \text{ kGy h}^{-1}$. Οι ακτινοβολημένες ταινίες ήταν τοποθετημένες σε γυάλινες φύσιγγες, οι οποίες περιείχαν υδατικά διαλύματα με διάφορες συγκεντρώσεις μονομερούς (AAC) [101]. Έπειτα θερμάνθηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες και διαφορετικό χρόνο αντίδρασης. Το NIPAAm [74] πάνω σε PTFE-g-AAC ταινίες ενσωματώθηκε με την ίδια διαδικασία, με συγκέντρωση του μονομερούς 1 mol L^{-1} . Η θερμική ευαισθησία των δειγμάτων ορίστηκε και υπολογίστηκε ως ο λόγος των εμβολιασμένων διογκωμένων

δειγμάτων στους 28 °C και 35 °C, και το pH κρίσιμο ευαισθησίας ορίζεται ως ο λόγος των εμβολιασμένων διογκωμένων δειγμάτων σε pH 2 και 8.

4.3 Πειραματική εφαρμογή

4.3.1 Υλικά που χρησιμοποιήθηκαν

Ταινία από πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE) παρέχεται από εργαστήριο μακρομοριακής χημείας [128]. Το μέγεθος της ταινίας ήταν 8,5 μm (πάχος) και $1 \times 3 \text{ cm}^2$. Η ταινία αυτή πλύθηκε σε μεθανόλη για 24 ώρες και στη συνέχεια, ξηράνθηκε υπό κενό αέρα σε θερμοκρασία δωματίου μέχρι να αποκτήσει σταθερό βάρος. Το AAC [101] είχε αποσταχθεί σε κενό αέρα πριν από τη χρήση και η NIPAAm [74] ανακρυσταλλώθηκε από εξάνιο / τολουόλιο 50/50 vol. Το εξάνιο και το τολουόλιο χρησιμοποιήθηκαν από ερευνητή [129] όπως ήταν, δηλαδή στην αρχική τους μορφή.

4.3.2 Προετοιμασία και χρήση του μοσχεύματος

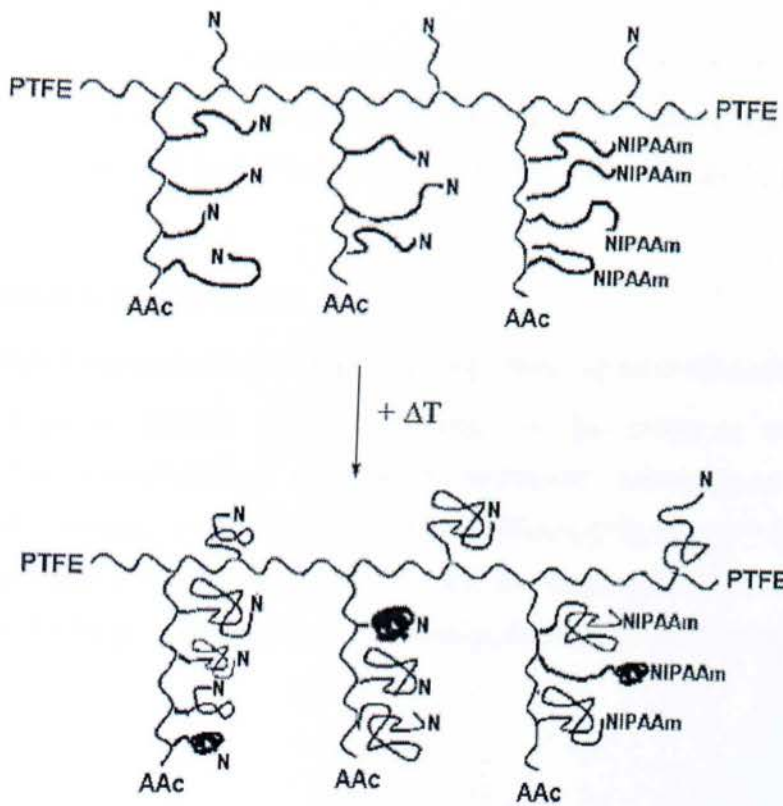
Οι PTFE [29] ταινίες με μέγεθος $1 \times 3 \text{ cm}^2$, πλύθηκαν με μεθανόλη και ξηράνθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου υπό κενό αέρα, πριν εμβολιαστούν. Οι πλυμένες και αποξηραμένες PTFE ταινίες, ήταν εκτεθειμένες σε δόση ακτινοβολίας των 3 kGy h^{-1} (Gamma-Beam 651-PT) με ενέργεια 25.000 Ci υπό την παρουσία αέρα σε θερμοκρασία δωματίου. Οι ακτινοβολημένες αυτές ταινίες ήταν τοποθετημένες σε αμπούλες από γυαλί, οι οποίες περιείχαν υδατικά διαλύματα με συγκέντρωση μονομερούς AAC 50%. Έπειτα θερμάνθηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες και διαφορετικό χρόνο αντίδρασης. Στη συνέχεια τα δείγματα πλύθηκαν με νερό και μεθανόλη για 24 ώρες ώστε να εξαχθεί το μονομερές.

Ο εμβολιασμός του NIPAAm επάνω σε PTFE-g-AAC (Σχήμα 24) πραγματοποιήθηκε με την ίδια διαδικασία, δηλαδή με ρυθμό δόσης ακτινοβολίας των 3 kGy h^{-1} . Ένώ πριν από την ακτινοβολήση, η δόση κυμαίνεται μεταξύ 5 και 20 kGy, η συγκέντρωση του μονομερούς είναι 1 mol L^{-1} , η θερμοκρασία αντίδρασης είναι 60 °C και ο χρόνος αντίδρασης είναι 2 ώρες.

Η απόδοση του μοσχεύματος (YG) υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$YG (\%) = 100 [(W_G - W_0) W_0^{-1}],$$

Όπου W_g και W_0 οι μάζες των εμβολιασμένων και των αρχικών ταινιών, αντίστοιχα.



Σχήμα 24. Δομή και μηχανισμός συρρίκνωσης για τύπο-χτένας NIPAAm μπολιασμένων PTFE-g-AAc ταινιών.

3.3 Πειραματική διαδικασία

Με τη βοήθεια ενός φασματοφωτομέτρου [130] αναλύθηκαν τα αρχικά και αποδοποιημένα φάσματα FTIR-ATR πολυτετραφθορουαιθυλενίων, δηλαδή PTFE [29], ταινιών. Η συμπεριφορά της διόγκωσης μετρήθηκε με τη χρησιμοποίηση αποξηραμένων ταινιών μεγέθους 1×3 cm, οι οποίες ήταν βυθισμένες σε φιαλίδια 80 mL απεσταγμένου ρού ή ρυθμιστικού διαλύματος, μέχρι την επίτευξη οιδήματος. Η LCST [53], των ταινιών

που ήταν μπολιασμένες, προσδιορίζεται με τη μέτρηση της ισορροπίας διόγκωσης των δειγμάτων, βυθισμένες εντός απεσταγμένου νερού σε διάφορες θερμοκρασίες μεταξύ 27 °C – 35 °C για 5 ώρες και με ουδέτερο pH. Το ποσοστό του οιδήματος προσδιορίζεται σταθμικά με την ακόλουθη εξίσωση:

$$\text{ΔΙΟΓΚΩΣΗ (\%)} = 100 [(W_s - W_0) W_0^{-1}],$$

Όπου W_s και W_0 τα βάρη της διογκωμένης και της αρχικής ταινίας, αντίστοιχα.

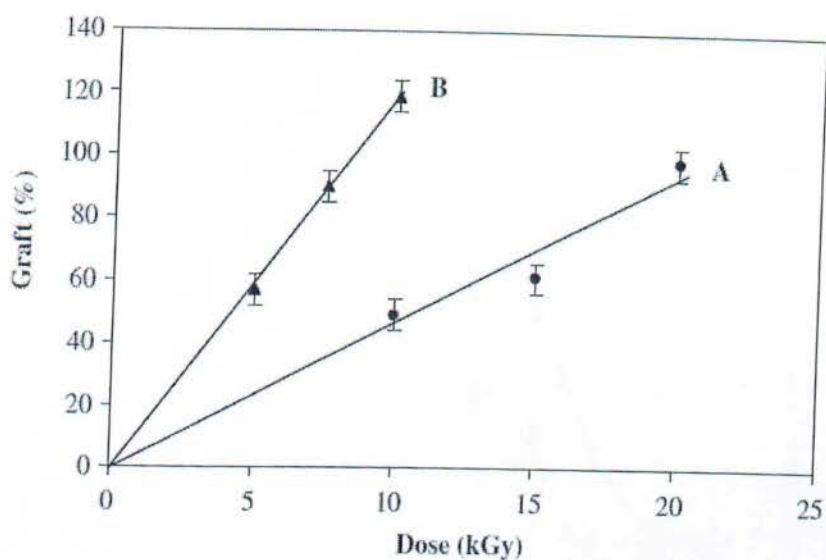
Η θερμική ευαισθησία των δειγμάτων καθορίστηκε και υπολογίστηκε ως ο λόγος των πρησμένων εμβολιασμένων δειγμάτων στο σημείο με θερμοκρασίες 27 °C και 35 °C.

4.4 Αποτέλεσμα και συζήτηση

4.4.1 Εμβολιασμός μοσχεύματος σε σχέση με τη δόση της ακτινοβολίας

Σύμφωνα με το **Σχήμα 25**, η απόδοση του μοσχεύματος αυξάνεται με τη θερμοκρασία, που παρατηρήθηκε σε αρκετά συστήματα εμβολιασμού. Σε αυτές τις συνθήκες, ο εμβολιασμός του μοσχεύματος των NIPAAm [74] στην 1^η Περίπτωση ήταν 120% με ρυθμό δόσης ακτινοβολίας 10 kGy και σε θερμοκρασία 50 °C, και στην 2^η Περίπτωση ήταν 100% με ρυθμό δόσης ακτινοβολίας 20 kGy και σε θερμοκρασία 40 °C.

Και στις δύο Περιπτώσεις, οι ταινίες συμπολυμερών ήταν ομοιογενείς.

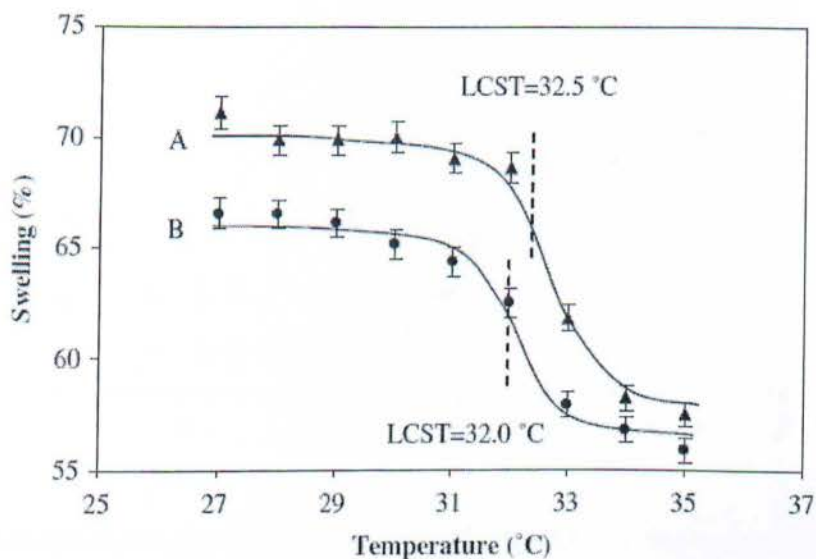


Σχήμα 25. Εμβολιασμός Μοσχεύματος (%) των NIPAAm επάνω σε PTFE-g-AAc (98% μόσχευμα), σε συνάρτηση με την προ-ακτινοβολία με ρυθμό δόσης ακτινοβολίας 3 kGy h⁻¹, χρόνο αντίδρασης 20 ωρών και θερμοκρασία αντίδρασης 40 °C (A) και 50 °C (B).

4.4.2 Η διόγκωση σε σχέση με τη θερμοκρασία

Η συμπεριφορά της LCST [53] των NIPAAm [74] μπολιασμένων PTFE-g-AAc ταινιών προσδιορίζεται με τη μέτρηση του δείκτη διόγκωσης σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται μεταξύ 27 °C έως 35 °C, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 26**. Παρατηρώντας το **Σχήμα 26**, διαπιστώθηκε ότι υπάρχει ελάχιστη μεταβολή της LCST σε διαφορετικά ποσοστά εμβολιασμού των δύο μονομερών. Ο εμβολιασμός του μοσχεύματος των NIPAAm ταινιών δηλαδή στην LCST (A) ήταν 14% επάνω σε (PTFE-g-AAc, 75 %) σε θερμοκρασία 32,5 °C και στην LCST (B) ήταν 21% επάνω σε (PTFE-g-AAc, 80%) σε θερμοκρασία 32 °C. Συνεπώς δεν υπάρχει σημαντική αλλαγή στην θερμική ευαισθησία μεταξύ των θερμοκρασιών 27 °C και 35 °C.

Μικρή αύξηση θερμικής ευαισθησίας παρατηρήθηκε με την αύξηση του εμβολιασμού του μοσχεύματος των NIPAAm ταινιών από 14% σε 61% και η οποία από 1,18 έγινε 1,27 αντίστοιχα.

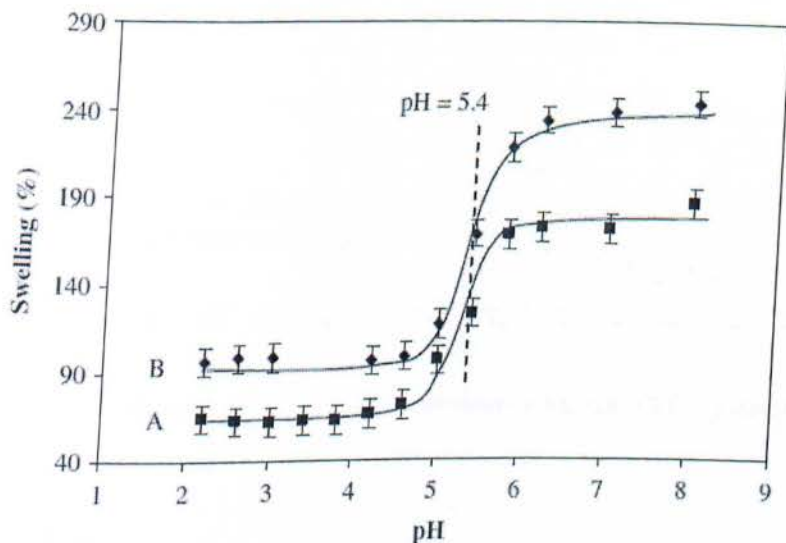


Σχήμα 26. Εμβολιασμός Μοσχεύματος (%) των NIPAAm επάνω σε PTFE-g-AAc (98% μόσχευμα), σε συνάρτηση με την προ-ακτινοβολία (PTFE-g-AAc, το 75%)-g-NIPAAm 14% (A) και (PTFE-g-AAc, το 80%)-g-NIPAAm 21% (B).

4.4.3 Η διόγκωση σε σχέση με το pH

Στο **Σχήμα 27**, παρουσιάζεται η τυπική συμπεριφορά διόγκωσης του εμβολιασμένου AAc [101] επάνω σε πολυμερικές ταινίες σε διαφορετικές τιμές pH. Η διόγκωση των (PTFE-g-AAc)-g-NIPAAm είναι υψηλότερη όταν το pH > 6 διότι καταστρέφονται οι αλληλεπιδράσεις του δεσμού υδρογόνου μεταξύ των δυο μονάδων AAc και μεταξύ της AAc και NIPAAm [74], όπου το σύστημα παρουσιάζει υδρόφιλη συμπεριφορά. Σε περίπτωση όμως, που το pH < 5,4 το σύστημα έχει υδρόφοβη συμπεριφορά λόγω της εμφάνισης αλληλεπιδράσεων του δεσμού υδρογόνου μεταξύ του AAc και της καρβοξυλικής ρίζας και μεταξύ του AAc και το NIPAAm μέσω καρβοξυλικών οξέων και των ομάδων αμιδίου.

Η υψηλότερη περιεκτικότητα το AAC αντιστοιχεί στην υψηλότερη περιεκτικότητα των ιονισμένων καρβοξυλικών ομάδων και, συνεπώς, στο υψηλότερο ποσοστό διόγκωσης.



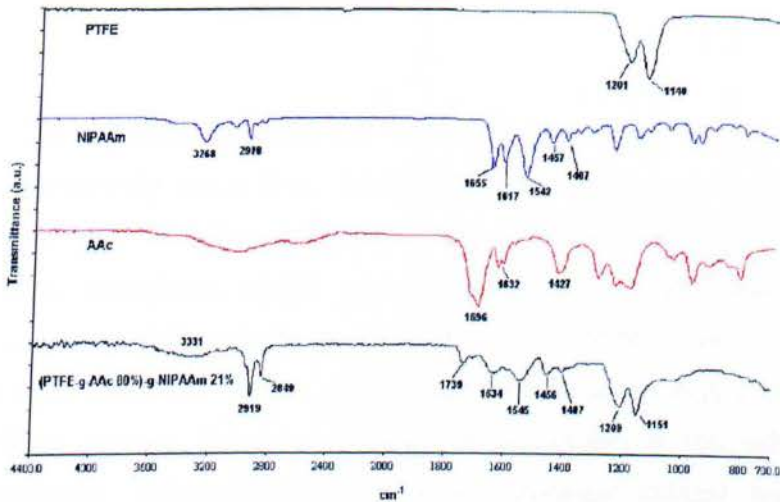
Σχήμα 27. Διόγκωση (%) σε συνάρτηση με διαφορετικές τιμές pH, σε θερμοκρασία δωματίου, για τα δείγματα (PTFE-g-AAC, 92%)-g-NIPAAm 61% (A) και (PTFE-g-AAC, το 80%)-g-NIPAAm 21% (B).

4.4.4 Υπέρυθρα φάσματα (FTIR-ATR)

Στο **Σχήμα 28**, έχουμε την εμφάνιση FTIR-ATR [131] σε διαφορετικές μορφές ταινίας

π.χ.

- Απορρόφηση ακρυλικής ομάδας C-O του AAC [101] και NIPAAm [74] εμφανίζει κορυφές γύρω από 1696 και 1655 cm^{-1} .
- (PTFE-g-AAC)-g-NIPAAm εμφανίζει κορυφές περίπου 1739 cm^{-1} (C-O από την AAC), 1634 cm^{-1} (C-O από NIPAAm).
- Απορρόφηση της αμινομάδας N-H εμφανίζει 1545 cm^{-1} όπου επιβεβαιώνεται το δυαδικό μόσχευμα συμπολυμερισμού.



Σχήμα 28. Υπέρουθρα φάσματα του PTFE, NIPAAm, AAc, και (PTFE-g-AAc)-g-NIPAAm.

4.5 Συμπέρασμα

Τα δυαδικά συμπολυμεροί ακτινοβολήθηκαν σε δύο στάδια και έδειξαν :

- μια LCST [53] με θερμοκρασία 32 ± 1 °C, ανεξάρτητα από το ποσοστό του εμβολιασμού του AAc [101] ή του NIPAAm [74], και ένα pH 5,4, ανεξάρτητα από το ποσοστό εμβολιασμού του μονομερούς, όπου η θερμική ευαισθησία αυτών των ταινιών αυξήθηκε από 1,18 έως 1,27 με την αύξηση του εμβολιασμού του μοσχεύματος των NIPAAm από 14% σε 61%, αντίστοιχα.
- μια LCST με θερμοκρασία 33 °C που μειώνεται σε 27 °C για υδατικό πήκτωμα NIPAAm και 65% εμβολιασμένων AAc / NIPAAm ταινιών, αντίστοιχα. Αντιστοιχεί σε ακτινοβολημένο συμπολυμερές από τα διμερή μείγματα σε μια βαθμίδα ακτινοβολίας [126].

ΣΥΝΟΨΗ

Τα κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα ως θερμομονωτικά υλικά πρέπει να κατέχουν συγκεκριμένα χαρακτηριστικά όπως π.χ. υψηλή θερμική αντοχή από το κρύο, χαμηλή αντίσταση υδρατμών και γρήγορη μεταφορά υγρών εφίδρωσης. Η αύξηση της θερμομονωτικής τους ικανότητας γίνεται με τη χρήση των παραγόντων όπως του εγκλωβισμένου αέρα, όπου πρέπει να έχουν τη δυνατότητα να παγιδεύουν το μέγιστο ποσό του αέρα (δηλαδή η ίνα παίζει δευτερεύον ρόλο), της αποθηκευμένης θερμότητας, η οποία γίνεται με τη βοήθεια αλάτων (ζirkόνιο, οξειδίο του μαγνησίου ή του σιδήρου) στην παραγωγή πολυαμιδικών, πολυεστερικών και πολυακρυλικών κοίλων ινών και της ενσωμάτωσης υλικών αλλαγής φάσης (PCM), τα οποία απορροφούν και αποδίδουν θερμότητα κατά την αλλαγή της φάσης τους και έτσι προσαρμόζονται στις συνθήκες του περιβάλλοντος. Τα υφάσματα απαιτείται συγχρόνως να είναι αναπνεύσιμα και αδιάβροχα. Δημιουργούνται για το σκοπό αυτό αδιάβροχες αναπνεύσιμες επιστρώσεις και ταινίες επάνω σε υπόστρωμα που αναπνέει μέσω διαπερατών πόρων. Αυτό επιτυγχάνεται με τις μεθόδους του τραβήγματος, της αντικατάστασης του διαλύτη, του διαχωρισμού φάσεων, της εκχύλισης διαλυτών, του βομβαρδισμού των ηλεκτρονίων, της UV-EB σκλήρυνσης και θρυμματισμένης μορφή αφρού. Επίσης κατασκευάζονται αδιάβροχες αναπνεύσιμες μεμβράνες, όπου η επίστρωση είναι τοποθετημένη μεταξύ εξωτερικού και εσωτερικού υφάσματος. Ερευνήθηκε η παραγωγή μονωτικών αντιστατικών ινών πολυεστέρα καθώς και ίνες πολυεστέρα με θερμική αποθήκευση και θερμικές μονωτικές ιδιότητες. Επίσης αναφέρθηκε η ανάπτυξη θερμοαποθηκευτικών και ηλεκτρικά αγωγίμων ακρυλικών ινών σε χειμερινά και αθλητικά ρούχα.

Υλικά κατάλληλα για την δημιουργία μεμβρανών είναι τα υλικά αλλαγής φάσης (PCMs) με εφαρμογές στην Ιατρική. Αναπτύχθηκε μέθοδος για την προετοιμασία θερμοευαίσθητου υδροπλήκτη PNIPAAm με διαπερατό δίκτυο δομής IPN που έχει ως σκοπό τη βελτίωση μηχανικών ιδιοτήτων του, τη συνεχή απελευθέρωση φαρμάκου και το ποσοστό ανταπόκρισης του στη θερμοκρασία. Τα κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα με ενσωματωμένα υλικά αλλαγής φάσης (PCMs) χρησιμοποιούνται για την ευχρηστία τους στους ασθενείς ως συστήματα προκαθορισμένης δοσολογίας φαρμάκου. Θεωρείται έξυπνο υλικό χορήγησης το υδατικό πήκτωμα PNIPAAm, που ξεχωρίζει για την ικανότητα του στην επιλογή της φάσης του ανάλογα με τις εξωτερικές θερμοκρασίες. Στη συνέχεια, μελετήθηκαν οι μηχανικές ιδιότητες του υδροπλήκτη IPN-PNIPAAm, δηλαδή ο συντελεστής συμπίεσης και το

μέτρο ελαστικότητας του, κατόπιν οι μορφολογικές ιδιότητες του και τέλος οι θερμικές ιδιότητες του, δηλαδή οι συμπεριφορές της κατώτερης θερμοκρασίας διάλυσης (LCST), της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης (T_g), της διόγκωσης και αποδιόγκωσης του IPN-PNIPAAm υδροπήκτη.

Κατασκευάστηκαν θερμοευαίσθητες μεμβράνες κατά το συμπολυμερισμό μονομερώνό πάνω σε πολυεστερικά υφάσματα με την επίδραση εξωτερικής ακτινοβολίας. Έτσι χρησιμοποιήθηκε ένα δυαδικό μείγμα NIPAAm και ακρυλικό οξύ ως βασική ύλη για δημιουργία πολυμερικών θερμοευαίσθητων PNIPAAm αλυσίδων. Η δομή των επεξεργασμένων πολυεστερικών υφασμάτων κατά αυτό τον τρόπο μελετήθηκε με την θερμοσταθμική ανάλυση (TGA), την διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) και το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Η θερμοευαίσθητη φύση των υφασμάτων ελέγχεται σε συνάρτηση με μεταβολές της θερμοκρασίας. Ο ρυθμός μετάδοσης υδρατμών (MVTR) και η διαπερατότητα του αέρα μειώθηκαν ελάχιστα λόγω του ελάχιστου γεμίσματος των πόρων του υφάσματος. Επίσης μελετήθηκαν οι παράγοντες της επίδρασης στη μορφή των επιφανειών, της δόσης της ακτινοβολίας και της σύστασης του μονομερούς με το ποσοτικό εμβολιασμό.

Τέλος, μελετήθηκε ο παράγοντας της θερμοκρασίας και ο παράγοντας του pH των αυτορρυθμιζόμενων συστημάτων λόγω του ότι κάποιες ασθένειες εκδηλώνονται με αλλαγή της θερμοκρασίας του σώματος ή του pH. Με τη χρήση ειδικών πηκτωμάτων και με αξιολόγηση της θερμοκρασίας, επιτεύχθηκε έλεγχος για την αποδέσμευση των φαρμάκων με συγκεκριμένο συνδυασμό θερμοκρασίας και pH. Εμφανίστηκαν πλεονεκτήματα στη μέθοδο του δυαδικού μοσχεύματος AAc / NIPAAm σε δυο στάδια επεξεργασίας. Με τη χρήση ενός φασματοφωτομέτρου αναλύθηκαν τα αρχικά και τροποποιημένα φάσματα FTIR-ATR πολυτετραφθορουαιθυλενίων, δηλαδή PTFE ταινιών. Επίσης, μελετήθηκε η διόγκωση των εμβολιασμένων δειγμάτων σε σχέση με τη δόση της ακτινοβολίας, σε σχέση με τη θερμοκρασία και σε σχέση με το pH.

ΠΑΡΑΠΟΜΠΕΣ

- [1]. Bajaj Pand Sengupta AK, 'Protective clothing', *Textile Progr.*, 1992, 22(2/3/4), 1 – 110.
- [2]. Ukronmwan J O, 'The thermal insulation properties of fabrics', *Textile Progr.*, 1993, 24(4), 1 – 54.
- [3]. Mathur G N, Hansraj and Kasturia N, 'Protective clothing for extreme cold region', *Indian J. Fibre Text. Res.*, 1997, 22, 292 – 6.
- [4]. Godman R F, 'Tolerance limits for military operations in hot and/or cold environments', paper presented in 12th Commonwealth Defence conference on Operational Clothing and Combat Equipment, Ghana, 1978.
- [5]. Jian R, 'Thermal storage and thermal insulating fibres and their manufacture and applications', CN 1,229, 153, 22 Sep 1999, *Chem. Abstr.*, 2000, 133, 31770.
- [6]. Hongu T and Phillips Glen O, *New Fibres*, 2nd edition, Woodhead Publishing Ltd., UK, 1997, 63 – 5.
- [7]. Unitika Ltd, Japan, 'Self-stretchable heat-retentive polyester yarns containing gr. IV transition metal carbides and mixture yarns containing them and wool like fabrics therefrom: JP 11,21,720,26 Jan 1999, *Chem. Abstr.*, 1999, 130, 140435y.
- [8]. Toyo Kogyo Co. Ltd., Osaka 'Insulative antistatic fibres and products thereof', JP 03,193,970,23 Aug. 1991, *Chem. Abstr.*, 1991, 115, 258198s.
- [9]. Kuraray Co. Japan, 'Heat-storing, heat-insulating fibres with lasting thermal properties', JP 08,246,227, 24 Sep 1996, *Chem. Abstr.*, 1996, 125, 331455m.
- [10]. Mitsubishi Rayon Co. Ltd. Japan, 'Heat-storageable and electrically conductive fibres and threads and clothes' JP 2000 96,346, 4 April 2000, *Chem. Abstr.*, 2000, 132, 238309b.
- [11]. Kuraray Co. Ltd. Japan, 'Heat-ray radiating fibres with high warming and heat insulating properties', JP 2000 154,419, 6 2000, *Chem. Abstr.*, 2000, 133, 5794m.
- [12]. Suwanii Kk, 'Thermally insulative stockings from blends of metal containing spandex fibres and other fibres', JP 06,41,801, 15 Feb 1994, *Chem. Abstr.*, 1994, 120, 25666m.

- [13]. Kawabata S, 'Measurement of anisotropic thermal conductivity of single fibre', *J. Textile Machin. Soc., Jpn*, 1986, 39(12), 184.
- [14]. Unitika Ltd. Japan, 'Light weight hollow fibre thermally insulating fabrics for winter clothings and sportswear', JP 08,60,486, 5 Mar 1996, *Chem. Abstr.*, 1996, 124, 319582x.
- [15]. Toray Industries Inc. Japan, 'Thermally insulating hollowside-by-side bicomponent polyester fibres and their manufacture', JP 09,250,028, 22 Sept. 1997, *Chem. Abstr.* 1997, 127, 249330z.
- [16]. Bajaj P, 'New developments in production of acrylic fibres'. In *Progress in Textiles: Science & Technology Vol. 2 Textile Fibres: Developments and Innovations*, IAFL publications, New Delhi, India, 2000, 534 – 614.
- [17]. Hale D V, Hoover M J and O'Neil M J, *Phase Change Materials Handbook*, Contract NAS 8-25183. Alabama: Marshall Space Flight Center (September 1971).
- [18]. Pause B, 'Development of heat and cold insulating membrane structures with phase change material', *J. Coated Fabrics*, July 1995, 25, 59 – 68.
- [19]. Vigo T L and Frost CM, 'Temperature adaptable fabrics', *Textile Res. J.*, 1985, 55, 737 – 43.
- [20]. Vigo T L and Bruno J S, 'Temperature adaptable textiles', *Textile Res. J.*, 1987, 57, 427 – 9, September 1989, 34.
- [21]. Gateway Technologies Inc., *High Performance Textiles*, Aug 1995, 5 – 6.
- [22]. Dusek K and Patterson D, 'Transition in swollen polymer networks induced by intramolecular condensation', *J. Polym. Sci., Part A-2*, 1968, 6, 1209.
- [23]. Tanaka T, Nishio T, Sun S and Nishio S U, 'Collapse of gels in an electric field', *Science*, 1982, 218, 467.
- [24]. Sarkar RK, GurudattKand De P, 'Coated textiles as thermal insulators - Part II', *Man-made Textiles in India*, 2000, XLIII, 279 – 85.
- [25]. Griffith A A, 'The phenomena of rupture and flaw in solids', *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1920, 221A, 163 – 9.
- [26]. Kurkjian C R and Paek U C, 'Single value strength of perfect silica fibres', *Appl. Phys. Lett.*, 1983, 42, 251 – 3.

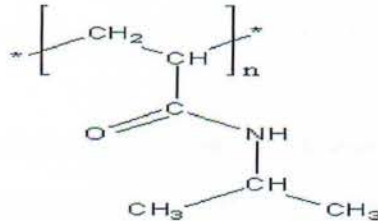
- [27]. Oliver W C and Pharr G M, 'An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments', *J. Mater. Res.*, 1992, 7(6), 1564 – 83.
- [28]. Sneddon I N, 'The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile', *Int. J. Engng. Sci.*, 1965, 3, 47 – 57.
- [29]. **PTFE (Polytetrafluoroethylene)** : Πολυτετραφθοροαιθυλένιο
- [30]. **DMF (Dimethylformamide)** : Διμεθυλοφορμαμίδιο
- [31]. Askins C G, Putnam M A, Williams G M and Friebele E J, 'Stepped-wavelength optical fibre Bragg grating arrays fabricated in line on a drawtower', *Opt. Lett.*, 1994, 19(2), 147 – 9.
- [32]. Askins C G, Putnam H J, Patrick H J and Friebele E J, 'Fibre strength unaffected by on-line writing of single-pulse Bragg grating', *Electron. Lett.*, 1997, 33(15), 1333 – 4.
- [33]. Feced R, Roe-Edwards M P, Kanellopoulos S E, Taylor N H and Handerick V A, 'Mechanical strength degradation of UV exposed optical fibres', *Electron Lett.*, 1997, 33(2), 157 – 9.
- [34]. Albert J, Malo B, Hill K O, Bilodeau F, Johnson D C and Theriault S, 'Comparison of one-photon and two-photon effects in photosensitivity of germanium-doped silica optical fibres exposed to intense ArF excimer laser pulses', *Appl. Phys. Lett.*, 1995, 67(24), 3529 – 31.
- [35]. Varelas D, Limberger H G, Salathe R P and Kotrotsios C, 'UV-induced mechanical degradation of optical fibres', *Electron. Lett.*, 1997, 33(9), 804 – 5.
- [36]. Varelas D, Limberger H G and Salathe R P, 'Enhanced mechanical performance of single mode optical fibres irradiated by a CWUV laser', *Electron. Lett.*, 1997, 33(8), 704 – 5.
- [37]. Imamura K, Nakai T, Moriura K, Sudo Y and Imada Y, 'Mechanical strength characteristics of tin-codoped germanosilicate fibre Bragg gratings fabricated by writing through UV-transparent coating', *Electron. Lett.*, 1998, 34(10), 1016 – 17.
- [38]. Chao L, Reekie L and Ibsen M, 'Grating writing through fibre coating at 244 and 248 nm', *Electron. Lett.*, 1999, 35(11), 924 – 5.
- [39]. Imamura K, Nakai T, Sudo Y and Imada Y, 'High reliability of tin-codoped

- germanosilicate fibre Bragg gratings fabricated by direct writing method', *Electron. Lett.*, 1998, 34(18), 1772 – 4.
- [40]. Dong L, Cruz J L, Reekie L, Xu M Gand Payne D N, 'Enhanced photosensitivity in tin-doped germansilicate optical fibres', *IEEE Photon. Technol. Lett.*, 1995, 7, 1048 – 50.
- [41]. Albert J, Malo B, Hill K O, Bilodeau F, Johnson D C and Theriault S, 'Comparison of one-photon and two-photon effects in photosensitivity of germanium-doped silica optical fibres exposed to intense ArF excimer laser pulses', *Appl. Phys. Lett.*, 1995, 67(24), 3529 – 31.
- [42]. Varelas D, Limberger H G, Salathe R P and Kotrotsios C, 'UV-induced mechanical degradation of optical fibres', *Electron. Lett.*, 1997, 33(9), 804 – 5.
- [43]. Kang, E.T., Zhang, Y., 2000. Surface modification of fluoropolymers via molecular design. *Adv. Mater.* 12, 1481 – 1494.
- [44]. Li, J., Zhai, M., Yi, M., Gao, H., Ha, H., 1999. Geminate charge recombination with distance-dependent intrinsic reaction rate: escape probability and its electric field effect. *Radiat. Phys. Chem.* 74,132 – 138.
- [45]. Hoffman AS. Application of thermally reversible polymers and hydrogels in therapeutics and diagnostics. *J Control Rel* 1987; 6:297.
- [46]. Kim SW, Bae YH, Okano T. Hydrogels: swelling, drug loading, and release. *Pharm Res* 1992;9:283.
- [47]. Bromberg LE, Ron ES. Temperature-responsive gels and thermogelling polymer matrices for protein and peptide delivery. *Adv Drug Deliv Rev* 1998;31:197 – 221.
- [48]. Kost J, Langer R. Responsive polymeric delivery systems. *Adv Drug Deliv Rev* 2001;46:125 – 48.
- [49]. Bezemer JM, Grijpma DW, Dijkstra PJ, van Blitterswijk CA, Feijen J. A controlled release system for proteins based on poly(ether ester) block-copolymers: polymer network characterization. *J Control Rel* 1999;62:393 – 405.
- [50]. Hirose S, Muller BG, Mulligan RC, Langer R. Plasmid DNA

encapsulation and release from solvent diffusion nanospheres. *J Control Rel* 2001;70:231 – 42.

[51]. Gruet P, Maincent P, Berthelot X, Kaltsatos V. Bovine mastitis and intramammary drug delivery: review and perspectives. *Adv Drug Deliv Rev* 2001;50:245 – 59.

[52]. PNIPAAm [Poly(N-isopropyl acrylamide)] : Πολυ (N-ισοπρόπυλο-ακρυλαμίδιο)



[53]. LCST (Lower Critical Solution Temperature) : Κατώτερη θερμοκρασία διάλυσης. Είναι η κρίσιμη θερμοκρασία κάτω απ'τήν οποία τα συστατικά ενός μείγματος αναμειγνύονται.

[54]. Hirokawa Y, Tanaka T. Volume phase transition in a nonionic gel. *J Chem Phys* 1984;81:6379 – 80

[55]. Inomato H, Goto S, Saito S. Phase-transition of N-substituted acrylamide gels. *Macromolecules* 1990;23:4887 – 8.

[56]. Tokuhiko T, Amiya T, Mamada A, Tanaka T. NMR-study of poly(N-isopropylacrylamide) gels near phase transition. *Macromolecules* 1991;24:2936 – 43.

[57]. Feil H, Bae Y, Feijen J, Kim SW. Effect of comonomer hydrophilicity and ionization of the lower critical solution temperature of N-isopropylacrylamide copolymers. *Macromolecules* 1993;26:2496 – 500.

[58]. Bokias G, Hourdet D, Iliopoulos I, Staikos G, Audebert R. Hydrophobic interactions of poly(N-isopropylacrylamide) with hydrophobically modified poly(sodium acrylate) in aqueous solution. *Macromolecules* 1997;30:8293 – 7.

[59]. Gutowska A, Bark JS, Kwon IC, Bae YH, Cha Y, Kim SW. Squeezing hydrogels for controlled oral drug delivery. *J Control*

Rel 1997;48:141 – 8.

[60]. Alvarez-Lorenzo C, Concheiro A. Reversible adsorption by a pH and temperature-sensitive acrylic hydrogel. *J Control Rel* 2002;80:247 – 57.

[61]. Zhang XZ, Zhuo RX, Cui JZ, Zhang JT. A novel thermoresponsive drug delivery system with positive controlled release. *Inter J Pharm* 2002;235:43 – 50.

[62]. Zhang XZ, Zhuo RX. Synthesis and properties of thermosensitive poly(N-isopropylacrylamide-co-methyl methacrylate) hydrogel with rapid response. *Mater Lett* 2002;52:5 – 9.

[63]. Xue W, Hamley IW. Thermoreversible swelling behaviour of hydrogels based on N-isopropylacrylamide with a hydrophobic comonomer. *Polymer* 2002;43:3069 – 77.

[64]. **IPN (Interpenetrating Polymer Network)** : Μείγμα δύο ή περισσότερων διασταυρωμένων δικτύων, τα οποία βρίσκονται διάσπαστα ή αναμειγνύονται σε μοριακό επίπεδο ανά τομέα

[65]. Muniz EC, Geuskens G. Compressive elastic modulus of polyacrylamide hydrogels and semi-IPNs with poly(N-isopropylacrylamide). *Macromolecules* 2001;34:4480 – 4.

[66]. Dhara D, Rathna GVN, Chatterji P R. Volume phase transition in interpenetrating networks of poly(N-isopropylacrylamide) with gelatin. *Langmuir* 2000;16:2424 – 9.

[67]. Qiu Y, Park K. Environment-sensitive hydrogels for drug delivery. *Adv Drug Deliv Rev* 2001;53:321 – 39.

[68]. Ju HK, Kim SY, Lee YM. pH/temperature-responsive behaviors of semi-IPN and comb-type graft hydrogels composed of alginate and poly(N-isopropylacrylamide). *Polymer* 2001;42:6851 – 7.

[69]. Wang M, Fang Y, Hu D. Preparation and properties of chitosan – poly(N-isopropylacrylamide) full-IPN hydrogels. *React Funct Polym* 2001;48:215 – 21.

[70]. Muniz EC, Geuskens G. Influence of temperature on the permeability of polyacrylamide hydrogels and semi-IPNs with

poly(N-isopropylacrylamide). J Membr Sci 2000;172:287 – 93.

[71]. Lu X, Zhai M, Li J, Ha H. Radiation preparation and thermoresponse swelling of interpenetrating polymer network hydrogel composed of PNIPAAm and PMMA. Radiat Phys Chem 2000;57:477 – 80.

[72]. Aldrich Chemical (St. Louis ΗΠΑ)

[73]. Sigma Chemical (St. Louis Missouri)

[74]. **NIPAAm (N-isopropyl acrylamide)** : N ισοπρόπυλο-ακρυλαμίδιο

[75]. **MBAAm (N, N'-Methylenebisacrylamide)** : N, N-μεθυλένο-δις-ακρυλαμίδιο. Με μοριακό τύπο : $C_7H_{10}N_2O_2$

[76]. **APS (Ammonium Persulfate)** : $(NH_4)_2S_2O_8$ είναι ένα ισχυρό οξειδωτικό

[77]. **TEMED (N, N, N', N'- Tetramethylethylenediamine)** : N, N, N', N'-τετραμεθυλ-1,2-αιθυλενοδιαμίνης . Με μοριακό τύπο: $C_8H_{16}N_2$

[78]. Zhang XZ, Yang YY, Chung TS, Ma KX. Preparation and characterisation of the macroporous poly(N-isopropylacrylamide) hydrogel with fast response. Langmuir 2001;17:6094 – 9.

[79]. Zhang XZ, Chu CC. Synthesis and characterization of the semi-IPN-like PNIPAAm gel with improved response rate. J Appl Polym Sci 2003;89(7):1935 – 41.

[80]. **Instron 1122**

[81]. Zhang YL, Chu CC. Thermal and mechanical properties of biodegradable hydrophilic–hydrophobic hydrogels based on dextran and poly(lactic acid). J Mater Sci Mater Med 2002; 13:773 – 81.

[82]. **In vitro** : Μέθοδος κατά την οποία δείγματα, που θα εξεταστούν σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, τοποθετούνται εντός 2 γυάλινων τετράγωνων πλακών ώστε να τοποθετηθούν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.

[83]. **PBS (Phosphate-Buffered Solution)** : Φωσφορικό ρυθμιστικό διάλυμα

[84]. Maeda Y, Higuchi T, Ikeda I. Change in hydration state during the coil–globule transition of aqueous solutions of poly(N-isopropylacrylamide) as evidenced by FTIR spectroscopy. Langmuir 2000;16:7503 – 9.

- [85]. Zhang J, Peppas NA. Molecular interactions in poly(methacrylic acid)/poly(N-isopropylacrylamide) interpenetrating polymer networks. *J Appl Polym Sci* 2001;82:1077 – 82.
- [86]. Zhang XZ, Yang YY, Chung TS. Influence of cold-treatment on the dynamics properties of temperature-sensitive poly(N-isopropylacrylamide) hydrogel. *J Colloid Interface Sci* 2002;246:105 – 11.
- [87]. Zhang X, Yang Y, Chung T. Effect of mixed solvents on characteristics of poly(N-isopropylacrylamide) gels. *Langmuir* 2002;18:2538 – 42.
- [88]. **Tg (Glass Transition Temperature):** Σημείο υαλώδους μετάπτωσης (Tg), ενός μη-κρυσταλλικού υλικού, είναι η κρίσιμη θερμοκρασία στην οποία το υλικό αλλάζει τη συμπεριφορά του. Ισχύει μόνο για μη κρυσταλλικά στερεά, τα οποία είναι ως επί το πλείστον είτε γυαλιά ή λάστιχα.
- [89]. Epple U, Schneider HA. Glass transition behavior of acrylic donor or acceptor copolymers. Homopolymers and their polymer blends with electron donor-acceptor (EDA) complexation. *Thermochim Acta* 1990;160:103 – 12.
- [90]. Chang JY, Hong JL. Polar interaction in a cyanated poly(ether sulfone)-modified polycyanurate. *Polymer* 1998;39:7119 – 22.
- [91]. Zheng S, Guo Q, Mi Y. Examination of miscibility at molecular level of poly(hydroxyether of bisphenol A)/poly(N-vinylpyrrolidone) blends by cross-polarization/magic angle spinning ¹³C nuclear magnetic resonance spectroscopy. *J Polym Sci Pt B: Polym Phys* 1998;36:2291 – 300
- [92]. Zhang XZ, Zhuo RX, Yang YY. Using mixed solvent to synthesize temperature sensitive poly(N-isopropylacrylamide) gel with rapid dynamics properties. *Biomaterials* 2002;23:1313 – 8.
- [93]. **ESR (Equilibrium Swelling Ratio):** Ισορροπημένη διόγκωση
- [94]. Kaneko Y, Sakai K, Kikuchi A, Yoshida R, Sakurai Y, Okano T. Influence of freely mobile grafted chains length on dynamic properties of comb-type grafted poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels. *Macromolecules* 1995;28:7717 – 23.
- [95]. Bae YH, Okano T, Kim SW. A new thermo-sensitive hydrogel-interpenetrating polymer networks from N-acryloylpyrrolidine and poly(oxyethylene). *Makromol Chem Rapid Commun* 1988;9:185 – 9.
- [96]. Sato YME, Tanaka T. Kinetics of discontinuous volume phase transition

ofgels. J Chem Phys 1988;89:1695 – 703.

[97]. Rao JK, Ramesh DV, Rao KP. Controlled release systems for proteins based on gelatin microspheres. J Biomater Sci Polym Ed 1994;6:391 – 8.

[98]. Rafati H, Coombes AGA, Adler J, Holland J, Davis SS. Proteinloaded poly(dl-lactide-co-glycolide) microparticles for oral administration: formation, structural and release characteristics. J Control Rel 1997;43:89 – 102.

[99]. www.google.gr : θερμική ανάλυση

[100]. www.google.gr : ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης

[101]. AA ή AAc (Acrylic Acid) : Ακρυλικό οξύ

[102]. www.google.gr : έξιπτυνα υλικά

[103]. Schild, H.G., 1992. Poly(N-isopropylacrylamide): experiment, theory and application. Progr. Polym. Sci. 17, 163 – 249.

[104]. Bozzi, A., Chapiro, A., 1988. Synthesis of perm-selective membranes by grafting acrylic-acid into air-irradiated teflon FEP films. Radiat. Phys. Chem. 32, 193 – 196.

[105]. Anjum, N., Gupta, B., Riquet, A.M., 2006. Surface designing by graft polymerization onto polypropylene: structural investigations. J. Appl. Polym. Sci. 101, 772 – 778.

[106]. Curti, P.S., Moura, M.R.d., Veiga, W., Radovanovic, E., Rubira, A.F., Muniz, E.C., 2005. Characterization of PNIPAAm photografted on PET and PS surfaces. Appl. Surf. Sci. 245, 223 – 233

[107]. Gubler, L., Slaski, M., Wokaun, A., Scherer, G.G., 2006. Advanced monomer combinations for radiation grafted fuel cell membranes. Electrochem. Commun. 8, 1215 – 1219.

[108]. Choi, S.H., Nho, Y.C., 2000. Radiation-induced graft copolymerization of binary monomer mixture containing acrylonitrile onto polyethylene films. Radiat. Phys. Chem. 58, 157 – 168.

[109]. Chauhan, G.S., Guleria, L.K., Misra, B.N., Kaur, I., 1999. Polymers from renewable resources. II. A study in the radio chemical grafting of

poly(styrene-alt-maleic anhydride) onto cellulose extracted from pine needles. *J. Polym. Sci.-A, Polym. Chem.* 37, 1763 – 1769.

[110]. Gupta, B., Plummer, C., Hilborn, J., Bisson, I., Frey, P., 2002. Plasma Induced graft polymerization of acrylic acid onto poly(ethyleneterephthalae) films: characterization and human smooth muscle cell growth on grafted films. *Biomaterials* 23, 863 – 871.

[111]. Gupta, B., Revagade, N., Atthoff, B.J., Hilborn, J., 2007. Radiation-Induced graft modification of knitted poly(ethylene terephthalate) fabric for collagen immobilization. *Polym. Adv. Technol.* 18, 281 – 285.

[112]. Hoffmann, A.S., 1987. Applications of thermally reversible polymers and hydrogels in therapeutics and diagnostics. *J. Control Rel.* 6, 297 – 305.

[113]. Afrassiabi, A., Hoffman, A.S., Cadwell, L.A., 1987. Effect of temperature on the release rate of biomolecules from thermally reversible hydrogels. *J. Membr. Sci.* 33, 191 – 200.

[114]. Jones, M.S., 1999. Effect of the pH on lower critical solution temperature of random copolymers of N-isopropylacrylamide and acrylic acid. *Eur. Polym. J.* 35, 795 – 801.

[115]. Kondo, T., Koyama, M., Kubota, H., Katakai, R., 1998. Characteristics of acrylic acid and N-isopropylacrylamide binary monomers-grafted polyethylene film synthesized by photografting. *J. Appl. Polym. Sci.* 67, 2057 – 2064.

[116]. Wen, O.H., Kuroda, S.I., Kubota, H., 2001. Temperature-responsive character of acrylic acid and N-isopropylacrylamide binary monomers-grafted celluloses. *Eur. Polym. J.* 37, 807 – 813.

[117]. Cambridge Stereoscan, μοντέλο 360

[118]. Perkin-Elmer TGA-7

[119]. Perkin-Elmer DSC-7

[120]. Μοντέλο CS-141

[121]. Botelho, G., Queiros, A., Liberal, S., Gijsman, P., 2001. Studies on thermal

and thermo-oxidative degradation of poly(ethylene terephthalate) and poly(butylene terephthalate). Polym. Degrad. Stabil. 74, 39 – 48.

[122]. MVTR (Moisture Vapor Transmission Rate) : Ταχύτητα μετάδοσης υδρατμών. Είναι το (μέτρο) πέρασμα των υδρατμών μέσω μιας ουσίας.

[123]. T-HCl (Tetracycline Hydrochloride) : Υδροχλωρική τετρακυκλίνη

[124]. Zhang, K., Wu, X.Y., 2004. Temperature and pH-responsive polymeric composite membranes for controlled delivery of proteins and peptides. Biomaterials 25, 5281 – 5291.

[125]. Gotowska, A., Bark, J.S., Kwon, I.C., Bae, Y.H., Cha, Y., Kim, S.W., 1997. Squeezing hydrogels for controlled oral drugs delivery. J. Control. Release 48, 141 – 148.

[126]. Palacios, O., Roustam, A., Burillo, G., 2003. Radiation graft copolymerization of acrylic acid and N-isopropylacrylamide from binary mixtures onto polytetrafluoroethylene. Polymer Bull. 51, 191 – 197.

[127]. Adem, E., Avalos-Borja, M., Bucio, E., Burillo, G., Castillon, F., Cota, L., 2005. Surface characterization of binary grafting of AAc/NIPAAm onto poly(tetrafluoroethylene) (PTFE). Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. B. 234, 471 – 476.

[128]. Sous Rayonnement, CNRS στη Γαλλία

[129]. Baker

[130]. Perkin-Elmer PARAGON 500

[131]. FTIR-ATR : Υπέρυθρα φάσματα

