



ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΚΑΙ
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ & ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ



ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Φιλμ συσκευασίας από σύμπλοκα αμυλόζης – ελεύθερων λιπαρών
οξέων**

ΚΑΤΣΑΒΙΔΗΣ ΕΥΘΥΜΙΟΣ
ΣΙΔΗΡΟΠΟΥΛΟΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2019

Φίλμ συσκευασίας από σύμπλοκα αμυλόζης – ελεύθερων λιπαρών οξέων

ΚΑΤΣΑΒΙΔΗΣ ΕΥΘΥΜΙΟΣ
ΣΙΔΗΡΟΠΟΥΛΟΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ

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

Ημερομηνία

Δεκέμβριος 2019

Εισηγητής

Καραγεωργίου Βασίλειος

Κατσαβίδης Ευθύμιος

Σιδηρόπουλος Κωνσταντίνος

ΤΕΙ Θεσσαλονίκης, Σχολή Τεχνολογίας Γεωπονίας και Τεχνολογίας Τροφίμων & Διατροφής, Τμήμα Τεχνολογίας Τροφίμων, 57400 Θεσσαλονίκη Τ.Θ. 141

Περίληψη

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η διερεύνηση του τρόπου κατασκευής και ιδανικής σύστασης βιοαποικοδομήσιμων φίλμ συσκευασίας τροφίμων με βάση άμυλο, του οποίου η αμυλόζη έχει συμπλοκοποιηθεί με λιπαρά οξέα (μυριστικό οξύ). Μετά την επιτυχή συμπλοκοποίηση της αμυλόζης με μυριστικό οξύ σε αιώρημα αμύλου, ακολούθησε η κατασκευή θερμοπλαστικών – νανοσύνθετων φίλμ με την προσθήκη γλυκερόλης και μοντμοριλλονίτη στο παραπάνω αιώρημα. Σύμφωνα με την μακροσκοπική αξιολόγηση, βρέθηκε ότι η κατάλληλη συγκέντρωση αμύλου (με συμπλοκοποιημένη αμυλόζη) είναι 7%. Με μεταβολή μισής, ίσης και διπλάσιας ποσότητας γλυκερόλης (3,5%, 7% και 14% αντίστοιχα) και συγκέντρωση μοντμοριλλονίτη 0%, 3% και 5% σε σχέση με το άμυλο, διερευνήθηκε η επίδραση αυτών των δύο συστατικών στις ιδιότητες των φίλμ. Τα δείγματα αφέθηκαν να ισορροπήσουν σε συνθήκες περιβάλλοντος για 8 ημέρες. Για τον υπολογισμό των παρακάτω μεταβλητών μετρήθηκε το πάχος καθώς και το ποσοστό υγρασίας του κάθε φίλμ. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε δοκιμή εφελκυσμού με χρήση του οργάνου μέτρησης της υφής των τροφίμων για την αξιολόγηση των μηχανικών ιδιοτήτων των φίλμ. Οι μεταβλητές που μελετήθηκαν ήταν το μέτρο Young, η αντοχή στον εφελκυσμό, και η μέγιστη παραμόρφωση θραύσης. Τέλος, τα φίλμ μελετήθηκαν με τη χρήση συνεστιακού μικροσκοπίου σάρωσης με Laser. Η εξέταση μεταβολών στις μελετώμενες μεταβλητές πραγματοποιήθηκε με ανάλυση της διακύμανσης 2 παραγόντων – two way ANOVA και η στατιστική ανάλυση πραγματοποιήθηκε με το Minitab 18. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα το πάχος των φίλμ αυξάνεται με τη προσθήκη γλυκερόλης, αλλά δεν επηρεάζεται από τον μοντμοριλλονίτη ενώ το ποσοστό υγρασίας αυξάνεται με τη προσθήκη γλυκερόλης και μοντμοριλλονίτη. Η προσθήκη γλυκερόλης προκαλεί μείωση του μέτρου Young και της αντοχής στον εφελκυσμό σε όλες τις συγκεντρώσεις (3,5%, 7% και 14%). Σε συγκεντρώσεις από 3,5% έως 7% αύξησε την μέγιστη παραμόρφωση θραύσης ενώ από 7% έως 14% την μείωσε. Η προσθήκη μοντμοριλλονίτη σε συγκεντρώσεις 0% έως 3% μείωσε και τις 3 μεταβλητές ενώ σε συγκεντρώσεις από 3% έως 5% τις αύξησε. Τέλος, η προσθήκη μοντμοριλλονίτη μπορεί να εντοπισθεί με τη χρήση συνεστιακής μικροσκοπίας σάρωσης με Laser.

1. Εισαγωγή.....	6
2. Βιβλιογραφική ανασκόπηση.....	7
2.1 Βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή.....	7
2.1.1 Άμυλο.....	11
2.2 Σχηματισμός συμπλόκων αμυλόζης – λιπαρών οξέων.....	14
2.2.1 Διαχωρισμός αμυλόζης – αμυλοπηκτίνης.....	14
2.2.2 Λιπαρά οξέα.....	14
2.2.3 Μεθοδολογία παρασκευής συμπλόκων αμυλόζης – λιπιδίων.....	15
2.2.4 Τεχνολογική σημασία συμπλόκων αμυλόζης – λιπαρών οξέων.....	17
2.3 Νανοσύνθετα υλικά.....	17
2.3.1 Νανοσύνθετα πολυμερή.....	17
2.3.2 Μέθοδοι παρασκευής νανοσύνθετων πολυμερικών υλικών.....	19
2.4 Μηχανικές ιδιότητες πολυμερών υλικών.....	21
3. Σκοπός εργασίας.....	23
4. Υλικά και μέθοδοι.....	23
4.1 Υλικά και όργανα.....	23
4.1.1 Αντιδραστήρια.....	23
4.1.2 Όργανα.....	23
4.2 Μέθοδος παρασκευής σκόνης αμύλου.....	24
4.2.1 Συμπλοκοποίηση αμυλόζης με μυριστικό οξύ / Παρασκευή σκόνης συμπλόκων.....	24
4.2.2 Διερεύνηση μεθόδου παρασκευής και ιδανικής σύστασης των φιλμ.....	25
4.3 Μέθοδοι ανάλυσης.....	26
4.3.1 Μέτρηση πάχους των φιλμ.....	26
4.3.2 Προσδιορισμός υγρασίας.....	26
4.3.3 Δοκιμή εφελκυσμού.....	26
4.3.4 Συνεστιακή μικροσκοπία σάρωσης με Laser.....	28
4.3.5 Στατιστική ανάλυση.....	28
5. Αποτελέσματα και συζήτηση.....	29
5.1 Διερεύνηση μεθόδου παρασκευής και ιδανικής σύστασης των φιλμ.....	29
5.2 Πάχος των φιλμ.....	29
5.3 Ποσοστό υγρασίας.....	29
5.4 Μελέτη μηχανικών ιδιοτήτων των φιλμ.....	30
5.4.1 Μέτρο ελαστικότητας – Μέτρο Young.....	30
5.4.2 Μέγιστη αντοχή στον εφελκυσμό.....	32
5.4.3 Παραμόρφωση θραύσης.....	33

5.4 Συνεστιακή μικροσκοπία σάρωσης με Laser.....	36
5.5 Σχολιασμός αποτελεσμάτων.....	38
6. Συμπεράσματα.....	39
7. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	39
8. Βιβλιογραφία.....	40
9. Παράρτημα.....	43

1. Εισαγωγή

Η κύρια λειτουργία της συσκευασίας τροφίμων είναι να διατηρεί την ποιότητα και ασφάλεια των προϊόντων τροφίμων και ποτών κατά την αποθήκευση και μεταφορά και να παρατείνει τη διάρκεια ζωής, ελέγχοντας τη διαπερατότητα της υγρασίας, των αερίων και άλλων πτητικών συστατικών. Η βιομηχανία τροφίμων και ποτών, επομένως, αναζητά πάντα νέες τεχνολογίες, συμπεριλαμβανομένων αποτελεσματικών υλικών φραγμού των αερίων, ώστε να βελτιώσει την ποιότητα, διάρκεια ζωής, ασφάλεια και ανιχνευσιμότητα των προϊόντων της. Τα τέσσερα βασικά υλικά που χρησιμοποιούνται για συσκευασία τροφίμων είναι το γυαλί, το χαρτί, το μέταλλο και τα πολυμερή. Τα πολυμερή χρησιμοποιούνται περισσότερο διότι επεξεργάζονται εύκολα, παρουσιάζουν καλές μηχανικές ιδιότητες, χαμηλή διαπερατότητα σε αέρια και υδρατμούς, δυνατότητα θερμοσυγκόλλησης, καλές αισθητικές ιδιότητες και χαμηλό κόστος (Siracusa et al., 2008; Rhim et al., 2013). Τα κυριότερα συνθετικά πολυμερή είναι το πολυαιθυλένιο (PE), πολυπροπυλένιο (PP), πολυστυρένιο (PS), τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET), πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC) κ.α. Τα πολυμερή παρασκευάζονται ως επί το πλείστον από παραπροϊόντα του πετρελαίου (Siracusa et al., 2008). Το κύριο πρόβλημα με αυτά τα υλικά είναι ότι δε διασπώνται και επομένως συσσωρεύονται στη φύση προκαλώντας σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα (Ray & Bousmina, 2005; Azeredo, 2009). Λύση αποτελεί η ανακύκλωση και η αποτέφρωσή τους, αλλά με υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις και εργατικό κόστος στη πρώτη περίπτωση και υψηλές εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα και τοξικών αερίων στη δεύτερη. Με βάση τα παραπάνω είναι επιτακτική η ανάγκη δημιουργίας υλικών τα οποία θα συνδυάζουν τα πλεονεκτήματα των συμβατικών πολυμερών αλλά θα έχουν την ικανότητα να διασπώνται στο περιβάλλον με τη βοήθεια μικροοργανισμών, ενζύμων καθώς και κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας, σχετικής υγρασίας και pH. (Ray & Bousmina, 2005). Μεταξύ αυτών, το άμυλο θεωρείται ως ένα από τα πιο υποσχόμενα υλικά λόγω της βιοδιασπασιμότητας, χαμηλής τιμής, αφθονίας και θερμοπλαστικής του συμπεριφοράς. (Lopez et al., 2017). Το άμυλο είναι ένα φθινό και άφθονο διαθέσιμο υλικό που λαμβάνεται από ανανεώσιμες πηγές με βιοτεχνολογικές διαδικασίες και εφαρμόζεται σε μια ευρεία γκάμα προϊόντων, όπως διαφορετικές εφαρμογές σε τρόφιμα, φαρμακευτικά προϊόντα, κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα και συγκολλητικά. (Jochec et al., 2017). Επιπλέον, το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό του, η αμυλόζη, έχει την μοναδική ιδιότητα να αλληλεπιδρά φυσικά με πολικές ή μη πολικές ενώσεις (λιπαρά οξέα) και να σχηματίζει σύμπλοκα εγκλεισμού, καθιστώντας το άμυλο ιδανικό για ενθυλάκωση ευαίσθητων και ασταθών ουσιών. Υπάρχει αυξανόμενο ενδιαφέρον για την έρευνα σχετικά με τη χρήση των συμπλόκων αμυλόζης ως πιθανών μικρο- ή νανοφορέων βιοδραστικών ενώσεων που είναι ευαίσθητα στην θερμότητα και την οξειδωση. Η δημοφιλία τους στηρίζεται στο γεγονός ότι, τα σύμπλοκα είναι ενώσεις μοριακού εγκλεισμού διαφόρων διατροφολογικών και βιοδραστικών ουσιών, όπως των πολυακόρεστων λιπαρών οξέων, συμβάλλοντας στην προστασία τους, στην ασφαλή μεταφορά τους σε μορφή υλικών συσκευασίας και στην ελεγχόμενη και στοχευμένη πρόσληψή τους από τον ανθρώπινο οργανισμό. (Μαρινοπούλου, 2016). Η χρήση του αμύλου σαν υλικό συσκευασίας, ωστόσο, παρουσιάζει ορισμένα μειονεκτήματα όπως, υψηλή διαπερατότητα σε αέρια και υγρασία, υποβαθμισμένες μηχανικές ιδιότητες, δυσκολία στον χειρισμό και στην επεξεργασία του, χαμηλή διαύγεια κ.α. (Ray & Bousmina, 2005; Azeredo, 2009; Majdzadeh et al., 2010). Η εφαρμογή της νανοτεχνολογίας μπορεί να βελτιώσει τις ιδιότητες αυτές (Azeredo, 2009). Το πεδίο της νανοτεχνολογίας είναι ένα από τα πιο δημοφιλή στη σύγχρονη επιστήμη και περιλαμβάνει εφαρμογές στην ιατρική, στη χημική βιομηχανία, στη φαρμακοβιομηχανία και στη βιομηχανία τροφίμων. Η επιστήμη της νανοτεχνολογίας μελετά υλικά των οποίων μια ή περισσότερες διαστάσεις των δομικών τους στοιχείων ανήκουν στη νανοκλίμακα η οποία ορίζεται στο εύρος 1-100 nm. Τα νανοϋλικά με μια διάσταση στη νανοκλίμακα αναφέρονται ως νανοστρώματα, με δύο ως νανοσωλήνες, ενώ αν και οι τρεις διαστάσεις ανήκουν στη νανοκλίμακα ορίζονται ως νανοσωματίδια (Ajayan et al., 2003). Ο μοντιμοριλλονίτης αποτελεί ένα από τα πλέον χρησιμοποιούμενα νανοϋλικά ο οποίος έχει τη μορφή νανοστρωμάτων και ανήκει στα φυλλοπυριτικά υλικά (Ajayan et al., 2003; Ray & Bousmina, 2005). Η ενσωμάτωση νανοϋλικών σε μήτρες βιοπολυμερών έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία υλικών με βελτιωμένες ιδιότητες οι οποίες οφείλονται στις αλληλεπιδράσεις του πολυμερούς με το νανοϋλικό και ονομάζονται νανοςύνθετα (Ajayan et al., 2003; Bordes et al., 2009; Abreu et al., 2015).

2. Βιβλιογραφική ανασκόπηση

2.1 Βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή

Τα πολυμερή είναι μακρομόρια που αποτελούνται από ομοιοπολικά συνδεδεμένα μονομερή. Το μονομερές ή επαναλαμβανόμενη μονάδα μπορεί να είναι το ίδιο ή διαφορετικό, ονομαζόμενο ομοπολυμερές ή συμπολυμερές αντίστοιχα. Οι αλυσίδες πολυμερών μπορούν να είναι γραμμικές, διακλαδισμένες ή διασταυρούμενες, καθώς και άμορφες, κρυσταλλικές ή αμφότερες οι οποίες επηρεάζουν την αντοχή και την αποικοδόμηση ενός υλικού. (Godavitarne et al., 2017)

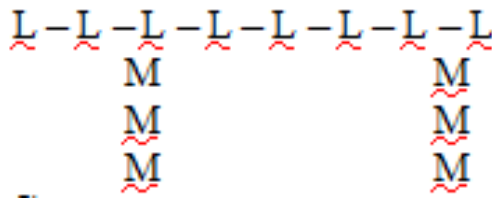


Σχήμα 1: Γραμμικό πολυμερές (M: μονομερές) (Μαρινοπούλου, 2016)

)



Σχήμα 2: Γραμμικό ετεροπολυμερές (M, L, μονομερή) (Μαρινοπούλου, 2016)



Σχήμα 3: Συμπολυμερές (M-M-M, L-L-L, πολυμερή) (Μαρινοπούλου, 2016)

Τα πλαστικά είναι υλικά που αποτελούνται από πολυμερείς ενώσεις. Είναι πανταχού παρόντα στη σύγχρονη μας κουλτούρα, έχοντας εξαιρετικές και εξατομικευμένες ιδιότητες, με ελεγχόμενη ελαστικότητα και αντοχή και δυνατότητα μορφοποίησης σε σχήμα. Αποτελούν ανθεκτικά υλικά, σχετικά αδιαπέραστα και με μεγάλη αναλογία αντοχής προς βάρος. Ωστόσο οι ενώσεις που χρησιμοποιούνται ευρέως για την παραγωγή αυτών των πολυμερών αποτελούνται κυρίως από πόρους πετρελαίου, πράγμα που δημιουργεί προβλήματα στους τομείς της οικονομική και περιβαλλοντικής βιωσιμότητας. (Amar et al., 2013) Ο μεγαλύτερος περιορισμός ως προς την ανακύκλωση, είναι η ποικιλομορφία των πολυμερών που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή πλαστικών ενώσεων, δημιουργώντας προβλήματα για την αποδόμηση και την επακόλουθη επαναχρησιμοποίησή τους. (Leites et al., 2017)

Γι' αυτό, η ανάπτυξη νέων υλικών για την αντικατάσταση των μη αποικοδομήσιμων πολυμερών που προέρχονται από ενώσεις πετρελαίου, έχει καταστεί σημαντική λόγω της μαζικής παραγωγής πλαστικών αποβλήτων, κυρίως από βιομηχανικές συσκευασίες, οι οποίες παράγουν πολυμερή υλικά που χρησιμοποιούνται ταχέως και απορρίπτονται προκαλώντας συσσώρευση αποβλήτων. (Lara & Salcedo, 2016)

Τα βιοπλαστικά πολυμερή αντιπροσωπεύουν ένα ευρύ φάσμα θερμοπλαστικών που λαμβάνονται από βιολογικούς και ορυκτούς πόρους ή συνδυασμούς και των δύο και ανήκουν περίπου στο 5-10% της σημερινής αγοράς. (Leites et al., 2017). Ένα βιοπλαστικό μπορεί να είναι bio-based και / ή βιοαποικοδομήσιμο. Δηλαδή, μπορεί να είναι ένα βιοπολυμερές που προέρχεται από τη φύση και / ή ένα πολυμερές που μπορεί να επιστρέψει στη φύση. Οι όροι βιοσυσσωρεύσιμο πλαστικό και βιοδιασπώμενο πλαστικό μερικές φορές χρησι-

μποιούνται εναλλακτικά, αλλά αυτό δεν είναι σωστό. Τα βιοπλαστικά υλικά μπορούν να κατασκευαστούν από 100% μη ανανεώσιμο υλικό, βιοδιασπώμενα πολυμερή με βάση τα ορυκτά, ή από συνδυασμό ανανεώσιμων και ορυκτών πόρων. Ως εκ τούτου, οι ερευνητές παράγουν νέες ενώσεις από βιολογικούς πόρους είτε με βιομηχανική βιοτεχνολογία είτε με χημικές μεθόδους, προκειμένου να αυξηθεί η ανάπτυξη βιοαποικοδομήσιμων υλικών με χαρακτηριστικά που επιτρέπουν τη χρήση τους για συσκευασία στη βιομηχανία τροφίμων. (Leites et al., 2017; Amar et al., 2013)

1. Βιοπλαστικά με βάση ανανεώσιμες πηγές: Αυτά τα βιοπλαστικά είτε συντίθενται φυσικά από φυτά και ζώα, είτε συντίθενται πλήρως από ανανεώσιμες πηγές. Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει άμυλο, κυτταρίνη, πρωτεΐνες, λιγνίνη, χιτοζάνη, πολυγαλακτικό οξύ (PLA) και πολυυδροξυαλκανοϊκά / πολυυδροξυβουτυρικά οξέα. Μια πρόσφατη ανακάλυψη σε αυτή την κατηγορία βιοπλαστικών είναι η ανάπτυξη τεχνολογίας για τη σύνθεση πολυμερών όπως πολυαιθυλένιο, πολυπροπυλένιο και νάιλον από βιολογικούς πόρους. (Amar et al., 2013)
2. Βιοπλαστικά με βάση το πετρέλαιο: Αυτά τα πολυμερή συντίθενται από πετρελαϊκούς πόρους αλλά είναι βιοαποικοδομήσιμα στο τέλος της λειτουργικότητάς τους. Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται η πολυκαπρολακτόνη (PCL) και το πολυ(τερεφθαλικό βουτυλένιο) (PBAT).
3. Βιοπλαστικά από μικτές πηγές: Αυτά είναι κατασκευασμένα από συνδυασμούς βιομεθανών και μονομερών πετρελαίου. Περιλαμβάνουν πολυμερή όπως πολυ (τερεφθαλικό τριμεθυλένιο) (PTT), βιοθερμοσκληρυνόμενα και μίγματα βιοσυσσωρευμάτων. Το PTT παράγεται χρησιμοποιώντας τερεφθαλικό οξύ από πετρέλαιο και βιολογικά παραγόμενη 1,3-προπανοδιόλη.

Όλα τα βιοσυσσωρεύσιμα πλαστικά συντίθενται είτε με παραγωγή βακτηρίων είτε με χημικό πολυμερισμό.

Πολυγαλακτικό οξύ (PLA)

Το PLA είναι ανανεώσιμο, βιοσυμβατό και βιοαποικοδομήσιμο πολυμερές και είναι ένα από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα βιοπλαστικά. Το PLA λαμβάνεται είτε με πολυμερισμό ανοίγματος δακτυλίου (ROP) είτε με άμεση πολυσυμπύκνωση γαλακτικού οξέος.

Το μονομερές γαλακτικό οξύ είναι ένα ασύμμετρο μόριο και υπάρχει ως D- και L-γαλακτικό οξύ και αυτό μπορεί να ληφθεί είτε βιολογικά είτε χημικά. Το μοριακό βάρος και η απόδοση του πολυ (γαλακτικού οξέος) εξαρτάται από την καθαρότητα του χρησιμοποιούμενου μονομερούς. Επομένως, η κάθαρση του γαλακτικού οξέος κατά τη διάρκεια της παραγωγής του είναι πολύ σημαντική για την παραγωγή του PLA με σταθερές ιδιότητες. Ένα άλλο σημαντικό ζήτημα με την παραγωγή PLA μέσω αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης είναι η δυσκολία απομάκρυνσης του νερού. Η επιπλέον παρουσία νερού στο πολυμερές μπορεί να οδηγήσει σε μείωση του μοριακού βάρους του τελικού προϊόντος.

Οι ιδιότητες του PLA, όπως η θερμική σταθερότητα και η αντίσταση στην κρούση, είναι κατώτερες από εκείνες των συμβατικών πολυμερών που χρησιμοποιούνται για θερμοπλαστικές εφαρμογές. Επομένως, το PLA δεν είναι ιδανικό για να ανταγωνιστεί τα συμβατικά πολυμερή. Οι εφαρμογές του PLA μπορούν να διευρυνθούν βελτιώνοντας τις ιδιότητές του. Για να επιτευχθεί αυτό, έχουν αναπτυχθεί συμπολυμερή γαλακτικού οξέος και άλλων μονομερών όπως παράγωγα στυρενίου, ακρυλικού και πολυ (αιθυλενοξειδίου) (PEO). Το PLA έχει επίσης διαμορφωθεί και συσχετιστεί με νανοσύνθετα πληρωτικά. Η τροποποίηση του PLA, ο συμπολυμερισμός με άλλα μονομερή και τα νανοσύνθετα PLA είναι μερικές προσεγγίσεις που χρησιμοποιούνται για τη βελτίωση της ακαμψίας, της διαπερατότητας, της κρυσταλλικότητας και της θερμικής σταθερότητας του PLA. (Amar et al., 2013)

Πολυδροξυαλκανοϊκά (PHA)

Τα πολυδροξυαλκανοϊκά (PHA) είναι η οικογένεια βιοπολυεστέρων που συντίθενται συνολικά από μικροοργανισμούς από διάφορα υποστρώματα ως πηγές άνθρακα. Η πρόσφατη επίδειξη της προσρόφησης PHA σε διαγονιδιακά φυτά όπως ο *Arabidopsis* και η έκφρασή τους σε βακτηριακά βιοσυνθετικά γονίδια PHA έχει οδηγήσει στη δημιουργία οικονομικά ανταγωνιστικής παραγωγής PHA. Επίσης, οι ερευνητικές προσπάθειες προχωρούν προς την κατεύθυνση της ανάπτυξης PHA σε διαγονιδιακά φυτά. Αυτή η ομάδα πολυμερών έχει διαφορετικές δομές και ιδιότητες. Πάνω από 150 διαφορετικοί τύποι PHA, δηλαδή ομοπολυμερή, συμπολυμερή, μπορούν να συντεθούν με τη χρήση διαφορετικών βακτηριακών ειδών και συνθηκών ανάπτυξης. Τα πολυδροξυβουτυρικά (PHB) και το πολυ (υδροξυβουτυρικό-συνδροξυβαλερικό) (PHBV) είναι τα πλέον γνωστά πολυμερή της οικογένειας πολυδροξυαλκανοϊκών. Παράγονται όταν τα βακτήρια εκτίθενται στην πηγή άνθρακα ενώ όλα τα άλλα απαραίτητα θρεπτικά συστατικά περιορίζονται.

Η ποικιλία των ιδιοτήτων του PHA το καθιστά κατάλληλο για εφαρμογές ευρείας κλίμακας, όπως βιοϊατρικές χρήσεις και συσκευασίες. Είναι ανανεώσιμα, βιοαποικοδομήσιμα και βιοσυμβατά, παρουσιάζουν θιξοτροπική συμπεριφορά και είναι πολύ ευαίσθητα στη θερμοκρασία και τη διάτμηση. Επίσης, τα μονομερή του PHA μπορούν να χρησιμοποιηθούν για βιοκαύσιμα, φάρμακα ή χηλικά ενδιάμεσα. Οι ερευνητές εργάζονται για τη βελτίωση των μηχανικών, μορφολογικών και ιδιοτήτων βιοδιασπασιμότητας του PHA για να διευρύνουν την εφαρμογή του σε διάφορες βιομηχανίες.

Πολυτερεφθαλικό τριμεθυλένιο (PTT)

Το πολυ (τερεφθαλικό τριμεθυλένιο) είναι ένας μη βιοαποικοδομήσιμος αρωματικός πολυεστέρας που λαμβάνεται με αντίδραση πολυσυμπύκνωσης μεταξύ 1,3-προπανοδιόλης (PDO) και τερεφθαλικού οξέος (TPA). Οι πρόοδοι για την απόκτηση οικονομικά αποδοτικών ΠΟΠ από τους βιολογικούς πόρους έχουν προσελκύσει τις εταιρείες να παράγουν PTT μέσω βιολογικών διαδρομών. Η ΠΟΠ έχει ληφθεί με επιτυχία στην αερόβια βιοεπεξεργασία με γλυκόζη από τις DuPont, Tate & Lyle και Genencor. Η γλυκόζη από άμυλο χρησιμοποιήθηκε σε αυτές τις διεργασίες. Το Biobased PTT έχει παρόμοιες ιδιότητες με αυτό του πετροχημικού αντισυμβαλλόμενου και παρουσιάζει πολύ καλή αντοχή, ακαμψία, σκληρότητα και αντοχή στη θερμότητα.

Έχει αναφερθεί ότι έχει πολύ υψηλή εμφάνιση επιφάνειας και γυαλάδα [40]. Βρίσκει εφαρμογές σε χαλιά, υφάσματα, ταινίες, συσκευασίες και εφαρμογές αυτοκινήτων και υψηλής απόδοσης.

Biobased πολυαιθυλένιο (Bio-PE)

Το πολυαιθυλένιο είναι ένα από τα ευρέως χρησιμοποιούμενα πολυμερή στον κόσμο τα οποία παράγονται με πολυμερισμό αιθυλενίου που λαμβάνεται από πρώτη ύλη πετρελαίου. Ωστόσο, καταβάλλονται προσπάθειες για την παραγωγή αυτού του πολυμερούς από βιολογικούς πόρους. Η συμβατική διαδικασία λήψης βιοαποδομημένου αιθυλενίου από την αφυδάτωση υιοθετείται ως η οδός για τη σύνθεση βιο-PE. Η βιοαιθανόλη μπορεί να παραχθεί χρησιμοποιώντας διαφορετικές βιολογικές πρώτες ύλες, συμπεριλαμβανομένων των αμυλούχων καλλιεργείων, των καλλιεργείων ζάχαρης και των λιγνοκυτταρινικών υλικών.

Κυτταρίνη

Η κυτταρίνη είναι ένα άφθονο και πανταχού παρόν φυσικό πολυμερές. Είναι το κυριότερο δομικό συστατικό των φυτικών κυττάρων και βρίσκεται σε όλη τη φύση. Χρησιμοποιείται ευρέως σε βιομηχανικές εφαρμογές σε διάφορες μορφές. Η κυτταρίνη προέρχεται κυρίως από ξύλο και βαμβάκι για πολλές εφαρμογές. Από την άλλη πλευρά, ο πολτός κυτταρίνης εξάγεται επίσης από αγροτικά υποπροϊόντα.

Τα υλικά με βάση την κυτταρίνη χρησιμοποιούνται σε δύο μορφές σε βιομηχανική κλίμακα:

- Αναγεννημένη κυτταρίνη που χρησιμοποιείται για την παραγωγή ινών και ταινιών και δεν μπορεί να υποβληθεί σε επεξεργασία τήξης.
- Οι εστέρες κυτταρίνης που χρησιμοποιούνται σε ευρύ φάσμα εφαρμογών, συμπεριλαμβανομένων επιχρισμάτων, βιοϊατρικών χρήσεων και άλλων συνήθων πλαστικών εφαρμογών.

Οι εστέρες κυτταρίνης λαμβάνονται από εστεροποίηση κυτταρίνης. Η οξική κυτταρίνη (CA) είναι προϊόν αντίδρασης εστεροποίησης μεταξύ κυτταρίνης και οξικού ανυδρίτη. Η οξική βουτυρική κυτταρίνη (CAB) και η προπιονική οξική κυτταρίνη (CAP) λαμβάνονται με αντίδραση εστεροποίησης με κατάλληλα οξέα και ανυδρίτες.

Μη φυτικοί πόροι μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή κυτταρίνης, ιδιαίτερα βακτηρίων. Υπάρχει ένα σημαντικό ενδιαφέρον για την παραγωγή κυτταρίνης από βακτηρίδια, ευρέως γνωστά ως βακτηριακή κυτταρίνη. Το *Acetobacter xylinum* παράγει αυτή την κυτταρίνη υπό μοναδικές συνθήκες καλλιέργειας για να σχηματίσει ένα ινώδες δίκτυο. Το *Acetobacter xylinum* παράγει κυτταρίνη με καλή μηχανική αντοχή και βιοδιασπασιμότητα. Η «νανοκυτταρίνη» περιλαμβάνει ινώδεις ή κρυσταλλικές μονάδες κυτταρίνης διαμέτρου μεταξύ 5 και 500 nm με μήκος σε διάφορα μικρόμετρα. Η νανοκυτταρίνη διατίθεται σε δύο μορφές, δηλαδή σε μικροϊνίδια και νανοσωλήνες.

Χιτίνη και Χιτοζάνη

Το ενδιαφέρον για αυτά τα πολυμερή εξηγείται από τις μοναδικές ιδιότητές τους όπως ανανεώσιμες, βιοσυμβατές, βιοαποικοδομήσιμες και μη τοξικές με εξαιρετικές ιδιότητες προσρόφησης. Η χιτίνη είναι ένας άφθονος φυσικός πολυσακχαρίτης και είναι το υποστηρικτικό υλικό σε πολλά ασπόνδυλα ζώα όπως έντομα και καρκινοειδή. Τα μονομερή της χιτίνης είναι 2-ακεταμιδο-2-δεοξυ-γλυκόζες που συνδέονται με δεσμούς t (1->4) και αυτό το πολυμερές αποικοδομείται από χιτινάση.

Η διαδικασία απόκτησης χιτίνης από τα κελύφη του καβουριού ή γαρίδας αρχίζει με την εκχύλιση πρωτεϊνών, ακολουθούμενη από επεξεργασία με ανθρακικό ασβέστιο για διάλυση κοχυλίων. Η χιτίνη που λαμβάνεται από αυτή τη διαδικασία στη συνέχεια αποακετυλιώνεται με 40% υδροξείδιο του νατρίου για 1-3 ώρες στους 120 ° C. Αυτό αποδίδει 70% αποακετυλιωμένη χιτοζάνη. Η χιτοζάνη είναι ένα ημι-κρυσταλλικό πολυμερές και η κρυσταλλικότητά του εξαρτάται από την έκταση της αποακετυλίωσης. Λαμβάνει περισσότερη προσοχή ως πιθανή πηγή πολυσακχαρίτη για βιοϊατρικές εφαρμογές καθώς οι ίνες από τα πολυμερή της χιτοζάνης είναι πολύ χρήσιμες ως υλικά επίδεσης τραυμάτων και απορροφήσιμα ράμματα. Οι μελέτες λυσοζύμης έχουν προκαλέσει ενδιαφέρον για τη χιτοζάνη καθώς υπάρχει στα υγρά του ανθρώπινου σώματος. Επίσης οι πορώδεις δομές που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην αναγέννηση των ιστών και τη μεταμόσχευση κυττάρων, μπορούν εύκολα να ληφθούν από την χιτοζάνη. (Amar et al., 2013)

Πρωτεΐνες

Μια πρωτεΐνη αποτελεί, τυχαίο συμπολυμερές διαφορετικών αμινοξέων. Με βάση την προέλευση, οι πρωτεΐνες μπορούν να ταξινομηθούν ως φυτικές πρωτεΐνες (π.χ. σόγια, μπιζέλια, κράμβες, πρωτεΐνες σίτου) και ζωικές πρωτεΐνες (π.χ. ζελατίνη, ορός γάλακτος, καζεΐνη και κερατίνη). Γενικά, το πρωτεϊνικό βιοϋλικό μπορεί να οριστεί ως ένα σταθερό 3D πολυμερές δίκτυο το οποίο ενισχύεται από τις υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις και τη δέσμευση υδρογόνου. Η αναδίπλωση και ο επαναπροσδιορισμός των πρωτεϊνών είναι απαραίτητα για την παραγωγή χρήσιμων βιοϋλικών. Υδρόφιλες ενώσεις και λιπιδικές ενώσεις χρησιμοποιούνται για πλαστικοποίηση πρωτεϊνών. Το νερό, οι γλυκερόλες, τα λιπαρά οξέα και τα έλαια χρησιμοποιούνται συνήθως ως πλαστικοποιητές για πρωτεΐνες. Οι πλαστικοποιητές μειώνουν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των λειτουργικών μονάδων και βελτιώνουν την κινητικότητα της πολυμερικής αλυσίδας και τη διαμοριακή απόσταση. Αυτό έχει επίσης ως αποτέλεσμα τη μείωση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης των πρωτεϊνών.

Η υγρή επεξεργασία και η ξηρή επεξεργασία χρησιμοποιούνται για τη λήψη βιοϋλικών από πρωτεΐνες. Η υγρή επεξεργασία περιλαμβάνει διαλυτοποίηση και διασπορά πρωτεϊνών σε διαλύτη. Η διαλελυμένη πρωτεΐνη χυτεύεται για να ληφθούν μεμβράνες με ξήρανση του διαλύτη. Η ξήρανση είναι η πιο συνηθισμένη μέθοδος στην οποία οι πρωτεΐνες αναμιγνύονται με κατάλληλα πρόσθετα ακολουθούμενες από θερμομηχανική επεξεργασία με συμβατικές τεχνικές όπως εξώθηση ή / και χύτευση. Αν και οι πρωτεΐνες με βάση τα ζώα και τα φυτά χρησιμοποιούνται για το σχεδιασμό πολλών εφαρμογών εκτός των τροφίμων, αυτές οι πλαστικές πρωτεΐνες δεν έχουν προχωρήσει σημαντικά προς την εμπορευματοποίηση σε μεγάλη κλίμακα. (Amar et al., 2013)

2.1.1 Άμυλο

Μια από τις πιο ελκυστικές εναλλακτικές λύσεις που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βιοδιασπώμενων πολυμερών συσκευασιών είναι το άμυλο, λόγω της διαθεσιμότητάς του, της υψηλής βιοδιασπασιμότητας, του χαμηλού κόστους και του γεγονότος ότι προέρχεται από ένα ευρύ φάσμα ανανεώσιμων πηγών όπως το ρύζι, το καλαμπόκι, η πατάτα, η μανιόκα και πολλοί άλλοι. (Lara & Salcedo, 2016). Ωστόσο, κυρίαρχη πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοαποικοδομήσιμων πλαστικών αποτελεί το άμυλο καλαμποκιού. Αυτό συμβαίνει επειδή το καλαμπόκι είναι η κύρια πηγή αμύλου που παράγεται παγκοσμίως (περίπου 65%), ακολουθούμενη από τη γλυκοπατάτα (13%) και τη μανιόκα (11%). (Leites et al., 2017)

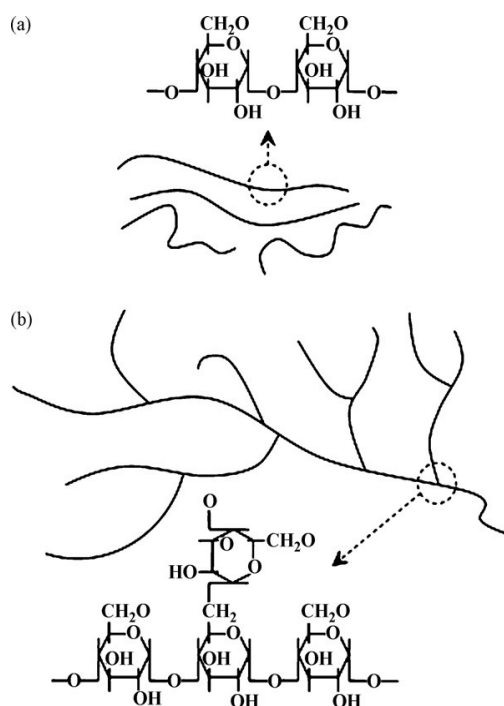
Το άμυλο είναι ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο βιοπλαστικό που είναι στην πραγματικότητα ένας πολυσακχαρίτης αποθήκευσης σε φυτά. Στα φυτικά κύτταρα υπάρχει με τη μορφή κόκκων που ονομάζονται αμυλόκοκκοι, με μέγεθος 2-100 μm, το οποίο εξαρτάται από την βοτανική προέλευση του αμύλου (Belitz et al., 2014). Ανάλογα με τη βοτανική προέλευση, οι κόκκοι αμύλου παρουσιάζουν βαθμό κρυσταλλικότητας που κυμαίνεται από 20 έως 45% και οι λειτουργικές τους ιδιότητες, μπορούν επίσης να είναι διαφορετικές ανάλογα με τις ποικιλίες και τις συνθήκες καλλιέργειας. (Leites et al., 2017)

Χημικώς, το άμυλο είναι ένας πολυμερής υδατάνθρακας που αποτελείται από μονάδες υδρογλυκόζης συνδεδεμένες μεταξύ τους κυρίως μέσω d- (1 → 4) γλυκοζιτικών δεσμών.

Η αμυλόζη είναι μια γραμμική δομή των 1,4 μονάδων συνδεδεμένης γλυκόζης και η αμυλοπηκτίνη είναι μια πολυδιακλαδισμένη δομή βραχέων -1,4 αλυσίδων συνδεδεμένων με -1,6 δεσμούς. Η γραμμική δομή της αμυλόζης κάνει τη συμπεριφορά της να μοιάζει περισσότερο με αυτή των συμβατικών συνθετικών πολυμερών. (Liu et al., 2009). Επιπλέον παρουσιάζει και μία άλλη μοναδική συμπεριφορά μεταξύ όλων των φυσικών πολυμερών, η οποία είναι η ικανότητά της να αλληλεπιδρά με μία ποικιλία γραμμικών πολικών και μη πολικών μορίων ευθείας αλυσίδας, π.χ. λιπαρά οξέα, λιπαρές αλκοόλες, μονογλυκερίδια κλπ. Η έλικα αμυλόζης είναι υδρόφιλη στο εξωτερικό και υδρόφοβη μέσα στην κοιλότητα της. Το αλειφατικό τμήμα του λιπαρού οξέος περιλαμβάνεται στην έλικα της αμυλόζης, ενώ η πολική ομάδα είναι έξω, λόγω της στερεοχημικής παρεμπόδισης και της ηλεκτροστατικής απώθησης, που απαγορεύουν στην πολική ομάδα να εισέλθει στην ελικοειδή κοιλότητα. Ο σχηματισμός συμπλόκου επίσης, επηρεάζεται έντονα από τον τύπο των εμπλεκόμενων λιπαρών οξέων, αλλά και από τις συνθήκες υπό τις οποίες σχηματίζονται τα σύμπλοκα.

Η δομή και οι φυσικοχημικές ιδιότητες αυτών των συμπλόκων, έχουν μελετηθεί εκτενώς από διάφορους ερευνητές. Ο σχηματισμός των συμπλόκων εγκλεισμού αμυλόζης έχει αποδειχθεί ότι αναστέλλει την διόγκωση των κόκκων κατά τη διάρκεια της θέρμανσης, αυξάνει τη θερμοκρασία ζελατινοποίησης, εμποδίζει την έκπλυση της αμυλόζης από τους κόκκους και ενεργεί ως αντιπηκτικό μέσο. Περαιτέρω, απεδείχθη ότι τα σύμπλοκα αμυλόζης με βιοδραστικά λιπαρά οξέα (π.χ. 18: 26 συζευγμένο λινολεϊκό οξύ) προστατεύουν τα λιπαρά οξέα έναντι οξειδωσης. (Marinopoulou et al., 2016). Η αμυλοπηκτίνη, από την άλλη πλευρά, είναι ένα διακλαδισμένο πολυμερές και το μοριακό της βάρος είναι πολύ μεγαλύτερο από την αμυλόζη. Η υψηλού μοριακού βάρους και η διακλαδισμένη δομή της αμυλοπηκτίνης μειώνουν την κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων και παρεμποδίζουν οποιαδήποτε τάση τους να προσανατολίζονται αρκετά στενά ώστε να επιτρέπουν σημαντικά επίπεδα δέσμωσης υδρογόνου. (Liu et al., 2009)

Η αμυλόζη και η αμυλοπηκτίνη οργανώνονται δημιουργώντας εναλλασσόμενες ημι-κρυσταλλικές και άμορφες στοιβάδες με κεντρική συμμετρία. Οι άμορφες περιοχές αποτελούνται από αλυσίδες αμυλόζης και μεγάλες αλυσίδες αμυλοπηκτίνης, ενώ οι μικρές διακλαδισμένες αλυσίδες της αμυλοπηκτίνης συνθέτουν τις κρυσταλλικές περιοχές του αμυλόκοκκου. Επίσης, ο βαθμός κρυσταλλικότητας των αμυλόκοκκων επηρεάζεται και από την περιεχόμενη υγρασία του αμύλου, η οποία όσο αυξάνεται, ο βαθμός κρυσταλλικότητας μειώνεται (Belitz et al., 2014).



Σχήμα 4. Χημικές δομές και φυσική σχηματική αναπαράσταση (α) αμυλόζης και (β) αμυλοπηκτίνης. (Liu et al., 2009)

Η θέρμανση των κόκκων αμύλου οδηγεί σε μη αναστρέψιμη μετάπτωση και διόγκωση των άμορφων περιοχών παρουσία πλαστικοποιητή, καταστρέφοντας έτσι τη μοριακή του δομή. Αυτή η διαδικασία διάσπασης της μοριακής δομής αμύλου είναι γνωστή ως ζελατινοποίηση και το προκύπτον υλικό είναι γνωστό ως θερμοπλαστικό άμυλο (TPS). Εξώθηση, χύτευση με έγχυση και χύτευση με συμπίεση αποτελούν τεχνικές που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την επεξεργασία θερμοπλαστικού αμύλου. Η τελική μορφολογία του TPS εξαρτάται από τη σύνθεση, το χρόνο ανάμιξης, τη θερμοκρασία, τη διάτμηση και την επιμήκυνση της λειτουργίας. Αν και είναι δυνατόν να παραχθούν χρήσιμα προϊόντα μόνο από TPS, η εξαιρετική ευαισθησία στην υγρασία που παρουσιάζει, οδηγεί σε περιορισμένη πρακτική εφαρμογή. Επομένως, η κατασκευή των πλαστικών με βάση το άμυλο συνεπάγεται την ανάμιξη του TPS με άλλα πολυμερή και πρόσθετα.

Αναπόφευκτο στάδιο στην παρασκευή θερμοπλαστικού αμύλου, αποτελεί η προσθήκη πλαστικοποιητή. Ο ρόλος του πλαστικοποιητή, είναι να παρεμβάλλεται ανάμεσα στις πολυμερικές αλυσίδες του συστήματος, αυξάνοντας τις μεταξύ τους αποστάσεις με αποτέλεσμα την αύξηση της ευελιξίας και ευκαμπτότητας του υλικού καθώς και την μείωση της κρυσταλλικότητας και σκληρότητάς του. (Laycocka & Nikolićb, 2017). Η επακόλουθη αντικατάσταση των δεσμών υδρογόνου που σχηματίζονται απευθείας μεταξύ μορίων αμύλου καταλήγει στην καταστροφή της αρχικής δομής. Η περιεκτικότητα των πλαστικοποιητών επίσης, έχει άμεση επίδραση στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Ενώ η T_g του ξηρού φυσικού αμύλου είναι 227°C , η τιμή για το άμυλο με περιεκτικότητα σε υγρασία 13% είναι περίπου 56°C . Το νερό είναι η απλούστερη επιλογή για την παρασκευή του TPS, ωστόσο, το άμυλο πλαστικοποιημένο με νερό παρουσιάζει κακές μηχανι-

κές ιδιότητες κυρίως λόγω της εκτεταμένης ευθραυστότητας που παρουσιάζει. Εκτός από το νερό που υπάρχει πάντα ως πρωτογενής πλαστικοποιητής, η γλυκερόλη είναι ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος πλαστικοποιητής, μεταξύ άλλων ειδών όπως πολυόλες, γλυκόλες, φορμαμίδιο, ουρία, ακεταμίδιο, κιτρικό οξύ ή μελλικό οξύ, ενώσεις φωσφόρου και άλλες. Η επιλογή του πλαστικοποιητή είναι σημαντική λαμβάνοντας υπόψη τις φυσικές ιδιότητες του TPS, οι οποίες είναι κρίσιμες για την επεξεργασία, τις τελικές ιδιότητες, την μακροπρόθεσμη σταθερότητα, την βιοαποικοδομησιμότητα και την αντίσταση σε διάφορους περιβαλλοντικούς παράγοντες (πχ. υγρασία). (Lara & Salcedo, 2016)

Έχει διερευνηθεί εκτεταμένη έρευνα για την κατασκευή νανοσύνθετων υλικών που χρησιμοποιούν βιοπολυμερή με βάση ανανεώσιμες πηγές, τα οποία επιδεικνύουν αξιοσημείωτη αύξηση στις θερμικές, μηχανικές και άλλες λειτουργικές τους ιδιότητες όπως τον φραγμό σε αέρια. Επίσης, διαπιστώθηκε ότι η προσθήκη πληρωτικών με νανοσωματίδια αυξάνει σημαντικά το ποσοστό αποικοδόμησης. Γενικά, τα βιοπολυμερή αντιμετωπίζουν διάφορα ζητήματα όπως η κακή περιβαλλοντική σταθερότητα, οι χαμηλότερες ιδιότητες φραγμού και η κακή κινητική κρυσταλλοποίησης, γεγονός που εμποδίζει τις εμπορικές τους ευκαιρίες. Στις πλαστικές ύλες με βάση το άμυλο το ζήτημα που δημιουργείται, είναι η κακή τους σταθερότητα έναντι της υγρασίας και έχει βελτιωθεί ενισχύοντάς τα με πληρωτικά από νανοσωματίδια όπως οι νανοϊνες κυτταρίνης και οι νανοσωλήνες άνθρακα. Έχουν γίνει αρκετές αναφορές σχετικά με τα νανοσύνθετα PLA με σκοπό την αντιμετώπιση των ζητημάτων που σχετίζονται με την κρυστάλλωση, την ενίσχυση της επεξεργασιμότητας σε διάφορες γραμμές επεξεργασίας, συμπεριλαμβανομένης της χύτευσης με έγχυση, του σχηματισμού ινών και της κατασκευής φιλμ για τη δημιουργία ευρείας εμπορικής ευκαιρίας. Στα σύνθετα πολυμερών, τα πληρωτικά από νανοσωματίδια, κυριαρχούν στην αλλαγή της συμπεριφοράς κρυστάλλωσης. (Amar et al., 2013)

Τα βιοαποικοδομήσιμα - νανοσύνθετα πολυμερή, παρουσιάζουν μεγάλες δυνατότητες σε πολλές εφαρμογές, ειδικά στον τομέα των συσκευασιών, των ηλεκτρονικών και του βιοϊατρικού τομέα. Σήμερα εξετάζονται ταινίες (φιλμ) συσκευασίας τροφίμων με υψηλές ιδιότητες φραγής. Ακόμη, οι εφαρμογές των βιοαποικοδομήσιμων - νανοσύνθετων πολυμερών, αποσκοπούν στην μείωση των παγκόσμιων αποβλήτων. (Amar et al., 2013). Επιπροσθέτως, ιδιαίτερης σημασίας φαίνεται να είναι η χρήση πολυμερών που υπόσχονται ελεγχόμενη διάρκεια ζωής σε βιολογικές εφαρμογές όπως η χορήγηση φαρμάκων, η μηχανική ιστών και τα προσθετικά. Σε αυτές τις εφαρμογές, η "διάρκεια ζωής" έχει διαφορετική σημασία ανάλογα με τη λειτουργία που μπορεί να εκτελεί το πολυμερές στον ανθρώπινο οργανισμό. (Laycocka & Nikolićb, 2017)

2.2 Σχηματισμός συμπλόκων αμυλόζης – λιπαρών οξέων

2.2.1 Διαχωρισμός αμυλόζης – αμυλοπηκτίνης

Ο διαχωρισμός της αμυλόζης από την αμυλοπηκτίνη, απαιτεί την εκχύλιση με νερό σε περίσσεια σε θερμοκρασία χαμηλότερη από τη θερμοκρασία ζελατινοποίησης του αμύλου, με σκοπό να εκχυλιστεί η αμυλόζη σε όσο γίνεται μεγαλύτερη ποσότητα. Η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η εκχύλιση ωστόσο, θα πρέπει να είναι χαμηλότερη από τη θερμοκρασία ζελατινοποίησης του αμύλου, διότι σε υψηλότερες θερμοκρασίες εξάγεται και η αμυλοπηκτίνη. (Μαρινοπούλου, 2016)

2.2.2 Λιπαρά οξέα

Τα λιπαρά οξέα αποτελούν μακριές αλυσίδες υδρογονανθράκων με μια μεθυλική ομάδα από τη μία πλευρά και μία καρβοξυλική ομάδα από την άλλη. Αποτελούν αλειφατικά μονοκαρβονικά οξέα, με σχεδόν πάντα άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα, όπου κάθε άτομο άνθρακα είναι συνδεδεμένο με μερικά άτομα υδρογόνου. Ο ακριβής αριθμός ατόμων άνθρακα εξαρτάται από το κατά πόσο ο κάθε άνθρακας είναι κορεσμένος ή όχι.

Τα λιπαρά οξέα αναλόγως του αν έχουν διπλούς δεσμούς ή όχι στην αλειφατική αλυσίδα, διακρίνονται σε ακόρεστα (unsaturated fatty acids, UFA) και κορεσμένα λιπαρά οξέα (saturated fatty acids, SFA). Αν δια-

θέτουν ένα διπλό δεσμό ονομάζονται μονοακόρεστα λιπαρά οξέα (monounsaturated fatty acids, MUFA) και αν διαθέτουν δύο ή περισσότερους διπλούς δεσμούς, ονομάζονται πολυακόρεστα λιπαρά οξέα (polyunsaturated fatty acids, PUFA). (Belitz et al., 2014)

Τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα κατατάσσονται σε ω-3, ω-6 και ω-9 λιπαρά οξέα. Η θέση του διπλού δεσμού ως προς το ωμέγα άκρο (αυτό που φέρει τη μεθυλοομάδα) καθορίζει αν ένα πολυακόρεστο λιπαρό οξύ είναι ω-3 (n-3) ή ω-6 (n-6).

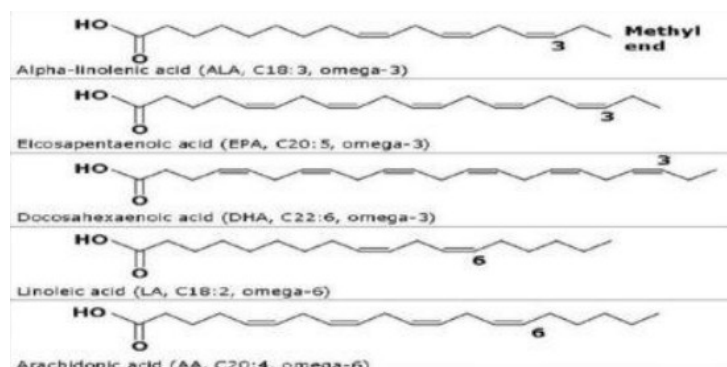
Κορεσμένα λιπαρά οξέα πηγάζουν κυρίως από ζωικής προέλευσης προϊόντα, όπως το κρέας, τα ψάρια, το βούτυρο, το πλήρες γάλα και το τυρί, ενώ τα ακόρεστα λιπαρά οξέα συναντώνται κυρίως σε φυτικά προϊόντα και σε πολλούς ελαιούχους σπόρους, όπως στον ηλιόσπορο, στο καλαμπόκι καθώς και σε πολλούς ξηρούς καρπούς. Από τα κορεσμένα λιπαρά οξέα, αυτά που απαντούν σε υψηλή αναλογία είναι το παλμιτικό (16:0) και το στεατικό (18:0), ενώ σε ορισμένα φυτικά έλαια (φοινικοπυρηνέλαιο, κοκοφοινικέλαιο) απαντούν σε υψηλά αναλογία λιπαρά οξέα, όπως λάυρικό (12:0) και μυριστικό (14:0). Από τα ακόρεστα λιπαρά οξέα, στα περισσότερα φυτικά έλαια υπάρχουν σε υψηλή αναλογία το ελαιικό (18:1) και το λινελαϊκό (18:2).

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα κυριότερα κορεσμένα και ακόρεστα λιπαρά οξέα, ενώ στα σχήματα οι δομές των ακόρεστων ω-3 και ω-6 λιπαρών οξέων και η σχηματική απεικόνιση μονοακόρεστων και πολυακόρεστων λιπαρών οξέων, αντίστοιχα.

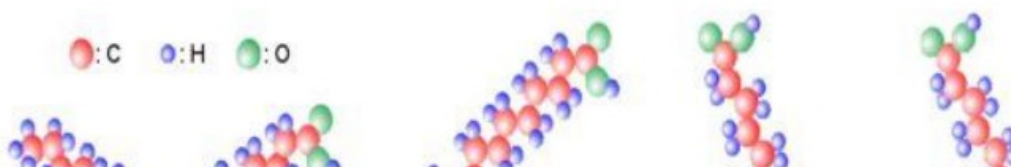
Πίνακας 1: Κορεσμένα (λαυρικό, παλμιτικό, στεατικό) και ακόρεστα (ελαιικό, λινελαϊκό, λινολενικό, αραχιδονικό) λιπαρά οξέα

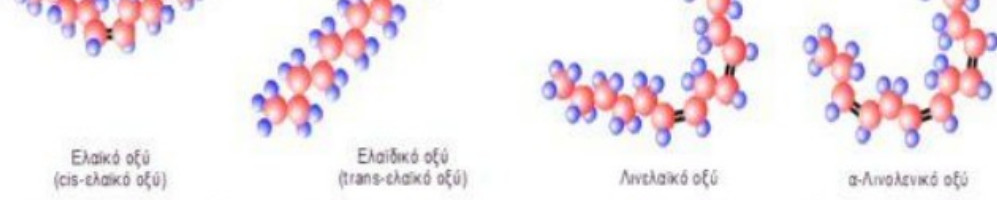
Λιπαρό Οξύ	Συντακτικός τύπος
Λαυρικό (12:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
Παλμιτικό (16:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
Στεατικό (18:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
Ελαιικό (18:1)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)\text{CH}_7\text{COOH}$
Λινελαϊκό (18:2)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_2(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$
Λινολενικό (18:3)	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$
Αραχιδονικό (20:4)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$

(Belitz et al., 2014)



Σχήμα 5: ω-3 και ω-6 λιπαρά οξέα. (Belitz et al., 2014)





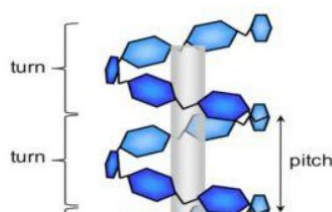
Σχήμα 6: Σχηματική απεικόνιση μονοακόρεστων και πολυακόρεστων λιπαρών οξέων. (Μαρινοπούλου, 2016)

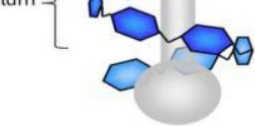
2.2.3 Μεθοδολογία παρασκευής συμπλόκων αμυλόζης – λιπιδίων

Οι επικρατέστερες μέθοδοι παρασκευής συμπλόκων αμυλόζης – λιπιδίων είναι οι παρακάτω δύο:

- α) η μέθοδος του DMSO (διμέθυλοσουλφοξείδιο), σύμφωνα με την οποία, η αμυλόζη και το φιλοξενούμενο λιπαρό οξύ διαλύονται σε DMSO, αναμιγνύονται και μετά τον σχηματισμό των συμπλόκων ακολουθεί αραίωση με νερό και παραλαβή των αδιάλυτων στο νερό συμπλόκων σε στέρεη κατάσταση.
- β) η αλκαλική μέθοδος σύμφωνα με την οποία, η αμυλόζη και τα λιπαρά οξέα, διαλύονται σε KOH και μετά το σχηματισμό των συμπλόκων, το μείγμα εξουδετερώνεται με ένα οξύ, αδιαλυτοποιείται και λαμβάνεται σε στέρεη κατάσταση.

Η αμυλόζη σχηματίζει σύμπλοκα εγκλεισμού με διάφορες οργανικές και ανόργανες ενώσεις, όπως ιώδιο, αλκοόλες, λίδια, λιπαρά οξέα, σχηματίζοντας αδιάλυτες στο νερό κρυσταλλικές έλικες V- μορφής. Μέσα σε αυτήν την έλικα εισέρχεται και διατάσσεται το φιλοξενούμενο μόριο δημιουργώντας ένα σταθερό σύμπλοκο του οποίου η πολική κεφαλή βρίσκεται έξω από το σύμπλοκο, ενώ η αλειφατική αλυσίδα βρίσκεται στο εσωτερικό της ελικοειδούς κοιλότητας. Τα μόρια του λιπαρού οξέως οργανώνονται στο εσωτερικό της ελικοειδούς κοιλότητας ως μονομερή (κεφάλι με κεφάλι και ουρά με ουρά), ενώ οι καρβοξυλικές ομάδες των λιπαρών οξέων, λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης, παραμένουν εκτός της έλικας. Η έλικα της αμυλόζης είναι υδρόφιλη στην εξωτερική επιφάνεια και υδρόφοβη στην εσωτερική της κοιλότητα.





Σχήμα 7: Η αριστερόστροφη έλικα της αμυλόζης με ένα φιλοξενούμενο μόριο του οποίου η πολική κεφαλή βρίσκεται έξω από το σύμπλοκο, ενώ η αλειφατική αλυσίδα βρίσκεται στο εσωτερικό της ελικοειδούς κοιλότητας. (Μαρινοπούλου, 2016)



Σχήμα 8: Σχηματική απεικόνιση συμπλόκου αμυλόζης – λιπαρών οξέων. Στο εσωτερικό της έλικας της αμυλόζης διατάσσονται τα μόρια του λιπαρού οξέος (κεφαλή με κεφαλή και ουρά με ουρά). (Μαρινοπούλου, 2016)

Η συμπλοκοποίηση μεταξύ αμυλόζης και ενός συμπλεκόμενου μορίου είναι αντιστρέψιμη διαδικασία. Η μελέτη των συμπλόκων με τη τεχνική της διαφορικής θερμδομετρίας σάρωσης (DSC) δείχνει μια ενδόθερμη αντίδραση κατά την θέρμανση και μια εξώθερμη κατά την ψύξη. Για τη διάσπαση του συμπλόκου μεταξύ της αμυλόζης και μίας φιλοξενούμενης ένωσης απαιτείται παροχή θερμότητας, γεγονός που υποδεικνύει την ύπαρξη συγκεκριμένων δυνάμεων για τη σταθεροποίηση της διαμόρφωσης της έλικας. Η σταθερότητα αυτή οφείλεται σε δεσμούς van der Waals, σε υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις και σε δεσμούς υδρογόνου. Πιο συγκεκριμένα, ενδομοριακοί δεσμοί, όπως δεσμοί van der Waals και υδρογόνου, αναπτύσσονται μεταξύ των στροφών κατά μήκος της έλικας και τη σταθεροποιούν, ενώ αντίθετα, διαμοριακές δυνάμεις σταθεροποιούν την αλληλεπίδραση μεταξύ της αμυλόζης και της φιλοξενούμενης ένωσης.

Ο σχηματισμός των συμπλόκων και η μοριακή οργάνωση των συμπλόκων αμυλόζης – λιπαρών οξέων επηρεάζονται από παραμέτρους όπως, η χημική δομή του λιπιδίου (μονογλυκερίδιο ή ελεύθερο λιπαρό οξύ), το μήκος της αλυσίδας του λιπαρού οξέος, ο βαθμός ακορεστότητας του λιπαρού οξέος, ο βαθμός πολυμερισμού της αμυλόζης και οι συνθήκες παρασκευής των συμπλόκων, όπως η θερμότητα και το pH του μέσου συμπλοκοποίησης.

2.2.4 Τεχνολογική σημασία συμπλόκων αμυλόζης – λιπαρών οξέων

Οι περισσότερες από τις ενώσεις που ενδιαφέρουν την τεχνολογία μικρής κλίμακας, είναι ευαίσθητες στην οξειδωση, παρουσιάζουν χαμηλή θερμική σταθερότητα και υψηλή πτητικότητα. Επομένως, όταν είναι υπό τη μορφή συμπλόκων εγκλεισμού αμυλόζης, πιστεύεται ότι προστατεύονται αποτελεσματικά από την οξείδωση, η θερμική σταθερότητά τους ενισχύεται και διατηρείται η γεύση τους. Ο σχηματισμός συμπλόκων αμυλόζης – λιπαρών οξέων κατά τη διάρκεια παραγωγής αμυλούχων τροφίμων τροποποιεί τα τεχνολογικά χαρακτηριστικά τους και καθυστερεί το μπαγιάτεμα σε αρτοσκευάσματα. Η αλληλεπίδραση αμύλου – λιπιδίων μειώνει την διόγκωση του αμύλου, τη διαλυτότητα των αμυλοκόκκων και αυξάνει τη θερμοκρασία ζελατινοποίησης.

Η ελεγχόμενη ζελατινοποίηση του αμύλου δίνει πολλά πλεονεκτήματα και σε άλλες παραγωγικές διαδικασίες, όπως στην παραγωγή νιφάδων αραβόσιτου (αποφυγή συσσωμάτωσης μεταξύ των νιφάδων κατά το ψήσι-

μο), στην παραγωγή ζυμαρικών (αποφυγή της συγκόλλησης μακαρονιών μεταξύ τους) και στην παραγωγή πουρέ πατάτας (μη κολλώδες προϊόν).

Η τεχνολογική σημασία των συμπλόκων έγκειται στον εγκλεισμό διαφόρων διατροφολογικών και βιοδραστικών ουσιών, όπως των πολυακόρεστων λιπαρών οξέων, συμβάλλοντας στην προστασία τους και την ελεγχόμενη και στοχευμένη πρόσληψή τους από τον ανθρώπινο οργανισμό. Τέλος, η παρασκευή φιλμ συσκευασίας από σύμπλοκα αμυλόζης με διάφορες ουσίες (πχ. λιπαρά οξέα), αποτελεί μία καινοτόμο ιδέα που προσφέρει την δυνατότητα ασφαλούς μεταφοράς, αποθήκευσης καθώς και αλληλεπίδρασης των συμπλόκων με το περιεχόμενο προϊόν (μικροβιολογική προστασία, ενίσχυση οργανοληπτικών ιδιοτήτων).

2.3 Νανοςύνθετα υλικά

2.3.1 Νανοςύνθετα πολυμερή

Η ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας ως ξεχωριστής επιστήμης, συμβαδίζει με την καλά εδραιωμένη επιστήμη των πολυμερών παρέχοντας διεργασίες τόσο για την ανάπτυξη νέων πολυμερικών υλικών όσο και τεχνικών για τη μελέτη τους. Η σημαντικότερη παρέμβαση της νανοτεχνολογίας και της επιστήμης των πολυμερών λαμβάνει χώρα στον τομέα των νανοςύνθετων πολυμερών. Έτσι, αξιοποιώντας τα επιτεύγματα της νανοτεχνολογίας παρέχεται μια πληθώρα από νανοδομές με εξαιρετικές ιδιότητες, οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως εγκλείσματα για την παρασκευή νανοςύνθετων πολυμερών. Για τα νανοςύνθετα υπάρχουν υψηλές προσδοκίες λόγω της πολυλειτουργικότητάς τους, και της δυνατότητας που παρέχουν οι μοναδικοί συνδυασμοί επιθυμητών ιδιοτήτων, απρόσιτων με παραδοσιακά υλικά. Νανοςύνθετα πολυμερικά υλικά ονομάζονται εκείνα με περισσότερες από μια στερεά φάση, με μεταλλική, κεραμική ή πολυμερική σύνθεση ή δομή στα οποία κύριο συστατικό χρησιμοποιείται ένα πολυμερές και ως εγκλείσμα κάποιο σωματίδιο το οποίο έχει τουλάχιστον μία διάσταση στην περιοχή των νανομέτρων (1-100nm) πχ μέταλλο, ημιαγωγός, διηλεκτρικό υλικό κλπ.. Πρωταρχικά, το εγκλείσμα (πληρωτικό υλικό) εισάγεται για την ενίσχυση της μήτρας. Η προσθήκη αυτή συνήθως οδηγεί σε αλλαγές των μηχανικών, θερμικών, ηλεκτρικών, διηλεκτρικών και γενικότερα φυσικοχημικών και άλλων ιδιοτήτων. (Πανδής, 2009) Τα νανοςύνθετα αποτελούνται από δύο φάσεις. Η φάση μπορεί να είναι συνδυαστικά είτε ανόργανη-ανόργανη, ανόργανη-οργανική ή οργανική-οργανική. (Callister, 2004; Βατάλης, 2009; Παντελής, 2008; Πανδής, 2009). Έτσι, τα νανοςύνθετα υλικά μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις διαφορετικές κατηγορίες: τα νανοςύνθετα κεραμικής μήτρας, τα νανοςύνθετα μεταλλικής μήτρας και τα νανοςύνθετα πολυμερικής μήτρας. Τα πολυμερή είναι υλικά με σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως ότι μορφοποιούνται πολύ εύκολα, αφού μπορούν να πάρουν τη μορφή οποιασδήποτε μήτρας, ενώ έχουν χαμηλή πυκνότητα, με αποτέλεσμα να μπορούν να σχηματίσουν προϊόντα χαμηλού ειδικού βάρους. Επιπλέον, έχουν κάποια γενικά χαρακτηριστικά που μπορούν να θεωρηθούν είτε θετικά είτε αρνητικά, ανάλογα με την εφαρμογή τους, όπως η θερμική και ηλεκτρική μόνωση που παρέχουν και η ευκαμψία τους. Οι ιδιότητες αυτές των πολυμερών μπορούν να μεταβληθούν με την προσθήκη κάποιου άλλου υλικού, που οδηγεί στην παραγωγή σύνθετου πολυμερούς, ή με την προσθήκη νανοϋλικού και την δημιουργία νανοςύνθετου πολυμερούς και η τεχνολογία των (νανο)σύνθετων πολυμερών αποσκοπεί στο σχεδιασμό προϊόντων με χαμηλό κόστος, αλλά και με σαφή έλεγχο των ιδιοτήτων τους. Η χρήση και η παραγωγή νανοςωματιδίων (ENPs) αποσκοπεί πλέον για καταναλωτικές και μη καταναλωτικές εφαρμογές στις βιομηχανίες τροφίμων, γεωργίας, φαρμακευτικής, αυτοκινητοβιομηχανίας και συσκευασίας. Η ενσωμάτωσή τους, όπως οι νανοπυλίοι, το γραφένιο και οι νανοςωλήνες άνθρακα, μπορεί να ενισχύσει τις ιδιότητες υλικών πολλών πολυμερών. (Aurasb et al., 2019).

Ανόργανα και οργανικά υλικά με διαστάσεις 1-100 nm μπορούν να ταξινομηθούν με βάση το γεωμετρικό τους σχήμα στις εξής κατηγορίες.

A) Νανοδομημένα σφαιρικού σχήματος (π.χ. μεταλλικά νανοδομημένα, σωματίδια μεταλλικών οξειδίων).

B) Νανοδομημένα με σχήμα λεπτών ινών, βελόνων ή σωλήνων (π.χ. νανοσωλήνες άνθρακα, νανοίνες σεπιόλιθου και αλλοϋσίτη, κ.α.).

Γ) Νανοδομημένα σχήματος “αιμοπεταλίων” ή φύλλων (π.χ. φυσικός σμεκτίτης, γραφίτης, γραφένιο, φύλλα επίπεδου άνθρακα, κ.α.).

Γενικές ιδιότητες νανοδομημένων υλικών

Τα νανοδομημένα διαφέρουν από τα κλασικά σύνθετα στο μικρότερο μέγεθος των σωματιδίων τους. Το μικρό μέγεθος έχει ως αποτέλεσμα:

- Φυσική ευαισθησία του συμπαγούς υλικού στη μηχανική ενέργεια
- Υψηλότερη χημική αντιδραστικότητα στα όρια των κόκκων

Φυσική ευαισθησία

- Φαινόμενα μικρού μεγέθους
- Φαινόμενο Κβαντικού περιορισμού (εγκλεισμού)

Χημική αντιδραστικότητα

- Υψηλότερη απορρόφηση αερίων
- Αύξηση νανοστοιχειομετρίας
- Εκ νέου ανάπτυξη
- Περιστροφή και κατευθυντικότητα
- Νέος σχηματισμός κόκκων
- Συναρμολόγηση

Για να επιτευχθούν οι καινούργιες ιδιότητες των νανοδομημένων θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν μέθοδοι επεξεργασίας που οδηγούν σε ελεγχόμενη κατανομή μεγέθους σωματιδίων και των διεπιφανειακών αλληλεπιδράσεων, ενώ τελικά η ενισχυτική φάση είναι αυτή που καθορίζει τις τελικές ιδιότητες του συνθέτου.

Τα νανοδομημένα αυτά υλικά δημιουργούνται, όπως προειπώθηκε, με τη διασπορά ενός αδρανούς πληρωτικού νανοϋλικού σε μια πολυμερική μήτρα. Τα νανοδομημένα πολυμερή που παράγονται με νανοπηλό παρουσιάζουν βελτιωμένες ιδιότητες υλικών σε σύγκριση με καθαρό πολυμερές ή συμβατικά σύνθετα υλικά (π.χ. ενίσχυση μικρομέτρων) και αποτέλεσαν αντικείμενο εντατικής έρευνας και εμπορευματοποίησης (Okamoto & Ray, 2003). Για παράδειγμα, στις εφαρμογές συσκευασίας, το νανοδομημένο με μία στοιβάδα μπορεί να αντικαταστήσει σύνθετες πολυστρωματικές δομές, οι οποίες μπορεί να βελτιώσουν τις δυνατότητες ανακύκλωσης και να μειώσουν το περιβαλλοντικό αποτύπωμα τους λόγω της μείωσης των υλικών.

Η επιλογή του πληρωτικού γίνεται λαμβάνοντας υπόψη τόσο τις ιδιότητες που είναι επιθυμητό να μεταβληθούν όσο και τον τομέα στον οποίο θα γίνει χρήση του τελικού υλικού. Ανάλογα με τον τομέα εφαρμογής τους, τα νανοσύνθετα υλικά μπορούν να προσφέρουν τις επιθυμητές βελτιωμένες ιδιότητες. Ιδιότητες οι οποίες συνήθως ενισχύονται με τη χρήση των νανοσύνθετων πολυμερών είναι οι μηχανικές και ο φραγμός αερίων, η ανθεκτικότητά του στη φλόγα, ενώ βελτιώνονται οι θερμικές του ιδιότητες. Επίσης, έχουν αναφερθεί μεταβολές στην επιφανειακή διαβροχή, αλλά και στην υδροφοβικότητα.

2.3.2 Μέθοδοι παρασκευής νανοσύνθετων πολυμερικών υλικών

Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι για την κατασκευή νανοσύνθετων υλικών. Κύριο ζητούμενο των τεχνικών αυτών είναι η βελτιστοποίηση της διασποράς των νανοεγκλεισμάτων στην πολυμερική μήτρα, καθώς και η εξάλειψη κατά το δυνατό της συσσωμάτωσης αυτών. Επιπλέον ανάλογα με τις τελικές επιδιωκόμενες ιδιότητες του υλικού είναι επιθυμητός ο προσανατολισμός των εγκλεισμάτων η ακόμα και η ανάπτυξη δεσμών μεταξύ αυτών και της μήτρας (ιδιαίτερα αν το τελικό ζητούμενο είναι η αύξηση των μηχανικών ιδιοτήτων). (Callister, 2004; Βατάλης, 2009; Παντελής, 2008; Λογκάκης, 2009; Πανδής, 2009). Ωστόσο, το ενδιαφέρον έχει επικεντρωθεί σε ενισχύσεις με υλικά όπως τα πυριτικά, τα αργιλικά και τα γραφιτικά, διότι οι κατηγορίες αυτές υλικών μπορούν να προσδώσουν άμεσα μεγάλη βελτίωση σε πολλές ιδιότητες, τόσο φυσικές όσο και μηχανικές, στην αρχική πολυμερική μήτρα με μόλις ένα πολύ μικρό ποσοστό ενίσχυσης (μικρότερο του 10 % κ.β.), σε αντίθεση με τα συμβατικά εγκλείσματα που χρειάζεται μεγαλύτερο ποσοστό ενισχυτικής φάσης για να σημειωθεί αισθητή βελτίωση ιδιοτήτων. Ανεξάρτητα από την προηγούμενη κατεργασία των νανοσωματιδίων και του πολυμερούς που μπορεί να λάβει χώρα για την ενίσχυση της μεταξύ τους συμβατότητας, μπορούν να εφαρμοστούν διάφορες μέθοδοι σε εργαστηριακό επίπεδο για την παρασκευή των επιθυμητών μεμβρανών νανοσύνθετων υλικών. Το κλειδί, όμως, για τη μεταφορά των καλών θερμικών, μηχανικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων των νανοσωματιδίων αποτελεί η επιτυχημένη διασπορά των νανοσωματιδίων στην πολυμερική μήτρα. Επομένως, είναι πολύ σημαντική η προσεκτική επιλογή της κατάλληλης μεθόδου ενίσχυσης για να αποφευχθεί η δημιουργία συσσωματωμάτων και να προκύψει το νανοσύνθετο υλικό με τις βέλτιστες ιδιότητες. Η ενσωμάτωση, λοιπόν, των νανοσωματιδίων στο πολυμερές μπορεί να γίνει με 4 βασικούς τρόπους:

- Ανάμιξη σε διάλυμα, όπου το πολυμερές διαλύεται σε κατάλληλο διαλύτη και αναμιγνύεται με τα νανοσωματίδια.
- Ανάμιξη σε τήγμα, όπου τα νανοσωματίδια αναμιγνύονται με το τήγμα του πολυμερούς.
- In situ πολυμερισμός, όπου τα νανοσωματίδια διαλύονται στο υγρό μονομερές ή σε διάλυμα αυτού και ακολουθεί πολυμερισμός.
- Template Synthesis, όπου λαμβάνει χώρα σύνθεση του ανόργανου ενισχυτικού υλικού παρουσία της πολυμερικής μήτρας.

Τύποι νανοσωματιδίων πηλού στη συσκευασία

Οι νανοπυλίοι όπως ο montmorillonite (MMT), το Laponite® και το halloysite, είναι ευρέως χρησιμοποιούμενα σε καταναλωτικά αγαθά λόγω του χαμηλού κόστους τους, της σημαντικής βελτίωσης των σύνθετων επιδόσεων, της υψηλής σταθερότητας και της ευκολίας επεξεργασίας. Η προσθήκη ENPs, ιδιαίτερα των νανοπηλών, σε πολυμερή είναι χρήσιμη για την ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων / φραγμών και τη μείωση του βάρους του νανοσύνθετου υλικού πολυμερούς-πηλού (Azeredo, 2009; Okamoto & Ray, 2003).

Τα βασικά χαρακτηριστικά των επιλεγμένων νανοπηλών είναι στον πίνακα 2.

Πίνακας 2: Παραδείγματα διαθέσιμων εμπορικών νανοπηλών.

Όνομα	Σχήμα	Διαστάσεις (nm)	SSA (m ² /g)	Παραγωγοί
MontmorilloniteN	φύλλο/ αιμοπετάλιο	t=1 w=70-150	750	Southern Clay Products Nanocor
Laponite®S (συνθετικός σμεκτίνης)	δίσκος	t=1 d=25	900	Rockwood Additives Ltd
HalloysiteN	Κενός νανοσωλήνας	d=30-50 l=300-1200	60-70	Transmit Technology Group, LLC

(Aurasb et al., 2019)

2.4 Μηχανικές ιδιότητες πολυμερών υλικών

Οι μηχανικές ιδιότητες καθορίζουν τη συμπεριφορά των υλικών όταν αυτά υποβάλλονται σε εξωτερικές δυνάμεις. Οι δυνάμεις που ασκούνται στα υλικά συνήθως εκφράζονται ως τάσεις, δηλαδή δύναμη ανά μονάδα επιφάνειας. Το αποτέλεσμα της εφαρμογής της τάσης στα υλικά εκφράζεται ως παραμόρφωση (Ajayan et al., 2003). Έστω ότι υποβάλουμε σε εφελκυσμό ένα κυλινδρικό δοκίμιο με μήκος L_0 (m) και εμβαδού διατομής A_0 (m²) ασκώντας μια δύναμη F (N). Παρατηρούμε δύο είδη μηχανικής συμπεριφοράς (Berk, 2009; Grosberg & Khokhlov, 2011).

- **Ελαστική συμπεριφορά:** Η παραμόρφωση εμφανίζεται αμέσως με την εφαρμογή της τάσης και εξαφανίζεται με την άρση της. Στη περίπτωση αυτή η τάση είναι ανάλογη της παραμόρφωσης και το υλικό υπακούει τον νόμο του Hooke:

$$\sigma = E \frac{\Delta L}{L_0}$$

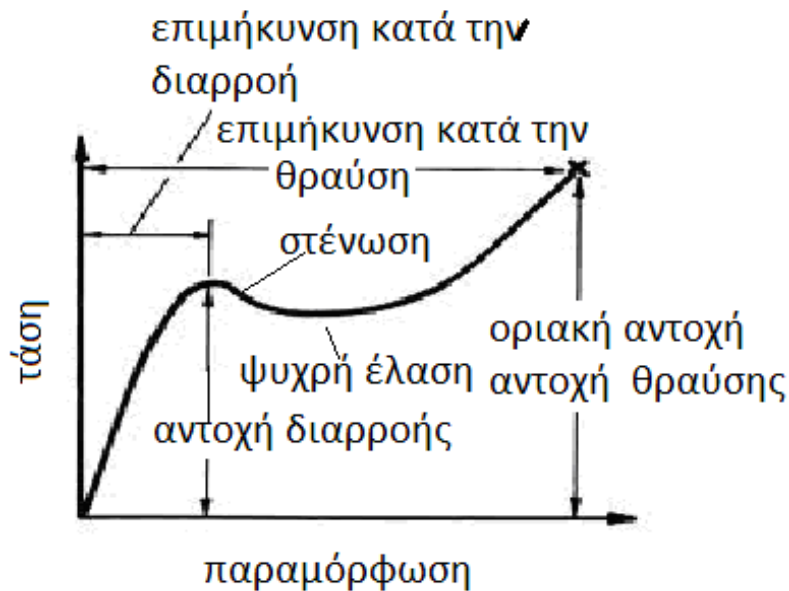
όπου,

$$\sigma = \frac{\text{Δύναμη}}{\text{Επιφάνεια}} = \frac{F}{A_0} \sigma = \frac{\text{Δύναμη}}{\text{Επιφάνεια}} = \frac{F}{A_0}, \Delta L: \text{Επιμήκυνση (m)}, L_0: \text{Αρχικό μήκος (m)}, E: \text{Μέτρο Young (N/m}^2 \text{ N/m}^2 \text{)}$$

(Berk, 2009)

Το μέτρο Young ή μέτρο ελαστικότητας αποτελεί τον βαθμό που μπορεί ένα σώμα να παραμορφωθεί και παραμένει σταθερό για συγκεκριμένες τιμές τάσης. Εξαρτάται από τον τύπο του υλικού και όχι από το μέγεθος και το σχήμα του (Grosberg & Khokhlov, 2011).

- Πλαστική παραμόρφωση: Όταν η ασκούμενη τάση ξεπεράσει μια συγκεκριμένη τιμή που ονομάζεται τάση διαρροής, η παραμόρφωση είναι μόνιμη και το υλικό δεν επανέρχεται στην αρχική του κατάσταση ακόμη και με την άρση της τάσης (Berk, 2009).



Σχήμα 9: Καμπύλη τάσης – παραμόρφωσης θερμοπλαστικού πολυμερούς

Από τη καμπύλη του Σχήματος 9 μπορούν να διακριθούν οι παρακάτω ιδιότητες:

- Αντοχή στον εφελκυσμό: Εκφράζει τη μέγιστη τάση που μπορεί να αντέξει το υλικό μέχρι τη θραύση του
- Όριο ελαστικότητας – τάση διαρραγής: Εκφράζει τη τάση κατά την οποία παρατηρείται η πρώτη πλαστική παραμόρφωση
- Μέγιστη επιμήκυνση: Εκφράζει το ποσοστό της μεταβολής του μήκους του υλικού σε σχέση με το αρχικό μήκος κατά τη θραύση του
- Μέτρο ελαστικότητας Young (Μπλούκας, 2004).

3.Σκοπός εργασίας

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η παρασκευή φιλμ συσκευασίας από άμυλο, μετά την συμπλοκοποίηση της αμυλόζης με ελεύθερο λιπαρό οξύ (μυριστικό οξύ) και η επιλογή της καλύτερης δυνατής σύστασης τόσο του αμύλου όσο και της ποσότητας προσθήκης γλυκερόλης/μοντμοριλλονίτη στα φιλμ, καθώς και η μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων τους.

4. Υλικά και μέθοδοι

4.1 Υλικά και όργανα

4.1.1 Αντιδραστήρια

- Άμυλο καλαμποκιού Agrana Maisita, 12% υγρασία
- Γλυκερίνη 90%, Carloerba reagents SPA Italia
- Οργανικά τροποποιημένος μοντμοριλλονίτης με τεταρτοταγές άλας αλκυλαμμωνίου, Sigma Aldrich Chemistry, USA
- Καυστικό κάλιο KOH 0,1M
- Μυριστικό οξύ
- Υδροχλώριο
- Απιονισμένο νερό

4.1.2 Όργανα

- Όργανο μέτρησης της υφής των τροφίμων Stable Micro Systems, Ηνωμένο Βασίλειο.
- Ξηραντήριο υγρών τροφίμων με εκνέφωση (spray-drier), εξατμιστικής ικανότητας 50 L/h Niro, Δα-νία.
- Μαγνητικός θερμαινόμενος αναδευτήρας.
- Ομογενοποιητής υπερήχων ράβδου Ultrasonic Processo τύπου UP100H Hielscher, Γερμανία.
- Πυριαντήριο για προσδιορισμό υγρασίας, πυριαντήριο κενού.
- Δύο ζυγοί ενός και τεσσάρων δεκαδικών αντίστοιχα.
- Παχύμετρο ακρίβειας 0,001 inch.
- Ορθογώνιες φόρμες χύτευσης από Teflon διαστάσεων 10x7x1cm(μήκος,πλάτος,ύψος).
- Υδραργυρικό θερμόμετρο για τον έλεγχο θερμοκρασίας.
- Ποτήρια ζέσεων 100-500-2000ml.
- Ηλεκτρονικό όργανο μέτρησης pH ακριβείας.

4.2 Μέθοδος παρασκευής σκόνης αμύλου

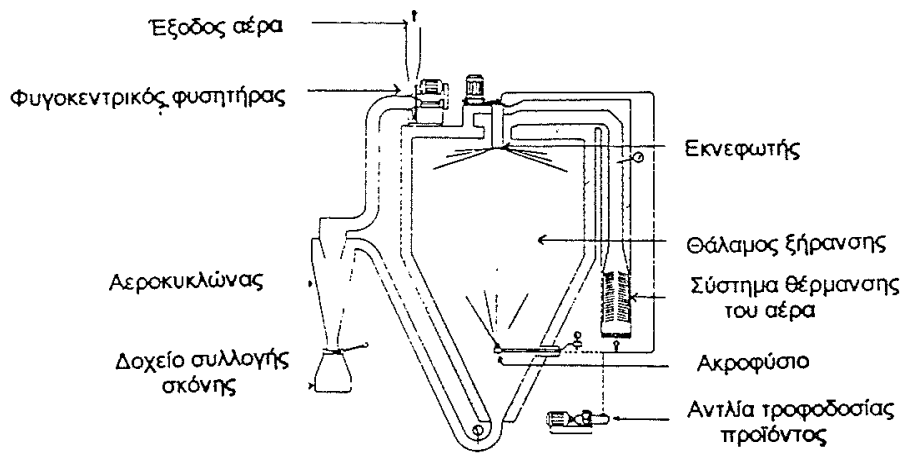
4.2.1 Συμπλοκοποίηση αμυλόζης με μυριστικό οξύ / Παρασκευή σκόνης συμπλόκων

Σκόνη αμύλου με 12% υγρασία αραιώθηκε για 1 ώρα σε ποσότητα νερού, αφού το νερό θερμάνθηκε στους 70-80°C, ώστε να ζελατινοποιηθεί. Στην συνέχεια προστέθηκε ποσότητα μυριστικού οξέως με σκοπό την συμπλοκοποίησή του με την αμυλόζη. Το μυριστικό οξύ σαπωνοποιήθηκε με καυστικό κάλιο (KOH) στους 75°C και στην συνέχεια προστέθηκε στο αιώρημα για να λάβει χώρα η διεργασία της συμπλοκοποίησης. (Μαρινοπούλου, 2016). Μετά την παραλαβή του τελικού αιωρήματος αμύλου, ακολούθησε η ξήρανσή του σε ξηραντήρα εκνέφωσης, για την παραλαβή του αιωρήματος σε μορφή σκόνης.

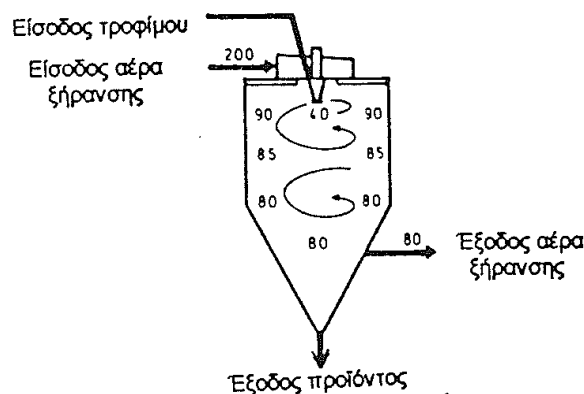
Η διεργασία της ξήρανσης σε έναν εκνεφωτή έγινε με την εξής ακολουθία: σε έναν ξηραντήρα ψεκασμού το υγρό διάλυμα (αιώρημα συμπλόκων), διασκορπίστηκε μέσα σε ρεύμα θερμού αέρα, με μορφή νέφους μικρών σταγονιδίων. Η υγρασία εξατμίστηκε γρήγορα από τα σταγονίδια και εγκατέλειπε τα τεμαχίδια ξηρού στερεού, τα οποία στη συνέχεια διαχωρίστηκαν από το ρεύμα του αερίου. Έτσι η τελική ποσότητα στερεών που συλλέχθηκε, μετά το πέρας της ξήρανσης στον εκνεφωτή, ήταν το αιώρημα αμύλου με συμπλοκοποιημένη αμυλόζη με μυριστικό οξύ, σε μορφή σκόνης. (McCabe et al., 2014).

Οι συνθήκες της διεργασίας ήταν:

- Θερμοκρασία εισόδου: 130°C
- Θερμοκρασία εξόδου: 75-80°C



Σχήμα 10: Ξηραντήριο με εκνέφωση (McCabe et al., 2014).



Σχήμα 11: Προφίλ θερμοκρασιών σε ξηραντήρα με εκνέφωση ομορής αέρα και τροφίμου (McCabe et al., 2014).

4.2.2 Διερεύνηση μεθόδου παρασκευής και ιδανικής σύστασης των φιλμ

Αρχικά πραγματοποιήθηκε έρευνα ώστε να βρεθεί το καταλληλότερο εύρος συγκεντρώσεων των βασικών συστατικών (σύμπλοκα, γλυκερόλη, μοντμοριλλονίτη) ,ώστε τα τελικά δείγματα να ήταν διαχειρίσιμα και ικανά να προσφέρουν χρήσιμα αποτελέσματα. Οι συγκεντρώσεις που μελετήθηκαν ήταν οι παρακάτω:

- Συγκέντρωση σκόνης αμύλου (σύμπλοκα αμυλόζης με μυριστικό οξύ): 3%, 5%, 7%,
- Αναλογία Γλυκερόλης σε σχέση με το άμυλο: 1:2, 1:1, 2:1
- Συγκέντρωση μοντμοριλλονίτη (MMT): 0%, 3%, 5%, (η συγκέντρωση του MMT αναφέρεται ως ποσοστού του αμύλου)

καθώς και όλοι οι πιθανοί συνδυασμοί ανάμεσα στα 3 κύρια συστατικά της συνταγής.

Οι συγκεντρώσεις των συστατικών που επιλέχθηκαν ως καταλληλότερες για τη παρασκευή των δειγμάτων και την αντιπροσωπευτικότερη μελέτη των χαρακτηριστικών τους, συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα 3. Τα σύμπλοκα αμυλόζης - μυριστικού οξέως αναγράφονται ως «άμυλο» για λόγους ευκολίας. Επομένως πλέον όπου αναφέρεται το «άμυλο» εννοείται το αιώρημα αμύλου με σύμπλοκα αμυλόζης με μυριστικό οξύ.

Πίνακας 3: Περιγραφή της σύστασης των διαλυμάτων που παρασκευάστηκαν

ΔΕΙΓΜΑ	(%) ΑΜΥΛΟ	(%) ΓΛΥΚΕΡΟΛΗ	(%) MMT
1	7	3,5	0
2	7	3,5	3
3	7	3,5	5
4	7	7	0
5	7	7	3
6	7	7	5
7	7	14	0
8	7	14	3
9	7	14	5

*MMT: Μοντμοριλλονίτης

Το κάθε δείγμα παρασκευάστηκε από τρεις φορές. Αναλυτικότερα η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την παρασκευή φιλμ περιγράφεται παρακάτω: Σε ένα ποτήρι ζέσεως 500ml ζυγίστηκε συγκεκριμένη ποσότητα αμύλου και γλυκερόλης επί ξηρού (στην περίπτωση των δειγμάτων με τον νανοπηλό ζυγίστηκε επίσης και η συγκέντρωσή του στο ποσοστό του αμύλου). Ακολούθησε η διάλυση της αμυλόζης με το μυριστικό οξύ με την προσθήκη καυστικού καλίου 0,1M μέχρι τα 100gr, σύμφωνα με την αλκαλική μέθοδο συμπλοκοποίησης (Μαρινοπούλου, 2016). Στην συνέχεια τοποθετήθηκε μαγνήτης στο εσωτερικό και το ποτήρι καλύφθηκε με φύλλο αλουμινίου ώστε να αποφευχθούν πιθανόν απώλειες λόγω εξάτμισης. Το ποτήρι ζέσεως τοποθετήθηκε μέσα σε ένα δεύτερο ποτήρι ζέσεως των 2000ml το οποίο περιείχε ποσότητα νερού ώστε να καλύψει ελαφρώς την ποσότητα του δείγματος του πρώτου ποτηριού, το οποίο έχει ήδη θερμανθεί στη θερμοκρασία των 80°C πάνω σε θερμαινόμενο μαγνητικό αναδευτήρα. Εκεί εφαρμόστηκε έντονη ανάδευση για μιάμιση ώρα σε σταθερή θερμοκρασία των 80°C. Ακολούθησε η εξουδετέρωση του δείγματος με την προσθήκη πυκνού υδροχλωρικού οξέως μέχρι την πτώση του pH το 6. Τοποθετήθηκε εκ νέου στον αναδευτήρα όπου και συνεχίστηκε η ανάδευση για μισή ώρα ακόμα σε χαμηλές στροφές και στην ίδια θερμοκρασία. Τελικό στάδιο η παραμονή του δείγματος για ακόμα μισή ώρα στην ίδια θερμοκρασία σε αδράνεια, δηλαδή χωρίς την παραμικρή ανάδευση. Μετά το πέρας και αυτού του χρόνου το δείγμα τοποθετήθηκε σε 3 ορθογώνιες φόρμες χύτευσης Teflon(Πολυτετραφθοροαιθυλένιο-PTFE) (20-25gr/διαλύματος ανά φόρμα), οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν λόγω των αντικολλητικών ιδιοτήτων τους ώστε η αποκόλληση των δειγμάτων να γίνει με ευκολία και

χωρίς καταπόνηση των μηχανικών τους ιδιοτήτων. Μετά την τοποθέτηση του διαλύματος στην φόρμα πραγματοποιήθηκε ξήρανση σε κλίβανο στους 30°C για 24 ώρες.



Σχήμα 12: Φόρμα χύτευσης Teflon (δεξιά), θερμοπλαστικό νανοσύνθετο φιλμ (αριστερά) (Καπίδης & Καρατζίος, 2017)

4.3 Μέθοδοι ανάλυσης

Όλα τα δείγματα πριν τις δοκιμές αφέθηκαν να ισορροπήσουν στο πυραντήριο για 7 ημέρες στους 20 °C με σχετική υγρασία 40%.

4.3.1 Μέτρηση πάχους των φιλμ

Πραγματοποιήθηκε με την βοήθεια παχύμετρου ακρίβειας 0,001 inch από 3 διαφορετικά σημεία του φιλμ και ο μέσος όρος χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων

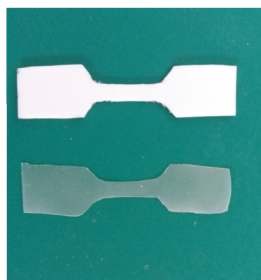
4.3.2 Προσδιορισμός υγρασίας

Ποσότητα δείγματος ζυγίστηκε με ακρίβεια 0,0001gr σε αναλυτικό ζυγό και τοποθετήθηκε σε φύλλο αλουμινίου. Πραγματοποιήθηκε ξήρανση σε φούρνο κενού στους 60°C για 24 ώρες, έπειτα τα δείγματα αφέθηκαν στο εσωτερικό ενός αφυγραντήρα και ζυγίστηκαν ξανά. Το ποσοστό υγρασίας υπολογίστηκε από τον παρακάτω τύπο:

$$\% \text{Υγρασία} = \frac{\text{Αρχικό βάρος} - \text{Τελικό βάρος}}{\text{Αρχικό βάρος}} * 100$$

4.3.3 Δοκιμή εφελκυσμού

Το πείραμα του εφελκυσμού πραγματοποιήθηκε με την βοήθεια του οργάνου μέτρησης της υφής των τροφίμων. Από την κάθε φόρμα Teflon έγινε εξαγωγή με το νυστέρι 3 δοκιμίων, όπως φαίνεται στο σχήμα 13.

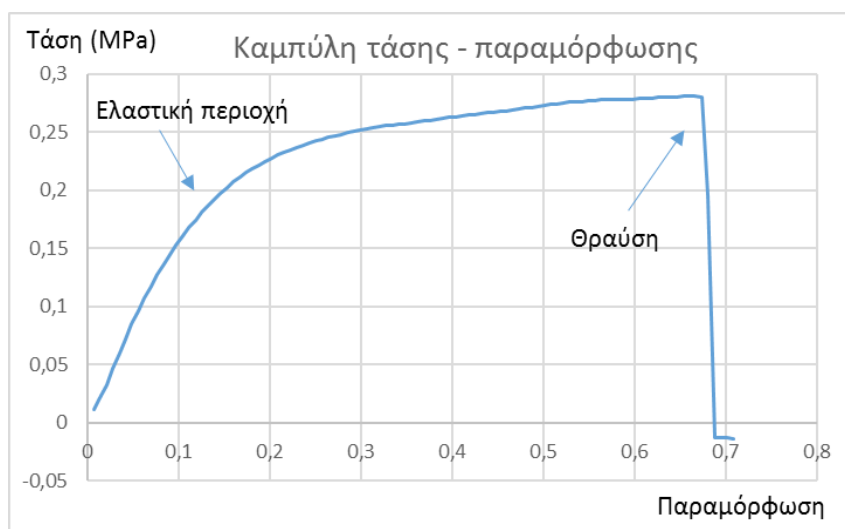


Σχήμα 13: Δοκίμιο εφελκυσμού (Καπίδης & Καρατζίος, 2017)

Χρησιμοποιήθηκε μοντέλο συγκεκριμένων διαστάσεων από Teflon ώστε να γίνει πιο εύκολη η κοπή του δείγματος πάνω στο πρότυπο. Το συνολικό μήκος των δοκιμών ήταν 6,5cm, το πλάτος των δύο άκρων 1,5cm, και το πλάτος της στένωσης 0,5cm. Η ταχύτητα της κεφαλής ορίστηκε σε 0,25 mm/s και η συλλογή των δεδομένων (Data acquisition) στο 5. Το δοκίμιο προσαρμόστηκε στις λαβές του οργάνου στις οποίες τοποθετήθηκε και καουτσούκ για την αποφυγή καταπόνησης των δειγμάτων.

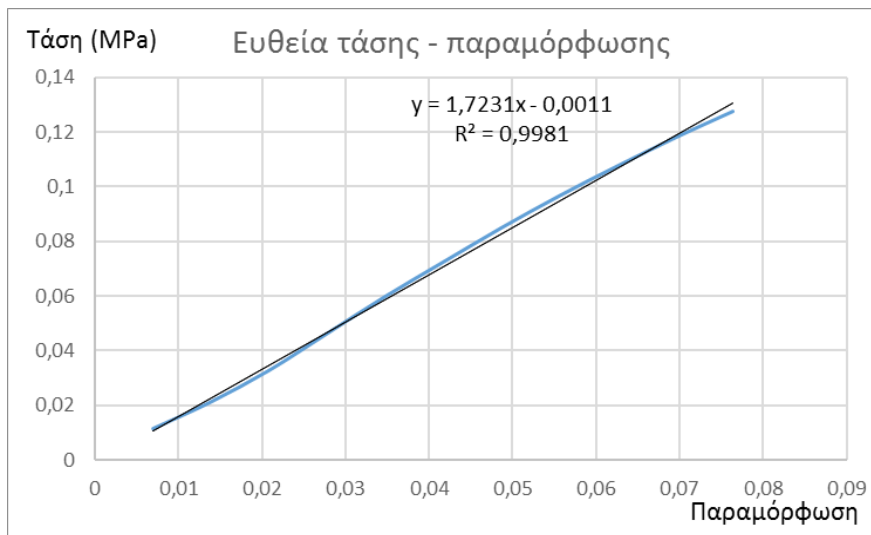
- Πραγματική τάση είναι η ορθή τάση που αναπτύσσεται στη διατομή του δοκιμίου εφελκυσμού και ισούται με $\sigma = F/A$, (άξονας των y) όπου F το στιγμιαίο εφελκυστικό φορτίο που ασκείται στο δοκίμιο και A το εμβαδόν της στιγμιαίας επιφάνειας διατομής του δοκιμίου. Στην προκειμένη περίπτωση η διατομή του δοκιμίου ήταν το πλάτος επί το μήκος του.
- Η πραγματική παραμόρφωση είναι η ορθή παραμόρφωση του δοκιμίου εφελκυσμού και ορίζεται από τη σχέση $\epsilon = \Delta l/l$, όπου Δl είναι η επιμήκυνση του δοκιμίου και l το αρχικό του μήκος. Στην προκειμένη περίπτωση η επιμήκυνση ήταν η απόσταση που μετακινήθηκε η κεφαλή.

Στο σχήμα 14 απεικονίζεται μια χαρακτηριστική καμπύλη τάσης – παραμόρφωσης για το δοκίμιο με σύσταση 7% αμυλο, 3,5% γλυκερόλη και 0% MMT.



Σχήμα 14: Καμπύλη τάσης – παραμόρφωσης για το φιλμ με σύσταση 7% σύμπλοκα, 3,5% γλυκερόλη και 0% MMT. Διακρίνονται η γραμμική περιοχή, η ελαστική περιοχή και το σημείο θραύσης του φιλμ.

Ακολούθησε η αποκοπή σημείων της καμπύλης, ούτως ώστε να απομονωθεί η ελαστική περιοχή και να προκύψει μία ευθεία της οποίας η κλίση θα αντιστοιχεί στο μέτρο Young του συγκεκριμένου φιλμ. Η αποκοπή αυτή έγινε με τη βοήθεια του συντελεστή γραμμικότητας R^2 . Συγκεκριμένα, ο συντελεστής R^2 συγκρίνει τις εκτιμώμενες και τις πραγματικές τιμές y και η τιμή του κυμαίνεται από 0 έως 1. Εάν ο συντελεστής προσδιορισμού είναι 1, υπάρχει πλήρης γραμμική συσχέτιση στο δείγμα — δηλαδή δεν υπάρχει διαφορά ανάμεσα στην υπολογισμένη τιμή y και την πραγματική τιμή y . Αντίθετα, αν ο συντελεστής προσδιορισμού είναι 0, η εξίσωση παλινδρόμησης δεν είναι χρήσιμη για την πρόβλεψη τιμών του y . Επομένως στην καμπύλη τάσης - παραμόρφωσης για κάθε φιλμ, έγινε η αποκοπή σημείων μέχρι την επιθυμητή τιμή του R^2 και προέκυπτε περίπου 0,98 – 0,99 για κάθε φιλμ αντίστοιχα. Από την αποκοπή των σημείων της καμπύλης τάσης - παραμόρφωσης προέκυψε η ευθεία του σχήματος 15, της οποίας η κλίση εκφράζει και το αντίστοιχο μέτρο Young.



Σχήμα 15: Ευθεία τάσης – παραμόρφωσης, που προέκυψε από την αποκοπή των σημείων της καμπύλης μέχρι παραμόρφωση 7,6% και συντελεστή προσδιορισμού R^2 0,9981.

Από την κλίση της παραπάνω ευθείας: $y = 1.7231x + 0.0011$ για το φιλμ με σύσταση 7% σύμπλοκα, 3,5% γλυκερόλη και 0% MMT, προκύπτει ότι το μέτρο Young ισούται με 1,7231 MPa.

Η παραπάνω διαδικασία ακολουθήθηκε για όλους τους πιθανούς συνδυασμούς με 7% άμυλο και το ποσοστό της παραμόρφωσης διατηρήθηκε μέχρι 7,6%.

- Η παραμόρφωση θραύσης προκύπτει από την παραμόρφωση του δοκιμίου εφελκυσμού ($\epsilon = \Delta l/l$) που αντιστοιχεί την στιγμή που σπάει (θραύση) το φιλμ ($\sigma = F/A$).
- Η μέγιστη αντοχή στον εφελκυσμό είναι η μεγαλύτερη τιμή της τάσης ($\sigma = F/A$), που εφαρμόστηκε σε κάθε φιλμ.

4.3.4 Συνεστιακή μικροσκοπία σάρωσης με Laser

Τα δείγματα παρατηρήθηκαν σε συνεστιακό μικροσκόπιο σάρωσης με laser (LSM 700, Carl Zeiss, Germany) σε μήκος κύματος διέγερσης 488 nm και ένταση laser 3% με τις εξής ρυθμίσεις: άνοιγμα οπής 30μm, master gain 1000, digital gain 1,19, digital offset 0,00.

4.3.5 Στατιστική ανάλυση

Η εξέταση των μεταβολών στις μελετώμενες μεταβλητές (μέτρο Young, παραμόρφωση θραύσης, μέγιστη αντοχή στον εφελκυσμό, πάχος και υγρασία) πραγματοποιήθηκε με ανάλυση της διακύμανσης 2 παραγόντων – two way ANOVA. Ως πρώτος παράγοντας ορίστηκε η συγκέντρωση γλυκερόλης (GLY) ο οποίος αποτελείται από 3 επίπεδα (3,5% - 7% - 14%) και ως δεύτερος η συγκέντρωση μοντομοριλλονίτη (MMT) ο οποίος αποτελείται από 3 επίπεδα (0% - 3% - 5%). Τα επίπεδα και των δύο παραγόντων έχουν ποσοτική σχέση μεταξύ τους. Οι στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0,05$) μεταξύ των επιπέδων των δύο παραγόντων καθώς και της αλληλεπίδρασης τους εκτιμήθηκαν γραφικά αλλά και με τη βοήθεια του ελέγχου σύγκρισης των κατά ζεύγη μέσων όρων (έλεγχος Tukey). Οι αλληλεπιδράσεις εκτιμήθηκαν με τη χρήση των 95% ορίων εμπιστοσύνης των μέσων όρων, οι οποίοι διαφέρουν σημαντικά όταν τα όρια δεν επικαλύπτονται (Πετρίδης, 2012). Ο έλεγχος της κανονικής κατανομής πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια του ελέγχου Ryan-Joiner στη στήλη των υπολειμμάτων ενώ για την ομοιογένεια των διακυμάνσεων χρησιμοποιήθηκε το γράφημα των υπολειμμάτων με τους μέσους όρους (Βλαχάβας, 2012). Σε περιπτώσεις μη κανονικής κατανομής και / ή ανομοιογένειας των διακυμάνσεων πραγματοποιήθηκε μετασχηματισμός Box-Coxέτσι ώστε να βρεθεί και να εφαρμοσθεί ο καταλληλότερος μετασχηματισμός. Η στατιστική ανάλυση πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του πακέτου Minitab 18.

5. Αποτελέσματα και συζήτηση

5.1 Διερεύνηση μεθόδου παρασκευής και ιδανικής σύστασης των φιλμ

Αρχικά πραγματοποιήθηκε έρευνα ώστε να βρεθεί το καταλληλότερο εύρος συγκεντρώσεων των βασικών συστατικών (σύμπλοκα, γλυκερόλη, μοντμοριλονίτης) ώστε τα τελικά δείγματα να ήταν διαχειρίσιμα και ικανά να προσφέρουν χρήσιμα αποτελέσματα. Παρασκευάστηκαν δείγματα με σταθερές συγκεντρώσεις συμπλόκων 3% και 5% αντίστοιχα, όπου προστέθηκαν σε αυτά τα αντίστοιχα ποσοστά γλυκερόλης και MMT (3,5%, 7%, 14% για την γλυκερόλη και 0%, 3% και 5% για τον MMT). Ωστόσο μετά την έγχυση των αιωρημάτων στις φόρμες Teflon και την ξήρανση σε κλίβανο για 24h, τα περισσότερα δείγματα δεν αποκόλλονταν από τις φόρμες, ενώ σε πολλές περιπτώσεις, παρατηρήθηκε ο σχηματισμός ημιτελούς φιλμ (υψηλή παρουσία τρυπών στην επιφάνεια του φιλμ). Αντιθέτως, στα δείγματα με 7% ποσοστό συμπλόκων, παρατηρήθηκε ο σχηματισμός ομοιόμορφων φιλμ, με ακέραια επιφάνεια, εύκολη αποκόλληση από τις φόρμες και εύκολη διαχειρισιμότητα κατά την μελέτη των μηχανικών τους ιδιοτήτων.

5.2 Πάχος των φιλμ

Ο Πίνακας 4 δείχνει τους μέσους όρους του πάχους για κάθε επίπεδο των μελετώμενων παραγόντων (γλυκερόλη, μοντμοριλονίτης).

Πίνακας 4: Μέσοι όροι του πάχους (mm)

		Πάχος (mm)		
		GLY		
		3,5%	7%	14%
MMT	0%	0,432	0,406	0,828
	3%	0,686	0,584	0,889
	5%	0,498	0,533	0,940

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η προσθήκη 14% γλυκερόλης φαίνεται να αύξησε σημαντικά το πάχος των φιλμ σε σχέση με τις υπόλοιπες ποσότητες γλυκερόλης, ενώ αντίθετα η προσθήκη MMT, δεν φαίνεται να επηρέασε ιδιαίτερα την παραπάνω παράμετρο.

5.3 Ποσοστό υγρασίας

Ο Πίνακας 5 δείχνει τους μέσους όρους της υγρασίας για κάθε επίπεδο των μελετώμενων παραγόντων (γλυκερόλη, μοντμοριλονίτης).

Πίνακας 5: Μέσοι όροι της υγρασίας (%)

		Υγρασία (%)		
		GLY		
		3,5%	7%	14%
MMT	0%	30,5	62,0	73,8
	3%	54,4	68,9	75,0
	5%	60,7	72,0	89,9

Η προσθήκη γλυκερόλης καθώς και του MMT, αύξησαν σταδιακά την υγρασία των φιλμ, όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα.

5.4 Μελέτη μηχανικών ιδιοτήτων των φιλμ

5.4.1 Μέτρο ελαστικότητας – Μέτρο Young

Ο Πίνακας 6 δείχνει τους μέσους όρους του μέτρου Young για κάθε επίπεδο των μελετώμενων παραγόντων (γλυκερόλη, μοντμοριλλονίτης).

Πίνακας 6: Μέσοι όροι του μέτρου Young

		Μέτρο Young (MPa)					
		GLY					
		3,5%	+/- ΤΥΠΙΚΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗ	7%	+/- ΤΥΠΙΚΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗ	14%	+/- ΤΥΠΙΚΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗ
MMT	0%	1,512	0,403	0,424	0,262	0,023	0,005
	3%	1,029	0,212	0,318	0,122	0,031	0,025
	5%	1,614	0,199	0,298	0,037	0,050	0,069

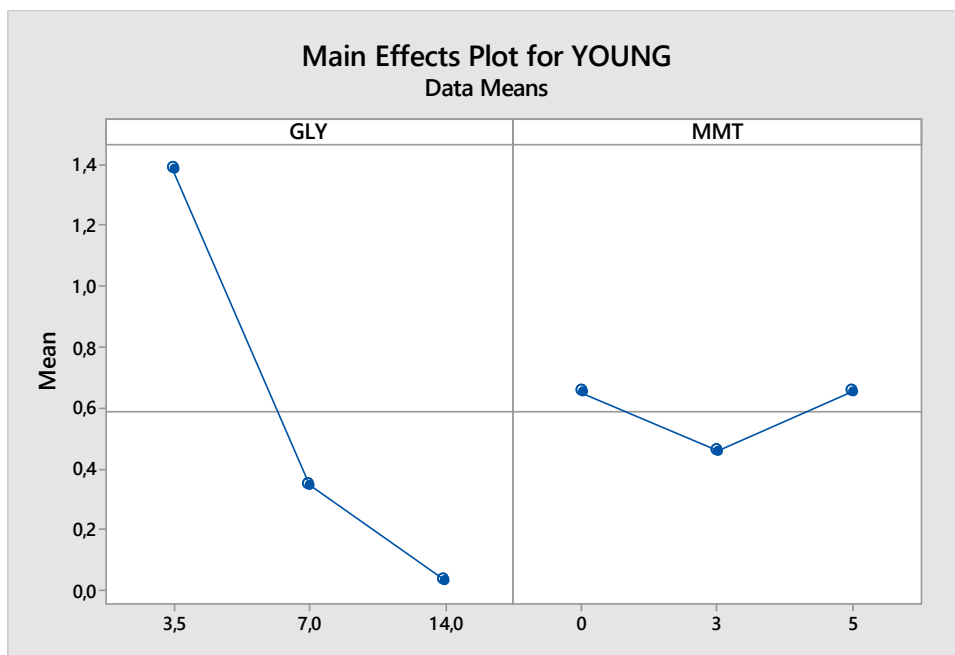
Μετά τη χρήση της ANOVA φαίνεται ότι η διαφοροποίηση της ποσότητας γλυκερόλης επηρεάζει στατιστικά σημαντικά το μέτρο Young ($p < 0,05$), ενώ δεν επηρεάζει στατιστικά σημαντικά η μεταβολή της ποσότητας του μοντμοριλλονίτη ($p > 0,05$) όπως και η αλληλεπίδραση των δύο παραγόντων ($p > 0,05$). Λόγω του ότι η τιμή F της ANOVA του παράγοντα GLY είναι κατά πολύ μεγαλύτερη των υπολοίπων συμπεραίνεται ότι η προσθήκη γλυκερόλης επηρεάζει περισσότερο τη μελετώμενη μεταβλητή (Παράρτημα). Όπως φαίνεται στο Σχήμα 16, η προσθήκη γλυκερόλης έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του μέτρου Young όπως και η προσθήκη μοντμοριλλονίτη για συγκεντρώσεις έως 3%. Η περαιτέρω αύξηση του MMT από 3% σε 5% επιφέρει μία μικρή αύξηση στο μέτρο Young. Η κατάταξη των μέσων όρων σύμφωνα με τον έλεγχο του Tukey για τη γλυκερόλη είναι η εξής: 3,5 % GLY > 7% GLY > 14% GLY, ενώ για τον μοντμοριλλονίτη είναι: 5% MMT = 3% MMT = 0% MMT. Η κατάταξη των μέσων των συνδυασμένων επιπέδων των δύο παραγόντων σύμφωνα με τον έλεγχο Tukey φαίνεται στον Πίνακα 7.

Πίνακας 7: Κατάταξη μέσων όρων του μέτρου Young των συνδυασμένων επιπέδων των δύο παραγόντων σύμφωνα με τον Tukey

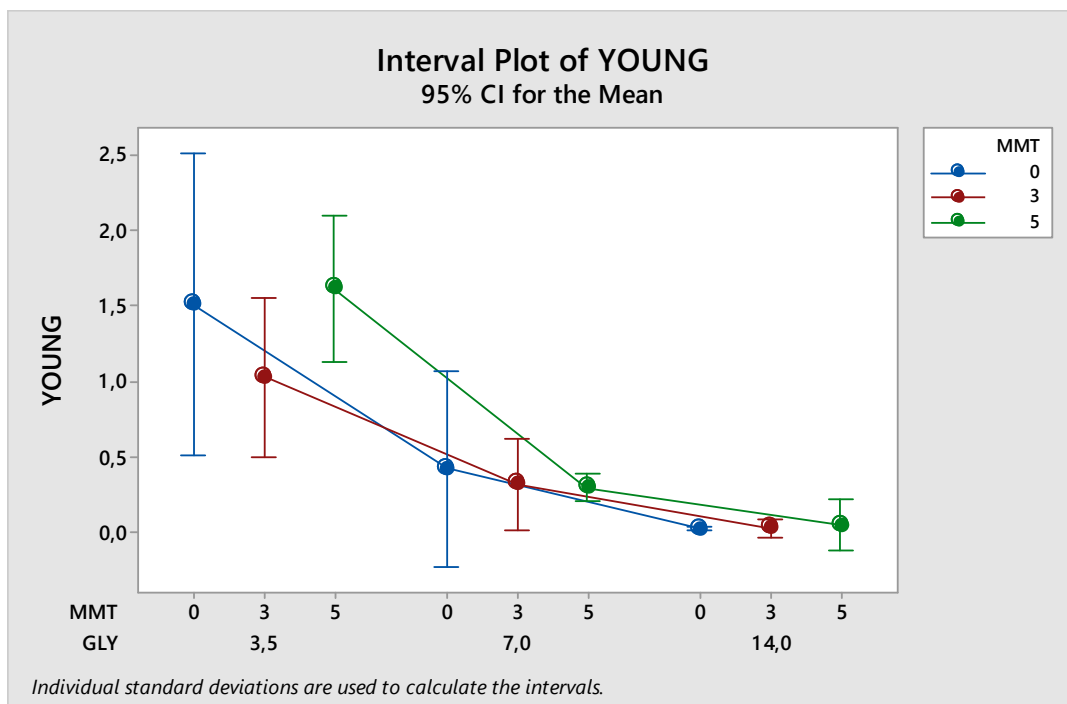
GLY*MMT	N	Mean	Grouping
3,5 % * 5%	3	1,61737	A
3,5% * 0%	3	1,51163	A B
3,5% * 3%	3	1,02867	B
7,0% * 0%	3	0,42383	C
7,0% * 3%	3	0,31823	C
7,0% * 5%	3	0,29840	C
14,0% * 5%	3	0,05010	C
14,0% * 3%	3	0,03097	C
14,0% * 0%	3	0,02323	C

Μέσοι όροι οι οποίοι δεν συμμερίζονται το ίδιο γράμμα διαφέρουν στατιστικά σημαντικά. Σύμφωνα με τα 95% όρια εμπιστοσύνης (Σχήμα 17), η προσθήκη γλυκερόλης από 3,5% σε 7% έχει ως αποτέλεσμα την

απότομη μείωση του μέτρου Young, αλλά με τη περαιτέρω αύξηση της από 7% σε 14% η τάση αυτή ελαττώνεται. Επίσης, φαίνεται ότι η προσθήκη μοντμοριλλονίτη αυξάνει το μέτρο Young σε 3,5% γλυκερόλη, ενώ δεν το επηρεάζει όταν η συγκέντρωση γλυκερόλης είναι 7% και 14% αντίστοιχα



Σχήμα 16: Επίδραση της ποσότητας γλυκερόλης και μοντμοριλλονίτη στο μέτρο Young



Σχήμα 17: 95% όρια εμπιστοσύνης του μέτρου Young σε σχέση με τη ποσότητα γλυκερόλης και MMT

5.4.2 Μέγιστη αντοχή στον εφελκυσμό

Ο Πίνακας 8 δείχνει τους μέσους όρους της μέγιστης αντοχής στον εφελκυσμό για κάθε επίπεδο των μελετώμενων παραγόντων (γλυκερόλη, μοντμοριλλονίτης).

Πίνακας 8: Μέσοι όροι μέγιστης αντοχής στον εφελκυσμό

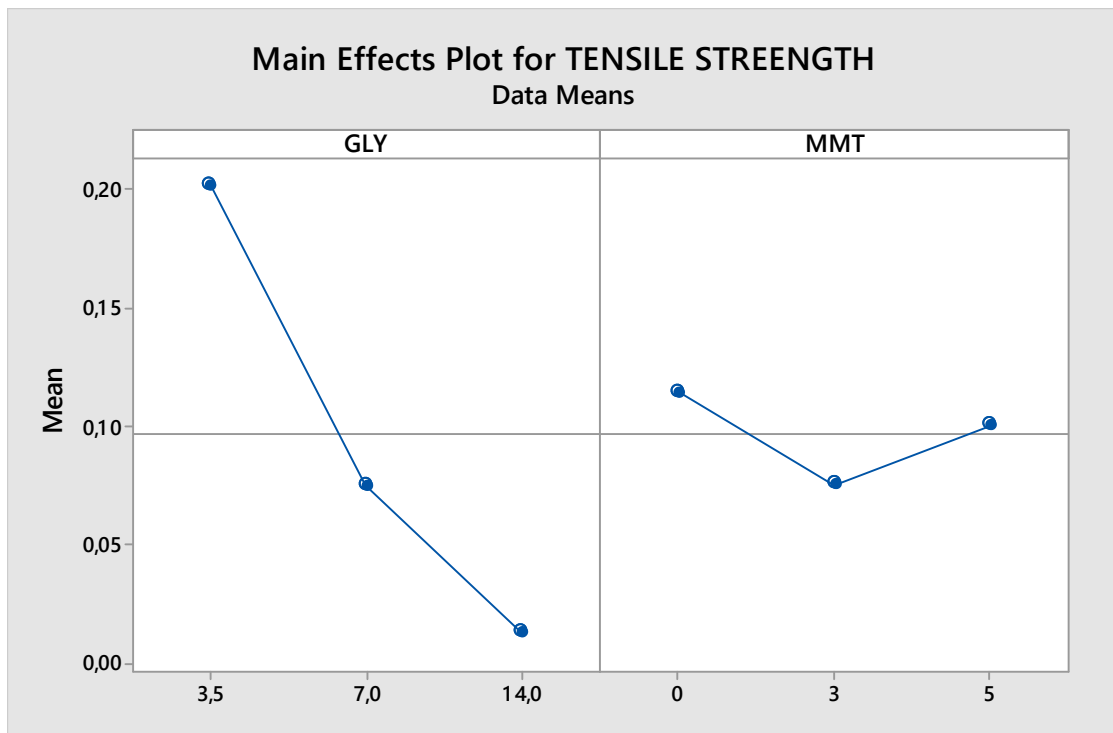
		Μέγιστη αντοχή στον εφελκυσμό (MPa)					
		GLY					
		3,5%	+/- ΤΥΠΙΚΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗ	7%	+/- ΤΥΠΙΚΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗ	14%	+/- ΤΥΠΙΚΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗ
MMT	0%	0,232	0,042	0,100	0,054	0,011	0,005
	3%	0,155	0,030	0,062	0,005	0,010	0,005
	5%	0,219	0,024	0,063	0,009	0,019	0,022

Η ANOVA έδειξε ότι η προσθήκη γλυκερόλης και MMT επηρεάζουν στατιστικά σημαντικά την μέγιστη αντοχή στον εφελκυσμό ($p < 0,05$). Αντίθετα, η αλληλεπίδραση των δύο παραπάνω παραγόντων δεν είναι στατιστικά σημαντική ($p > 0,05$). Λόγω του ότι η τιμή F της ANOVA του παράγοντα GLY είναι κατά πολύ μεγαλύτερη των υπολοίπων, συμπεραίνεται ότι η προσθήκη γλυκερόλης επηρεάζει περισσότερο τη μελετώμενη μεταβλητή (Παράρτημα). Με βάση το Σχήμα 18, η προσθήκη γλυκερόλης έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της μέγιστης αντοχής στον εφελκυσμό. Η προσθήκη μοντμοριλλονίτη από 0% σε 3% μειώνει την αντοχή στον εφελκυσμό ενώ από 3% σε 5% την αυξάνει. Η κατάταξη των μέσων όρων σύμφωνα με τον έλεγχο του Tukey για τη γλυκερόλη είναι η εξής: 3,5% GLY > 7% GLY > 14% GLY, ενώ για τον μοντμοριλλονίτη: (0% MMT = 5% MMT) > (5% MMT = 3% MMT). Η κατάταξη των μέσων των συνδυασμένων επιπέδων των δυο παραγόντων σύμφωνα με τον έλεγχο Tukey φαίνεται στον Πίνακα 9.

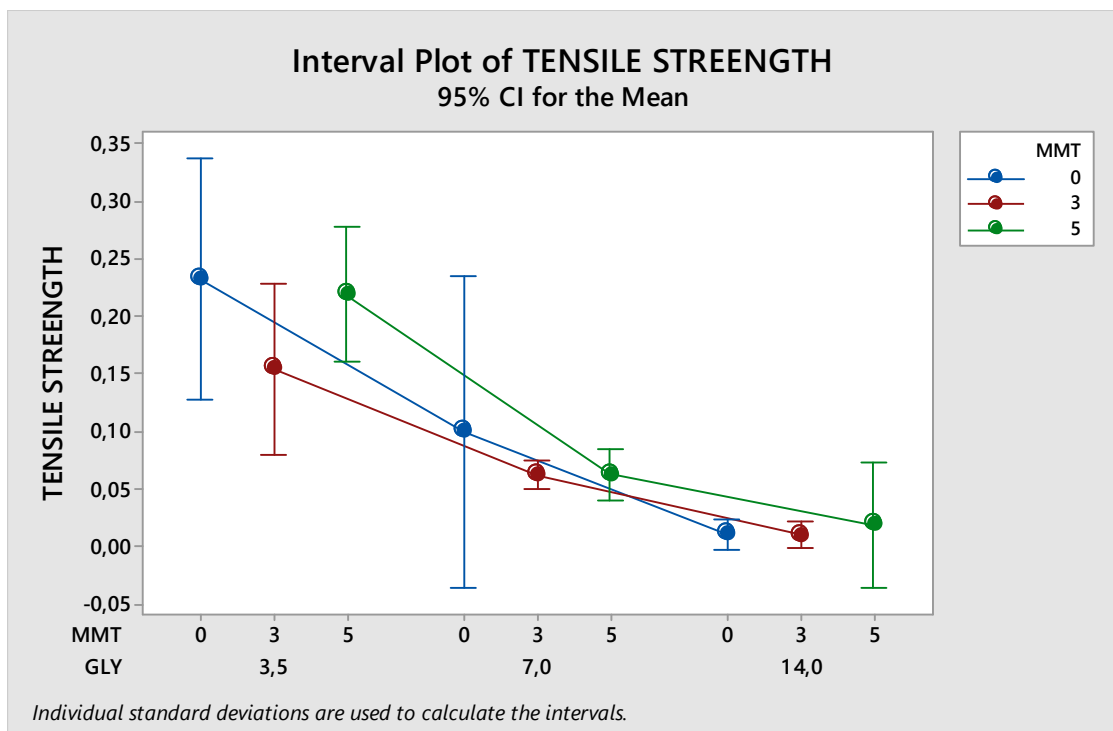
Πίνακας 9: Κατάταξη μέσων όρων της αντοχής στον εφελκυσμό των συνδυασμένων επιπέδων των δύο παραγόντων σύμφωνα με τον Tukey

GLY*MMT	N	Mean	Grouping
3,5% * 0%	3	0,232463	A
3,5% * 5%	3	0,219193	A
3,5% * 3%	3	0,154508	A B
7,0% * 0%	3	0,100060	B C
7,0% * 5%	3	0,062698	C D
7,0% * 3%	3	0,062218	C D
14,0% * 5%	3	0,019090	D
14,0% * 0%	3	0,010911	D
14,0% * 3%	3	0,010271	D

Μέσοι όροι οι οποίοι δεν συμμερίζονται το ίδιο γράμμα διαφέρουν στατιστικά σημαντικά. Σύμφωνα με τα 95% όρια εμπιστοσύνης (Σχήμα 19), η αύξηση της ποσότητας γλυκερόλης από 3,5% σε 14% επιφέρει μικρή σταδιακή μείωση της αντοχής στον εφελκυσμό. Η προσθήκη μοντμοριλλονίτη δεν επηρεάζει διαφορετικά την αντοχή στον εφελκυσμό, παρά μόνο την αυξάνει όταν η συγκέντρωση γλυκερόλης είναι 3,5% και μόνο για 5% μοντμοριλλονίτη.



Σχήμα 18: Επίδραση της ποσότητας γλυκερόλης και μοντμοριλλονίτη στην αντοχή στον εφελκυσμό



Σχήμα 19: 95% όρια εμπιστοσύνης της αντοχής στον εφελκυσμό σε σχέση με τη ποσότητα γλυκερόλης και μοντμοριλλονίτη

5.4.3 Παραμόρφωση θραύσης

Ο Πίνακας 10 δείχνει τους μέσους όρους της παραμόρφωσης θραύσης για κάθε επίπεδο των μελετώμενων παραγόντων (γλυκερόλη, μοντμοριλλονίτης).

Πίνακας 10: Μέσοι όροι μέγιστης παραμόρφωσης θραύσης

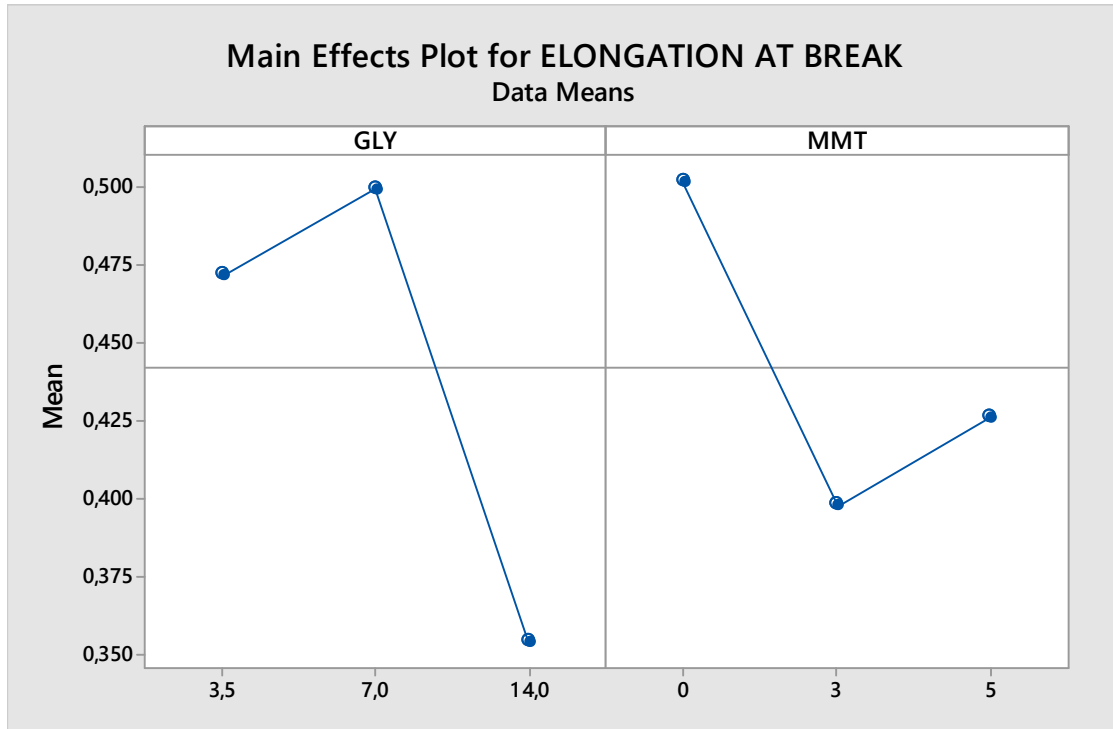
		Παραμόρφωση θραύσης					
		GLY					
		3,5%	+/- ΤΥΠΙΚΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗ	7%	+/- ΤΥΠΙΚΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗ	14%	+/- ΤΥΠΙΚΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗ
MMT	0%	0,523	0,257	0,597	0,127	0,384	0,207
	3%	0,398	0,081	0,452	0,088	0,343	0,088
	5%	0,493	0,055	0,449	0,095	0,336	0,076

Η προσθήκη γλυκερόλης, μοντμοριλλονίτη καθώς και η αλληλεπίδραση των δύο αυτών παραγόντων δεν επηρεάζει στατιστικά σημαντικά την επιμήκυνση κατά τη θραύση ($p > 0,05$). Οι τιμές F της ANOVA για τη γλυκερόλη και τον μοντμοριλλονίτη δε διαφέρουν σε μεγάλο βαθμό (Παράρτημα), οπότε και οι δύο επηρεάζουν με παρόμοια ισχύ τη μελετώμενη μεταβλητή. Στο σχήμα 20, φαίνεται ότι η προσθήκη γλυκερόλης σε συγκεντρώσεις από 3,5% σε 7% αυξάνει την παραμόρφωση θραύσης ενώ από 7% σε 14% την μειώνει. Αντίθετα η προσθήκη MMT από 0% σε 3% μειώνει την παραμόρφωση θραύσης ενώ από 3% σε 5% την αυξάνει. Η κατάταξη των μέσων όρων σύμφωνα με τον έλεγχο του Tukey για τη γλυκερόλη είναι η εξής: 3,5 % GLY = 7% GLY = 14% GLY, όπως είναι και για τον μοντμοριλλονίτη: 0% MMT = 3% MMT = 5% MMT. Η κατάταξη των μέσων των συνδυασμένων επιπέδων των δυο παραγόντων σύμφωνα με τον έλεγχο Tukey φαίνεται στον Πίνακα 11.

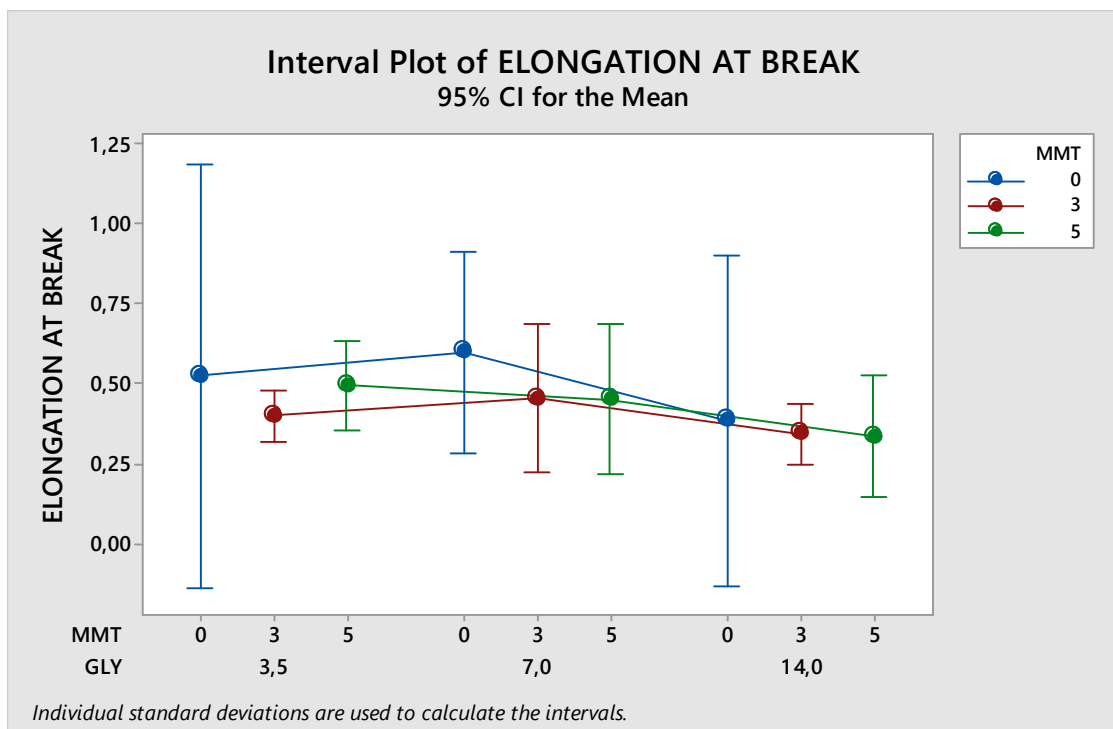
Πίνακας 11: Κατάταξη μέσων όρων της παραμόρφωσης θραύσης των συνδυασμένων επιπέδων των δύο παραγόντων σύμφωνα με τον Tukey

GLY*MMT	N	Mean	Grouping
7,0% * 0%	3	0,597167	A
3,5% * 0%	3	0,523093	A
3,5% * 5%	3	0,493000	A
7,0% * 3%	3	0,451796	A
7,0% * 5%	3	0,449019	A
3,5% * 3%	3	0,398093	A
14,0% * 0%	3	0,384204	A
14,0% * 3%	3	0,342537	A
14,0% * 5%	3	0,335593	A

Μέσοι όροι οι οποίοι δεν συµμερίζονται το ίδιο γράµµα διαφέρουν στατιστικά σηµαντικά. Σύμφωνα µε τα 95% όρια εµπιστοσύνης (Σχήµα 21), η προσθήκη γλυκερόλης όπως και του μοντμοριλλονίτη, δεν επηρεάζει σηµαντικά την παραμόρφωση θραύσης.



Σχήμα 20: Επίδραση της ποσότητας γλυκερόλης και μοντμοριλλονίτη στην παραμόρφωση θραύσης

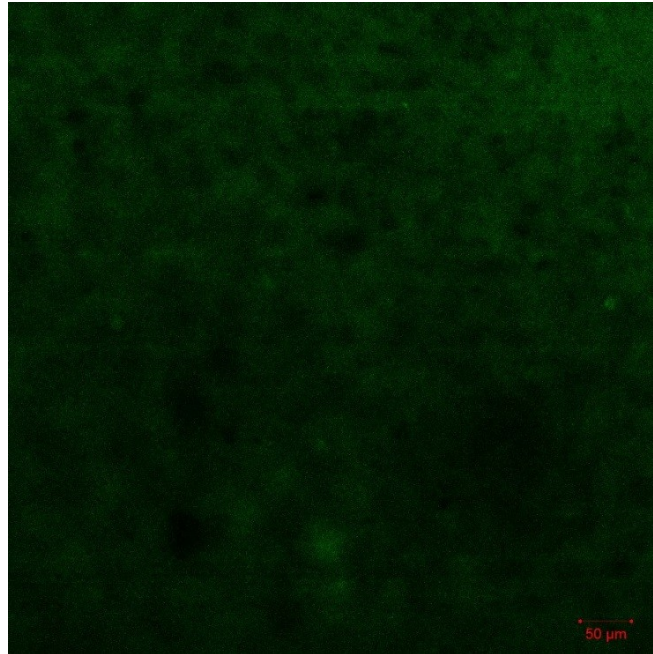


Σχήμα 21: 95% όρια εμπιστοσύνης της παραμόρφωσης θραύσης σε σχέση με τη ποσότητα γλυκερόλης και μοντμοριλλονίτη

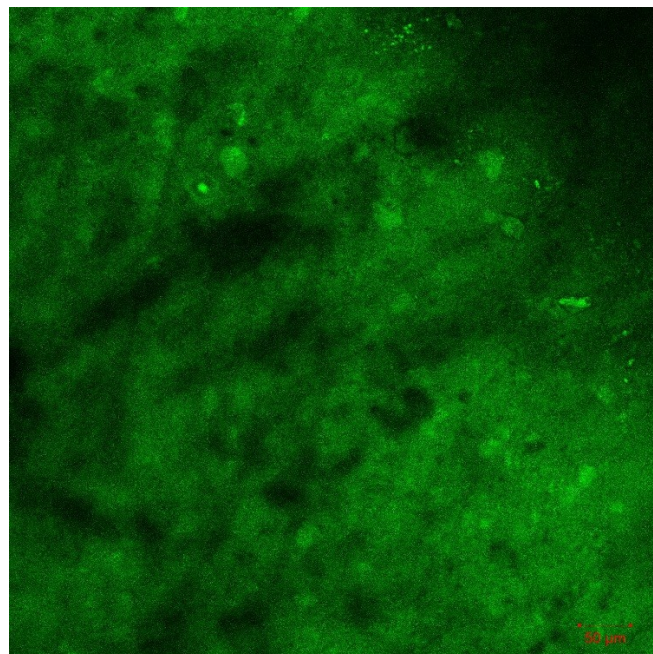
5.4 Συνεστιακή μικροσκοπία σάρωσης με Laser

Τα φιλμ παρατηρήθηκαν σε συνεστιακό μικροσκόπιο σάρωσης με laser (LSM 700, Carl Zeiss, Germany) σε μήκος κύματος διέγερσης 488 nm και ένταση laser 3% με τις εξής ρυθμίσεις: άνοιγμα οπής 30μm, master gain 1000, digital gain 1,19, digital offset 0,00.

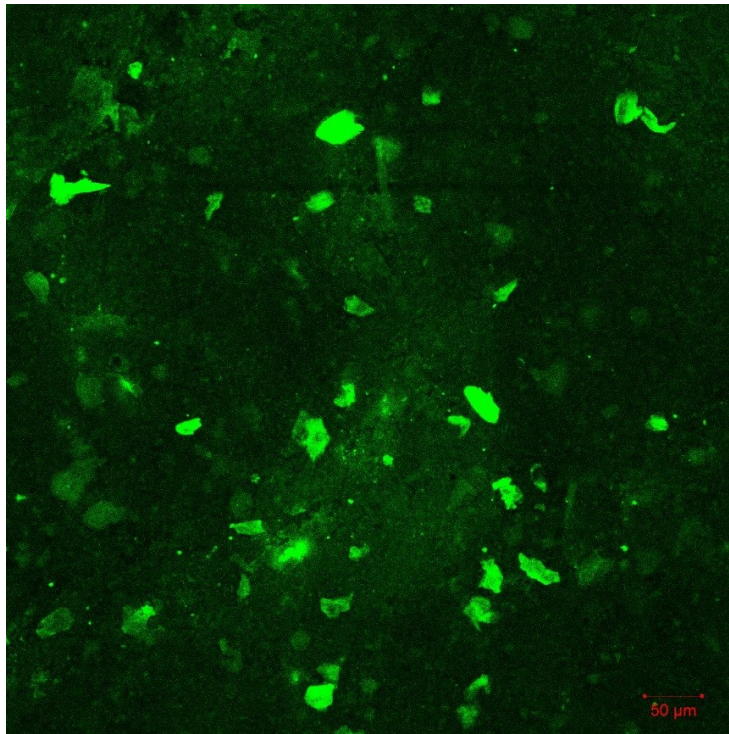
Στο Σχήμα 22 δεν παρατηρείται κάποιο σώμα στο μείγμα το οποίο να προκαλεί φθορισμό. Αντίθετα με τη προσθήκη 5% μοντοριλλονίτη παρατηρούνται περιοχές με έντονο φθορισμό, ο οποίος κατά πάσα πιθανότητα οφείλεται στην προσθήκη του φυλλοπυριτικού (Σχήματα 23, 24 και 25).



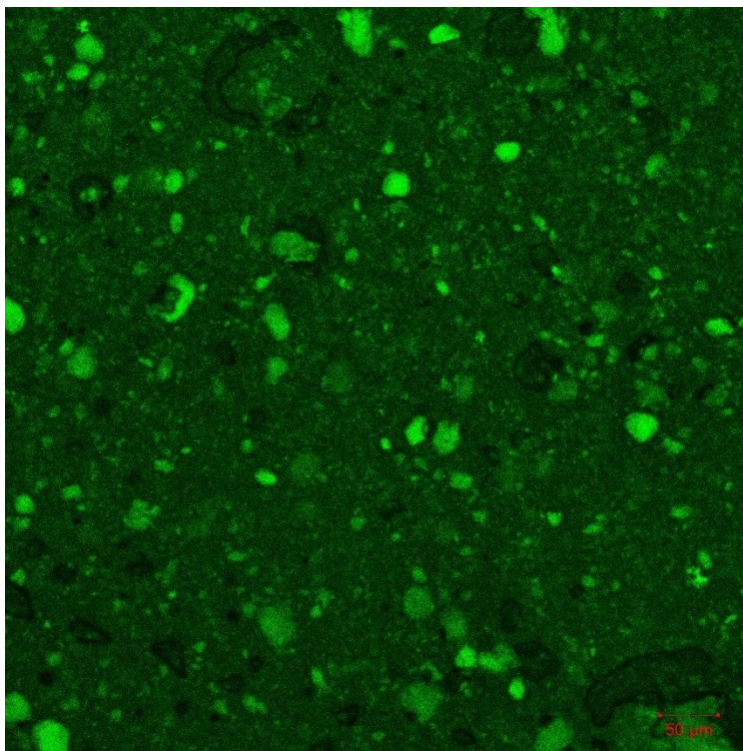
Σχήμα 22: Φωτογραφία από μικροσκόπιο φθορισμού για το δείγμα 7% άμυλο – 3,5% γλυκερόλη



Σχήμα 23: Φωτογραφία από μικροσκόπιο φθορισμού για το δείγμα 7% άμυλο – 3,5% γλυκερόλη – 5% μοντοριλλονίτης



Σχήμα 24: Φωτογραφία από μικροσκόπιο φθορισμού για το δείγμα 7% άμυλο – 7% γλυκερόλη – 5% μοντοριλλονίτης



Σχήμα 25: Φωτογραφία από μικροσκόπιο φθορισμού για το δείγμα 7% άμυλο – 14% γλυκερόλη – 5% μοντοριλλονίτης

5.5 Σχολιασμός αποτελεσμάτων

Η μεγαλύτερη αύξηση του πάχους των φιλμ, παρατηρήθηκε κατά την προσθήκη 14% γλυκερόλης, σε σχέση με τις υπόλοιπες αναλογίες (3,5% και 7%). Το αποτέλεσμα αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι, η προσθήκη γλυκερόλης σε ένα σύστημα πολυμερούς, αυξάνει τις αποστάσεις μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων, με αποτέλεσμα την αύξηση του ελεύθερου χώρου ανάμεσά τους και έτσι το πάχος του φιλμ αυξάνεται. (Vieira et al., 2011). Επιπλέον, η προσθήκη MMT δεν φαίνεται να επηρέασε σημαντικά σε καμία αναλογία, το πάχος των φιλμ. Σε αυτό μπορεί να οφείλεται η καλή διασπορά του φυλλοπυριτικού ανάμεσα στις πολυμερικές αλυσίδες, χωρίς να επηρεάζει έτσι τις αποστάσεις μεταξύ των αλυσίδων και άρα το πάχος των φιλμ.

Όσον αφορά την υγρασία των δειγμάτων, παρατηρείται σταδιακή αύξηση στα αποτελέσματα του πίνακα 5, παράλληλα με την σταδιακή αύξηση της ποσότητας γλυκερόλης. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στην υγροσκοπικότητα, δηλαδή την τάση να απορροφάει νερό η γλυκερόλη με αποτέλεσμα να οδηγεί στην αύξηση της υγρασίας του συστήματος. (Vieira et al., 2011). Ομοίως, παρατηρείται αύξηση της υγρασίας με την αύξηση του ποσοστού μοντμοριλλονίτη στα φιλμ. Σύμφωνα με τους Dean et al., 2007, με την διασπορά του φυλλοπυριτικού στο αιώρημα, δημιουργούνται έντονες αλληλεπιδράσεις ιόντων – διπόλου μεταξύ του φυλλοπυριτικού και των μορίων νερού που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα, με συνέπεια να απορροφάται ποσότητα νερού.

Ακόμη, όσον αφορά την μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων των φιλμ, φαίνεται πως η προσθήκη γλυκερόλης προκαλεί μείωση του μέτρου Young και της μέγιστης αντοχής στον εφελκυσμό. Σύμφωνα με τους Tang et al., 2008 η μεταβολή των παραπάνω ιδιοτήτων οφείλεται στη δράση της γλυκερόλης ως πλαστικοποιητή του συγκεκριμένου συστήματος. Ποσότητα γλυκερόλης παρεμβάλλεται ανάμεσα στις πολυμερικές αλυσίδες του συστήματος, αυξάνοντας τις μεταξύ τους αποστάσεις με αποτέλεσμα την αύξηση της ευελιξίας και ευκαμπτότητας του υλικού καθώς και την μείωση της κρυσταλλικότητας και σκληρότητάς του.

Επιπλέον, η προσθήκη μοντμοριλλονίτη στις συγκεντρώσεις από 0% έως 3% έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του μέτρου Young και της μέγιστης αντοχής στον εφελκυσμό. Αντίθετα σε συγκεντρώσεις από 3% έως 5% αυξάνει τις παραπάνω μεταβλητές, γεγονός το οποίο ίσως οφείλεται στις ισχυρές διεπιφανειακές αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ των αλυσίδων των συμπλόκων και του φυλλοπυριτικού (Cyrag et al., 2008; Majdzadeh et al., 2010).

Τέλος, η προσθήκη των 2 παραγόντων επηρέασε διαφορετικά την παραμόρφωση θραύσης. Με την διασπορά του μοντμοριλλονίτη στο σύστημα σε συγκεντρώσεις από 0% έως 3% η παραμόρφωση θραύσης μειώθηκε. Αντίθετα η προσθήκη του MMT σε συγκεντρώσεις από 3% έως 5% δημιούργησε έντονες αλληλεπιδράσεις ιόντων – διπόλου μεταξύ του φυλλοπυριτικού και των μορίων νερού που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα, με συνέπεια να απορροφήθηκε ποσότητα νερού. (Dean et al., 2007). Καθώς το νερό έχει την τάση να δρα ως πλαστικοποιητής σε ένα σύστημα, η αύξηση της ποσότητάς του στα φιλμ, αύξησε και την παραμόρφωση θραύσης. Ωστόσο το φαινόμενο αυτό με την προσθήκη γλυκερόλης παρατηρήθηκε μόνο για τις ποσοότητες 3,5% έως 7% (ποσοστά τα οποία επικαλύπτουν τα ποσοστά του MMT) ενώ έπειτα, με την αύξηση της ποσότητάς της στο 14%, μειώθηκε η παραμόρφωση θραύσης.

Αξίζει να σημειωθεί ότι, η προσθήκη του μοντμοριλλονίτη σε συγκέντρωση 3% στα φιλμ, όπως φαίνεται και από τα παραπάνω αποτελέσματα, μείωσε τις παραπάνω μελετούμενες μεταβλητές, γεγονός το οποίο ίσως και να μαρτυρά ότι η συγκεκριμένη ποσότητα φυλλοπυριτικού στο σύστημα δεν επαρκεί για να ενισχύσει τις μηχανικές ιδιότητες των φιλμ. Το φαινόμενο αυτό, επαληθεύεται και από τους Καπίδη και Καράτζιο, 2017, οι οποίοι για την ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων των φιλμ που κατασκεύασαν, χρησιμοποίησαν μοντμοριλλονίτη σε συγκεντρώσεις από 5% και πάνω.

6. Συμπεράσματα

- Το πάχος των φιλμ αυξάνεται μεταβάλλοντας τη ποσότητα γλυκερόλης, αλλά παραμένει σταθερό με τη προσθήκη μοντμοριλλονίτη.
- Το ποσοστό υγρασίας των φιλμ αυξάνεται με τη μεταβολή της ποσότητας γλυκερόλης και μοντμοριλλονίτη.
- Οι μηχανικές ιδιότητες των φιλμ επηρεάζονται σημαντικά από την προσθήκη πλαστικοποιητών ουσιών (γλυκερόλη) καθώς και την προσθήκη φυλλοπυριτικών νανοσύνθετων (μοντμοριλλονίτης).
- Η προσθήκη γλυκερόλης στα φιλμ έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του μέτρου Young, της μέγιστης αντοχής στον εφελκυσμό, αλλά και της παραμόρφωσης θραύσης.
- Η προσθήκη μοντμοριλλονίτη στα φιλμ, αυξάνει το μέτρο Young, την μέγιστη αντοχή στον εφελκυσμό καθώς και την παραμόρφωση θραύσης.
- Η παρουσία μοντμοριλλονίτη στο σύστημα εντοπίστηκε με τη χρήση της μικροσκοπίας φθορισμού.

7. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

- Χρήση αμύλου διαφορετικής πηγής (άμυλο αρακά, σιταριού, φακής κλπ.)
- Συμπλοκοποίηση αμυλόζης με άλλες ουσίες και χημικές ενώσεις (χρήση τροφοφαρμάκων) και μελέτη της βιοσιμότητας και αντοχής κατά τον εγκλεισμό τους.
- Χρήση διαφορετικών πλαστικοποιητών ουσιών.
- Μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης του αμύλου στις ιδιότητες του υλικού.
- Χρήση διαφορετικού φυλλοπυριτικού.
- Μελέτη άλλων ιδιοτήτων όπως: κρυσταλλικότητα, ρυθμός απορρόφησης υγρασίας.
- Μελέτη μεθόδων απελευθέρωσης/λύσης συμπλόκου – εγκλεισμένης ουσίας.

8. Βιβλιογραφία

Ελληνική βιβλιογραφία

- Belitz H.D., Grosch W. & Schieberle P. (2014). Χημεία Τροφίμων, 4^η έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη.
- Callister W. (2004). Επιστήμη και τεχνολογία υλικών, 5^η έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη.
- Βατάλης Α. (2009). Επιστήμη και τεχνολογία υλικών, 2^η έκδοση, Ζήτη Πελαγία & Σία Ο.Ε., Θεσσαλονίκη.
- Βλαχάβας Γ. (2012). Εφαρμοσμένη Στατιστική με χρήση του πακέτου Minitab, 1^η έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη.
- Καπίδης Β. & Καρατζίος Δ. (2017). Παρασκευή και χαρακτηρισμός βιοαποικοδομήσιμων – νανοσύνθετων φιλμ θερμοπλαστικού αμύλου – μοντμοριλλονίτη, Πτυχιακή Εργασία, Τμήμα Τεχνολογίας Τροφίμων, Σχολή Τεχνολογίας Γεωπονίας & Τεχνολογίας Τροφίμων & Διατροφής, Α.Τ.Ε.Ι. ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ.
- Λογκάκης Ε. (2009). Σύνθεση νανο-πολυμερικών υλικών και οι ηλεκτρικές και θερμομηχανικές τους ιδιότητες, Διδακτορική Διατριβή, Τομέας Φυσικής, Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών, ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ (ΕΜΠ).
- Μπλούκας Ι.Γ. (2004). Συσκευασία Τροφίμων, 1^η έκδοση, Εκδόσεις Σταμούλη Α.Ε., Αθήνα.
- Μαρινοπούλου Α. (2016). Η επίδραση του σχηματισμού συμπλόκων αμυλόζης – λιπαρών οξέων στα δομικά και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά συστημάτων αμύλου, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημείας, Σχολή Θετικών επιστημών, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ.
- Πανδής Χ. (2009). Ανάπτυξη και μελέτη πολυμερικών υλικών για χρήση σε χημικούς αισθητήρες, Διδακτορική Διατριβή, Τομέας Φυσικής, Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών, ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ (ΕΜΠ).
- Παντελής Δ.Ι. (2008). Μη μεταλλικά τεχνικά υλικά, 2^η έκδοση, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα.
- Πετρίδης Δ.Ν. (2012). Εφαρμοσμένη Στατιστική με έμφαση στην επιστήμη τροφίμων, 3^η έκδοση, Εκδόσεις Δίβατον, Θεσσαλονίκη.

Ξενόγλωσση βιβλιογραφία

- Aurasb R., Rubinob M. & Xiaa Y. (2019). Interaction of nanoclay-reinforced packaging nanocomposites with food simulants and compost environments, *Advances in Food and Nutrition Research*, **8**, 275-298.
- Abreu A.S., Oliveira M., de Sa A., Rodrigues R.M., Cerqueira M.A., Vicente A.A. & Machado A.V. (2015). Antimicrobial nanostructured starch based films for packaging, *Carbohydrate Polymers*, **129**, 127-134.
- Ajayan P.M., Schadler L.S. & Braun P.V. (2003). *Nanocomposite Science and Technology*, 1st edition, WILEY-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, Weinheim.
- Amar B., Mohanty K & Murali M., (2013). Biobased plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities, *Progress in Polymer Science*, 1653-1689

- Azeredo H.M.C. (2009). Nanocomposites for food packaging applications, *Food Research International*, **42**, 1240-1253.
- Berk Z. (2009). *Food Process Engineering and Technology*, 1st edition, Academic Press, USA.
- Bordes P., Pollet E. & Averous L. (2009). Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems, *Progress in Polymer Science*, **34**, 125-155.
- Cyras V.P., Manfredi L.B., Ton-That M.T. & Vazquez A. (2008). Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposite films, *Carbohydrate Polymers*, **73**, 55-63.
- Dean K., Yu L. & Yang Wu D. (2007). Preparation and characterization of melt-extruded thermoplastic starch/clay nanocomposites, *Composites Science and Technology*, **67**, 413-421.
- Godavitarne C., Robertson A., Peters J. & Rogers B. (2017). Biodegradable materials, *Orthopaedics and Trauma*, 316-320
- Grosberg A.Y. & Khokhlov A.R. (2011). *GIANT MOLECULES Here, There, and Everywhere*, 2nd edition, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, Singapore.
- Joche F.D. & Chodak M.J (2017). Physical properties of starch plasticized by a mixture of plasticizers. *European Polymer Journal*, 843-849.
- Laycock B. & Nikolić M. (2017). Lifetime prediction of biodegradable polymers, *Progress in Polymer Science*, 144-189
- Lara S.C. & Salcedo F. (2016). Gelatinization and retrogradation phenomena instarch/montmorillonite nanocomposites plasticized with different glycerol/water ratios, *Carbohydrate Polymers*, **151**, 206-212.
- Leites C., Jordana L., SpadaIsabel C. & Tessaro C. (2017). Starch content affects physicochemical properties of corn and cassava starch-based films, *Industrial Crops and Products*, 619-626
- Lopez A., Medina C.C. & Pineros J.D. (2017). Cassava starch films containing rosemary nanoparticles produced by solvent displacement method. *Food Hydrocolloids*, 26-34.
- Liu H., Xie F., Yu L., Chen L. & Li L. (2009). Thermal processing of starch-based polymers, *Progress in Polymer Science*, **34**, 1348-1368.
- Majdzadeh-Ardakani K., Navarchian A.H. & Sadeghi F. (2010). Optimization of mechanical properties of thermoplastic starch/clay nanocomposites, *Carbohydrate Polymers*, **79**, 547-554.
- Marinopoulou A., Kalogianni E.P. & Raphaelides S.N. (2016). Amylose-fatty acid inclusion complexes as examined by interfacial tension measurements, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 133-137
- Marinopoulou A., Papastergiadis E., Raphaelides S. (2016). An investigation into the structure, morphology and thermal properties of amylo maize starch-fatty acid complexes prepared at different temperatures . *Food Research International* Volume 90, 111-120
- McCabe W., Harriott P. & Smith J. (2014). *Unit operations of chemical engineers*. 6th Edition.
- Ray S.S. & Bousmina M. (2005). Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world, *Progress in Materials Science*, **50**, 962-1079.
- Okamoto M. & Ray S.S. (2003). Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, *Progress in Polymer Science*, **28**, 1539-1641.

Rhim J.W., Park H.M. & Ha C.S. (2013). Bio-nanocomposites for food packaging applications, *Progress in Polymer Science*, **38**, 1629-1652.

Siracusa V., Rocculi P., Romani S. & Rosa M.D. (2008). Biodegradable polymers for food packaging: a review, *Trends in Food Science & Technology*, **19**, 634-643.

Tang X., Alavi S. & Herald T.J. (2008). Effects of plasticizers on the structure and properties of starch–clay nanocomposite films, *Carbohydrate Polymers*, **74**, 552-558.

Vieira M.G.A., da Silva M.A., dos Santos L.O. & Beppu M.M. (2011). Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review, *European Polymer Journal*, **47**, 254-263.

9. Παράρτημα

1) General Linear Model: YOUNG versus GLY; MMT
Method

Factor coding (-1; 0; +1)

Factor Information

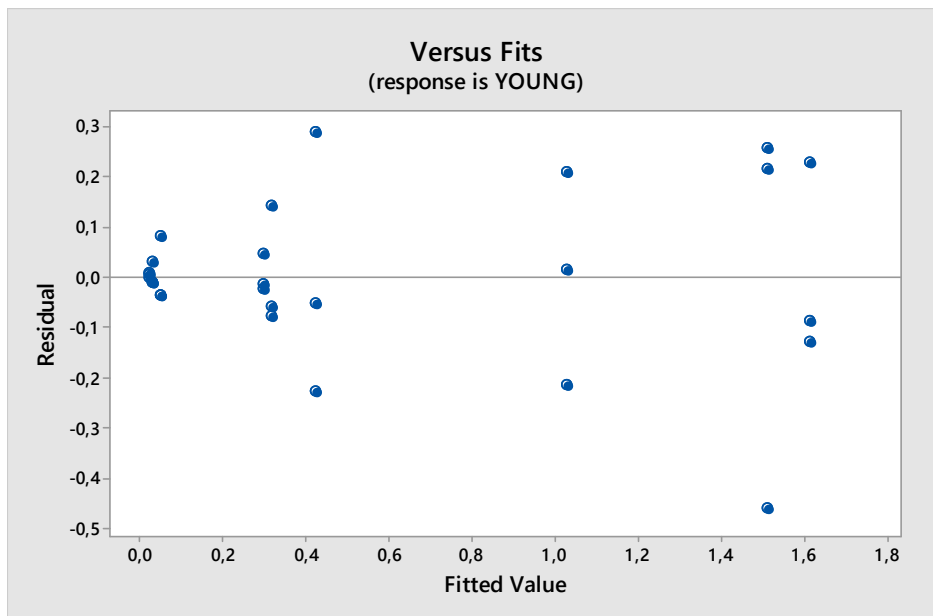
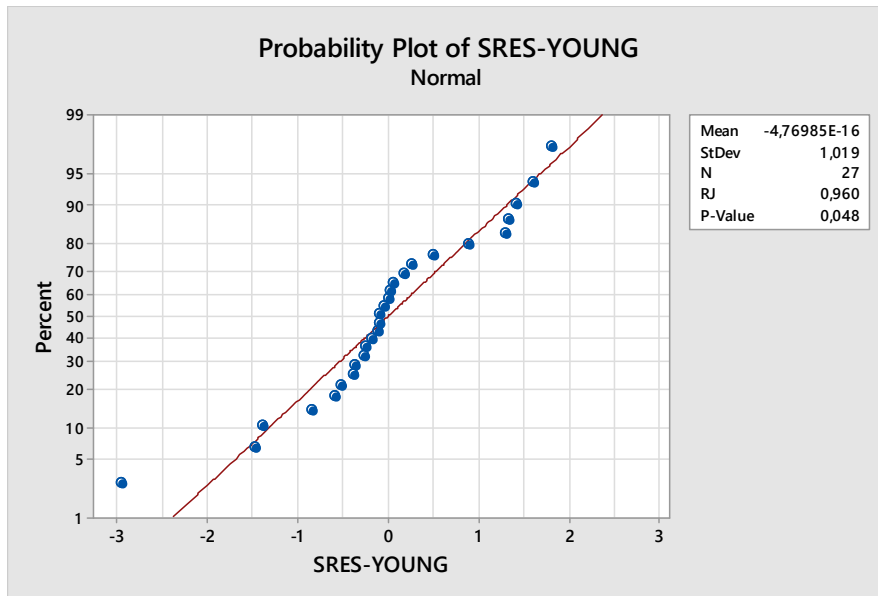
Factor	Type	Levels	Values
GLY	Fixed	3	3,5; 7,0; 14,0
MMT	Fixed	3	0; 3; 5

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
GLY	2	9,0077	4,50385	120,59	0,000
MMT	2	0,2277	0,11386	3,05	0,072
GLY*MMT	4	0,3917	0,09793	2,62	0,069
Error	18	0,6723	0,03735		
Total	26	10,2994			

Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
0,193261	93,47%	90,57%	85,31%



Tukey Pairwise Comparisons: GLY

Grouping Information Using the Tukey Method and 95% Confidence

GLY	N	Mean	Grouping
3,5	9	1,38589	A
7,0	9	0,34682	B
14,0	9	0,03477	C

Means that do not share a letter are significantly different.

Tukey Pairwise Comparisons: MMT

Grouping Information Using the Tukey Method and 95% Confidence

MM	T	N	Mean	Grouping
	5	9	0,65528	A

0	9	0,65290	A
		0	
3	9	0,45928	A
		9	

Means that do not share a letter are significantly different.

Tukey Pairwise Comparisons: GLY*MMT

Grouping Information Using the Tukey Method and 95% Confidence

GLY*MMT	N	Mean	Grouping
3,5 5	3	1,61737	A
3,5 0	3	1,51163	A B
3,5 3	3	1,02867	B
7,0 0	3	0,42383	C
7,0 3	3	0,31823	C
7,0 5	3	0,29840	C
14,0 5	3	0,05010	C
14,0 3	3	0,03097	C
14,0 0	3	0,02323	C

Means that do not share a letter are significantly different.

2) General Linear Model: TENSILE STRENGTH versus GLY; MMT Method

Factor coding (-1; 0; +1)

Factor Information

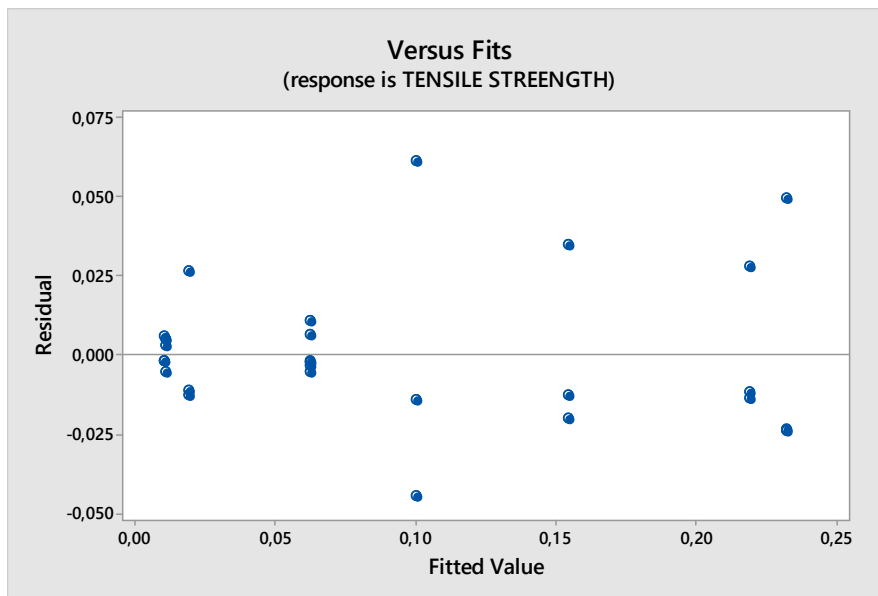
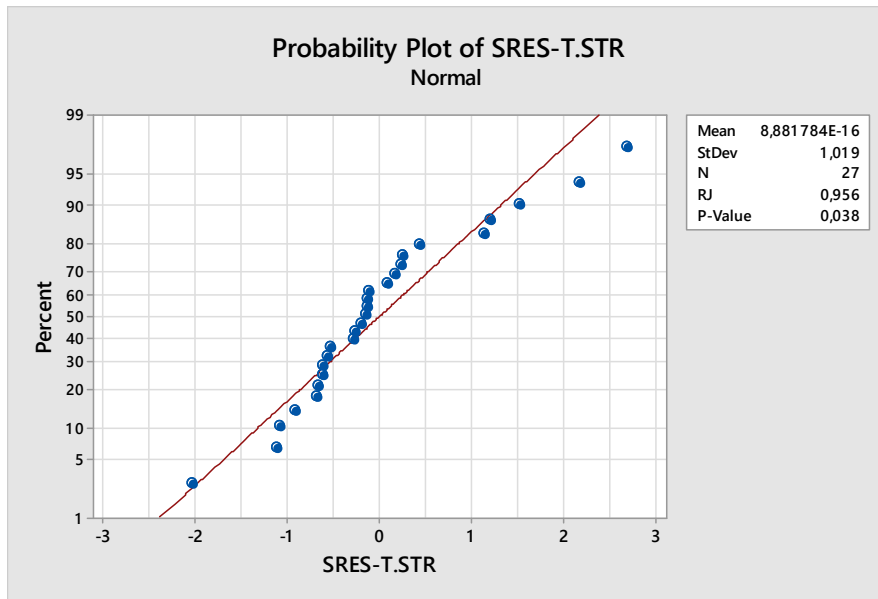
Factor	Type	Levels	Values
GLY	Fixed	3	3,5; 7,0; 14,0
MMT	Fixed	3	0; 3; 5

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
GLY	2	0,166551	0,083276	109,45	0,000
MMT	2	0,006944	0,003472	4,56	0,025
GLY*MMT	4	0,006466	0,001616	2,12	0,120
Error	18	0,013695	0,000761		
Total	26	0,193656			

Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
0,027583	92,93%	89,79%	84,09%



Tukey Pairwise Comparisons: GLY

Grouping Information Using the Tukey Method and 95% Confidence

GLY	N	Mean	Grouping
3,5	9	0,202055	A
7,0	9	0,074992	B
14,0	9	0,013424	C

Means that do not share a letter are significantly different.

Tukey Pairwise Comparisons: MMT

Grouping Information Using the Tukey Method and 95% Confidence

MM T	N	Mean	Grouping
0	9	0,11447	A
		8	
5	9	0,10032	A B
		7	
3	9	0,07566	B
		6	

Means that do not share a letter are significantly different.

Tukey Pairwise Comparisons: GLY*MMT

Grouping Information Using the Tukey Method and 95% Confidence

GLY*MMT	N	Mean	Grouping
3,5 0	3	0,232463	A
3,5 5	3	0,219193	A
3,5 3	3	0,154508	A B
7,0 0	3	0,100060	B C
7,0 5	3	0,062698	C D
7,0 3	3	0,062218	C D
14,0 5	3	0,019090	D
14,0 0	3	0,010911	D
14,0 3	3	0,010271	D

Means that do not share a letter are significantly different.

3) General Linear Model: ELONGATION AT BREAK versus GLY; MMT Method

Factor coding (-1; 0; +1)

Factor Information

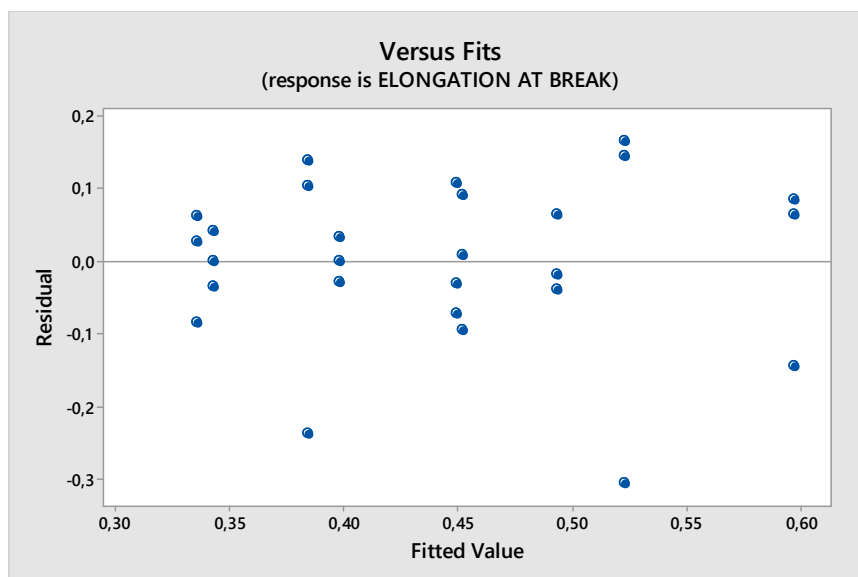
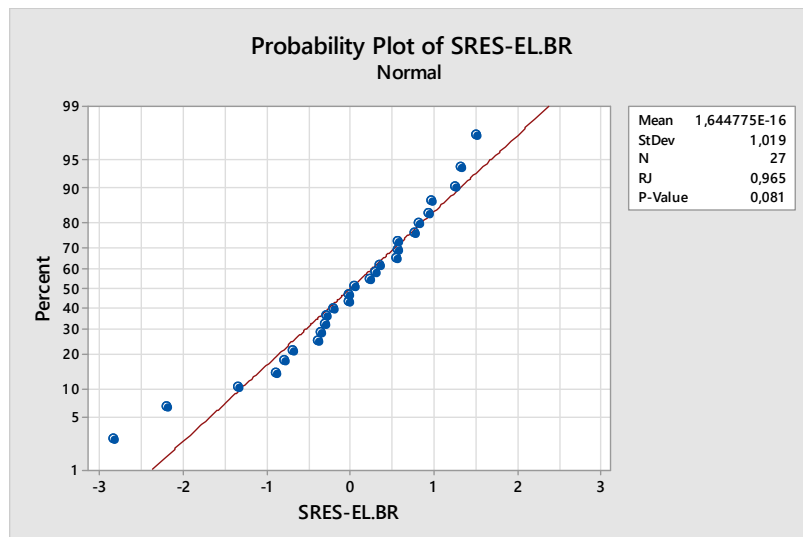
Factor	Type	Levels	Values
GLY	Fixed	3	3,5; 7,0; 14,0
MMT	Fixed	3	0; 3; 5

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
GLY	2	0,1068	0,053435	3,02	0,074
		7			
MMT	2	0,0520	0,026014	1,47	0,256
		3			
GLY*MMT	4	0,0207	0,005186	0,29	0,878
		5			
Error	18	0,3182	0,017678		
		1			
Total	26	0,4978			
		5			

Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
0,132960	36,08%	7,68%	0,00%



Tukey Pairwise Comparisons: GLY
 Grouping Information Using the Tukey Method and 95% Confidence

GLY	N	Mean	Grouping
7,0	9	0,499327	A
3,5	9	0,471395	A
14,0	9	0,354111	A

Means that do not share a letter are significantly different.

Tukey Pairwise Comparisons: MMT
 Grouping Information Using the Tukey Method and 95% Confidence

MM	T	N	Mean	Grouping
	0	9	0,50148 8	A
	5	9	0,42587 0	A
	3	9	0,39747 5	A

Means that do not share a letter are significantly different.

Tukey Pairwise Comparisons: GLY*MMT
 Grouping Information Using the Tukey Method and 95% Confidence

GLY*MMT	N	Mean	Grouping
7,0 0	3	0,597167	A
3,5 0	3	0,523093	A
3,5 5	3	0,493000	A
7,0 3	3	0,451796	A
7,0 5	3	0,449019	A
3,5 3	3	0,398093	A
14,0 0	3	0,384204	A
14,0 3	3	0,342537	A
14,0 5	3	0,335593	A

Means that do not share a letter are significantly different.

