



ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ

ΑΛΕΞΑΝΔΡΕΙΟ
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ
ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ
ΙΔΡΥΜΑ
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ



ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΥΝΘΕΣΗ ΥΔΡΟΠΗΚΤΩΝ ΑΜΥΛΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ
ΠΟΡΟΓΕΝΕΤΙΚΟΥ ΜΕΣΟΥ

Μοιρούλη Ραλλή – Φωτεινή
Σακκά Ελένη

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΚΑΡΑΓΕΩΡΓΙΟΥ ΒΑΣΙΛΗΣ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2019

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΥΔΡΟΠΥΚΤΩΝ ΑΜΥΛΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ
ΠΟΡΟΓΕΝΕΤΙΚΟΥ ΜΕΣΟΥ**

Μοιρούλη Ραλλή – Φωτεινή
Σακκά Ελένη

**Υποβολή Πτυχιακής διατριβής που αποτελεί μέρος των απαιτήσεων για την
απονομή του Πτυχίου του Τμήματος Τεχνολογίας Τροφίμων του ΑΤΕΙ
Θεσσαλονίκης**

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα θέλαμε να εκφράσουμε τις ευχαριστίες μας στον επιβλέποντα καθηγητή της πτυχιακής μας Καραγεωργίου Βασίλη, για την στήριξη και την καθοδήγηση, που μας έδωσε σε όλη την διάρκεια της έρευνας και της συγγραφής της παρούσας πτυχιακής εργασίας.

ΣΥΝΘΕΣΗ ΥΔΡΟΠΥΚΤΩΝ ΑΜΥΛΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΠΟΡΟΓΕΝΕΤΙΚΟΥ ΜΕΣΟΥ

**Μοιρούλη Ραλλή - Φωτεινή
Σακκά Ελένη**

**ΑΤΕΙ Θεσσαλονίκης, Σχολή Τεχνολογίας Γεωπονίας και Τεχνολογίας
Τροφίμων & Διατροφής, Τμήμα Τεχνολογίας Τροφίμων, 54101
Θεσσαλονίκη, Τ.Θ. 14561**

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι υδροπηκτές αμύλου αποτελούν δημοφιλές υλικό στον τομέα τις βιοϊατρικής και γενικότερα της εξέλιξης της, λόγω των ιδιοτήτων του αμύλου. Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε μελέτη, επάνω στην σύνθεση υδροπηκτών αμύλου με τριμεταφωσφορικό τρινάτριο, (ως παράγοντας διακλάδωσης), αλλά και ποσότητας πολύ (μέθυλο μεθακρύλιο) (PMMA), που δημιουργεί το πορώδες στο δείγμα. Αφού παρασκευάστηκαν πηκτές με διαφορετικές αναλογίες PMMA, μελετήθηκαν οι μηχανικές ιδιότητες τους, όπως είναι το μέτρο Young, το πορώδες και το EWC. Επίσης, μετρήθηκε η αποδόμηση των υδροπηκτών, σε διάστημα 1 εβδομάδας και η δομή τους με τη χρήση μικροσκοπίου. Το συμπέρασμα που εξήχθη είναι πως με την αύξηση της συγκέντρωσης του PMMA αυξάνονται η συγκράτηση νερού, το πορώδες και η αποδόμηση, ενώ για τις μηχανικές ιδιότητες ήταν αδύνατο να προκύψει συμπέρασμα.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. Εισαγωγή.....	7
2. Βιβλιογραφική ανασκόπηση.....	8
2.1 Άμυλο.....	8
2.1.1 Η αμυλόζη.....	8
2.1.2 Η αμυλοπηκτίνη.....	9
2.2 Πολύ (μεθυλο μεθακρυλιο) (PMMA).....	10
2.3 Υδροπηκτές.....	11
2.4 Υδροπηκτές αμύλου.....	25
2.4.1 Ιδιότητες.....	26
2.4.2 Εφαρμογές.....	28
2.5 Μέτρο ελαστικότητας (Young's modulus).....	29
3. Σκοπός εργασίας	31
4. Πειραματικό μέρος	32
4.1 Υλικά και όργανα μέτρησης	32
4.1.1 Υλικά.....	32
4.1.2 Σκεύη.....	32
4.1.3 Συσκευές και όργανα μέτρησης.....	32
4.2 Μέθοδοι παρασκευής και αναλύσεων	33
4.2.1 Παρασκευή υδροπηκτών αμύλου.....	33
4.2.2 Μακροσκοπική εκτίμηση.....	33
4.2.3 Μικροσκοπική εκτίμηση.....	33
4.2.4 Μέτρηση πορώδους.....	34
4.2.5 Μέτρηση περιεχόμενου νερού ισορροπίας (EWC).....	34
4.2.6 Ανάλυση μηχανικών ιδιοτήτων.....	34
4.2.7 Αποδόμηση υδροπηκτών.....	34
5. Αποτελέσματα.....	36
5.1 Μακροσκοπική εκτίμηση.....	36
5.2 Μέτρηση Πορώδους.....	36

5.3 Περιεχόμενο νερό ισορροπίας.....	39
5.4 Ανάλυση μηχανικών ιδιοτήτων.....	40
5.5 Αποδόμηση υδροπηκτών.....	42
6. Συμπεράσματα.....	44
7. Προτάσεις μελλοντικής έρευνας.....	45
8. Βιβλιογραφία.....	46

1. Εισαγωγή

Οι υδροπηκτές είναι δυαδικά συστήματα πολυμερούς και υγρού, τα οποία δημιουργούν τρισδιάστατα δίκτυα. Στα δίκτυα αυτά, συγκρατείται ποσότητα νερού που δημιουργεί την διόγκωση των υδροπηκτών. Με βάση αυτή την ιδιότητα, έχουν χρησιμοποιηθεί στην βιοϊατρική επιστήμη, σε στους φακούς επαφής, στα συστήματα χορήγησης φαρμάκων και στην δημιουργία μηχανικών ιστών. (Peppas *et al.*, 2000)

Επίσης, οι υδροπηκτές διακρίνονται σε δύο επιμέρους κατηγορίες, τα φυσικά και τα συνθετικά πολυμερή, το κάθε ένα με τα δικά του πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα. (Hamidi *et al.*, 2008)

Το άμυλο είναι ευρέως διαδεδομένος ομοπολυσακχαρίτης, ο οποίος βρίσκεται στα διάφορα όργανα των φυτών, ως αποθηκευτικός υδατάνθρακας. Λόγω του χαμηλού κόστους, της μη τοξικότητας, της βιοαποικοδομητικότητας και της αφθονίας του στην φύση, αποτελεί πρώτη επιλογή ως πρώτη ύλη στους τομείς της τεχνολογίας τροφίμων και της βιοϊατρικής. (Belitz *et al.*, 2011)

Το πολύ (μέθυλο μεθακρύλιο) (PMMA) αποτελεί συνθετικό πολυμερές του μεθακρυσταλικού μεθυλίου, το οποίο χαρακτηρίζετε ως διαφανές θερμοπλαστικό και χρησιμοποιείτε συχνά με την μορφή φύλλου ή ρητίνης χύτευσης (<https://en.wikipedia.org>). Στην περίπτωση μας χρησιμοποιήθηκε με την μορφή κόκκων.

Η παρούσα εργασία έχει, ως σκοπό, να μελετήσει τη σύνθεση υδροπηκτών αμύλου, με χρήση πορογενιτικού μέσου (PMMA) σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Τα δείγματα παρασκευάστηκαν από υδατικά διαλύματα αμύλου συγκέντρωσης 10% και τριμεταφωσφορικού τρινατρίου συγκέντρωσης 20% επί του αμύλου, με την αναλογία άμυλο προς PMMA 10:1, 1:1, 1:10 και ενός μάρτυρα. Τέλος, τα δείγματα εξετάστηκαν, ως προς την ανάλυση των ιδιοτήτων και την αποδόμηση των υδροπηκτών.

2. Βιβλιογραφική ανασκόπηση

2.1. Άμυλο

Το άμυλο αποτελεί συστατικό πολλών τροφίμων και σημαντική πηγή υδατανθράκων στην ανθρώπινη διατροφή, που απορροφάται ανάλογα με την μεταβολική απόκριση του ανθρώπου. Στο άμυλο του σίτου, ο βαθμός πολυμερισμού κυμαίνεται από 1.000-2000, που αντιστοιχεί σε μοριακό βάρος 150.000-750.000 g/mol. (Belitz *et al.*, 2011)

Το άμυλο είναι ένας κοινός πολυσακχαρίτης, που αποτελείται από υπολείμματα γλυκοπυρανόζης ενωμένα με δεσμούς **α -D-(1-4)**, τα οποία με την υδρόλυση αποδίδουν την **D-γλυκόζη**. (Heller *et al.*, 1990). Πιο συγκεκριμένα, το άμυλο είναι μίγμα δύο γλυκανών, της **αμυλόζης** και της **αμυλοπηκτίνης**, όπου το ποσοστό της δεύτερης είναι μεγαλύτερο από αυτό της αμυλόζης. (Ronda, 2008).

Η μορφή του αμύλου είναι μη υδατοδιαλυτοί σφαιρικοί κόκκοι, που η εσωτερική δομή τους χαρακτηρίζεται, από μια καλά οργανωμένη και σχετικά κρυσταλλική δομή. Οι κόκκοι αυτοί, χαρακτηρίζονται ως απλοί ή σύνθετοι και συγκροτούνται από ομόκεντρες ή έκκεντρες στοιβάδες διαφορετικής πυκνότητας. (Belitz *et al.*, 2011)

Κατά την βιοσύνθεση του αμύλου, η αμυλόζη και η αμυλοπηκτίνη εναποτίθενται δίπλα-δίπλα, σχηματίζοντας διαδοχικές ομόκεντρες στοιβάδες υψηλής πυκνότητας, εναλλάξ με ομόκεντρες στοιβάδες χαμηλής πυκνότητας. Η εξωτερική στοιβάδα των άθικτων αμυλόκοκκων, είναι στοιβάδα υψηλής πυκνότητας και δεν επιτρέπει την δράση των αμυλολυτικών ενζύμων, ενώ παράλληλα περιορίζει και την είσοδο του νερού. Σε περίπτωση που τραυματιστεί ο αμυλόκοκκος και αποκαλυφθούν οι στοιβάδες χαμηλής πυκνότητας, είναι δυνατή η είσοδος και η δράση των αμυλολυτικών ενζύμων, καθώς και εντυπωσιακή αύξηση της ενυδάτωσης των αμυλόκοκκων. (Ronda, 2008)

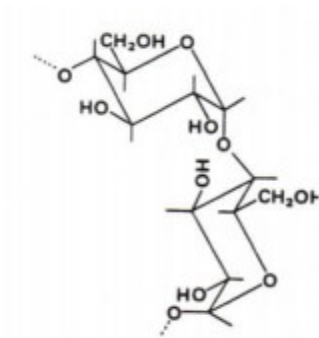
2.1.1 Η αμυλόζη

Η **αμυλόζη** είναι μία από τις δύο γλυκάνες του αμύλου. Είναι ένα γραμμικό πολυμερές, το οποίο αποτελείται από πολλά μόρια γλυκόζης συνδεδεμένα με γλυκοζιτικό δεσμό **α -D-(1-4)**.

Στο άμυλο, τα μόρια της αμυλόζης βρίσκονται διάσπαρτα, μεταξύ των μορίων της αμυλοπηκτίνης, είναι ελαφρώς διαλυτά στο νερό και έχουν την μορφή τυχαίου σπειρώματος. (Τζιαστούδη, 2012)

Σε πειράματα που έχουν πραγματοποιηθεί σε ίνες αμυλόζης με ακτίνες X, παρατηρήθηκε ο διαχωρισμός της σε τύπους A και B. Τα τύπου B είναι αριστερόστροφες διπλές έλικες, που στοιβάζονται σε παράλληλη διάταξη και σταθεροποιούνται με την χρήση υδρογόνου, μεταξύ των μορίων αμυλόζης. Το κεντρικό κανάλι, περιβάλλεται από έξι διπλές έλικες, οι οποίες αποτελούνται από 36 μόρια νερού. Τα δε τύπου A, είναι παρόμοια με τα τύπου B, αλλά με μόνη τη διαφορά ότι το κεντρικό κανάλι καταλαμβάνεται από άλλη μία διπλή έλικα, καθιστώντας την στοιβάξη πιο πυκνή και με την παρεμβολή οχτώ μόνο μορίων νερού ανά μονάδα

κελίου. (Belitz *et al*, 2011) Μια στροφή της διπλής έλικας είναι 2,1 nm σε μήκος, η οποία αντιστοιχεί σε έξι μόρια γλυκόζης δηλ. τρία μόρια από κάθε αλυσίδα γλυκάνης.

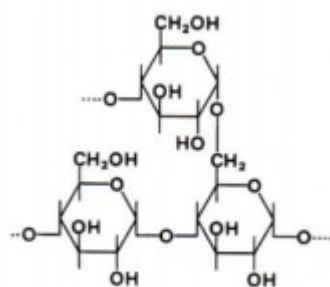


Σχήμα 1 : Δομή αμυλόζης (Belitz *et al.*, 2011)

2.1.2 Η αμυλοπηκτίνη

Η αμυλοπηκτίνη αποτελεί την δεύτερη γλυκάνη του αμύλου και χαρακτηρίζεται ως ένα από τα μεγαλύτερα μόρια στην φύση, με μοριακό βάρος της τάξεως 1×10^7 έως 70×10^7 . Θεωρείται ένα από τα κύρια συστατικά του αμύλου. Πιο συγκεκριμένα είναι ένα πολυδιακλαδισμένο πολυμερές της γλυκόζης, στο οποίο κάθε διακλάδωση του, αποτελείται από περίπου 15-25 μόρια γλυκόζης. Η σύνδεσή τους, στην αλυσίδα, γίνεται με δεσμούς α-1-4 και α-1-6. Έτσι, τα μόρια της αμυλοπηκτίνης παίρνουν την μορφή τσαμπιού. Κάθε μια από τις αλυσίδες γλυκόζης συνδέεται με ανά δύο σχηματιζόμενες διπλές έλικες, στις οποίες οφείλεται η κρυσταλλικότητα της δομής του αμύλου. (Τζιαστούδη ,2012)

Μια από τις ιδιότητες της αμυλοπηκτίνης, είναι ότι στην περίπτωση θέρμανσής της, έχουμε η δημιουργία ενός διαφανούς πυκνού διαλύματος με υψηλές τιμές ιξώδους, κολλώδες και με γλοιώδη υφή. (Belitz *et al.*, 2011)



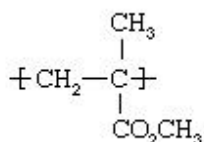
Σχήμα 2 : Δομή αμυλοπηκτίνης (Belitz *et al.*, 2011)

2.2 Πολύ (μέθυλο μεθακρύλιο) (PMMA)

Το PMMA είναι αρκετά διαδεδομένο και έχει χρησιμοποιηθεί για βιοϊατρικές εφαρμογές (π.χ. οδοντιατρική, ορθοπεδική κ.ά.).

Χαρακτηρίζεται, ως ένας εστέρας του μεθακρικού οξέως, με χημικό τύπο $\text{CH}_2=\text{C}[\text{CH}_3]\text{CO}_2\text{H}$ και ανήκει στην ακριλική οικογένεια των ρητινών.

Σήμερα, λαμβάνεται από το προπυλένιο, που είναι μια ένωση που εξευγενίζεται από τα ελαφρότερα κλάσματα του ακατέργαστου πετρελαίου. Το προπυλένιο και το βενζένιο αντιδρούν μεταξύ τους, για να δημιουργήσουν κουμένιο ή αλλιώς ισοπρόπυλοβενζένιο. Το κουμένιο οξειδώνεται σε υδροπεροξείδιο του κουμενίου, που με την χρήση οξέως σχηματίζει ακετόνη. Η ακετόνη, με την σειρά της, μετατρέπεται με μια διαδικασία τριών βημάτων, σε ένα εύφλεκτο υγρό, το μεθύλιο του μεθακρικού με χημικό τύπο: $\text{CH}_2=\text{C}[\text{CH}_3]\text{CO}_2\text{CH}_3$, όπου σε υγρή μορφή ή αιωρούμενο σε μικρά σταγονίδια μέσα σε νερό, πολυμερίζεται, υπό την επιρροή εκκινήτων ελευθέρων ριζών για να σχηματίσει στερεό PMMA.



Σχήμα 3: Η δομή της επαναλαμβανόμενης μονάδας του πολυμερούς (<https://www.britannica.com/science/polymethyl-methacrylate>)

Η παρουσία του μεθυλίου αποτρέπει το πολυμερές, από την σύμπτυξη του με κρυσταλλικό τρόπο και από την ελεύθερη περιστροφή γύρω από τους δεσμούς άνθρακα – άνθρακα. Επομένως, το PMMA είναι ένα σκληρό και άκαμπτο πλαστικό. Έχει, σχεδόν, τέλεια μετάδοση του ορατού φωτός. Επειδή, διατηρεί τις ιδιότητές του για χρόνια, στην έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία και τη φθορά, είναι ιδανικό υποκατάστατο για το γυαλί. Έχει εξαιρετική εφαρμογή, σε φωτιζόμενες πινακίδες για διαφημίσεις και κατευθύνσεις. Το PMMA χρησιμοποιείται, επίσης, σε θολωτούς φεγγίτες, περιβλήματα πισινών, καλύμματα αεροσκαφών, οθόνες οργάνων και φωτιζόμενες οροφές. Για αυτές τις εφαρμογές, το πλαστικό μορφοποιείται, σε φύλλα, που με μηχανικό τρόπο ή με θερμομόρφωση παίρνουν μορφή, ή μπαίνουν σε καλούπια για την δημιουργία φακών αυτοκινήτων και καλύμματα φωτιστικών.

Ιδιότητα του PMMA είναι, να δεσμεύει μια ακτίνα φωτός μέσα στη δομή, η οποία στην συνέχεια ανακλάται, έτσι, χρησιμοποιείται στις οπτικές ίνες, στις τηλεπικοινωνίες κ.α.

(<https://www.britannica.com/science/polymethyl-methacrylate>)

2.3 Υδροπηκτές

2.3.1 Υλικά

Οι υδροπηκτές είναι υδρόφιλα τρισδιάστατα δίκτυα, τα οποία είναι ικανά, να απορροφήσουν μεγάλες ποσότητες νερού ή βιολογικών ουσιών και έτσι, να μοιάζουν σε μεγάλο βαθμό με βιολογικό ιστό. Χαρακτηρίζονται, ως αδιάλυτοι λόγω χημικών ή/και φυσικών εγκάρσιων συνδέσεων, όπως συμπλόκων και κρυστάλλων. (Peppas *et al.*, 2000). Μια από τις ιδιότητες τους, είναι η υπέρμετρη διόγκωση και η απορρόφηση του νερού, χωρίς την διάσπαση της δομής τους. Ακόμα, οι υδροπηκτές, οι οποίες βρίσκονται υπό πίεση και συγκρατούν πολύ μεγάλη ποσότητα νερού, ονομάζονται υπεραπορροφητικές. (Ahmed, 2013)

Οι υδροπηκτές διακρίνονται σε δύο κατηγορίες, στις φυσικές και στις χημικές. Οι φυσικές είναι μη μόνιμες ενώσεις, οι οποίες είναι δυνατόν να μετατραπούν σε διάλυμα πολυμερούς, όταν υποβληθούν σε θέρμανση, ενώ οι χημικές είναι μόνιμες και συνήθως, αποτελούνται από ομοιοπολικά συνδεδεμένα δίκτυα. (Peppas *et al.*, 2000)

Με το πέρας των ετών, πολλοί ερευνητές έχουν ορίσει την έννοια των υδροπηκτών, με ποικίλους τρόπους. Οι πιο διαδεδομένοι ορισμοί είναι δύο. Αρχικά, ότι οι υδροπηκτές αποτελούνται από ένα πολυμερικό δίκτυο, το οποίο δημιουργείται από μία απλή αντίδραση ενός ή περισσοτέρων μονομερών και έχουν την ικανότητα να συγκρατούν μεγάλη ποσότητα νερού, πραγματοποιώντας διόγκωση. Έπειτα, ένας άλλος ορισμός, αναφέρει, ότι είναι ένα πολυμερές υλικό, το οποίο έχει την ικανότητα να διογκώνεται, συγκρατώντας στη δομή του ποσότητα νερού, χωρίς το υλικό να διαλύεται σε αυτό. (Ahmed, 2013)

Τις τελευταίες δύο δεκαετίες, η ανάπτυξη των υδροπηκτών είναι ραγδαία, με αποτέλεσμα, οι φυσικές υδροπηκτές, να αντικατασταθούν από συνθετικές υδροπηκτές. Οι συνθετικές υδροπηκτές αποτελούν μια πιο εξελιγμένη μορφή, με καλά καθορισμένες δομές και είναι ευέλικτες στην τροποποίηση τους, έχοντας την ικανότητα να προσαρμόζονται στην αποικοδόμηση και τη λειτουργικότητα σε κάθε περίπτωση της χρήσης τους. Κύρια χαρακτηριστικά τους, είναι η μεγάλη διάρκεια ζωής τους, η υψηλή απορροφητικότητα του νερού και η υψηλή αντοχή των πηκτωμάτων που δημιουργούν.

Πιο συγκεκριμένα, οι συνθετικές υδροπηκτές συντίθενται, από καθαρά συνθετικά συστατικά, προσδίδοντας τους την ικανότητα, να παραμένουν σταθερές σε απότομες διακυμάνσεις της θερμοκρασίας αλλά και γενικότερα σε διάφορες συνθήκες που μπορούν να βρεθούν. Όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω, για τις φυσικές υδροπηκτές, έτσι και οι συνθετικές αποτελούνται από τρισδιάστατο δίκτυο πολυμερικών αλυσίδων. Στα δίκτυα εισέρχεται ποσότητα νερού και καλύπτεται ο χώρος μεταξύ των μακρομορίων. Η ποσότητα του νερού, που μπορεί να απορροφήσει μια υδροπηκτική, εξαρτάται από τη φύση και τις ιδιότητες του πολυμερούς που χρησιμοποιήθηκε αλλά και από την πυκνότητα των δεσμών του δικτύου, που δημιουργήθηκαν. Έχει παρατηρηθεί στην διογκωμένη κατάσταση, ότι το κλάσμα μάζας του νερού σε μια υδροπηκτική είναι υψηλότερο, από το κλάσμα μάζας

του πολυμερούς. Στην πράξη όμως, για να επιτευχθούν υψηλοί βαθμοί διόγκωσης, είναι σύνηθες να χρησιμοποιούνται συνθετικά πολυμερή, τα οποία είναι υδατοδιαλυτά, όταν είναι σε μη διασυνδεδεμένη μορφή. (Ahmed, 2013)

Επίσης οι υδροπηκτές, μπορούν να σχεδιαστούν με ελεγχόμενες αποκρίσεις, ώστε να συρρικνωθούν ή να επεκταθούν με αλλαγές στις εξωτερικές περιβαλλοντικές συνθήκες. Μπορούν να εκτελέσουν έντονη μετάβαση όγκου, σε μια ποικιλία φυσικών και χημικών ερεθισμάτων, όπου τα φυσικά ερεθίσματα περιλαμβάνουν τη θερμοκρασία, το ηλεκτρικό ή μαγνητικό πεδίο, το φως, την πίεση και τον ήχο, ενώ τα χημικά ερεθίσματα περιλαμβάνουν το pH, τη σύνθεση του διαλύτη, την ιοντική ισχύ και τα μοριακά είδη.

Η έκταση της διόγκωσης ή της αποδιόγκωσης, ως απάντηση στις αλλαγές στο εξωτερικό περιβάλλον της υδροπηκτικής μπορεί να είναι τόσο δραστική ώστε το φαινόμενο, να αναφέρεται ως κατάρρευση όγκου ή μετάβαση φάσης.

Οι συνθετικές υδροπηκτές υπήρξαν ένα πεδίο εκτεταμένης έρευνας, για τις τελευταίες τέσσερις δεκαετίες και παραμένει σήμερα πολύ ενεργός ερευνητικός χώρος. (Ahmed, 2013) Στον παρακάτω πίνακα, παρουσιάζονται οι δύο κατηγορίες πολυμερών, οι οποίοι χρησιμοποιούνται ώστε να δημιουργηθούν υδροπηκτές.

Πίνακας 1: Υδρόφιλα πολυμερή, που χρησιμοποιούνται στην παρασκευή υδροπηκτών. HA, υαλουρονικό οξύ, PEG, πολυ (αιθυλενογλυκόλη). PLA, πολυ (γαλακτικό οξύ), PLGA, πολυ (γαλακτικό-συν-γλυκολικό οξύ). PCL, πολυκαπρολακτόνη, PHB, πολυ (υδροξυβουτυρικό), PF, φουμαρικό προπυλένιο, EG αιθυλενογλυκόλη, PBO, πολυ (βουτυλενοξείδιο), CD κυκλοδεξτρίνη, PAAm, πολυακρυλαμίδιο, PNIPAAm, πολυ (N-ισοπροπυλακρυλαμίδιο), PVA πολυ (βινυλική αλκοόλη), PVAMamine, πολυ (βινυλαμίνη), PVAc, πολυ (οξικός βινυλεστέρας), PNVP πολυ (N-βινυλο πυρρολιδόνη), PAAC, πολυ (ακρυλικό οξύ), HEMA, μεθακρυλικό υδροξυαιθύλιο, PAN, πολυακρυλονιτρίλιο, PGEMA, πολυ (γλυκοσυλαιθυλο μεθακρυλικό), PEO, πολυ (αιθυλενοξείδιο), PPO πολυ (προπυλενοξείδιο), PHPMA, πολυ (υδροξυπροπυλ μεθακρυλαμίδιο), PEMA πολυ (αιθυλ μεθακρυλικό), PAN, πολυακρυλονιτρίλιο, PMMA, πολυ (μεθακρυλικό μεθύλιο). (Hamidi *et al.*, 2008)

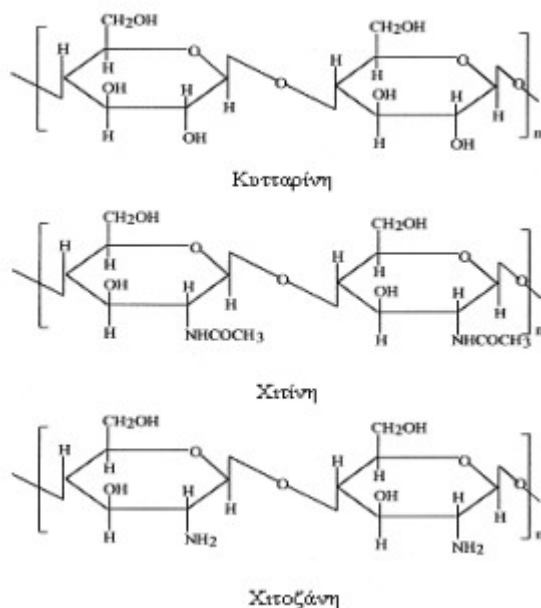
Φυσικά πολυμερή και τα παράγωγά τους :

- Ανιονικά πολυμερή: υαλουρονικό οξύ (HA), αλγινικό οξύ, πηκτίνη, καραγενάνη, θειική χονδροϊτίνη, θειική δεξτράνη
- Κατιονικά πολυμερή: χιτοζάνη, πολυλυσίνη
- Αμφιπαθητικά πολυμερή: κολλαγόνο (και ζελατίνη), καρβοξυμεθυλική χιτίνη, ινώδες
- Ουδέτερα πολυμερή: δεξτράνη, αγαρόζη, πουλουλάνη

Συνθετικά πολυμερή :

- Πολυεστέρες: τελικές ομάδες PEG-PLA-PEG, PEG-PLGA-PEG, PEG-PCL-PEG, PLA-PEG-PLA, PHB, P (PF-co-EG)
- Άλλα πολυμερή: PEG-δισ- (PLA-ακρυλικό), PEG6CDs, PEG-g-P (AAm-συν-βαρίνη), PAA, P
- (AM-co-AAC), P (NIPAAm-co-EMA), PVAc / PVA, PNVP, P (MMA-συν-HEMA) (GEMA-θειικό)
- Συνδυασμοί φυσικών και συνθετικών πολυμερών
- P (PEG-συν-πεπτιδία), αλγινικό-g- (PEO-PPO-PEO), P (PLGA-συν-σερίνη) αλγινικό ακρυλικό, P (HPMA-g-πεπτιδίο), P (HEMA / Matrigel), HA-ξ-NIPAAm

Επιπλέον, οι ιδιότητες των πολυμερών από συνθετικά υλικά, όπως η βιοσυμβατότητα, η δυνατότητα βιοαποικοδόμησης και η μη – τοξικότητα είναι πολύ πιο περιορισμένες από τις αντίστοιχες των φυσικών πολυμερών. Οι περισσότεροι φυσικοί πολυσακχαρίτες, όπως η κυτταρίνη, η δεξτράνη, η πηκτίνη, το άγαρ, η καραγενάνη, βρίσκονται σε ουδέτερη ή όξινη μορφή στη φύση, ενώ η χιτίνη και η χιτοζάνη είναι ισχυροί βασικοί πολυσακχαρίτες. Η χιτίνη και η χιτοζάνη είναι εμπορικά αξιοποιήσιμες, λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς τους σε άζωτο (6.89%), το οποίο καθιστά τη χιτίνη ικανό παράγοντα για την παραγωγή χηλικών ενώσεων. Οι δομές της κυτταρίνης, της χιτίνης και της χιτοζάνης φαίνονται στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 4). Ενώ, οι δομές πολυ- οξυ- αλάτων, τα οποία είναι συνθετικά πολυμερή, περιλαμβάνουν στις ιδιότητές τους τη δυνατότητα να σχηματίζουν υμένες, χηλικές ενώσεις με μεταλλικά ιόντα και να έχουν οπτικούς αντίποδες. (Σδούγκου, 2016)

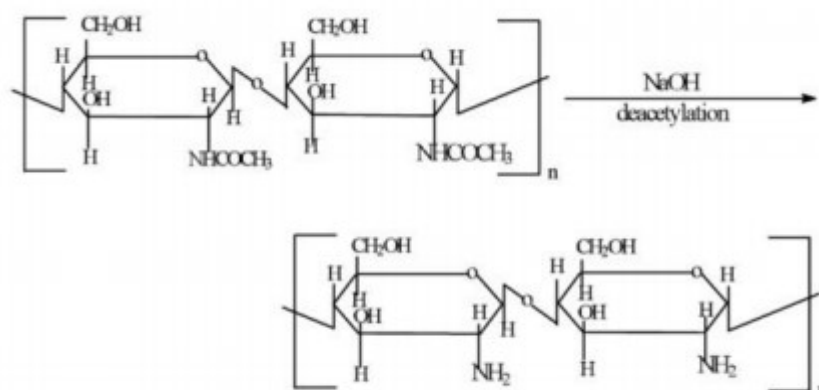


Σχήμα 4: Συντακτική τύποι των φυσικών πολυμερών: κυτταρίνη, χιτίνη, χιτοζάνη (Σδούγκου, 2016)

Χιτίνη: Η χιτίνη, είναι ένα λευκό, σκληρό και μη ελαστικό φυσικό πολυμερές. Βρίσκεται σε αφθονία στη φύση, καθώς είναι το συστατικό του εξωσκελετού των οστρακόδερμων και των εντόμων. Με διαλυτότητα παρόμοια, με αυτή της κυτταρίνης αποτελεί ένα εξαιρετικά αδιάλυτο υλικό, τόσο στο νερό όσο και στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες. Αποτελεί ένα πολυμερές χαμηλής χημικής δραστηριότητας, το οποίο παρά την ισχυρή παρουσία του αζώτου στο μόριό της, παραμένει μια μη αλλεργιογόνος ουσία. Η χιτίνη λαμβάνεται εύκολα από οστρακόδερμα (καβούρια, γαρίδες) και το μύκητα mycelia. Επίσης, η παραγωγή της χιτίνης συνδέεται με τη βιομηχανία τροφίμων (π.χ. κονσερβοποιία γαρίδων) και με διεργασίες ζύμωσης, όμοιες με εκείνες την παραγωγής κιτρικού οξέος από *Aspergillus niger*, *Mucorrouxii* και *Streptomyces*, στις οποίες περιλαμβάνεται αλκαλική επεξεργασία λύσης της αλυσίδας της χιτίνης. (Σδούγκου, 2016)

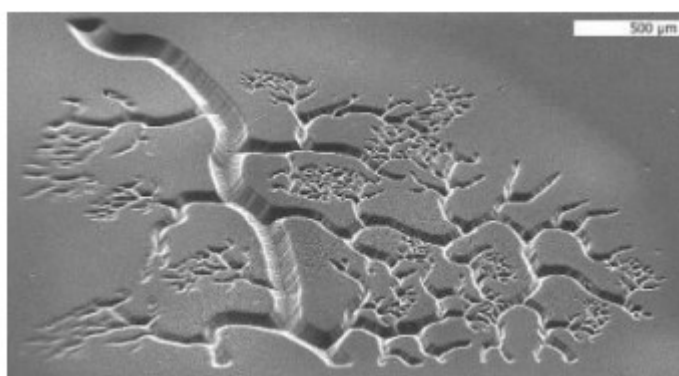
Χιτοζάνη: Η χιτοζάνη λαμβάνεται με αποακετυλίωση της καθαρής χιτίνης, η οποία γίνεται με επεξεργασία του πολυμερούς με υψηλής συγκέντρωσης αλκάλι, σε υψηλή θερμοκρασία. Η ολοκληρωτική αποακετυλίωση της χιτίνης, είναι δύσκολο να

επιτευχθεί. Η χιτοζάνη, συχνά, διακινείται στο εμπόριο υπό μορφή σκόνης ή νιφάδων, υποκίτρινου ή ανοιχτού καφέ χρώματος. Ενώ, η χιτίνη είναι εξαιρετικά αδιάλυτη σε κοινούς διαλύτες, η χιτοζάνη είναι διαλυτή σε διαλύματα ασθενών οξέων, όπως το οξικό οξύ ή το μυρμηκικό οξύ, γεγονός που την καθιστά εύχρηστο υλικό για μεγάλο αριθμό και ευρείας ποικιλίας εφαρμογών. (Σδούγκου, 2016)



Σχήμα 5: Αντίδραση αποακετυλίωσης χιτίνης (Σδούγκου, 2016)

Ακόμα, η ευαισθησία των υδροπηκτών στο pH, τη θερμοκρασία, την ιοντική ισχύ, το ηλεκτρικό πεδίο, ή τις διαφορές στη συγκέντρωση ορισμένων ουσιών, προσφέρει τη δυνατότητα ρύθμισης της αποδέσμευσής τους. Για τον λόγο αυτό, έχουν την δυνατότητα να συνδυαστούν με την τεχνική της μοριακής αποτύπωσης. Η μοριακή αποτύπωση προϋποθέτει το σχηματισμό ενός συμπλόκου ανάμεσα στο προς αποτύπωση μόριο, με βάση ομοιοπολικούς ή μη-ομοιοπολικούς δεσμούς. Κατόπιν με το σχηματισμό του συμπλόκου, λαμβάνει χώρα αντίδραση πολυμερισμού παρουσία με την παρουσία ενός μέσου δικτύωσης και ενός κατάλληλου διαλύτη ο οποίος ρυθμίζει τη συνολική μορφολογία του πολυμερούς και τη μακροπορώδη δομή. Μετά την απομάκρυνση του αποτυπωμένου μορίου, το προϊόν αποτελεί μία πολυμερική μήτρα που φέρει συγκεκριμένα στοιχεία αναγνώρισης του αποτυπωμένου μορίου (μοριακά αποτυπωμένο πολυμερές). (Παπαδημητρίου & Ξενάκης, 2016)



Σχήμα 6: Τρισδιάστατο δίκτυο υδροπηκτών (Παπαδημητρίου & Ξενάκης, 2016)

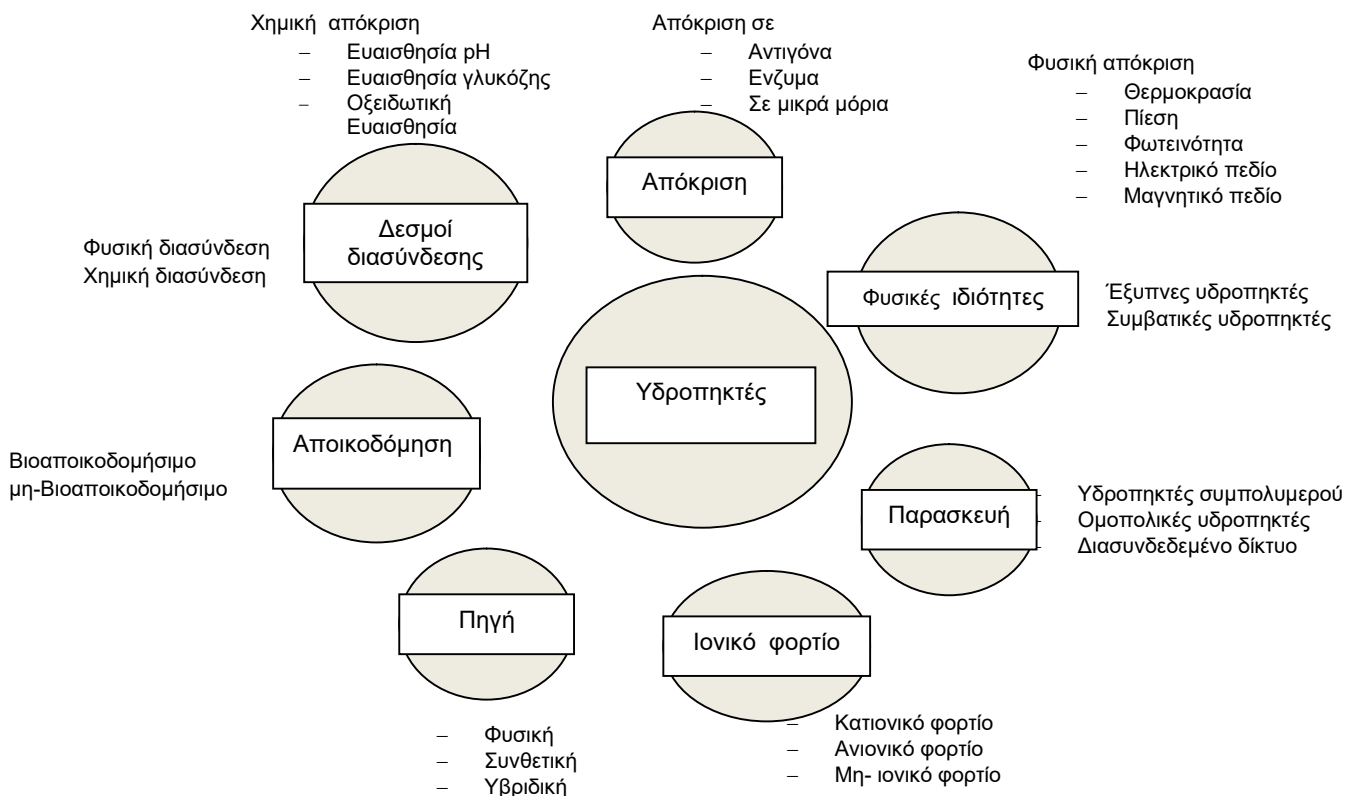
2.3.2 Τρόποι δημιουργίας σταυροδεσμών

Οι τεχνικές, με τις οποίες μπορεί, να πραγματοποιηθεί η διασταύρωση ενός πολυμερούς, είναι όμοιες με αυτές που μπορούν να χρησιμοποιηθούν, για την παραγωγή μιας υδροπηκτικής. Ο συμπολυμερισμός και ο πολυμερισμός των ελεύθερων ριζών, των διασταυρωμένων συνδέσμων είναι αυτοί, που χρησιμοποιούνται συνήθως, για την παραγωγή υδροπηκτών μέσω των αντιδράσεων υδρόφιλων μονομερών, τα οποία περιέχουν πολυλειτουργικούς διασταυρωτούς δεσμούς.

Επιπλέον, και εδώ παρατηρείται η διάκριση των υδροπηκτών σε δύο κατηγορίες, με βάση τη χημική ή φυσική φύση τις συνδέσεις των σταυροδεσμών. Οι συνδέσεις με χημικά δίκτυα χαρακτηρίζονται από σταθερές συνδέσεις, σε αντίθεση με τα φυσικά δίκτυα, που παρουσιάζουν ασταθές συνδέσεις. Οι ασταθείς συνδέσεις οφείλονται, είτε σε διασυνδέσεις πολυμερικών αλυσίδων, είτε σε φυσικές αλληλεπιδράσεις, όπως οι ιονικές αλληλεπιδράσεις, οι δεσμοί υδρογόνου ή οι υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις. Τα υδατοδιαλυτά γραμμικά πολυμερή, τόσο της φυσικής όσο και της συνθετικής προέλευσης, συνδέονται με σταυροδεσμούς για να σχηματίσουν υδροπηκτές με διάφορους τρόπους:

1. Σύνδεση αλυσίδων πολυμερών, μέσω χημικής αντίδρασης.
2. Με την χρήση ιονίζουσας ακτινοβολίας, για τη δημιουργία ελεύθερων ριζών από την κύρια αλυσίδα, οι οποίες μπορούν να ανασυνδυαστούν ως διασταυρούμενες συνδέσεις.
3. Με φυσικές αλληλεπιδράσεις, όπως είναι οι εμπλοκές, ηλεκτροστατικές και ο σχηματισμός κρυσταλλίτων.

Οποιαδήποτε από τις διάφορες τεχνικές πολυμερισμού, που αναφέρθηκαν παραπάνω μπορούν να χρησιμοποιηθούν, για τον σχηματισμό πηκτών, συμπεριλαμβανομένου και του πολυμερισμού χύδην, διαλύματος και αιωρήματος. Γενικότερα, τα τρία αναπόσπαστα μέρη του παρασκευάσματος υδροπηκτών είναι το μονομερές, ο εκκινήτης και ο διασταυρωτής σύνδεσης. (Ahmed, 2013)



Σχήμα 7: Ταξινόμηση υδροπηκτών με βάση τις διαφορετικές ιδιότητες. (Ullah *et al.*, 2015)

Μια μέθοδος, για να πραγματοποιηθεί έλεγχος στη θερμοκρασία, κατά την διάρκεια του πολυμερισμού αλλά και στις ιδιότητες των τελικών υδροπηκτών είναι η χρήση αραιωτικών, όπως είναι το νερό ή υδατικά διαλύματα. Κατά την διαδικασία της μεθόδου, αρχικά, πραγματοποιείτε πλύση ώστε να απομακρυνθούν τυχών ακαθαρσίες που έχουν παραμείνει στις υδροπηκτές, από την παρασκευή τους. Στις ακαθαρσίες περιλαμβάνονται τα μονομερή, τα οποία δεν έχουν αντιδράσει, όπως και οι εκκινητές, οι διασυνδετικοί παράγοντες και τα ανεπιθύμητα προϊόντα που παράγονται μέσω παράπλευρων αντιδράσεων. (Ahmed, 2013)

Συγκεκριμένα στην περίπτωση του αμύλου από μελέτες που έγιναν επάνω στην μορφή των σταυροδεσμών είναι φανερό, ότι τα σωματίδια αμύλου πατάτας ζελατινοποιούνται πλήρως, έχοντας συμπαγείς επιφάνειες με ομαλή μορφή και χωρίς την εμφάνιση πορώδους. Συνεπώς, χρησιμοποιώντας κατάλληλες ποσότητες επιφανειοδραστικών ουσιών, δημιουργούνται ομοιογενή σταγονίδια στο γαλάκτωμα τα οποία στερεοποιούνται και μετατρέπονται σε σωματίδια σταυροδεσμών με λείες επιφάνειες χωρίς βαθουλώματα ή ρυτίδες και με καλή σφαιρικότητα (Fang *et al.*, 2008, Mundargi *et al.*, 2008).

Επίσης, η χρησιμοποίηση διαφορετικών ποσοτήτων παραγόντων διασταύρωσης καθώς και ο ρυθμός ανάδευσης, δεν επηρεάζουν τα σφαιρικά σχήματα των σωματιδίων και τις λείες επιφάνειες τους. Κάποια από αυτά τα σωματίδια κολλούν μεταξύ τους και σχηματίζουν συσσωματώματα, τα οποία σχετίζονται με την ύπαρξη ισχυρών δυνάμεων van der Waals και ηλεκτροστατικών ελκυστικών δυνάμεων. Χρησιμοποιώντας TPP ως παράγοντα σχηματισμού σταυροειδών δεσμών δημιουργούνται κάποια αρνητικά φορτία στα σωματίδια. (Fang *et al.*, 2008, Gao *et al.*, 2014).

Η συσσωμάτωση και η διάσπαση των σταγονιδίων, συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της διαδικασίας γαλακτωματοποίησης και της διασταύρωσης των μορίων με την χρήση μαγνητικού αναδευτήρα ο οποίος οδηγεί στη δημιουργία συσσωμάτωσης. (Yang *et al.*, 2010)

Με τη δημιουργία τέτοιων συσσωματωμάτων, οι επιφάνειες των σωματιδίων του αμύλου θα μειώνονται, με αποτέλεσμα τη μείωση της επιφανειακής ενέργειας και την αύξηση της σταθερότητας των σωματιδίων. Αυτό το φαινόμενο παρατηρείται, ιδιαίτερα, σε μικρότερα σωματίδια με υψηλότερες ειδικές επιφάνειες. (Borisova *et al.*, 2010)

Ο πολυμερισμός διαλύματος υδροπηκτής

Ο πολυμερισμός διακρίνεται σε δύο μεθόδους, στο πολυμερισμό διαλύματος υδροπηκτής και στον πολυμερισμό εναιωρήματος. Ο πολυμερισμός διαλύματος βασίζεται, στο ότι τα ουδέτερα ή ιοντικά μονομερή συνδέονται εγκάρσια με ένα πολυλειτουργικό παράγοντα σταυροσύνδεσης, παρουσία ενός θερμικού, οξειδοαναγωγικού ή υπεριώδους εκκινητή. Το κύριο πλεονέκτημα, στον πολυμερισμό αυτό, έναντι του μαζικού πολυμερισμού, είναι η παρουσία του διαλύτη, που χρησιμεύει ώστε να απορροφά την θερμότητα της αντίδρασης. (Ullah *et al.*, 2015)

Ο πολυμερισμός εναιωρήματος βασίζεται, στο ότι ένα μονομερές διάλυμα αφήνεται, να διαλυθεί στον μη διαλύτη έχοντας ως αποτέλεσμα, την δημιουργία λεπτών σταγονιδίων μονομερούς, τα οποία σταθεροποιούνται με την προσθήκη ενός σταθεροποιητή. Η διαδικασία ξεκινά, από την δημιουργία ριζών, λόγω αποσύνθεσης του εκκινητή, η οποία οφείλεται στην θέρμανση.

Στον πολυμερισμό διαλύματος, ο οποίος αρχίζει, όταν οι ελεύθερες ρίζες του ακρυλικού οξέος (AA) μαζί με ποσότητα αλάτων, αντιδρούν με έναν παράγοντα σχηματισμού σταυροειδών δεσμών (π.χ. μεθυλενο δις-ακρυλαμίδιο (MBA)), με αποτέλεσμα να έχουμε την παρασκευή υδροπηκτής. Εν συντομία, τα αντιδραστήρια διαλύονται στο νερό σε συγκεντρώσεις, συνήθως περίπου 10-70%. Ομάδες, όπως το καρβοξυλικό οξύ του προϊόντος, εξουδετερώνονται, μερικώς, πριν ή μετά τον πολυμερισμό. Η διαδικασία αυτή, αρχίζει, συνήθως, με την αντίδραση ενός αναγωγικού παράγοντα με έναν οξειδωτικό παράγοντα (οξειδοαναγωγής). (Ullah *et al.*, 2015)

Έπειτα, οι παραγόμενες υδροπηκτές και από τις δύο μεθόδους, πρέπει να πλυθούν με αποσταγμένο νερό, με σκοπό, να απαλλαγούν από ανεπιθύμητα μονομερή, εκκινητές όπως και παράγοντες σταυρωτής σύνδεσης, οι οποίοι δεν έχουν

αντιδράσει. Μερικοί από τους τυπικούς διαλύτες, που χρησιμοποιούνται σε αυτή τη μέθοδο είναι το νερό, η αιθανόλη, το μίγμα νερού και αιθανόλης αλλά και βενζυλική αλκοόλη. (Ullah *et al.*, 2015)

Μια γρήγορη εξώθερμη αντίδραση δίνει ένα ελαστικό προϊόν τύπου πηκτής, το οποίο ξηραίνεται και έπειτα, η μακροποριακή μάζα αλέθεται και κοσκινίζεται, ώστε να πάρουν το απαιτούμενο μέγεθος τα σωματίδια. Αυτή η μέθοδος παρασκευής είναι, συνήθως, πολύ ευαίσθητη στο χειρισμό, λόγω της έλλειψης επαρκούς ελέγχου της αντίδρασης, της ελαστικότητας προϊόντος της αντίδρασης, της μόνο / πολύ-διασποράς και της αύξησης της περιεκτικότητας σε κolloειδής διάλυμα, κυρίως λόγω μη ελεγχόμενης θερμικής και υδρολυτικής διάσπασης. Ωστόσο, είναι μια ταχύτερη τεχνική, λιγότερο δαπανηρή και έχει κατάλληλες ιδιότητες διόγκωσης. Η μέθοδος αυτή προτιμάται, μόνο για εργαστηριακή και βιομηχανική κλίμακα. (Ullah *et al.*, 2015)

Ενώ, στον πολυμερισμό εναιωρήματος, για την δημιουργία των υδροπηκτών, πραγματοποιείται η τεχνική της αντίστροφης αναστολής. Η μέθοδος αυτή, χρησιμοποιήθηκε ευρέως λόγω της εύκολης απομάκρυνσης και εποπτείας των επικίνδυνων υπολειμματικών μονομερών ακρυλαμιδίου στο πολυμερές.

Η αντίστροφη-αναστολή, είναι ένα σύστημα με υψηλή ικανότητα διόγκωσης και μεγάλη ταχύτητα απορρόφησης. Στην περίπτωση αυτή, ο εκκινητής είναι αυτός που διαλύεται στην διασκορπισμένη (υδατική) φάση, έτσι, κάθε σωματίδιο περιέχει όλα τα δραστικά είδη. Επομένως, το καθένα συμπεριφέρεται σαν ένας απομονωμένος αντιδραστήρας πολυμερισμού, ο οποίος απομακρύνεται εύκολα με φυγοκέντρηση ή διήθηση. Η μέθοδος αντίστροφης ανάρτησης εμφανίζει πλεονεκτήματα, σε σύγκριση με τη μέθοδο διαλύματος. Αυτά είναι ο έλεγχος απομάκρυνσης θερμότητας της αντίδρασης, η ρύθμιση της μόνο / πολυ-διασποράς και η τροποποίηση του μεγέθους των σωματιδίων. Από τα παραπάνω, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι, η διαδικασία πολυμερισμού εναιωρήματος είναι αρκετά παρόμοια με τη διεργασία πολυμερισμού διαλύματος. Έτσι, έχουν την μέγιστη απόδοση, ιδανικό μέγεθος κατανομής, καλή ομαλότητα, σφαιρικότητα, καθαρότητα, καθώς και μειωμένο σχηματισμό ανεπιθύμητων λεπτών σωματιδίων. (Ullah *et al.*, 2015)

2.3.3 Τρόποι δημιουργίας πορώδους

Ως πορώδες μέσο, χαρακτηρίζεται ένα υλικό, το οποίο περιέχει πόρους (κενά). Το σκελετικό τμήμα του υλικού αποκαλείται «μήτρα» ή «πλαίσιο». Οι πόροι, συνήθως, είναι γεμάτοι με ένα ρευστό (υγρό ή αέριο). Το σκελετικό υλικό είναι, συνήθως, ένα στερεό και συνηθίζεται να καλείται στερεός όγκος του μέσου. Παρόλα αυτά, και άλλες δομές, όπως αφροί, έχουν αναλυθεί χρησιμοποιώντας την έννοια του πορώδους μέσου. Ένα πορώδες μέσο χαρακτηρίζεται από το πορώδες του, που ορίζεται ως ο λόγος του όγκου των πόρων προς τον ολικό όγκο του μέσου.

Άλλες ιδιότητες του μέσου (π.χ., διαπερατότητα, θερμική αγωγιμότητα, διαχυτότητα κ.α.), μπορούν να προέλθουν από τις αντίστοιχες ιδιότητες των συστατικών του (στερεός όγκος και ρευστό), το πορώδες και την δομή των πόρων, αλλά μια τέτοια περιγραφή είναι συνήθως περίπλοκη. Πρακτικό ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα πορώδη υλικά, στα οποία ένα ποσοστό των πόρων είναι αλληλοσυνδεδεμένοι κατά

τρόπον ώστε να επηρεάζεται σημαντικά η ροή και μεταφορά μάζας ρευστών διαμέσου του υλικού όπως είναι στη παρούσα περίπτωση οι υδροπηκτές. (Καραγιαννάκης, 2016)

Μέχρι σήμερα, έχουν αναπτυχθεί ποικίλες τεχνικές για την κατασκευή υλικών με πορώδεις δομές, όπως λυοφιλίωση, διαχωρισμός φάσεων, και ηλεκτροσυσσωμάτωση.

Η παραλαβή μιας πορώδους πηκτής από μέσο ξήρανσης έχει αποδειχθεί ότι επηρεάζει αρκετά τις φυσικές ιδιότητες των υλικών που προκύπτουν. Έχουν διερευνηθεί διάφοροι εναλλακτικοί μέθοδοι ξήρανσης, όπως ο αέρας, το κενό και η λυοφιλοποίηση. Μια επιπλέον μέθοδος ξήρανσης, είναι με την χρήση διαλύτη, στην οποία ποσότητα διαλύτη με επιφανειακή τάση χαμηλότερης από αυτής του νερού (π.χ. αιθανόλη, ακετόνη, εξάνιο) απομακρύνει ποσότητα νερού από την επιφάνεια. Επιπλέον η χρήση του υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα (Supercritical CO₂) είναι συχνά απαραίτητη για να απομακρύνει ποσότητα νερού ώστε να επέλθει η ξήρανση της πηκτής. (Borisova *et al.*, 2015)

Ο σχηματισμός των πόρων πραγματοποιείται, με τον διαχωρισμό των φάσεων κατά την διάρκεια της σύνθεσης των υδροπηκτών ή μπορούν να υφίστανται ήδη στο δίκτυο έχοντας πολύ μικρό μέγεθος. Οι βασικοί παράγοντες, που ελέγχουν το κλάσμα όγκου των πόρων, τα μεγέθη των πόρων και τις διασυνδέσεις τους είναι η σύνθεση των αλυσίδων πολυμερούς δικτύου και η πυκνότητα διασταυρούμενων δεσμών. Ακόμα, αποτελούν σημαντικό παράγοντα στην δομή των υδροπηκτών. Επίσης, οι παράγοντες αυτοί, με τη σειρά τους, επηρεάζονται κυρίως από τη σύνθεση και την πυκνότητα των σταυροδεσμών του δικτύου των πολυμερικών υδροπηκτών. (Hoffman, 2001)

Η πηκτή από φυσικούς πολυσακχαρίτες παρουσιάζει ενδιαφέρον, για ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Μέχρι σήμερα, οι πηκτές που έχουν ληφθεί μέσω τις διαδικασίες εντατικής χρήσης διαλύτη, την ανταλλαγή διαλύτη και την ξήρανση με Supercritical CO₂ προσφέρουν έλεγχο των μεσοπόρων / μακροπόρων.

Μια απλούστερη και πιο ευέλικτη μέθοδος ξήρανσης, για την παραγωγή μεσοπορώδους πηκτής από πολυσακχαρίτη με διάφορους βαθμούς μακροπόρων, είναι η μέθοδος της λυοφιλοποίησης. (Borisova *et al.*, 2015)

Η ανίχνευση του μεγέθους των πόρων, σε υδροπηκτές από φυσικούς πολυσακχαρίτες, όπως είναι η δεξτράνη, γίνεται με ανιχνευτές σημασμένων μορίων.

Η αποτελεσματικότητα της διάχυσης, που πραγματοποιείται διαμέσου των πόρων σε μια μεμβράνη, εκτιμάται από το πάχος της υδροπηκτής, την αναλογία του κλάσματος όγκου των πόρων διαιρούμενο με την ελικοειδή ικανότητα των μορίων. (Hoffman, 2001)

Η μακροπόρωση έχει σημασία, μόνο για την εξωτερική διάχυση, η μεσοπόρωση παρέχει διάχυση πόρων σε μεγαλύτερη επιφάνεια. Ωστόσο, οι περισσότερες εφαρμογές απαιτούν τον συνδυασμό τόσο μακροπορώδους όσο και μεσοπορώδους, για την βέλτιστη απόδοση. Μέχρι σήμερα, δεν έχει ανακαλυφθεί μια μέθοδος για την ταυτόχρονη παραγωγή και προσαρμογή της μέσο- και μακρο-πορώδους σε πολυσακχαρίτες. Ακόμα, πρόσφατα ευρήματα έδειξαν ότι είναι δυνατόν να προσαρμοσθεί η μακροπόρωση παρουσία μικρών ποσοτήτων οργανικού διαλύτη.

Η κατανομή των πόρων μιας υδροπηκτής ελέγχεται με την προσθήκη διαφορετικών ποσοτήτων t-βουτανόλης (TBA) πριν από την ξήρανση τους. Μέσα από μελέτες που έχουν γίνει εξάχθηκε το συμπέρασμα ότι για όλους τους πολυσακχαρίτες που

μελετήθηκαν τα μέγιστα του μεσοπορώδους συνδέονται με τα ευηλεκτρικά σημεία του διαγράμματος φάσεων t-βουτανόλης/νερού. (Borisova *et al.*, 2015)

Μια από της σημαντικότερες εφαρμογές των υδροπηκτών είναι η κατασκευή φαρμάκων. Η ομοιόμορφη κατανομή ενός συστατικού (πχ φαρμάκου) στο εσωτερικό της υδροπηκτής εξαρτάται από το μέγεθος και το σχήμα της υδροπηκτής αλλά και από την ποσότητα του καθαρού φορτίου που θα μεταφερθεί. Ακόμα, από τις ιονικές, πολικές και άπολες ομάδες του πολυμερούς, από την θερμοκρασία, το pH και την ιονική ισχύ. Επιπλέον, πάντα θα υπάρχει ποσότητα του απορροφηθέντος ύδατος σε μία υδροπηκτική η οποία δεν είναι διαθέσιμη, ώστε να την διαπεράσει ποσότητα του φαρμάκου εξαιτίας των «αδρανών άκρων» των πόρων, των μικρών πόρων που είναι μικρότεροι από τη διάμετρο του μορίου φαρμάκου, του δεσμευμένου με υδρογόνο ή υδρόφοβα δεσμευμένου νερού, και λόγω των αλληλεπιδράσεων του πολυμερούς της δομής του φαρμάκου. (Hoffman, 2001)

2.3.4 Απορρόφηση νερού

Το υψηλό πορώδες, όχι μόνο θα μπορούσε να βελτιώσει την περιεκτικότητα ύδατος της υδροπηκτής, αλλά οι πιο αποτελεσματικές υδροπηκτές είναι σε θέση να απορροφούν αρκετές εκατοντάδες φορές περισσότερο νερό από το βάρος τους σε ξηρή κατάσταση. (Cao *et al.*, 2016)

Η προσθήκη των υδροκολλοειδών, μειώνει τον δείκτη υδατοδιαλυτότητας και την ικανότητα απορρόφησης ύδατος, αλλά δεν τροποποιεί την δύναμη διογκώσεως των κόκκων αμύλου. (Ahmed, 2013)

Μια από της σημαντικότερες ιδιότητες των υδροπηκτών είναι η ικανότητα τους, να απορροφούν και να συγκρατούν ποσότητα νερού. Η ικανότητα αυτή οφείλεται στις υδρόφιλες λειτουργικές ομάδες, οι οποίες είναι προσαρτημένες στον κύριο όγκο του πολυμερούς. Η αντοχή των υδρόφιλων ομάδων στη διάλυσή τους, εξαρτάται από τις διασυνδέσεις μεταξύ των αλυσίδων του δικτύου. Πολλά υλικά, τόσο φυσικά όσο και συνθετικά, ταιριάζουν στον ορισμό των υδροπηκτών. (Ahmed, 2013)

Ακόμα ένας παράγοντας για την ενυδάτωση και την συγκράτηση ποσότητας νερού, είναι το μέγεθος του πορώδους της υδροπηκτής. Το υψηλό πορώδες είναι σε θέση, να απορροφήσει μεγάλες ποσότητες νερού, αυξάνοντας έτσι την περιεκτικότητα της υδροπηκτής σε νερό, δημιουργώντας πιο αποτελεσματικές υδροπηκτές. (Cao *et al.*, 2016)

Όταν μια ξηρή υδροπηκτική εκτίθεται σε νερό, τα πρώτα μόρια νερού απορροφούνται από τις πιο υδρόφιλες περιοχές (πρωτογενής ενυδάτωση). Έτσι, το δίκτυο διογκώνεται και εκτίθενται και οι πιο υδρόφοβες περιοχές, οι οποίες αντιδρούν επίσης με το νερό (δεύτερη ενυδάτωση). Η πρωτογενής και δευτερογενής ενυδάτωση αποτελούν την συνολική ενυδάτωση. Έπειτα από αυτό, λόγω της όσμωσης, η υδροπηκτική θα απορροφήσει μεγάλες ποσότητες νερού, μέχρι να ισορροπήσουν οι δυνάμεις. Το νερό, που απορροφούν κατά τη πρωτογενής και δευτερογενής ενυδάτωση, θεωρείται “δεσμευμένο”, ενώ το υπόλοιπο “ελεύθερο”. Κατά την σύνθεση των υδροπηκτών, μπορεί να δημιουργηθούν πόροι, λόγω διαχωρισμού φάσεων.

Η απελευθέρωση ενός μακρομοριακού φαρμάκου, από μία υδροπηκτική εξαρτάται από το μέγεθος των πόρων και τις συνδέσεις μεταξύ τους, το μέγεθος του μορίου του φαρμάκου, καθώς και τον τύπο και την δύναμη των συνδέσεων του φαρμάκου με τις αλυσίδες των πολυμερών. (Hoffman, 2001)

2.3.5 Δομή

Η δομή και η μορφολογία των υδροπηκτών βασίζεται στη χημική δομή του δικτύου πολυμερών (π.χ. η λειτουργικότητα των πλευρικών ομάδων αλυσίδας, των κλάδων και των εγκάρσιων δεσμών). Οι υδροπηκτές, που ανταποκρίνονται στη θερμοκρασία, είναι ένα από τα πλέον ευρέως μελετημένα συστήματα απόκρισης υδροπηκτικής. Σε δίκτυα, που περιέχουν ασθενώς όξινες ή βασικές ομάδες, η απορρόφηση νερού μπορεί να οδηγήσει σε ιονισμό αυτών των αναρτημένων ομάδων, ανάλογα με το pH του διαλύματος και την ιοντική σύνθεση. Για ιοντικές πηκτές, που περιέχουν ασθενώς όξινες εκκρεμείς ομάδες, ο βαθμός διόγκωσης αυξάνεται καθώς το pH του εξωτερικού διαλύματος αυξάνεται. Επίσης, παρατηρείται αύξηση του βαθμού διόγκωσης καθώς το pH μειώνεται, για πηκτώματα, που περιέχουν ασθενώς βασικές εκκρεμείς ομάδες. Έτσι, οι πηκτές μπορούν να δρουν και ως ημιδιαπερατές μεμβράνες για τα αντίθετα ιόντα, επηρεάζοντας έτσι την οσμωτική ισορροπία μεταξύ της υδροπηκτικής και του εξωτερικού διαλύματος μέσω ανταλλαγής ιόντων, ανάλογα με τις αλληλεπιδράσεις ιόντων-ιόντων. Πολυάριθμες ιδιότητες (π.χ. ιοντική περιεκτικότητα, εκτιμήσεις ισορροπίας ιονισμού, φύση αντίθετων ιόντων και φύση του πολυμερούς) συμβάλλουν στην διόγκωση ιοντικών υδροπηκτών και έχουν μελετηθεί εκτενώς.

Παραδείγματα μερικών συνθετικών πολυμερών, όπως είναι το πολυ (ακρυλικό οξύ), το πολυ (μεθακρυλικό οξύ), το πολυακρυλαμίδιο (PAAπι), ο πολυ (μεθακρυλικός διαιθυλαμινοαιθυλεστέρας) και το πολυ (διμεθυλαμινοαιθυλ μεθακρυλικό), τα οποία βασίζονται κυρίως στο πολυ (N-ισοπροπυλακρυλαμίδιο) (PNIPAAm) και τα παράγωγά του, κατά την μεταβολή της θερμοκρασίας των περιβαλλοντικών συνθηκών υφίστανται μία αναστρέψιμη μετάβαση φάσης όγκου. Αυτός ο τύπος συμπεριφοράς σχετίζεται με τον διαχωρισμό φάσης πολυμερούς, καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται σε μια κρίσιμη τιμή γνωστή ως χαμηλότερη κρίσιμη θερμοκρασία διαλύματος (LCST). Δίκτυα που εμφανίζουν χαμηλότερη κρίσιμη θερμοκρασία αναμίξιμης, τείνουν να συρρικνώνονται ή να καταρρέουν καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται πάνω από το LCST και οι πηκτές διογκώνονται όταν μειώνεται η θερμοκρασία κάτω από το LCST. (Senna *et al.*, 2016)

Ενώ για την μελέτη των φυσικών πολυμερών, όπως είναι για την τροποποίηση του αμύλου, μελετούνται η εξώθηση, η υπερίωδης ακτινοβολία, η ακτινοβολία γάμμα, η επεξεργασία μικροκυμάτων και οι υπέρηχοι. Για αποτελεσματικές, αλλά ελάχιστα μελετημένες μεθόδους, για φυσική τροποποίηση υδατικών εναιωρημάτων αμύλου, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί η υδροακουστική κατεργασία σε συσκευή περιστροφικού παλμού. (Yusova *et al.*, 2015)

2.3.6 Ιδιότητες

Η μικροδομή των υδροπηκτών και οι φυσικές ιδιότητες μπορούν να ρυθμιστούν, τροποποιώντας παραμέτρους, όπως η συγκέντρωση, η θερμοκρασία και το pH, κατά τη διάρκεια της διαδικασίας πήξης. Περαιτέρω, μερικές υδροπηκτές βρέθηκαν να παρουσιάζουν ιδιότητες που αποκρίνονται σε pH και ιοντική αντοχή. (Xu *et al.*, 2017)

- Μέγιστη σταθερότητα σε περιβάλλον διόγκωσης, καθώς και κατά την αποθήκευση
- Εκλεκτική επιλογή ταχύτητας απορρόφησης, μεγέθους σωματιδίων και πορώδους ανάλογα με την απαίτηση της εφαρμογής
- Ουδέτερο pH μετά από διόγκωση σε νερό, άχρωμες άοσμες και απολύτως μη τοξικές
- Μέγιστη απορροφητικότητα υπό φορτίο
- Φωτοσταθερότητα, χαμηλό διαλυτό και υπολειμματικό μονομερές, χαμηλή τιμή
- Δυνατότητα επανα-διαβροχής
- Μέγιστη βιοαποικοδομησιμότητα χωρίς σχηματισμό τοξικών ομάδων.

(Ullah *et al.*, 2015)

Είναι αδύνατο να παρασκευαστεί υδροπηκτή που να εκπληρώνει επαρκώς όλα τα παραπάνω χαρακτηριστικά. Στην πραγματικότητα, τα συνθετικά συστατικά που χρησιμοποιούνται για την επίτευξη του μέγιστου επιπέδου ορισμένων χαρακτηριστικών, έχουν αρνητική επιρροή σε κάποια άλλα. Επομένως, στην πράξη, οι μεταβλητές της αντίδρασης ρυθμίζονται με τέτοιο τρόπο ούτως ώστε να υπάρχει ισορροπία μεταξύ των ιδιοτήτων των υδροπηκτών. (Ahmed, 2013)

2.3.7 Εφαρμογές

Με την ανάπτυξη των πρώτων συνθετικών υδροπηκτών, από τους Wichterle και Lim το 1954, οι υδροπηκτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για βιοϊατρικές εφαρμογές, σε προϊόντα υγιεινής, γεωργίας, συστήματα απελευθέρωσης φαρμάκων, αφυδάτωση του ορυκτού άνθρακα, τεχνητό χιόνι, πρόσθετα τροφίμων, φαρμακευτικά προϊόντα, επιδέσμους τραυμάτων, διαχωρισμούς βιομορίων ή κυττάρων και υλικά φραγμού για τη ρύθμιση των βιολογικών προσφύσεων και βιοαισθητήρες. (Ahmed, 2013)

Επιπλέον, ως εναλλακτική λύση, για την χρήση τους, οι υδροπηκτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για το σχεδιασμό αποτελεσματικών υλικών συσκευασίας, βιοπολυμερών, με τις επιθυμητές ιδιότητες.

Η συσκευασία τροφίμων, με τη χρήση εδώδιμων και βιοδιασπώμενων μεμβρανών καθώς και η ελεγχόμενη απελευθέρωση αντιμικροβιακών ουσιών, αποτελεί τον κύριο τομέα εφαρμογών των σύνθετων υλικών βιοπολυμερών στα τρόφιμα. (Aider, 2010)

Διάφορα σύνθετα υλικά, με βάση τη χιτοζάνη, ένα από τα πιο άφθονα βιοπολυμερή στη φύση, βρίσκουν ποικίλες εφαρμογές, ως υλικά συσκευασίας τροφίμων. Χαρακτηριστικά παραδείγματα, αποτελούν τα σύνθετα υλικά χιτοζάνης / πολυσακχαριτών, όπως το άμυλο, η κυτταρίνη, η πηκτίνη καθώς και οι εδώδιμες μεμβράνες αποτελούμενες από χιτοζάνη / πρωτεΐνη όπως η καζεΐνη, η ζελατίνη κ.α. (Aider, 2010). Συγκεκριμένα, άκαμπτοι γραμμικοί πολυσακχαρίτες, όπως η πηκτίνη και το κόμμι ξανθάνης, όταν αναμειγνύονται με πρωτεΐνες, τείνουν να σχηματίζουν σύμπλοκα κατάλληλα για την παραγωγή πηκτωμάτων με τη μορφή φύλλων, μεμβρανών και επικαλύψεων. Αντίθετα, οι περισσότεροι σφαιρικοί και εύκαμπτοι πολυσακχαρίτες, όπως το κόμμι ακακίας, παράγουν σφαιρικές δομές (π.χ. μικρο- και νανο-κάψουλες), που μπορούν να ενθυλακώσουν δραστικές ενώσεις και να ενσωματωθούν σε μεμβράνες. Ομοίως, οι πρωτεΐνες υψηλού μοριακού βάρους είναι οι πλέον κατάλληλες, για την ανάπτυξη των ζευγών πρωτεΐνοπολυσακχαριτών.

Οι υδροπηκτές χιτοζάνης, είναι δίκτυα διασταυρούμενων τρισδιάστατων πολυμερών και είναι τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα βιοϋλικά, για την παράδοση φαρμάκων, την παράδοση γονιδίων και την μηχανική ιστών (Βιοϊατρικές εφαρμογές) (Ullah *et al.*, 2015). Επίσης, ο συνδυασμός χιτοζάνης και διαφόρων νανοσωματιδίων, όπως τα νανοσωματίδια Ag ή ZnO ενισχύει την αντιμικροβιακή δράση των μεμβρανών (Wang *et al.*, 2012). Τα σύνθετα υλικά, με βάση τη χιτοζάνη, παρουσιάζουν πολλές δυνατότητες βιομηχανικής εφαρμογής, λόγω ότι είναι βιοδιασπώμενα, μη-τοξικά, με υψηλή μηχανική αντοχή και με αντιμικροβιακή δράση. Το άμυλο, ένας πολυσακχαρίτης με βάση την αμυλόζη και την αμυλοπηκτίνη, δε σχηματίζει μεμβράνες ικανοποιητικής μηχανικής αντοχής. Για αυτό το λόγο είναι αναγκαία η χημική τροποποίησή του ή η ανάμιξή του με πλαστικοποιητές (π.χ. γλυκερόλη, νερό) ή με άλλα βιοπολυμερή και νανοσωματίδια, ώστε να αποκτήσει τα επιθυμητά χαρακτηριστικά. Ο συνδυασμός αμύλου με πολυ-βινυλο-αλκοόλη, νανοσωματίδια ZnO, νανοκυτταρίνη, ή χιτοζάνη παρέχει νέα σύνθετα υλικά συσκευασίας με αντιμικροβιακή δράση και υψηλή μηχανική αντοχή (Guimarães *et al.*, 2015, Zheng *et al.*, 2015).

Η χρήση συνθετικών πολυμερών όπως είναι το πολυγαλακτικό οξύ (PLA) παρουσιάζει περιορισμένες βιομηχανικές εφαρμογές λόγω της χαμηλής θερμικής

αντοχής του και του υψηλού κόστους. Ωστόσο, ο συνδυασμός πολυγαλακτικού οξέος με πολυσακχαρίτες, νανοκυτταρίνη, οξειδία μετάλλων ή άργιλο οδηγεί στην παραγωγή σύνθετων βιοδιασπώμενων υλικών συσκευασίας με καλή μηχανική σταθερότητα και διαπερατότητα (Raquez *et al.*, 2013). Επίσης, οι σύνθετες μεμβράνες PLA μπορούν να αποκτήσουν και αντιμικροβιακές και αντιοξειδωτικές ιδιότητες ύστερα από την ενσωμάτωση οργανικών οξέων, φυτικών εκχυλισμάτων, ενζύμων ή αιθέριων ελαίων (Jamshidian *et al.*, 2012, Tawakkal *et al.*, 2014). Τα βακτηριακά πολυ-υδροξυ-αλκάνια (PHA-polyhydroxyalkanoates) αποτελούν μια ομάδα βιοδιασπώμενων πολυμερών, που λειτουργούν ως αποθήκες ενέργειας σε περισσότερα από 300 είδη βακτηρίων. Το πολυ-υδροξυ-βουτυρικό εστέρας (PHB-polyhydroxybutyrate) συνιστά το κυριότερο βιοπολυμερές αυτής της κατηγορίας, το οποίο παράγεται από βακτήρια, όπως τα κυανοβακτήρια και στελέχη των γενών *Alcaligenes*, *Wautersia*, *Ralstonia* κ.α. Το βιοπολυμερές αυτό διαθέτει μηχανικές ιδιότητες παρόμοιες του πολυπροπυλενίου, είναι μη υδατοδιαλυτό και παρουσιάζει υψηλή αντοχή στην υπεριώδη ακτινοβολία (Jacquet *et al.*, 2008). Το PHB βρίσκεται κυρίως εφαρμογές στη συσκευασία τροφίμων και ο συνδυασμός του με το άμυλο, τις φυτικές ίνες ή τα συνθετικά πλαστικά, οδηγεί στην παραγωγή νέων υλικών με βελτιωμένες ιδιότητες (Reis *et al.*, 2008, Melo *et al.*, 2012).

2.4. Υδροπηκτές αμύλου

Το άμυλο καταλαμβάνει μία από τις ηγετικές θέσεις, μεταξύ των πολυμερών φυτικής προέλευσης, για εφαρμογές του στις διάφορες βιομηχανίες. Το ενδιαφέρον, για βιομηχανική χρήση επικεντρώνεται στα ζελατινοποιημένα άμυλα – τις υδροπηκτές, των οποίων η παραγωγή τους πραγματοποιείτε με θερμική επεξεργασία σε υδατικά αιωρήματα αμύλου. (Yusova *et al.*, 2015)

Οι πηκτές αμύλου αποτελούνται από διογκωμένα μόρια, μέσα σε πηκτή αμυλάσης. Κατά την αποθήκευσή τους, αυξάνεται η ακαμψία της πηκτής του αμύλου, αλλά όχι η πηκτή της αμυλάσης.

Η ανάπτυξη της ακαμψίας συνοδεύεται από την δημιουργία κρυστάλλων Β' τύπου. Σε θέρμανση στους 95° C παρατηρείται η μείωση της κρυσταλλικότητας και της ακαμψίας της πηκτής του αμύλου, ενώ οι ιδιότητες της πηκτής της αμυλάσης παραμένουν ίδιες. Συνεπώς, οι αλλαγές κατά την πάροδο του χρόνου είναι θερμικά αντιστρεπτές.

Η θερμική αντιστροφή οφείλεται στις εξωτερικές διακλαδώσεις των μορίων της αμυλοπηκτίνης, που έχουν χαμηλό σημείο τήξης. Η επανακρυσταλλοποίηση της αμυλοπηκτίνης, μέσα στους κόκκους, τους κάνει άκαμπτους και ενισχύει το δίκτυο της αμυλάσης (και συνεπώς γίνεται άκαμπτο το ζελέ αμύλου). Στην διαδικασία αυτή συμβάλλει και η πιθανή σύνδεση αμυλάσης – αμυλοπηκτίνης.

Στην πράξη, η διαδικασία της ζελατινοποίησης, δεν είναι τίποτα άλλο από την μετατροπή ενός προσωρινού και ασθενές δικτύου μορίων σε ένα δυνατό και σταθερό δίκτυο. (Morris, 1990)

Στα χαρακτηριστικά της ζελατινοποίησης ανήκουν η δημιουργία ενός μόνιμου και ελαστικού δικτύου και η ανάπτυξη της θολότητας (οπτικό χαρακτηριστικό). Η αύξηση της θολότητας εμφανίζεται, μονάχα λίγο πριν τη δημιουργία του σταθερού δικτύου.

Ο ρυθμός και η έκταση της δημιουργίας του δικτύου αυξάνονται, όσο αυξάνεται και το μέγεθος των μορίων της αμυλάσης. Σε μικρότερες αλυσίδες αμυλάσης, παρατηρείτε ότι πρώτα έρχεται η θολότητα και μετά η δημιουργία δικτύου, ενώ με μακριές αλυσίδες πραγματοποιείτε το αντίστροφο.

Επίσης, σε υψηλά μοριακά βάρη οι αλυσίδες δεν ταιριάζουν σωστά μεταξύ τους και αναπτύσσεται δίκτυο ινιδίων, ενώ σε χαμηλά μοριακά βάρη οι αλυσίδες ενώνονται σε μεγαλύτερο ποσοστό και τα ινίδια μετατρέπονται ισχυρές ίνες.

Με βάση των ανωτέρων, προκύπτει ότι ένα δίκτυο άμορφης αμυλάσης προσφέρει δομική σταθερότητα. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι το επίπεδο κρυσταλλικότητας της πηκτής εξαρτάται από τη συγκέντρωση πολυμερών, ενώ ο ρυθμός κρυσταλλοποίησης είναι ανεξάρτητος της συγκέντρωσης αυτής. (Morris, 1990)

2.4.1 Ιδιότητες

Κορεσμένα υδατικά διαλύματα διαλυτού αμύλου αντιδρούν ευκόλως, παρουσία μεθακρυλικού γλυκιδυλεστέρα, για την παραγωγή μεθακρυλικού εμβολιασμένου αμύλου. Τα εμβολιασμένα διαλύματα αμύλου πολυμερίστηκαν, για να δώσουν υδροπηκτές, με και χωρίς την προσθήκη ενός ακόρεστου οξέος. Τα εμβολιασμένα διαλύματα αμύλου και οι προκύπτουσες υδροπηκτές αποδεικνύονται ότι αποικοδομούνται από το ένζυμο α-αμυλάση. (Heller *et al.*, 1990)

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες είναι: - οι ιδιότητες επικόλλησης,
- η θερμική,
- η ιξωδοελαστική
- η σύνοψη

Η θερμοκρασία ζελατινοποίησης αμύλου μειώθηκε, παρουσία των υδροκολλοειδών, ενώ αυξήθηκε η ενθαλπία της ζελατινοποίησης. (Varela *et al.*, 2016)

Βάση πειραμάτων, που έχουν πραγματοποιηθεί σε τύπους αμύλου παρατηρήθηκε ότι, μπορούν να σχηματίσουν μια υδροπηκτική, όταν διασπείρονται σε κρύο νερό. Η διαλυτότητα τους σε συνδυασμό με την ικανότητα συγκράτησης νερού (WHC) χρησιμοποιείται, ώστε να γίνει η αξιολόγηση των ιδιοτήτων των υδροπηκτών. (Liu *et al.*, 2014)

Τα φυσικά άμυλα είναι αδιάλυτα σε νερό θερμοκρασίας δωματίου, δηλαδή στους 25°C και δεν μπορούν να συγκρατήσουν ποσότητα νερού. Παρόλα αυτά, ορισμένα από αυτά ήταν μερικώς διαλυτά σε θερμοκρασία νερού στους 37°C και έτσι βρέθηκαν ικανά να δεσμεύσουν μόρια νερού, οδηγώντας με αυτό τον τρόπο στον σχηματισμό υδροπηκτής. Ακόμα ένας παράγοντας, που οδηγεί στην δημιουργία υδροπηκτών, είναι το μήκος της αλυσίδας του αμύλου. Σε σύγκριση με τις μακρύτερες αλυσίδες αμύλου, οι μικρές γραμμικές αλυσίδες γλυκάνης ευνοούν την συσσωμάτωση, ώστε να σχηματίσουν ένα πήκτωμα, το οποίο οδηγεί στη μείωση της

διαλυτότητας του αμύλου. Οι μικρές σε μήκος γραμμικές αλυσίδες του αμύλου έχουν περισσότερες ευκαιρίες, να ευθυγραμμιστούν και στην συνέχεια να συσσωματωθούν, δημιουργώντας με τον τρόπο αυτό, συνδέσεις μεταξύ των αλυσίδων έχοντας, ως αποτέλεσμα, το σχηματισμό δικτύων πηκτώματος μέσα από δεσμούς υδρογόνου αλλά και από αλληλεπιδράσεις υδρόφοβων μορίων. Επιπλέον, το μήκος της αλυσίδας των μορίων αμύλου, επηρεάζει προφανώς και τις τιμές της WHC. Οι μακρύτερες αλυσίδες, μπορούν να διασυνδεθούν, για να σχηματίσουν μεγαλύτερα μπλοκ, τα οποία μπορούν να συγκρατούν μεγαλύτερες ποσότητες νερού. (Liu *et al.*, 2014)

Τέλος, παρατηρήθηκε ότι η αμυλόζη τείνει, να σχηματίσει ένα αδιάλυτο δίκτυο πηκτώματος, οδηγώντας σε κακή WHC. Αντίθετα, η εξαιρετικά διακλαδισμένη αμυλοπηκίνη, είναι λιγότερο επιρρεπής στην επανασύνδεση. Έτσι, τόσο η περιεκτικότητα του αμύλου σε αμυλόζη, όσο και το μήκος της αλυσίδας είναι οι κυριότεροι λόγοι για αυτή τη διαφορά. Επομένως, δείγματα αμύλου με λιγότερες γραμμικές αλυσίδες έδειξαν καλύτερη WHC. (Liu *et al.*, 2014)

2.4.2 Εφαρμογές

Οι υδροπηκτές, που έχουν βάση το άμυλο, έχουν πολλές ευνοϊκές ιδιότητες όπως είναι η βιοδιασπασσιμότητα, η υδροφιλικότητα, η βιοσυμβατότητα, το χαμηλό κόστος και η μη τοξικότητα. Με κυρίαρχα αυτά τα χαρακτηριστικά, οι συγκεκριμένες υδροπηκτές βρίσκουν εφαρμογή σε τομείς όπως είναι η γεωργία, η μηχανική ιστών, τα συστήματα διανομής φαρμάκων, η κατασκευή κτιρίων, η ηλεκτρική βιομηχανία κ.λπ. αφού εμφανίζουν μεγάλη εξέλιξη στη σύνθεση και στον χαρακτηρισμό τους με βάση το άμυλο (Hanafi *et al.*, 2013). Στον παρακάτω πίνακα εμφανίζονται συνοπτικά το σύνολο των εφαρμογών στις οποίες χρησιμοποιούνται οι υδροπηκτές και οι διάφοροι τύποι πολυμερών.) (Gulrez *et al.*,2011).

Πίνακας 2 :Εφαρμογές υδροπηκτών και τύποι πολυμερών (Gulrez *et al.*,2011).

Εφαρμογές	Πολυμερή (υδροπηκτές)
Περιποίηση τραυμάτων	Πολυουρεθάνιο
	Πολυαιθυλενογλυκόλη (polyethylene glycol)
	Πολυπροπυλενογλυκόλη (polypropylene glycol)
	Πολυβινυλοπυρρολιδόνη (polyvinylpyrrolidone)
	Ξανθάνη, Μεθυλοκυτταρίνη (methyl cellulose)
	Υαλουρονάνη και άλλα υδροκολλοειδή
Μεταφορά φαρμάκων , Φαρμακευτικές εφαρμογές	Άμυλο, Χιτοζάνη
	Πολυακρυλικό οξύ (polyacrylic acid)
	Καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη (hydroxypropyl methyl cellulose)
	Μεθακρυλικό οξύ (methacrylic acid)
	Κ-καραγεννάνη (κ-carrageenan)
Οδοντιατρικά υλικά	Υδροκολλοειδή (Ghatti, Karaya, Kerensis gum)
Μηχανική ιστών, εμφυτεύματα	Πολυακρυλικό οξύ (polyacrylic acid)
	Υαλουρονάνη (yaluronan)
	Κολλαγόνο
Ενέσιμα Πολυμερικά συστήματα	Χιτοζάνη
	Πολυεστέρες
Τεχνικά προϊόντα (καλλυντικά, φαρμακευτικά)	Άμυλο, χιτίνη, χιτοζάνη, ξανθάνη, πηκτίνη
	Καραγεννάνη, κόμμι γκουάρ
Άλλα (Γεωργία, επεξεργασία αποβλήτων, διαχωρισμός κτλ)	Άμυλο, ξανθάνη
	Πολυβινυλομεθυλαιθέρα (poly vinyl methyl ether)

Ως προς την γεωργία οι βιομηχανίες κλωστοϋφαντουργίας, πλαστικών, χαρτιού και καλλυντικών χρησιμοποιούν πρώτες ύλες τοξικές για την παράγωγή τους. Έτσι απελευθερώνουν μεγάλες ποσότητες τοξικών αποβλήτων, τα οποία οδηγούν σε οικολογικά απόβλητα. Υπάρχουν διάφοροι τρόποι αφαίρεση αυτών των ουσιών από τα βιομηχανικά λύματα, όπως η επίπλευση, η βιολογική επεξεργασία, οι ηλεκτροχημικές τεχνικές, η οξειδωση, η πήξη και η προσρόφηση. Μεταξύ αυτών η μέθοδος της προσρόφησης προτιμήθηκε εξαιτίας της διαθεσιμότητας διαφορετικών απορροφητικών ουσιών, της υψηλής απόδοσης και του εύκολου χειρισμού.

Για την δημιουργία αυτού του προσροφητικού μέσου λήφθηκαν υπόψη οι φυσικοχημικοί παράγοντες τους όπως είναι η προσροφητική αλληλεπίδραση, το μέγεθος των σωματιδίων, η επιφάνεια του απορροφητικού υλικού, το pH, η θερμοκρασία και ο χρόνος επαφής. Από προηγούμενες έρευνες αναφέρεται ότι ως κατάλληλη την παρασκευή σύνθετων υδροπηκτών δι-λειτουργικού αμύλου με την χρήση μεταμοσχευμάτων ακρυλικού οξέος (AA) και ακρυλαμιδίου (Aam) σε άμυλο αραβοσίτου. (Hanafi *et al.*, 2013)

Ένας ακόμα τομέας όπου το άμυλο παρουσιάζει ένα πολύ μεγάλο φάσμα εφαρμογών είναι η βιοιατρική. Μέσα από το μεγάλο όγκο εφαρμογών που αφορούν την βιοιατρική είναι και η δημιουργία νέων ιστών που χρησιμοποιούνται στην μηχανική των οστών, των χόνδρων και στο δέρμα. Έρευνες που έχουν γίνει παρατηρήθηκε ότι παρόμοια δομικά χαρακτηριστικά με αυτά των ιστών έχουν οι πολυσακχαρίτες και τα παράγωγά τους. Πιο συγκεκριμένα ο βαθμός υποκατάστασης, το μοριακό βάρος και άλλα δομικά χαρακτηριστικά τους καθορίζουν τις ιδιότητες τους όπως είναι η διαλυτότητα, η φυσική δραστηριότητα, η χημική αντίδραση και η βιοδιασπασσιμότητα. Για την βελτίωση της κατασκευής τους γίνεται η ενσωμάτωση παραγόντων μορίων όπως είναι η μικροβιακή κυτταρίνη. (Ferdous *et al.*, 2013)

2.5 Μέτρο ελαστικότητας (Young's modulus)

Το μέτρο ελαστικότητας αποτελεί σημαντική ιδιότητα των πολυμερών, το οποίο επηρεάζεται από τις φυσικές τους ιδιότητες. Αντίστοιχα, οι φυσικές ιδιότητες εξαρτώνται από το βαθμό και την πυκνότητα των διασταυρούμενων δεσμών, από το μοριακό βάρος και από την κανονικότητα του πλέγματος.

Σύμφωνα με μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί, αναφέρεται ότι έως ότου το γραμμικό πολυμερές εμφανίσει πήγμα εξαιτίας της ανάπτυξης διασταυρωμένων δεσμών, υπακούει τους νόμους της ιξωδοελαστικότητας. Η συνεχής αύξηση της συγκέντρωσης των συνδέσεων διασταύρωσης έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή της μηχανικής συμπεριφοράς του υλικού μέχρι το σημείο όπου οι ιδιότητες του ελαστομερούς παύουν να υφίστανται και το προϊόν υπακούει στο νόμο της ελαστικής συμπεριφοράς σύμφωνα με το Hooke (Lorour *et al.*, 1990)

Ο προσδιορισμός του μέτρου ελαστικότητας και η τάση θραύσης των πολυμερών γίνεται από το διάγραμμα της καμπύλης τάσης-παραμόρφωσης και το μέτρο ελαστικότητας ή το μέτρο Young εκφράζεται από την εξίσωση $E = \frac{\text{τάση}}{\text{παραμόρφωση}}$.

Στο διάγραμμα τάσης παραμόρφωσης όπου η καμπύλη παύει να είναι ευθύγραμμη και εμφανίζει κλίση, παρατηρείται η δυσκαμψία του υλικού. Η αντοχή του πολυμερούς στη παραμόρφωση σχετίζεται με το μέτρο ελαστικότητας (Young).

Ως σημείο διαρροής χαρακτηρίζεται σε ένα διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης, το σημείο όπου διατηρώντας την τιμή της τάσης σταθερή, παρατηρείται αύξηση της παραμόρφωσης στην οποία υποβάλλεται το πολυμερές. (Schmitz , 1966)

Ακόμα δύο στοιχεία που υπολογίζονται από το μέτρο ελαστικότητας είναι η ελαστική αντοχή και η δυσκαμψία του υλικού. Η ελαστική αντοχή αναφέρεται σε υλικά με γραμμική σχέση τάσης - παραμόρφωσης στην ελαστική περιοχή. Ενώ όταν το μέτρο ελαστικότητας έχει μεγάλη τιμή χαρακτηρίζεται δύσκαμπτο. Αυτό οφείλεται στο ότι το μέτρο ελαστικότητας έχει μικρές παραμορφώσεις. (Schmitz, 1966)

3.Σκοπός της Εργασίας

Η παρούσα πτυχιακή εργασία είχε σκοπό τη δημιουργία υδροπηκτής αμύλου πατάτας με παράγοντα διακλάδωσης (TRP) και πορογενιτικού μέσου (PMMA). Για την επίτευξη του παραπάνω σκοπού στο πλαίσιο της πτυχιακής, εκπονήθηκαν πειράματα για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων της υδροπηκτής. Οι παράμετροι που λήφθηκαν υπόψη ήταν η διαφορετική αναλογία του πορογενιτικού μέσου και η επιλογή της μεθόδου του τρόπου αφυδάτωσης. Στο τέλος έγινε η σύγκριση των αποτελεσμάτων μεταξύ των μεθόδων αφυδάτωσης και αντίστοιχα της επιρροής της αναλογία του PMMA.

4. Πειραματικό Μέρος

4.1 Υλικά και όργανα μέτρησης

4.1.1 Υλικά

- Άμυλο πατάτας, (Sigma)
- Τριμεταφωσφορικό τρινάτριο $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ (Aldrich)
- Καυστικό νάτριο NaOH (Sigma)
- Νερό απεσταγμένο και βρύσης
- Πολυ (μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) (PMMA) σε μορφή σφαιριδίων (Acros)
- Αιθανόλη
- Χλωροφόρμιο (Scharlau)

4.1.2 Σκεύη

- Ποτήρια ζέσεως
- Ογκομετρικοί κύλινδροι 50 ml και 20 ml
- Ογκομετρικά σιφώνια 5 ml
- Πουάρ
- Σπάτουλες
- Τριβλία πετρί
- Μαγνητάκια ανάδευσης
- Φελοκόφτης
- Χειρουργικό νυστέρι
- Πάραφιλμ
- Σύριγγα 5 ml

4.1.3 Συσκευές και όργανα μέτρησης

- Αναλυτικός ζυγός μέτρησης (KERN & Sohn GmbH, Γερμανία)
- Θερμόμετρο υδραργύρου
- Θερμαινόμενος μαγνητικός αναδευτήρας (FISHER SCIENTIFIC , Αμερική).
- Θερμαινόμενος ξηραντήρας κενού

- Πιλοτικός λυοφιλοποιητής (Christ, Γερμανία)
- Αναλυτής υφής (Stable Micro Systems, Ηνωμένο Βασίλειο)
- Μικροσκόπιο (Carl Zeiss, Γερμανία)

4.2 Μέθοδοι παρασκευής και αναλύσεων

4.2.1 Παρασκευή υδροπηκτών αμύλου

Σε αιωρήματα αμύλου πατάτας με απιονισμένο νερό συγκέντρωσης 10% w/w, προστέθηκε τριμεταφωσφορικό τρινάτριο (TPP) σε συγκέντρωση 20% w/w επί τις ποσότητας αμύλου. Το μίγμα αναμίχθηκε για 30 λεπτά στους 50 °C. Μετά το πέρας των 30 λεπτών ανάδευσης, το μείγμα χωρίστηκε σε τέσσερα δοχεία.

Σε κάθε δοχείο προστέθηκαν διαφορετικές ποσότητες PMMA. Τα δείγματα αυτά ήταν σε αναλογίες άμυλο: PMMA, 10:1, 1:1, 1:10 και το δείγμα αναφοράς το οποίο δεν περιείχε καθόλου PMMA. Στην συνέχεια εμβολιάστηκαν 4 ml καυστικού νατρίου (NaOH), με κυκλική κίνηση από τον πάτο του δοχείου προς τα επάνω. Με την προσθήκη NaOH παρατηρήθηκε άμεση ζελατινοποίηση και πήξη του μίγματος.

Στην συνέχεια τα δοχεία καλύφθηκαν με παραφίλμ, ώστε να σφραγιστούν και παραμένουν στην ψύξη για 48 ώρες. Οι σχηματισμένες υδροπηκτές κόπηκαν με φελοκόπτη, σε κυλινδρικό σχήμα 0,57cm μήκος και 0,5 cm διάμετρο. Έπειτα, από τα τέσσερα δοχεία, τα δύο τοποθετήθηκαν στην κατάψυξη και τα άλλα δύο στο ψυγείο, όπου παρέμειναν για 2 ημέρες.

Αυτά που τοποθετήθηκαν στην κατάψυξη ξηράθηκαν σε λυοφιλιωτή (FD). Ενώ τα δοχεία που μπήκαν στο ψυγείο ξηράθηκαν σε φούρνο υπό κενό (Oven). Τα αποξηραμένα πλέον δείγματα εμβαπτίστηκαν σε καθαρή αιθανόλη για 1 ώρα. Έπειτα αφέθηκαν για 20-30 λεπτά στον απαγωγό για την απομάκρυνσή της αιθανόλης. Αφού εξατμίστηκε η ποσότητα της αιθανόλης προστέθηκε ποσότητα χλωροφόρμιου, τέτοια ώστε να καλυφθούν τα δείγματα για 40 λεπτά. Οι πλύσεις με το χλωροφόρμιο έγιναν με σκοπό να διαλυθεί η ποσότητα PMMA που υπάρχει στα προς μελέτη δείγματα. Η διαβροχή των δειγμάτων με το χλωροφόρμιο επαναλήφθηκε για 4 φορές.

4.2.2 Μακροσκοπική εκτίμηση

Οι υδροπηκτές εκτιμήθηκαν μακροσκοπικά ως προς τη δομή, την υφή και το χρώμα τους.

4.2.3 Μικροσκοπική εκτίμηση

Οι υδροπηκτές κόπηκαν σε ψυχώμενο μικροτόμο και οι τομές παρατηρήθηκαν σε οπτικό μικροσκόπιο

4.2.4 Μέτρηση πορώδους

Το πορώδες, συμβολίζεται με το γράμμα π , και υπολογίστηκε σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο:

$$\pi = \left(1 - \frac{\rho_{\pi}}{\rho_{\mu}}\right) * 100$$

όπου ρ_{π} είναι η πυκνότητα του πορώδους υλικού (η οποία υπολογίστηκε από το βάρος και τον όγκο των δειγμάτων) και ρ_{μ} είναι η πυκνότητα των υλικών (η οποία εκτιμήθηκε από τις πυκνότητες του αμύλου και του τριμεταφωσφορικού τρινατρίου).

4.2.5 Μέτρηση Περιεχόμενου νερού Ισορροπίας (EWC)

Τα δείγματα ζυγίστηκαν και τα βάρη τους καταγράφηκαν και στη συνέχεια εμβάπτιστηκαν σε απεσταγμένο νερό για 10 λεπτά. Έπειτα τα βάρη τους σημειώθηκαν εκ νέου. Το EWC υπολογίστηκε βάση το παρακάτω τύπου.

$$EWC = \frac{W_w}{W_d} * 100$$

Όπου W_w είναι το βάρος του δείγματος μετά την εμβάπτιση ενώ W_d το ξηρό βάρος του δείγματος.

4.2.6 Ανάλυση μηχανικών ιδιοτήτων

Οι υδροπηκτές εξετάστηκαν σε αναλυτή υφής, για τον προσδιορισμό του μέτρου ελαστικότητας. Τα δείγματα ενυδατώθηκαν για 10 λεπτά σε απεσταγμένο νερό και στη συνέχεια σημειώθηκαν οι διαστάσεις τους και τοποθετήθηκαν στον αναλυτή υφής.

Οι υδροπηκτές εξετάστηκαν, ως προς την αντοχή τους στη συμπίεση μέχρι 60% ποσοστό παραμόρφωσης και με ταχύτητα κεφαλής 1mm/s. Υπολογίστηκαν η τάση και η παραμόρφωση και από το διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης υπολογίστηκε το μέτρο ελαστικότητας. Ο τύπος υπολογισμού της τάσης είναι $\text{τάση} = \frac{\text{δύναμη}}{\text{επιφάνεια}}$ και ο τύπος υπολογισμού της παραμόρφωσης είναι $\text{παραμόρφωση} = \frac{\text{μεταβολή μήκους}}{\text{αρχικό μήκος}}$. Τα στοιχεία αναλύθηκαν με το υπολογιστικό πρόγραμμα Microsoft Excel 2010. Ως ελαστική περιοχή, θεωρήθηκε το αρχικό τμήμα της καμπύλης τάσης-παραμόρφωσης, όπου η γραμμική τάση είχε ελάχιστο $R^2=0,95$.

4.2.7 Αποδόμηση Υδροπηκτών

Οι υδροπηκτές ζυγίστηκαν, για την καταγραφή του αρχικού τους βάρους και τοποθετήθηκαν σε φιαλίδια με αποσταγμένο νερό, τα οποία αφέθηκαν για 1 εβδομάδα. Στο πέρας της εβδομάδας, τα δείγματα ξηράθηκαν με λυοφυλίωση και

ζυγίστηκαν εκ νέου, για τον υπολογισμό της απώλειας βάρους. Η εξίσωση που χρησιμοποιήθηκε, για τον υπολογισμό της αποδόμησης είναι η ακόλουθη:

$$\left(1 - \frac{W_f}{W_a}\right) * 100$$

όπου **W_a** το αρχικό βάρος του δείγματος και **W_f** το τελικό βάρος του δείγματος.

5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

5.1 Μακροσκοπική Εκτίμηση

Μακροσκοπικά το χρώμα των υδροπηκτών μπορεί να χαρακτηριστεί λευκό έως και υπόλευκο. Ως προς την υφή και την δομή τους σημαντικό ρόλο είχαν οι διαδικασίες αφυδάτωσης των δειγμάτων και η συγκέντρωσή τους σε σφαιρίδια PMMA. Τα δείγματα που αφυδατώθηκαν σε φούρνο υπό κενό παρουσίασαν μια σχετική σκληρότητα και ακαμψία ως προς την δομή τους. Επίσης οι διαφορετικές συγκεντρώσεις PMMA δεν επηρέασαν την ευθριπτότητα των δειγμάτων. Αντίθετα η διαδικασία της λυοφιλίωσης δημιούργησε δείγματα όχι τόσο συμπαγή σε δομή. Αυτό μπορεί να οφείλεται ως ένα βαθμό στην διαδικασία της εξάχνωσης που εφαρμόζεται σε αυτή την μορφή αφυδάτωσης.

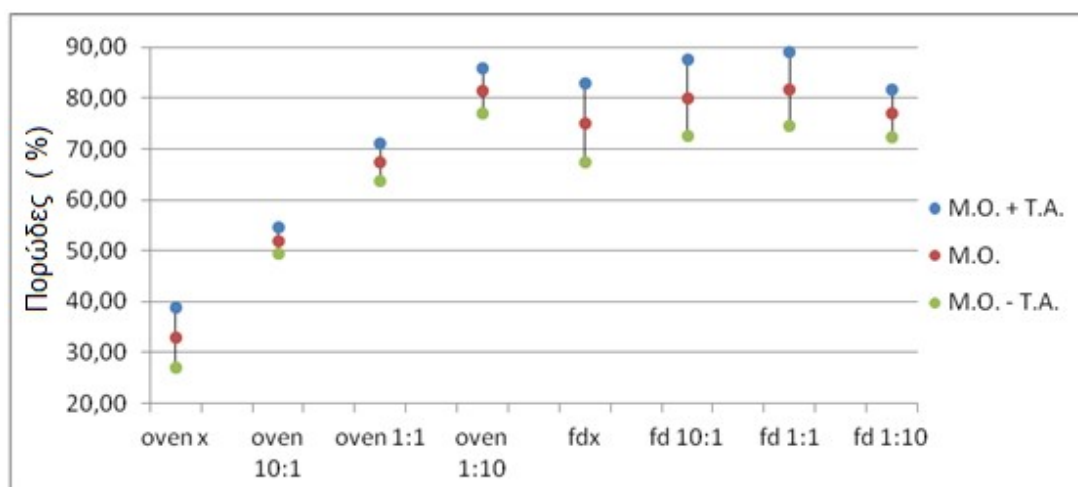
5.2 Μέτρηση Πορώδους

Κατά τον προσδιορισμό του πορώδους στην μέθοδο αφυδάτωσης σε φούρνο υπό κενό (Oven), τα δείγματα παρουσίασαν μεγάλη διακύμανση στις τιμές. Τα δείγματα με την περισσότερη ποσότητα (PMMA) παρουσίασαν το μεγαλύτερο πορώδες συγκριτικά με τα υπόλοιπα δείγματα που περιείχαν μικρότερη ποσότητα (1:1) ή καθόλου PMMA (x). Αυτό αντικατοπτρίζεται και από τις παρακάτω φωτογραφίες. (Σχήματα 9-12).

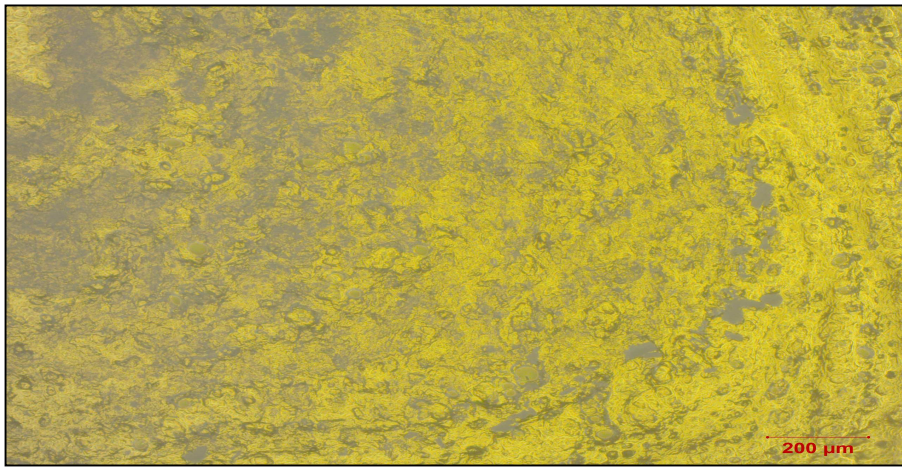
Από την μέθοδο της λυοφιλίωσης παρατηρείται αυξημένο πορώδες και στα τέσσερα δείγματα ανεξαρτήτως ποσότητας PMMA. Στη μέθοδο της λυοφιλίωσης οι τιμές του πορώδους στα δείγματα δεν παρουσίασαν διαφορές και αυτό οφείλεται στη διαδικασία που ακολουθείται, η οποία αποτελείται από την κρυσταλλοποίηση του νερού και την απομάκρυνση του με την εξάχνωση. Η ποσότητα του νερού βρίσκεται διάσπαρτη μέσα στη μάζα της υδροπηκτικής, έτσι οι πόροι που θα δημιουργηθούν εξαιτίας της εξάχνωσης θα είναι τυχαίοι στο χώρο. Με τον τρόπο αυτό αυξάνεται η τιμή του πορώδους. Σε προηγούμενες μελέτες για την τιμή του πορώδους, έχουν γίνει παρόμοιες, δηλαδή ότι κατά τη λυοφιλίωση αποφεύγονται οι διεπιφάνειες υγρών - ατμών, ξεπερνώντας τα ζητήματα επιφανειακής τάσης, και παράγονται μακροπορώδη υλικά χαμηλής πυκνότητας με μεγάλους πόρους (με διάμετρο έως 1 μm). (Borisova *et al.*, 2015)

Πίνακας 3. Μετρήσεις πορώδους για τις υδροπηκτές χωρίς PMMA (x) και αναλογίες αμύλου / PMMA 10:1, 1:1 και 1:10. Όπου oven αναφέρονται τα δείγματα από το φούρνο κενού, ενώ ως FD τα δείγματα από το λυοφιλιωτή

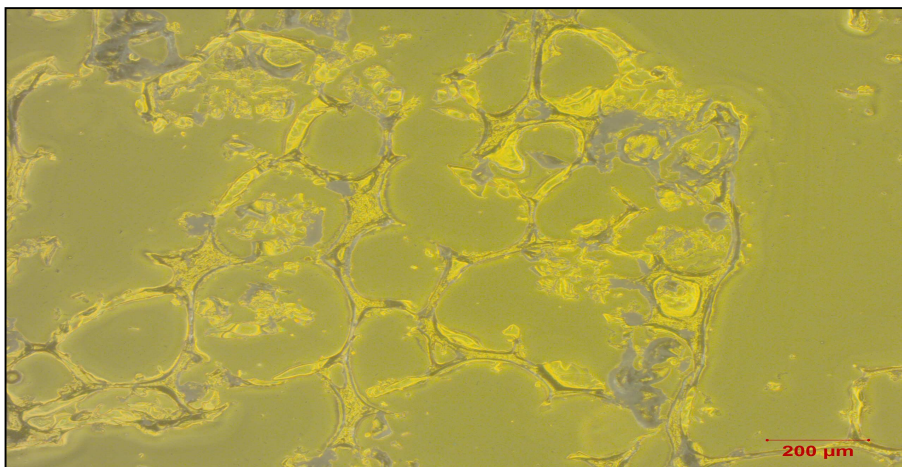
Δείγματα	Μέσος Όρος του Πορώδους %	Τυπική Απόκλιση
Oven x	32,97	5,87
Oven 10:1	52	2,55
Oven 1:1	67,34	3,73
Oven 1:10	81,43	4,41
FD x	75,09	7,77
FD 10:1	80,05	7,59
FD 1:1	81,77	7,28
FD 1:10	77,04	4,65



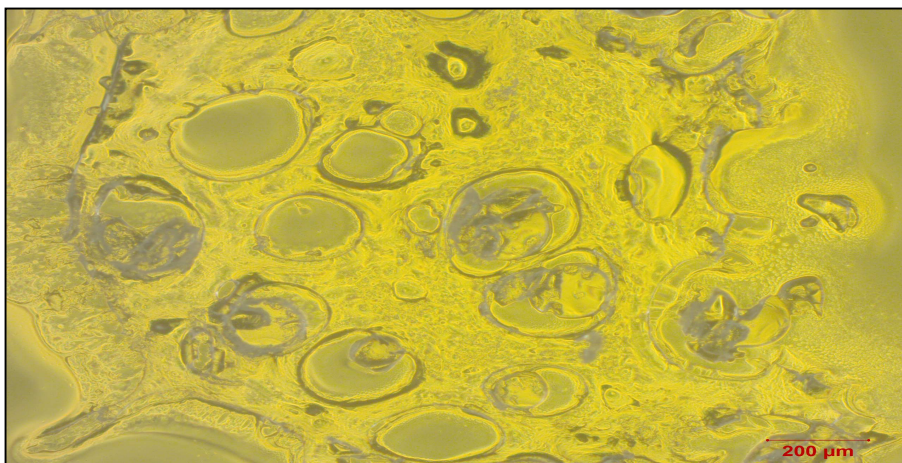
Σχήμα 8: Πορώδες υδροπηκτών για τις υδροπηκτές χωρίς PMMA (x) και αναλογίες αμύλου / PMMA 10:1, 1:1 και 1:10. Το αποτελέσματα παρουσιάζονται ως μέσος όρος ± τυπική απόκλιση. Όπου oven αναφέρονται τα δείγματα από το φούρνο κενού, ενώ ως FD τα δείγματα από το λυοφιλιωτή.



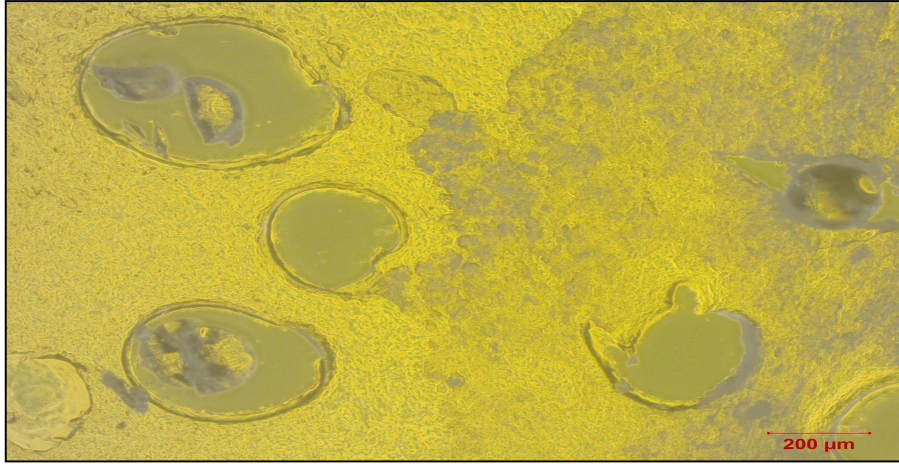
Σχήμα 9: Υδροπηκτή με μηδενική αναλογία αμύλου και PMMA



Σχήμα 10: Υδροπηκτή με αναλογία αμύλου και PMMA 10:1



Σχήμα 11: Υδροπηκτή με αναλογία αμύλου και PMMA 1:1



Σχήμα 12: Υδροπηκτική με αναλογία αμύλου και PMMA 1:10

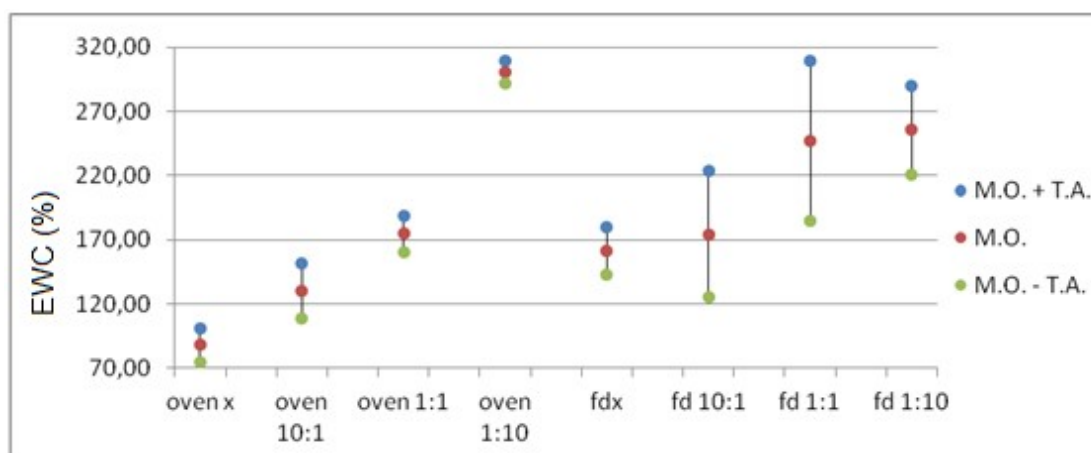
5.3 Περιεχόμενο Νερό Ισορροπίας (EWC)

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 13 και στην περίπτωση του προσδιορισμού του περιεχόμενου νερού ισορροπίας τα δείγματα που αφυδατώθηκαν στον φούρνο υπο κενό (Oven) είχαν μεγαλύτερες διαφορές μεταξύ τους.

Οι υδροπηκτές με μεγαλύτερη ποσότητα PMMA (10:1), στην οποία οφείλεται και ο μεγαλύτερος όγκος των πόρων έχει ως αποτέλεσμα περισσότερη ποσότητα νερού να απορροφάται από αυτές. Σε αντίθεση με το δείγμα του μάρτυρα (x) το οποίο δεν περιέχει καθόλου PMMA οπότε η ποσότητα είναι μηδενική. Έτσι εξαιτίας της συμπαγής τους δομής δεν μπορούν να απορροφήσουν αντίστοιχη ποσότητα νερού. Στα δείγματα του λυοφιλιωτή (FD) δεν παρατηρήθηκαν μεγάλες διαφορές μεταξύ των δειγμάτων. Οι τιμές των μέσων όρων και των τεσσάρων αναλογιών είναι υψηλές και βρίσκονται αρκετά κοντά σε σημείο που δεν διαφοροποιούνται μεταξύ. Αυτό οφείλεται στην μεγάλη ποσότητα των πόρων. Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουν και οι Cao *et al.* (2016) από παρόμοιο πείραμα που πραγματοποίησαν, δηλαδή ότι το αυξημένο πορώδες επιτρέπει στο νερό να διεισδύσει μέσα στην υδροπηκτική συμβάλλοντας έτσι και στην απορρόφηση του ύδατος.

Πίνακας 4: Μετρήσεις EWC για τις υδροπηκτές χωρίς PMMA (x) και αναλογίες αμύλου / PMMA 10:1, 1:1 και 1:10. Όπου oven αναφέρονται τα δείγματα από το φούρνο κενού, ενώ ως FD τα δείγματα από το λυοφιλιωτή.

Δείγματα	Μέσος Όρος EWC %	Τυπική Απόκλιση
Oven x	87,95	13,08
Oven 10:1	129,84	21,42
Oven 1:1	174,81	14,21
Oven 1:10	300,42	8,75
FD x	161,29	18,64
FD 10:1	174,34	49,42
FD 1:1	247,30	62,56
FD 1:10	255,39	34,50



Σχήμα 13: EWC υδροπηκτών για τις υδροπηκτές χωρίς PMMA (x) και αναλογίες αμύλου / PMMA 10:1, 1:1 και 1:10. Όπου oven αναφέρονται τα δείγματα από το φούρνο κενού, ενώ ως FD τα δείγματα από το λυοφιλιωτή. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται ως μέσος όρος ± τυπική απόκλιση.

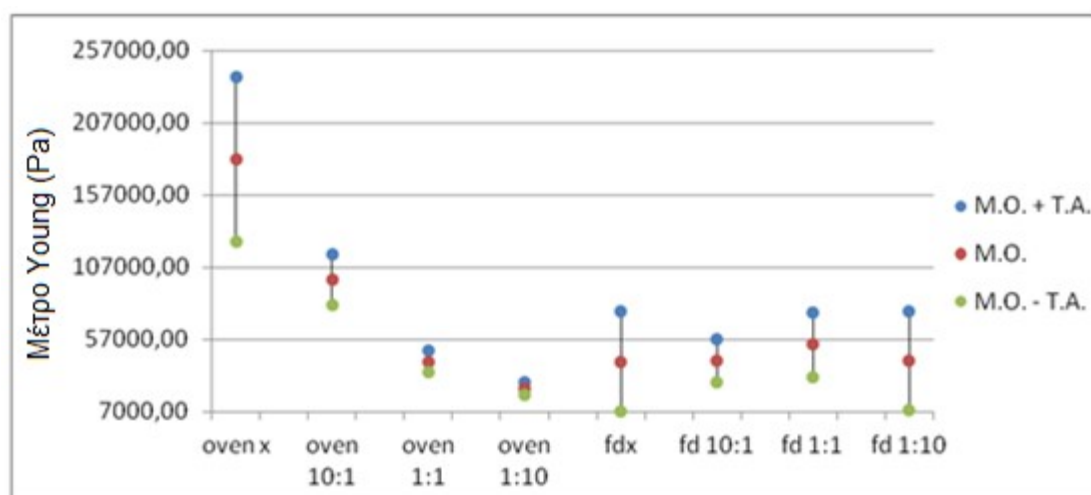
5.4 Ανάλυση μηχανικών ιδιοτήτων

Από το Σχήμα 14 παρατηρείται ότι τα αφυδατωμένα δείγματα στον φούρνο υπό κενού (Oven) παρουσιάζουν διαφοροποιήσεις μεταξύ τους. Στην περίπτωση του φούρνου κενού (Oven), οι διαφορές είναι εμφανείς στα δείγματα διότι όσο αυξάνεται η ποσότητα του PMMA τόσο μειώνεται το μέτρο ελαστικότητά τους. Η πορώδης δομή λόγω της δομικής ασυνέχειας της καταστρέφεται ευκολότερα από μια εξωτερική δύναμη. (Cao et al., 2016). Παρατηρήθηκε η αποσταθεροποίηση της δομής των

δειγμάτων, η οποία οφείλεται στο αυξημένο πορώδες που έχουν τα δείγματα με τη μεγαλύτερη ποσότητα PMMA και το μειωμένο μέτρο ελαστικότητας τους. Η εξάχνωση που υπέστησαν τα δείγματα κατά τη λυοφιλίωση (FD) αύξησε το πορώδες τους με αποτέλεσμα να έχουν χαμηλό μέτρο ελαστικότητας.

Πίνακας 5: Αποτελέσματα Αναλυτή Υφής για τις υδροπηκτές χωρίς PMMA (x) και αναλογίες αμύλου / PMMA 10:1, 1:1 και 1:10.) Όπου oven αναφέρονται τα δείγματα από το φούρνο κενού, ενώ ως FD τα δείγματα από το λυοφιλιωτή.

Δείγματα	Μέσος Όρος Μέρου Young (Pa)	Τυπική απόκλιση
Oven x	181.933,5	57030,28
Oven 10:1	98.153,33	17457,89
Oven 1:1	41.734,5	7665,99
Oven 1:10	22.546,83	4342,96
FD x	41.740,67	34669,14
FD 10:1	42.444,6	15071,71
FD 1:1	53.223,83	22448,1
FD 1:10	42.371,5	34367,19



Σχήμα 14: Μέτρο Young υδροπηκτών για τις υδροπηκτές χωρίς PMMA (x) και αναλογίες αμύλου / PMMA 10:1, 1:1 και 1:10. Όπου oven αναφέρονται τα δείγματα από το φούρνο κενού, ενώ ως FD τα δείγματα από το λυοφιλιωτή. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται ως μέσος όρος ± τυπική απόκλιση.

5.5 Αποδόμηση Υδροπηκτών

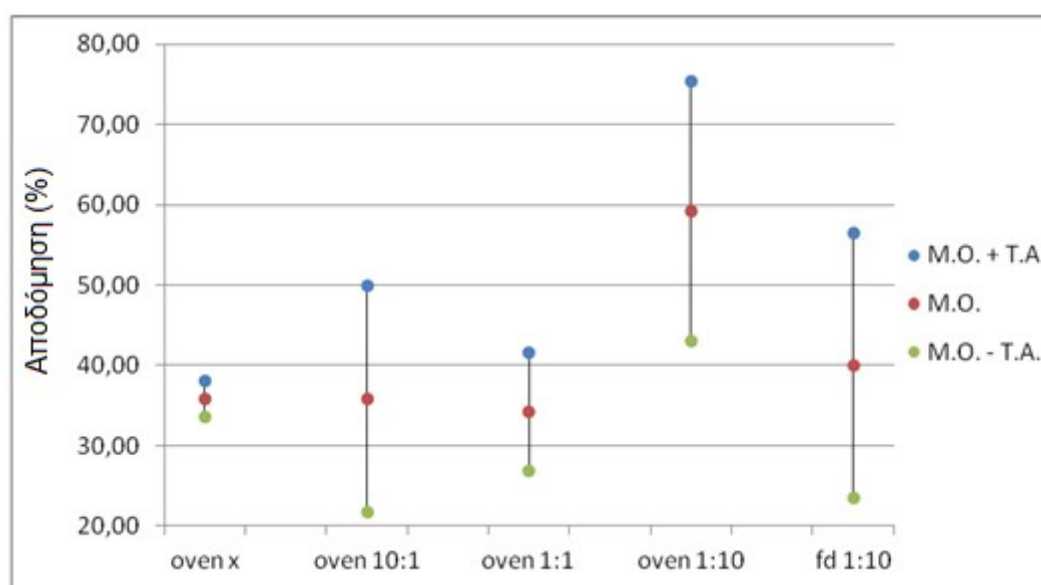
Το πείραμα της αποδόμησης εκπονήθηκε μόνο στα δείγματα του φούρνου υπό κενό (Oven) και στο δείγμα 1:10 που υπέστη αφυδάτωση στο λυοφιλιωτή (FD). Η διαδικασία της αποδόμησης διήρκησε μια βδομάδα.

Αρχικά τα δείγματα ζυγίστηκαν και τοποθετήθηκαν σε περιέκτες με απεσταγμένο νερό. Στο Σχήμα 16 παρατηρείται η μορφή του υλικού μέσα στους περιέκτες μετά από μία βδομάδα.

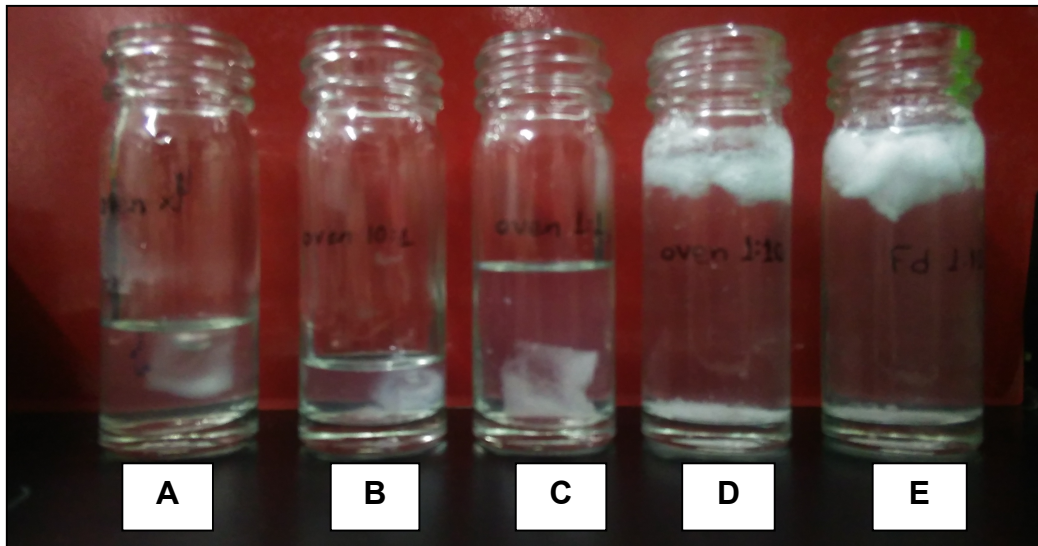
Από το Σχήμα 15 παρατηρείται ότι οι τιμές μεταξύ των δειγμάτων δεν παρουσιάζουν διακύμανση. Επιπρόσθετα το δείγμα που αφυδατώθηκε με φούρνο υπό κενό (Oven) με αναλογία 1:10 εμφάνισε μεγαλύτερη τιμή.

Πίνακας 6: Αποτελέσματα αποδόμησης για τις υδροπηκτές χωρίς PMMA (x) και αναλογίες αμύλου / PMMA 10:1, 1:1 και 1:10. Όπου oven αναφέρονται τα δείγματα από το φούρνο κενού, ενώ ως FD τα δείγματα από το λυοφιλιωτή.

Δείγματα	Μέσος Όρος Αποδόμησης %	Τυπική Απόκλιση
Oven x	35,76	2,23
Oven 10:1	35,87	14,12
Oven 1:1	34,19	7,41
Oven 1:10	59,15	16,17
FD 1:10	39,99	16,52



Σχήμα 15: Αποδόμηση υδροπηκτών για τις υδροπηκτές χωρίς PMMA (x) και αναλογίες αμύλου / PMMA 10:1, 1:1 και 1:10. Όπου oven αναφέρονται τα δείγματα από το φούρνο κενού, ενώ ως FD τα δείγματα από το λυοφιλιωτή. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται ως μέσος όρος ± τυπική απόκλιση.



Σχήμα 16: Αποδόμηση υδροπηκτών με αφυδάτωση σε φούρνο υπό κενό. A: υδροπηκτές χωρίς PMMA (x), B: υδροπηκτές με αναλογίες αμύλου / PMMA 10:1, C: υδροπηκτές με αναλογίες αμύλου / PMMA 1:1, D: υδροπηκτές με αναλογίες αμύλου / PMMA 1:10, E: υδροπηκτές με αφυδάτωση σε λυοφιλιωτή με αναλογίες αμύλου / PMMA 1:10

Από το παραπάνω σχήμα μπορεί να γίνει ορατό ότι δεν αποδομήθηκαν πλήρως τα δείγματα. Πιο συγκεκριμένα οι υδροπηκτές με την μεγαλύτερη πυκνότητας σε πόρους έχασαν περισσότερο βάρος. Στα δείγματα με αναλογία αμύλου / PMMA 1:10 και με τις δύο μεθόδους αφυδάτωσης υπήρξε μερική αποδόμηση, σε αντίθεση με τα δείγματα χωρίς PMMA, και με αναλογίες αμύλου / PMMA 10:1 και 1:1 όπου το βάρος που έχασαν ήταν λιγότερο.

6. Συμπεράσματα

Εν κατακλείδι, τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τα παραπάνω αποτελέσματα είναι :

- Τα δείγματα του λυοφιλιωτή, σε όλες τις μεταχειρίσεις εμφανίζονταν πιο εύθρυπτα, αλλά κρατούσαν καλύτερα το σχήμα τους από τα δείγματα του φούρνου κενού.
- Το πορώδες, όπως αναμένονταν, ακολούθησε ανοδική πορεία με την αύξηση της συγκέντρωσης του PMMA και στην περίπτωση του φούρνου κενού. Με την αφυδάτωση στο λυοφιλιώτη το πορώδες παρουσίασε μεγάλες τιμές ανεξαρτήτως με την συγκέντρωση του PMMA. Έτσι δεν παρατηρήθηκε διαφοροποίηση μεταξύ των δειγμάτων.
- Εύλογο είναι και το συμπέρασμα που απορρέει από τα αποτελέσματα του EWC, καθώς τα δείγματα με μεγαλύτερη συγκέντρωση PMMA συγκράτησαν περισσότερο νερό.
- Όσον αφορά τις μηχανικές ιδιότητες, παρατηρήθηκε αυξημένο μέτρο ελαστικότητας στα δείγματα του φούρνου υπό κενό που δεν περιείχαν ποσότητα PMMA. Τα δείγματα με υψηλή τιμή πορώδους, τα οποία είναι αυτά με την μεγάλη συγκέντρωση σε PMMA και αυτά που υπέστησαν λυοφιλίωση, είχαν χαμηλό μέτρο ελαστικότητας.
- Τέλος, από τα αποτελέσματα της αποδόμησης, συμπεραίνεται ότι, η μόνη σημαντική διαφορά στις τιμές προκύπτει μόνο μετά από δεκαπλασιασμό της συγκέντρωσης του PMMA.

7.Προτασεις μελλοντικής έρευνας

Στην παρούσα πτυχιακή μελετήθηκε η δημιουργία υδροπηκτής από άμυλο πατάτας με παράγοντα διακλάδωσης TRP και πορογενιτικό μέσο το PMMA. Ως μελλοντική έρευνα προτείνονται :

- Αλλαγή παράγοντα διακλάδωσης και πορογενιτικού μέσου
- Χρήση υδροπηκτής από διαφορετικό πολυσακχαρίτη

8.ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- ❖ E. M. Ahmed, “Hydrogel: Preparation, characterization, and applications”, Review, p 105-121, 2015
- ❖ M. Aider., “Chitosan application for active bio-based films production and potential in the food industry: review”. LWT-Food Science and Technology, 43, p 837-842, 2010
- ❖ H.-D. Belitz, W. Grosch, P.Schieberle, “Χημεία τροφίμων” 2011
- ❖ Al. Borisova, M. De Bruyn, V. L. Budarin, P. S. Shuttleworth, J. R. Dodson, M. L. Segatto, J. H. Clark, “A Sustainable Freeze-Drying Route to Porous Polysaccharides with Tailored Hierarchical Meso- and Macroporosity», Macromol. Rapid Commun, p 774-779, 2015
- ❖ D. Cao, Y. Zhang, Zh. Cui, Y. Du and Z. Shi, “New strategy for design and fabrication of polymer hydrogel with tunable porosity as artificial corneal skirt”, Materials Science and Engineering C., p 665-672, 2016
- ❖ M.J. Guimarães, V.R. Botaro, K.M. Novack, F.G. Teixeira, G.H.D. “Tonoli, Starch/PVA-based nanocomposites reinforced with bamboo nanofibrils.” Industrial Crops and Products, 70,p 72-83, 2015
- ❖ S.K.H. Gulrez, S. Al-Assaf, G.O. Phillips, Progress in Molecular and Environmental Bioengineering – From Analysis and Modeling to Technology Application, 5. In Tech
- ❖ M. Hamidi, A. Azadi, P. Rafiei, “Hydrogel nanoparticles in drug delivery”, Advanced Drug Delivery Reviews, p 1638–1649, 2008
- ❖ I. Hanafi, I. Maryam & Ah. Zulkifli “Starch-Based hydrogels: Present Status and Applications”, International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, 62:7, p 411-420, 2013
- ❖ J. Heller, S. H. Pangburn, K. V. Roskos, “Development of enzymatically degradable protective coatings for use in triggered drug delivery systems: derivatized starch hydrogels” Controlled Release and biomedical Polymers Program, SRI international Menlo Park CA 94025, USA, 1990
- ❖ Al. S. Hoffman, “Hydrogels for biomedical applications”, Advanced Drug Delivery Reviews, p 18-23, 2001
- ❖ N. Jacquél, C.-W. Lo, Y.- H. Wei, H.- S. Wu, S. S. Wang, “Isolation and purification of bacterial poly (3-hydroxyalkanoates)”, Biochemical Engineering Journal, 39(1),p 15-27, 2008
- ❖ M. Jamshidian, E. A. Tehrany, M. Imran, M. J. Akhtar, F. Cleymand, S. Desobry, “Structural, mechanical and barrier properties of active PLA–antioxidant films.”, Journal of Food Engineering, 110(3), p 380-389, 2012

- ❖ F. Khan, S. R. Ahmad, "Polysaccharides and Their Derivatives for Versatile Tissue Engineering Application", Review, 2013
- ❖ J.- M. Raquez, Y. Habibi, M. Murariu, P. Dubois, "Polylactide (PLA)- based nanocomposites." Progress in Polymer Science, 10, p 1504-1511, 2013
- ❖ K. C. Reis, J. Pereira, A. C. Smith, C. W. P. Carvalho, N. Wellner, I. Yakimets. "Characterization of polyhydroxybutyrate-hydroxyvalerate (PHB-HV) / maize starch blend films.", Journal of Food Engineering, 89(4), p 361-369, 2008.
- ❖ F. Ronda, Y. H. Roos, "Gelatinization and freeze-concentration effects on recrystallization in corn and potato starch gels", Carbohydrate Research, 343 p 903–911, 2008
- ❖ G. Liu, Y. Hong, Zh. Gu, Zh.Li, L. Cheng, "Pullulanase hydrolysis behaviors and hydrogel properties of debranched starches from different sources", Food Hydrocolloids, 45, p 351-360, 2014
- ❖ P. Lopour, P. Vondracek, V. Janatova, J. Sulc, J. Vacik, "Silicone Rubber Hydrogel Composites As Polymeric Biomaterials", Biomaterials, 11, p 397. (1990)
- ❖ J. D. D. Melo, L. F. M. Carvalho, A. M. Medeiros, C. R. O. Souto, C. A. Paskocimas, "A biodegradable composite material based on polyhydroxybutyrate (PHB) and carnauba fibers", Composites Part B: Engineering, 43(7), p 2827-2835, 2012
- ❖ V.J. Moiris, "Starch gelation and retrogradation", Review, 1990
- ❖ N.A. Peppas, P. Bures, W. Leobandung, H. Ichikawa, "Hydrogels in pharmaceutical formulations", Review article, p 27-46, 2000
- ❖ M. M. Senna, A. El. Khair, B. Mostafa, S. R. Mahdy, A. Wahab, M. El. Naggat, "Characterization of blend hydrogels based on plasticized starch / cellulose acetate / carboxymethyl cellulose synthesized by electron beam irradiation", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, p 22-29, 2016
- ❖ J.V. Schmitz., "Methods of test for hardness and wear of plastics, Interscience", Publishers a division of John Wiley and Sons, New York, 1966
- ❖ I.S.M.A. Tawakkal, M.J. Cran, J. Militz, S.W. Bigger, "A review of poly(Lactic Acid)-Based materials for antimicrobial packaging.", Journal of Food Science, 79 (8), p 1477-1490, 2014
- ❖ F. Ullah, M. B. H. Othman, F. Javed, Z. Ahmad, H. Md. Akil, "Classification, processing and application of hydrogels: A review", Materials Science and Engineering C, p 414-433, 2015
- ❖ M. S. Varela, A. S. Navarro and D. K. Yamul, "Effect of hydrocolloids on the properties of wheat / potato starch mixtures", Research Article p 68, 753-761, 2016

- ❖ Y. Xu, J. Han, H. Lin, “ Fabrication and characterization of a self-crosslinking chitosan hydrogel under mild conditions without the use of strong bases”, Carbohydrate Polymers, Volume 156, p 372-379, 2017
- ❖ A. Yusova, N. V. Losev, and I. M. Lipatova, “Effect of Hydroacoustic Treatment on the State and Gel-Forming Capacity of Starch Suspensions”, Krestov Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences, p 661-668, 2015
- ❖ Y. Wang, Q. Zhang, C.-L. Zhang, P. Li, “Characterization and cooperative antimicrobial properties of chitosan/nano-ZnO composite nanofibrous membranes.” Food Chemistry, 132, p 419-427, 2012
- ❖ Y. Zheng, J. Monty, R.J. Linhardt, “Polysaccharide-based nanocomposites and their applications”. Carbohydrate Research, 405, p 23-32, 2015.
- ❖ Ν.Π. Καραγιαννάκης, “Επίλυση προβλημάτων φαινομένων μεταφοράς και ρόφησης σε σωματιδιακά συστήματα με απλεγματικές μεθόδους”, Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Χημικών Μηχανικών Πανεπιστήμιο Πατρών, 2016
- ❖ Κ. Παπαδημητρίου, Κ Ξενάκης, ” Εφαρμογές της Νανοτεχνολογίας στην Ιατρική”, Τμήμα Μηχανικών Ηλεκτρονικών Υπολογιστικών Συστημάτων, Σχολή Τεχνολογικών Εφαρμογών, Ανώτατο Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Πειραιά Τεχνολογικού Τομέα, 2016
- ❖ Α. Τζιαστούδη, “ Ο ρόλος του αμύλου στη συντήρηση & επεξεργασία των τροφίμων ”, Πτυχιακή Διατριβή, Τμήμα Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος, Σχολή Γεωπονικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, 2012
- ❖ <https://en.wikipedia.org>
- ❖ <https://www.britannica.com/sciencd/polymethyl-methacrylanio>