



ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ

ΑΛΕΞΑΝΔΡΕΙΟ
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ
ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ
ΙΔΡΥΜΑ
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ



ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΡΕΟΛΟΓΙΚΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ
ΥΔΡΟΠΗΚΤΩΝ ΑΠΟ ΦΥΣΙΚΟ ΑΜΥΛΟ ΠΑΤΑΤΑΣ ΜΕ
ΤΡΙΜΕΤΑΦΩΣΦΟΡΙΚΟ ΤΡΙΝΑΤΡΙΟ.

Εμμανουηλίδου Μαγδαληνή
Κολοθάς Ελευθέριος

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2013

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΡΕΟΛΟΓΙΚΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ
ΥΔΡΟΠΗΚΤΩΝ ΑΠΟ ΦΥΣΙΚΟ ΑΜΥΛΟ ΠΑΤΑΤΑΣ ΜΕ
ΤΡΙΜΕΤΑΦΩΣΦΟΡΙΚΟ ΤΡΙΝΑΤΡΙΟ.**

**Εμμανουηλίδου Μαγδαληνή
Κολοθάς Ελευθέριος**

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

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα θέλαμε να εκφράσουμε τις ευχαριστίες μας στον καθηγητή της σχολής Τεχνολογίας Τροφίμων, Καραγεωργίου Βασίλη για τις πολύτιμες συμβουλές του και την καθοδήγηση που μας προσέφερε σε όλη την διάρκεια της έρευνας και συγγραφής αυτής της πτυχιακής εργασίας.

Επίσης, θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε τους καθηγητές, Παπαστεργιάδη Ευθύμη και τον υποψήφιο διδάκτορα Εξαρχόπουλο Στέλιο για τις συμβουλές τους και την υπομονή που επέδειξαν κατά την διάρκεια του πειραματικού μέρους της πτυχιακής εργασίας.

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΡΕΟΛΟΓΙΚΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ
ΥΔΡΟΠΗΚΤΩΝ ΑΠΟ ΦΥΣΙΚΟ ΑΜΥΛΟ ΠΑΤΑΤΑΣ ΜΕ
ΤΡΙΜΕΤΑΦΩΣΦΟΡΙΚΟ ΤΡΙΝΑΤΡΙΟ.**

**Εμμανουηλίδου Μαγδαληνή
Κολοθάς Ελευθέριος**

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

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το άμυλο είναι ένας μη τοξικός και βιοαποικοδομήσιμος πολυσακχαρίτης ευρέως διαδεδομένος στη φύση. Αυτές οι ιδιότητες του αμύλου το καθιστούν ως ένα ελκυστικό υλικό για ένα εύρος εφαρμογών. Οι υδροπηκτές με βάση το άμυλο έχουν χρησιμοποιηθεί στον τομέα της βιοιατρικής κυρίως ως συστήματα μεταφοράς φαρμάκου. Σε αυτήν την έρευνα μελετήθηκε η σύνθεση των υδροπηκτών αμύλου με τριμεταφωσφορικό τρινάτριο, ως παράγοντα διακλάδωσης, καθώς και οι ιδιότητες τους. Αφού παρασκευάστηκαν πηκτές αμύλου με τριμεταφωσφορικό τρινάτριο σε διάφορες συγκεντρώσεις μελετήθηκαν η απορρόφιση νερού, το πορώδες, οι μηχανικές ιδιότητες όπως το μέτρο ελαστικότητας και η τάση - παραμόρφωση κατά την κατάρρευση. Ακόμη, μελετήθηκε η δομή των υδροπηκτών χρησιμοποιώντας το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο και το συνεστιακό μικροσκόπιο σάρωσης με ακτίνες Laser. Το συμπέρασμα που εξήχθη από τη μελέτη των ήδη αναφερθέντων φυσικοχημικών ιδιοτήτων των υδροπηκτών είναι πως το άμυλο έχει την ικανότητα να συνθέτει πηκτές με πορώδη δομή και μεγάλη ικανότητα συγκράτησης νερού. Τέλος, όσο αφορά την ρεολογική συμπεριφορά των πηκτών, αυτές έδειξαν να έχουν φτωχές μηχανικές ιδιότητες, κυρίως εξαιτίας των φτωχών μηχανικών ιδιοτήτων του αμύλου. Παρόλα αυτά, οι υδροπηκτές που εμφάνισαν τα υψηλότερες τιμές μέτρου ελαστικότητας και τάσεων κατά την κατάρρευση, ήταν αυτές με αναλογία σε τριμεταφωσφορικό τρινάτριο 40% (w/w) επί της ποσότητας του αμύλου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1	Εισαγωγή.....	7
2	Βιβλιογραφική ανασκόπηση	8
2.1	Άμυλο.....	8
2.1.1	Άμυλόζη	8
2.1.2	Άμυλοπηκτίνη	9
2.2	Υδροπηκτές.....	9
2.2.1	Μηχανισμός πήξης	10
2.2.1.1	Φυσικά διασυνδεμένες υδροπηκτές.....	11
2.2.1.2	Χημικά διασυνδεμένες υδροπηκτές.....	12
2.2.1.3	Διασυνδεμένες υδροπηκτές με ακτινοβόληση	13
2.2.2	Η δομή των υδροπηκτών	13
2.2.3	Εφαρμογές υδροπηκτών	14
2.3	Υδροπηκτές από άλλους πολυσακχαρίτες.....	15
2.4	Υδροπηκτές από άμυλο	16
2.5	Ιδιότητες Υδροπηκτών	17
2.5.1	Μηχανικές ιδιότητες.....	17
2.5.2	Απορόφηση νερού	20
2.5.3	Ικανότητα ανταπόκρισης σε περιβαλλοντικές αλλαγές.....	21
3	Σκοπός της εργασίας	22
4	Πειραματικό μέρος.....	23
4.1	Υλικά και Όργανα	23
4.1.1	Αντιδραστήρια.....	23
4.1.2	Σκεύη.....	23
4.1.3	Συσκευές και όργανα μέτρησης	24
4.2	Μέθοδοι παρασκευής και αναλύσεων	24
4.2.1	Παρασκευή υδροπηκτών αμύλου	24
4.2.2	Μακροσκοπική εκτίμηση	25
4.2.3	Συνεστιακή μικροσκόπηση.....	25
4.2.4	Ηλεκτρονική μικροσκόπηση	25
4.2.5	Μέτρηση πορώδεις	25
4.2.6	Υπολογισμός περιεχόμενου νερού ισοροπίας (EWC).....	25
4.2.7	Ανάλυση ρεολογικών χαρακτηριστικών	26
4.2.8	Στατιστική ανάλυση	26
5	Αποτελέσματα	26

5.1 Μακροσκοπική εκτίμηση	26
5.2 Ηλεκτρονική μικροσκόπηση	26
5.3 Συνεστιακή μικροσκόπηση	28
5.4 Μέτρηση πορώδους.....	29
5.5 Περιεχόμενο νερό ισοροπίας.....	31
5.6 Μετρο ελαστικότητας.....	33
5.7 Τάση και παραμόρφωση κατά την κατάρρευση.....	35
6 Συμπερασματα.....	38
7 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	39
8 Βιβλιογραφία.....	40

1 Εισαγωγή

Οι υδροπηκτές, έχουν χρησιμοποιηθεί σε πολλές βιοϊατρικές επιστήμες, όπως στην οφθαλμολογία ως φακοί επαφής και στη χειρουργική, όπως απορροφήσιμα ράμματα, καθώς και σε πολλούς άλλους τομείς στην ιατρική. Ακόμη είναι παρούσες σε πολύ προηγμένες εφαρμογές, π.χ. μηχανική των ιστών και αναγέννησης. Μπορούν ακόμα να χρησιμεύσουν στην πρόληψη της θρόμβωσης, ως συστήματα χορήγησης φαρμάκων, επιστρώσεις για βιοαισθητήρες και για μεταμόσχευση κυττάρων (Gibas & Janik, 2010).

Οι υδροπηκτές ή υδρογέλες είναι τρισδιάστατα, κολλοειδή, υδρόφιλα πλέγματα πολυμερών ικανά να συγκρατήσουν (απορροφήσουν) μεγάλες ποσότητες νερού ή βιολογικών υγρών. Οι υδροπηκτές παρουσιάζουν θερμοδυναμική συμβατότητα με το νερό που τους επιτρέπει να διογκώνονται σε ένα υδατικό μέσο και μπορούν να συγκρατούν νερό από 10-20% μέχρι πάνω από χιλιάδες φορές του ξηρού βάρους του (Sah & Pramanik, 2011).

Οι υδροπηκτές παρασκευάζονται από διάφορα πολυμερή όπως αλγινικά, χιτοζάνη, κολλαγόνο, αγαρόζη και φιβροΐνη, τα οποία έχουν μελετηθεί εκτεταμένα για τη χρήση τους στη μηχανική ιστών και άλλων εφαρμογών.

Το άμυλο είναι ο πιο διαδεδομένος πολυσακχαρίτης. Λόγω των ελκυστικών χαρακτηριστικών του όπως το χαμηλό κόστος, η μη τοξικότητα, η βιοαποικοδομιτικότητα και η αφθονία του στην φύση, το άμυλο έχει ευρέως χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη τόσο στον τομέα της τεχνολογίας τροφίμων όσο και στον τομέα της βιοϊατρικής (Li et al, 2009).

Το τριμεταφωσφορικό τρινάτριο είναι μια μή τοξική ένωση που χρησιμοποιείται συχνά στην βιομηχανία τροφίμων. Η δράση του οφείλεται στο ότι σε αλκαλικό περιβάλλον δημιουργεί σύμπλοκα φωσφορικού εστέρα μέσα στο πολυμερές (Cavalcanti et al, 2005).

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της σύνθεσης υδροπηκτών από φυσικό άμυλο πατάτας με χρήση τριμεταφωσφορικού τρινάτριου ως αντιδραστήριο διακλάδωσης σε διαφορετικές συγκεντρώσεις αμύλου και σε διάφορες αναλογίες αμύλου – τριμεταφωσφορικού τρινάτριου. Τα δείγματα παρασκευάστηκαν από υδατικά διαλύματα αμύλου συγκεντρώσεων 10%, 15% και 20% (w/w) με προσθήκη τριμεταφωσφορικού τρινάτριου σε συγκεντρώσεις 20%, 40% και 80% επί της ποσότητας του αμύλου. Τα δείγματα εξετάστηκαν ως προς την δομή τους με ηλεκτρονική και συνεστιακή μικροσκόπηση, την ικανότητα συγκράτησης νερού και την ρεολογική συμπεριφορά τους με δοκιμές ορθής τάσης.

2 Βιβλιογραφική ανασκόπηση

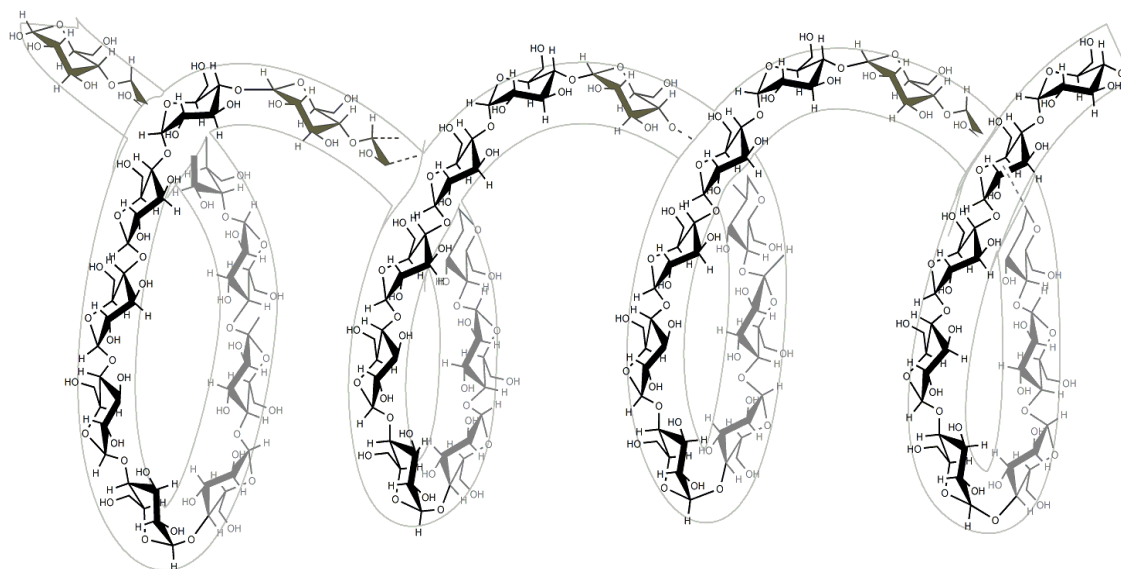
2.1 Άμυλο

Το άμυλο είναι ευρέως καταμενημένο στα διάφορα όργανα των φυτών ως αποθηκευτικός υδατάνθρακας. Ως συστατικό πολλών τροφίμων, είναι επίσης η σημαντικότερη πηγή υδατανθράκων στην διατροφή των ανθρώπων (Belitz et al.,2006). Μέσα στα φυτικά κύτταρα δεν βρίσκεται τυχαία διασπαρμένο, αλλά οργανωμένο σε μικρούς κόκκους που φαίνονται με το απλό μικροσκόπιο και λέγονται αμυλόκοκκοι, οι οποίοι αποτελούνται από δύο συστατικά, την αμυλόζη και την αμυλοπηκτίνη (Κυρανάς, 2012).

Οι αμυλόκοκκοι σχηματίζονται στους αμυλοπλάστες. Αυτοί οι κόκκοι είναι απλοί ή σύνθετοι και αποτελούνται από ομόκεντρες ή έκκεντρες στοιβάδες διαφορετικής πυκνότητας. Είναι ποικίλου μεγέθους (2-150 μm), κατανομής μεγέθους, και μορφής. Εκτός από την αμυλόζη και την αμυλοπηκτίνη, συνήθως περιέχουν μικρές ποσότητες πρωτεϊνών και λιπιδίων. Με βάση πειράματα περίθλασης ακτίνων X, οι αμυλόκοκκοι θεωρείτε ότι έχουν ημικρυσταλλικό χαρακτήρα, που δείχνει μεγάλο βαθμό προσανατολισμού των μορίων των γλυκανών. Περίπου το 70% της μάζας ενός αμυλόκοκκου θεωρείτε ότι είναι άμορφο και περίπου το 30% είναι κρυσταλλικό. Οι άμορφες περιοχές περιέχουν την κύρια ποσότητα της αμυλόζης, άλλα και ένα σημαντικό μέρος της αμυλοπηκτίνης. Οι κρυσταλλικές περιοχές αποτελούνται πρώτιστα από αμυλοπηκτίνη (Belitz et al.,2006).

2.1.1 Αμυλόζη

Η αμυλόζη είναι ένα πολυμερές αλυσίδας α -D-γλυκοπυρανοζυλικών μορίων με σύνδεση 1-4 όπως φαίνεται στο σχήμα 1.



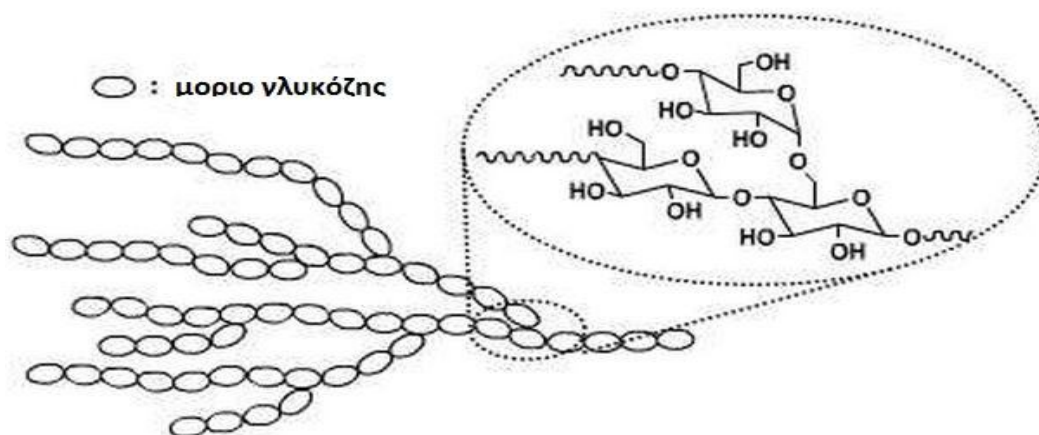
Σχήμα 1. Η Δομή της αμυλόζης. Η αριστερόστροφη σπείρα οφείλεται στους γλυκολιτικούς δεσμούς στην θέση 1-4 (Melim Miguel et al, 2013).

Το μοριακό μέγεθος της αμυλόζης είναι μεταβλητό. Ο βαθμός πολυμερισμού στο άμυλο σιταριού είναι 1.000-2.000, ενώ στην πατάτα μπορεί να φτάσει 4.500. Αυτό αντιστοιχεί σε μοριακό βάρος 150-750 kdal. Πειράματα περίθλασης ακτίνων X που

πραγματοποιήθηκαν σε προσανατολισμένες ίνες αμυλόζης που έχει υποστεί χημική κατεργασία, κάνουν δυνατή την κατάταξη σε καθορισμένα μοριακά δομικά στοιχεία, τύπου Α και Β. Τα δομικά στοιχεία του τύπου Β είναι αριστερόστροφες διπλές έλικες οι οποίες στοιβάζονται σε παράλληλη διάταξη. Μια στροφή της διπλής έλικας είναι 2,1 nm σε μήκος, που αντιστοιχεί σε 6 μόρια γλυκόζης, δλδ., τρία μόρια από κάθε αλυσίδα γλυκάνης. Οι γέφυρες υδρογόνου μεταξύ των μορίων αμυλόζης σταθεροποιούν την διπλή έλικα. Το κεντρικό κανάλι που περιβάλλεται από έξι διπλές έλικες γεμίζει με νερό (36 μόρια νερού/ μονάδα κελιού). Ο Α-τύπος είναι εξαιρετικά παρόμοιος με τον Β-τύπο, εκτός από το ότι το κεντρικό κανάλι καταλαμβάνεται από μια άλλη έλικα, καθιστώντας τη στοιβάξη πιο πυκνή. Σε αυτόν τον τύπο, παρεμβάλλονται μόνο οχτώ μόρια νερού ανά μονάδα κελιού μεταξύ των διπλών ελίκων (Belitz et al.,2006)

2.1.2 Αμυλοπηκτίνη

Η αμυλοπηκτίνη είναι μια διακλαδισμένη γλυκάνη με πλευρικές αλυσίδες που συνδέονται στην 6-θέση των μορίων γλυκόζης της κύριας αλυσίδας όπως φαίνεται στο σχήμα 2.



Σχήμα 2. Σχηματική αναπαράσταση ενός τμήματος ενός μορίου αμυλοπηκτίνης (<http://www.rug.nl>).

Ένας μέσος όρος 15-30 μορίων γλυκόζης βρίσκονται στις βραχείς διακλαδώσεις της αλυσίδας και κάθε μια από αυτές τις αλυσίδες των διακλαδώσεων ενώνεται με διασύνδεση του C-1 στο C-6 της επόμενης αλυσίδας. Το δομικό μοντέλο της αμυλοπηκτίνης έχει τις διπλές έλικες σε παράλληλη διάταξη όπως και η αμυλόζη. Το μοριακό βάρος της αμυλοπηκτίνης είναι πολύ μεγάλο, στην κλίμακα 10^7 έως 7×10^8 και ένα μόριο φωσφορικού οξέος υπάρχει για κατά μέσο όρο 400 μόρια γλυκόζης. Η αμυλοπηκτίνη, όταν θερμαίνεται στο νερό, σχηματίζει ένα διαφανές, ιδιαίτερα ιξώδες διάλυμα, το οποίο είναι γλοιώδες, κολλώδες και συνεκτικό. Αντίθετα με την αμυλόζη, δεν υπάρχει καμία τάση προς αναδιάταξη (Belitz et al.,2006).

2.2 Υδροπηκτές

Σύμφωνα με τις τελευταίες ιατρικές και φαρμακευτικές εγκυκλοπαίδειες, δεν υπάρχει ακόμη ακριβής ορισμός του όρου υδροπηκτική. Πιο συχνά, η υδροπηκτική θεωρείται ότι είναι ένα υλικό το οποίο απορροφά μεγάλη ποσότητα νερού. Οι πολυμερείς

υδροπηκτές μπορεί να είναι είτε συνθετικής ή φυσικής προέλευσης, ομοπολυμερή ή συμπολυμερή (Gibas & Janik, 2010). Αλυσίδες ή νανοσωματίδια πολυμερούς σχηματίζουν σταυροδεσμούς (crosslinking) με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός τρισδιάστατου πλέγματος. Οι σταυροδεσμοί αυτοί, εμποδίζουν τη διάλυση του πολυμερούς (Τσιόπτσιας, 2009).

Το 1955 οι Καθηγητές Lim και Wichterle στην Πράγα, συντέλεσαν στην παρασκευή της πρώτης υδροπηκτής με δυνατότητα αυτής να μπορεί να χρησιμοποιεί στην βιοϊατρική. Η πρώτη υδροπηκτική ήταν πολυ-2-υδροξυαιθυλο μεθακρυλικός εστέρας (poly-2-hydroxyethyl methacrylate) η οποία, αμέσως μετά την ανακάλυψη της, χρησιμοποιήθηκε στη παραγωγή φακών επαφών. Το κύριο πλεονέκτημα της υδροπηκτής, που ανακαλύφθηκε από τους Lim και Wichterle ήταν η σταθερότητα της σε διάφορες τιμές pH, σε θερμοκρασία και στις συνθήκες τονικότητας. Στη δεκαετία του 1980 οι υδροπηκτές τροποποιήθηκαν για άλλες εφαρμογές. Ο Lim και Sun συνέθεσαν μικροκάψουλες αλγινικού ασβεστίου για την μηχανική κυττάρων, και αντίστοιχα η ομάδα Yannas έκανε τροποποιημένες υδροπηκτές με ορισμένες φυσικές ουσίες, όπως το κολλαγόνο και ο χόνδρος καρχαρία για τη παρασκευή νέων επιδέσμων, παρέχοντας άριστες συνθήκες για την επούλωση εγκαυμάτων (Gibas & Janik, 2010).

Μεγάλη ποικιλία συνθετικών και φυσικών υλικών μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παρασκευή υδροπηκτών. Τα συνθετικά υλικά περιλαμβάνουν πολυ οξειδίου του αιθυλενίου (PEG), πολυ βινυλική αλκοόλη (PVA), πολυ ακρυλικό οξύ (PAA), πολυ προπυλένιο φουμαρικό-συν-αιθυλενογλυκόλη (P (PF-συν-EG)), και πολυπεπτίδια. Εκπρόσωποι των φυσικών πολυμερών είναι η αγαρόζη, το αλγινικό οξύ, η χιτοζάνη, το κολλαγόνο, η φιβροΐνη, η ζελατίνη και το υαλουρονικό οξύ (HA) (Τσιόπτσιας, 2009). Σε γενικές γραμμές, τα φυσικά πολυμερή παρουσιάζουν μεγάλη βιοσυμβατότητα και βιοαποικοδομησιμότητα, ωστόσο υστερούν στις μηχανικές ιδιότητες τους και μπορούν να περιέχουν παθογόνους παράγοντες, για χρήση τους στον τομέα της βιοϊατρικής. Τα συνθετικά πολυμερή απεναντίας, είναι εύκολο να συνθέσουν ηκτικές με καθορισμένη δομή και να τροποποιηθούν έτσι ώστε να αποκτήσουν κάποια ιδιότητα, όπως βιοαποικοδομησιμότητα (García et al, 2010).

2.2.1 Μηχανισμός πήξης

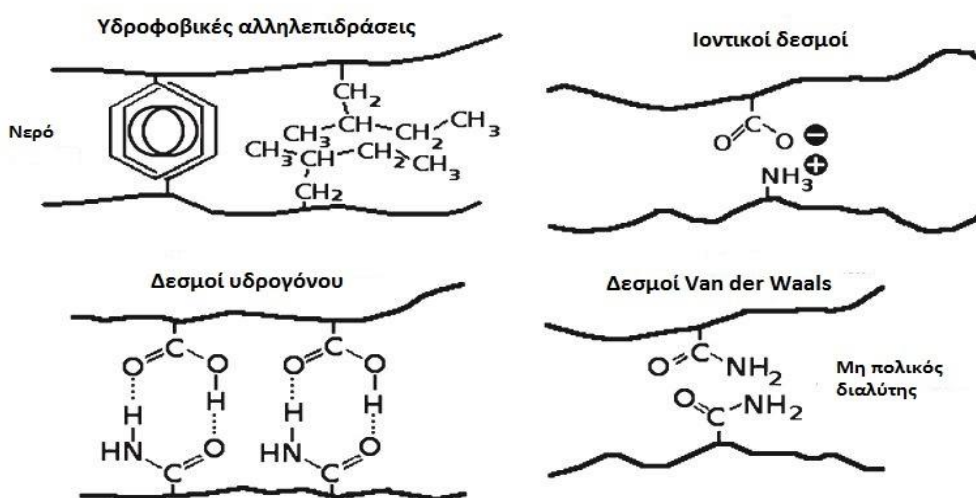
Σε μοριακό επίπεδο, ο μηχανισμός σχηματισμού μιας ηκτικής περιλαμβάνει το σχηματισμό σταθερών (μόνιμων) διαμοριακών ζωνών σύζευξης ανάμεσα σε τμήματα της αλυσίδας των μακρομορίων που βρίσκονται υπό κανονική διαμόρφωση. Η πήξη των πολυμερών ξεκινάει με την σύνδεση των μακρομοριακών αλυσίδων του πολυμερούς, η οποία οδηγεί σε έντονη διακλάδωση καθιστώντας όμως το πολυμερές διαλυτό, ανάλογα με τη δομή και διαμόρφωση του υλικού έναρξης. Όσο συνεχίζεται η διαδικασία σύνδεσης των αλυσίδων του πολυμερούς, αυξάνεται το μεγεθός του και μειώνεται η διαλυτότητα του. Το προϊόν αυτής της διαδικασίας ονομάζεται «ηκτική». Το κρίσιμο σημείο όπου εμφανίζεται για πρώτη φορά πήγμα, ονομάζεται «σημείο πήξης» (Gulrez et al, 2011).

Για την παρασκευή υδροπηκτών από συνθετικά και φυσικά πολυμερή, έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία μέθοδοι που χρησιμοποιούν φυσικούς και χημικούς μηχανισμούς διασύνδεσης των μακρομορίων, μέθοδοι συμπολυμερισμού και δημιουργίας

δεσμών με ακτινοβολήση (Gulrez et al, 2011). Οι κυριότερες από αυτές περιγράφονται παρακάτω.

2.2.1.1 Φυσικά διασυνδεδεμένες υδροπηκτές

Στις φυσικές πηκτές οι σταυροδεσμοί πηγάζουν από φυσικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μακρομορίων (Γσιόπτσιας, 2009). Αυτές οι διασταυρώσεις μπορεί να οφείλονται στο "μπέρδεμα" των αλυσίδων των μακρομορίων, σε περιοχές που αποκτούν κρυσταλλική μορφή, σε μικροπεριοχές διαχωρισμού φάσεων ή/και σε δευτερεύοντες ελκτικές δυνάμεις όπως ιοντικοί δεσμοί, δεσμοί υδρογόνου και υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μακρομορίων (σχήμα 3) (García et al, 2010).



Σχήμα 3. Αλληλεπιδράσεις των ειδικών λειτουργικών ομάδων στο σχηματισμό των φυσικών υδροπηκτών (García et al, 2010).

Με την ψύξη ενός θερμού διαλύματος ενός πολυμερους, π.χ. ζελατίνη, καραγεννάνη, παρατηρείται σχηματισμός πηκτής. Αυτό οφείλεται στον ελικόμορφο σχηματισμό των μορίων, στην σύνδεση των ελικών και στον σχηματισμό ζωνών διαστράυωσης. Θερμό διάλυμα καραγεννάνης με θερμοκρασία πάνω από το σημείο τήξης, οι μακρομοριακές αλυσίδες του είναι τυχαία κατανεμημένες σε μορφή σπείρας. Ψύχοντας το διάλυμα, αποκτούν άκαμπτη ελικοειδή μορφή, όπου παρουσία άλατος (K⁺, Na⁺, κλπ.), δημιουργούνται δεσμοί μεταξύ των ελικών έως τον σχηματισμό σταθερών πηκτών (Gulrez et al, 2011).

Φυσικές πηκτές που σχηματίζονται με ιοντικούς δεσμούς, παρασκευάζονται αναμιγνύοντας έναν πολυηλεκτρολύτη με ένα πολυσθενές ιόν αντίθετου φορτίο. Όταν αναμιγνύονται δύο πολυηλεκτρολύτες αντίθετων φορτίων, μπορούν να σχηματίσουν πηκτή ή ίζημα, πράγμα που εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις, την ιοντική ισχύ και το pH του διαλύματος και είναι αναστρέψιμο αλλάζοντας κάτι από αυτά. Αυτή η ιδιότητα τα καθιστά χρήσιμα στον τομέα της βιοϊατρικής (Gulrez & Al-Assaf, 2011). Πηκτές ως συστήματα απελευθέρωσης φαρμάκων που παρασκευάστηκαν με αυτήν την μέθοδο, αναμιγνύοντας χιτοζάνη - Ca²⁺ - αλγινικού, έδειξαν πως οι ιοντικοί δεσμοί μεταξύ της θετικά φορτισμένης χιτοζάνης και του αρνητικά φορτισμένου αλγινικού, και οι υδροφοβικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του φαρμάκου και των πολυμερών, λειτούργησε

συνεργατικά στην αύξηση της μηχανικής του δικτύου της υδροπηκτής (García et al, 2010).

Υδροπηκτές δεσμών υδρογόνου παρασκευάζονται μειώνοντας το PH υδατικού διαλύματος πολυμερώς που περιέχει καρβοξυλικές ομάδες. Παράδειγμα τέτοιας πηκτής είναι η υδροπηκτική καρβοξυμεθυλοκυτταρίνης (CMC) που παρασκευάζεται με διασπορά CMC σε διάλυμα HCl 0.1M. Ο μηχανισμός βασίζεται στην αντικατάσταση νατρίου του CMC με υδρογόνο από το διάλυμα του HCl, ευνοώντας την δημιουργία δεσμών υδρογόνου. Οι δεσμοί αυτοί προκαλούν μείωση της διαλυτότητας με αποτέλεσμα τον σχηματισμό ελαστικών υδροπηκτών (Gulrez & Al-Assaf, 2011). Ωστόσο, οι δεσμοί υδρογόνου είναι σχετικά αδύναμοι και διαταράσσονται εύκολα. Κατά συνέπεια, η χρήση των υδροπηκτών με δεσμούς υδρογόνου συνήθως περιορίζεται σε σχετικά βραχείας δράσης συστημάτων απελευθέρωσης ουσιών (García et al, 2010).

Επίσης, φυσικές υδροπηκτές μπορούν να σχηματιστούν μετά από κύκλους ψύξης απόψυξης ενός διαλύματος πολυμερούς. Οι μικρόκρύσταλλοι που δημιουργούνται εξαιτίας αυτών των κύκλων μπορούν και δημιουργούν μια σταθερή δομή. Κύριος εκπρόσωπος των πολυμερών που σχηματίζει υδροπηκτική μετά από κύκλους ψύξης απόψυξης είναι η πολυβινυλική αλκοόλη (PVA) (Gulrez et al, 2011).

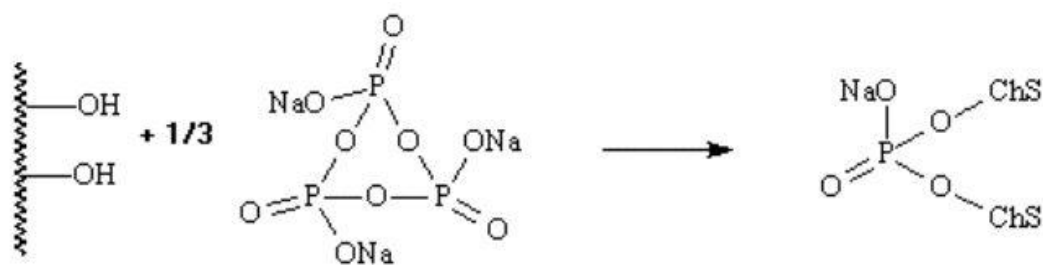
2.2.1.2 Χημικά διασυνδεδεμένες υδροπηκτές

Σύμφωνα με τον ορισμό του Hoffman, η υδροπηκτική είναι η χημική πηκτική που σταθεροποιείται με ομοιοπολικά διασυνδεδεμένα δίκτυα. Αυτές οι χημικές υδροπηκτές μπορούν να παρασκευαστούν είτε με διασύνδεση από υδατοδιαλυτά πολυμερή ή μετατρέποντας υδρόφοβα πολυμερή σε υδρόφιλα πολυμερή τα οποία έχουν σταυροειδείς δεσμούς για να σχηματίσουν ένα δίκτυο. Με μια τέτοια δομή, οι υδροπηκτές είναι σε θέση να διογκώνονται, απορροφώντας μία μεγάλη ποσότητα νερού χωρίς τη διάλυση του πολυμερούς, πράγμα που τους δίνει χαρακτηριστικά παρόμοια με εκείνα των μαλακών ιστών (Gibas & Janik, 2010).

Ο σχηματισμός ενός χημικά διασυνδεδεμένου δικτύου για την παρασκευή υδροπηκτών περιλαμβάνει δύο κύριους μεθόδους, την διασύνδεση με χρήση ενός αντιδραστήριου διακλάδωσης που αντιδρά με τις λειτουργικές ομάδες του πολυμερούς και την προσθήκη μονομερών στον σκελετό ενός πολυμερούς. Ένα παράδειγμα τέτοιας χημικής υδροπηκτής που βρίσκει εφαρμογή στον τομέα της βιοϊατρικής, παρασκευάζεται από μίγμα αμύλου αραβοσίτου με πολυβινυλική αλκοόλη χρησιμοποιώντας γλουταραλδεϋδη ως αντηδραστήριο διακλάδωσης (Gulrez et al, 2011).

Αντιδραστήρια διακλάδωσης που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή χημικών υδροπηκτών από φυσικά ή συνθετικά πολυμερή, είναι η γλουταραλδεϋδη, η επιχλωροϋδρίνη, το 2-ακρυλαμιδο-2-μεθυλοπροπανοσουλφονικό οξύ κ.λ.π. Ο μηχανισμός περιλαμβάνει την προσθήκη των μορίων του αντιδραστήριου διακλάδωσης ανάμεσα στις αλυσίδες του πολυμερούς, δημιουργώντας δεσμούς μεταξύ αυτών (Gulrez & Al-Assaf, 2011). Ένα συχνά χρησιμοποιούμενο χημικό για την δημιουργία δεσμών μεταξύ των μορίων αμύλου, είναι το τριμεταφωσφορικό τρινάτριο (Yavus & Babac, 2003). Το τριμεταφωσφορικό τρινάτριο είναι μια μή τοξική ένωση που χρησιμοποιείται συχνά στην βιομηχανία τροφίμων. Η δράση του οφείλεται στο ότι σε αλκαλικό

περιβάλλον δημιουργεί σύμπλοκά φωσφορικού εστέρα μέσα στο πολυμερές (σχήμα 4) (Cavalcanti et al,2005).



Σχήμα 4. Αντίδραση χιτοζάνης με τριμεταφωσφορικό τρινάτριο (Cavalcanti et al,2005)

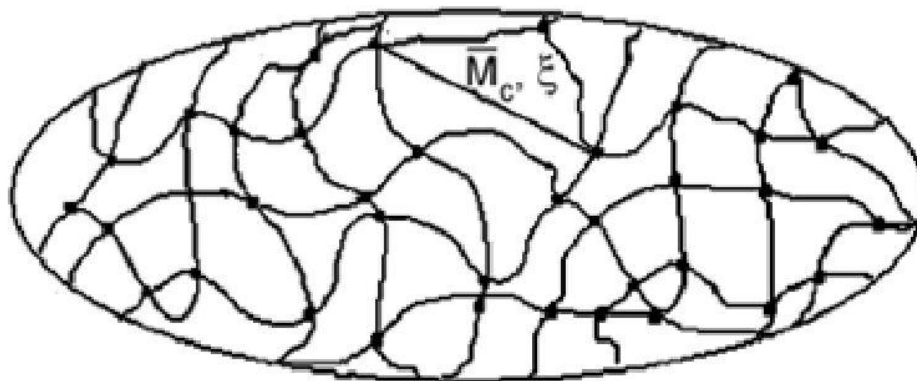
Η προσθήκη μονομερών στις αλυσίδες ενός πολυμερούς μπορεί επιτευχθεί είτε με την χρήση χημικών αντιδραστηρίων είτε με υψηλής ενέργειας ακτινοβολήση, όπου δημιουργούνται ελεύθερες ρίζες στις αλυσίδες του πολυμερούς. Η αύξηση των μονομερών στις ρίζες του πολυμερούς οδηγεί σε περαιτέρω διακλαδώσεις μεταξύ των αλυσίδων του πολυμερούς (Gulrez et al, 2011).

2.2.1.3 Διασυνδεδεμένες υδροπηκτές με ακτινοβόληση

Η διασύνδεση αλυσίδων ενός πολυμερές για τον σχηματισμό υδροπηκτής, είναι μια διαδεδομένη τεχνική εξαιτίας του πλεονεκτήματος της λόγω απουσίας χημικών αντιδραστηρίων, που δίνει την δυνατότητα παρασκευής υδροπηκτών από βιοπολυμερή που διατηρούν την βιοσυμβατότητα τους. Η μέθοδος βασίζεται στην δημιουργία ελευθέρων ριζών στις μακρομοριακές αλυσίδες του πολυμερούς μετά από έκθεση σε υψηλής ενέργειας ακτινοβολίας (ακτίνες γ , ακτίνες χ , δεσμη ηλεκτρονίων) (Gulrez et al, 2011).

2.2.2 Η δομή των υδροπηκτών

Η δομή μιας ιδανικής υδροπηκτής φαίνεται στο Σχήμα 5. Οι πιο σημαντικές παράμετροι που καθορίζουν την δομή και τις ιδιότητες των διογκωμένων υδροπηκτών είναι το κλάσμα όγκου του πολυμερούς στη διογκωμένη κατάσταση, το αποτελεσματικό μοριακό βάρος της πολυμερούς αλυσίδας μεταξύ των σταυροειδών δεσμών σημείων, M_c , και η σχετική απόσταση μεταξύ δύο γειτονικών σταυροειδών δεσμών, ξ . Η θεωρία της ελαστικότητας και η θεωρία ισορροπίας-διόγκωσης είναι ευρέως εφαρμοσμένες για να περιγράψουν αυτές τις τρεις εξαρτημένες παραμέτρους (Ganji et al, 2010).



Σχήμα 5. Σχηματική αναπαράσταση της δομής μιας ιδανικής υδροπηκτής (Ganji et al, 2010).

Η ευνοϊκή ιδιότητα των υδροπηκτών είναι η ικανότητά τους να διογκώνονται, όταν έρθουν σε επαφή με ένα θερμοδυναμικά συμβατό διαλύτη. Όταν μία υδροπηκτική στην αρχική της κατάσταση είναι σε επαφή με τα μόρια του διαλύτη, ο τελευταίος προκαλεί φθορές στην επιφάνεια της υδροπηκτής και διεισδύει μέσα στο πολυμερικό δίκτυο. Σε αυτή την περίπτωση, η αδιάλυτη υαλώδης φάση διαχωρίζεται από την ελαστική περιοχή της υδροπηκτής με ένα κινούμενο όριο. Τακτικά τα πλέγματα του δικτύου στην ελαστική φάση θα αρχίσουν να επεκτείνονται, επιτρέποντας σε άλλα μόρια του διαλύτη να διεισδύσουν στο δίκτυο της υδροπηκτής (Ganji et al, 2010).

Με βάση την τεχνική των παγιδευμένων φωτοενεργοποιούμενων φθοριοφόρων (caged photo-activated fluorophores) και άλλες προσομοιώσεις, είναι προφανές ότι η διόγκωση δεν είναι μια συνεχής διαδικασία. Ενάντια στην οσμωτική δύναμη, υπάρχει μια αντίθετη δύναμη ελαστικότητας, η οποία εξισορροπεί την επέκταση του δικτύου και αποτρέπει την παραμόρφωση του. Κατά την ισορροπία, όπου η ελαστικότητα και οσμωτικές δυνάμεις είναι ίσες, δεν υπάρχει πρόσθετη διόγκωση (Ganji et al, 2010).

Ένα από τα πολύ σημαντικά χαρακτηριστικά της διόγκωσης της υδροπηκτής είναι ο ρυθμός διόγκωσης ο οποίος προσδιορίζεται από διάφορες φυσικοχημικές παραμέτρους ιδιαίτερα την έκταση του πορώδους, και το είδος της δομής του πορώδους. Με βάση αυτό, οι υδροπηκτές μπορούν να ταξινομηθούν σε τέσσερις κατηγορίες: Μη-πορώδη, μικρο-πορώδη, μακρο-πορώδη και υπερ-πορώδη υδροπηκτές (Ganji et al, 2010).

Ανάλογα με την φύση και σύνθεση της υδροπηκτής, το επόμενο στάδιο είναι η αποσύνθεση και/ή η διάλυση αν η μακρομοριακή αλυσίδα του δικτύου ή οι σταυροειδείς δεσμοί είναι αποικοδομήσιμοι. Βιοδιασπώμενες υδροπηκτές, που περιέχουν ασταθείς δεσμούς, είναι ως εκ τούτου καταλληλότερες σε εφαρμογές όπως στην μηχανική ιστών, στην επούλωση τραύματος και σε συστήματα μεταφοράς φαρμάκων (Gulrez et al, 2011).

2.2.3 Εφαρμογές υδροπηκτών

Για πάνω από πενήντα χρόνια οι υδροπηκτές, έχουν χρησιμοποιηθεί σε πολλές βιοϊατρικές επιστήμες, όπως στην οφθαλμολογία ως φακοί επαφής και στη χειρουργική, όπως απορροφήσιμα ράμματα, καθώς και σε πολλούς άλλους τομείς στην ιατρική (Gibas & Janik, 2010). Με βάση τα φυσικο-χημικά χαρακτηριστικά και την βιοσυμβατικότητα των υδροπηκτών από πολυσακχαρίτες, μπορούν να χρησιμοποιούνται σε δύο κύριες εφαρμογές στον τομέα της βιοϊατρικής:

- Στην μηχανική ιστών,
- Στα συστήματα μεταφοράς δραστικών ουσιών (παράγοντες ανάπτυξης και φάρμακα) (Leone and Barbucci, 2009).

Δεδομένου ότι οι υδροπηκτές έχουν υδρόφιλα πλέγματα πολυμερών, περιέχουν πόρους και κενούς χώρους μεταξύ των πολυμερών τους αλυσίδων και μπορούν να εμφυτευθούν για την αποκατάστασή ιστών. Οι υδροπηκτές παρέχουν πολλά πλεονεκτήματα έναντι από κοινά συμβατικά στερεά υλικά (ικρίωματα), συμπεριλαμβανομένης μιας ενισχυμένης παροχής θρεπτικών ουσιών και οξυγόνου για τα

κύτταρα. Οι πόροι παρέχουν χώρο στα κύτταρα για τον πολλαπλασιασμό και την εξάπλωση τους. Λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε νερό, οι υδροπηκτές είναι παρόμοιες με ορισμένους ιστούς και εξωκυττάρια μήτρες (Sah & Pramanik, 2011). Οι υδροπηκτές που χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές ιστομηχανικής είναι κολλοειδείς διασπορές πολυμερών σε νερό. Η συγκέντρωση του νερού συνήθως είναι πολύ μεγάλη (μεγαλύτερη από 90%) (Τσιόπτσιας, 2009).

Η ελεγχόμενη απελευθέρωση ουσιών είναι μία πολύ σημαντική διεργασία τόσο σε εφαρμογές ιστομηχανικής όσο και σε άλλες βιοϊατρικές εφαρμογές. Το φάρμακο γίνεται δραστικό όταν ξεπεράσει κάποια ελάχιστη συγκέντρωση στον οργανισμό. Με άλλα λόγια χαμηλές συγκεντρώσεις φαρμάκου δεν έχουν επίδραση ενώ υψηλότερες συγκεντρώσεις μπορεί να οδηγήσουν σε ανεπιθύμητα αποτελέσματα. Όταν το φάρμακο λαμβάνεται, βρίσκεται στον οργανισμό σε συγκεντρώσεις υψηλότερες από την απαραίτητη, παρόλα αυτά είναι δραστικό, ενώ με την πάροδο του χρόνου η συγκέντρωσή του μειώνεται με επακόλουθο την ανυπαρξία δραστικότητας. Η επιθυμητή αυτή τιμή μπορεί να προσεγγιστεί με την ελεγχόμενη απελευθέρωση του φαρμάκου από μία βιοαποικοδομήσιμη μήτρα. Ο πιο απλός τρόπος για να επιτευχθεί ελεγχόμενη απελευθέρωση είναι ο εγκλεισμός του φαρμάκου σε ένα βιοαποικομήσιμο πολυμερές. Ο ρυθμός αποικοδόμησης του πολυμερούς καθορίζει το ρυθμό απελευθέρωσης του φαρμάκου στον οργανισμό, και έτσι οι διακυμάνσεις στις τιμές της συγκέντρωσης του φαρμάκου είναι πολύ μικρότερες σε σχέση με το συμβατικό τρόπο λήψης (Τσιόπτσιας, 2009).

2.3 Υδροπηκτές από άλλους πολυσακχαρίτες

Οι υδροπηκτές παρασκευάζονται από διάφορους πολυσακχαρίτες όπως αλγινικά, χιτοζάνη, κολλαγόνο και αγαρόζη, οι οποίοι έχουν μελετηθεί εκτεταμένα για τη χρήση τους στη μηχανική ιστών και άλλων εφαρμογών. Παρακάτω γίνεται αναφορά κάποιων πολυσακχαριτών.

Πολύ σημαντική κατηγορία πολυσακχαριτών είναι οι γλυκοζοαμινογλυκάνες (GAG). Υπάρχουν έξι τύποι GAG, αλλά τρεις χρησιμοποιούνται πιο συχνά: το υαλουρονικό οξύ, η ηπαρίνη και η θειική χονδροϊτίνη. Οι GAG είναι γραμμικά πολυμερή δισακχαριτών και είναι συστατικά της εξωκυττάριας ουσίας στους περισσότερους ζωικούς οργανισμούς. Μελέτες σε ικρίωματα υαλουρονικού οξέος για ανάπλαση χόνδρου, έδειξαν ότι το υλικό αυτό δεν προκαλεί φλεγμονές ή αρνητικές αποκρίσεις, ενώ αποικοδομείται σε λογικό χρονικό διάστημα (4 μήνες) και προκαλεί την ανάπτυξη κολλαγόνου. Το υαλουρονικό οξύ έχει χρησιμοποιηθεί σε σύνθετα υλικά με άλλα πολυμερή. Γενικά και τα τρία αυτά φυσικά πολυμερή χρησιμοποιούνται μέχρι τώρα κυρίως ως πρόσθετα σε ικρίωματα άλλων πολυμερών, για βελτίωση της βιοενεργότητας (Τσιόπτσιας, 2009).

Το αλγινικό είναι ένα γραμμικό συμπολυμερές του D-μαννουρονικού οξέως και L-γουλουρονικού οξέος που ευρέως χρησιμοποιείται για την ενθυλάκωση κυττάρων. Η αλληλουχία της δομής του μπορεί είναι είτε όμοια ή εναλλασσόμενη (MMMM, GGGG, ή GMGM). Πηκτές αλγινικού έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές χορήγησης φαρμάκων επειδή μειώνουν τη διάχυση των υδρόφιλων φαρμάκων μέσα στο αλγινικό πηκτώματα, έτσι τα φάρμακα μπορούν να παγιδευτούν στο πολυμερές μέσω ιοντικής

συμπλοκοποίηση. Ακόμα έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί για εγκλεισμό κυττάρων (π.χ., οστεοβλάστες και χονδροκύτταρα) για την επισκευή χόνδρου και διαλύματα των χονδροκυττάρων και αλγινικού, καθώς και έχουν χυτευθεί διεγχύσεως σε ανατομικά εμφυτεύματα. Τέλος, το αλγινικό έχει χρησιμοποιηθεί σε χειρουργικούς επιδέσμους και για την καταστολή της απορρόφησης ραδιενεργού στροντίου στο σώμα (Slaughter et al, 2009).

Η αγαρόζη είναι ένας θερμοαντιστρέψιμος πολυσακχαρίτης. Η υδροπηκτική αγαρόζη είναι διαυγής, η οποία έχει χρησιμοποιηθεί για τη διατήρηση καλλιιεργειών χονδροκυττάρου. Μετά από δοκιμές στην Ευρώπη η αγαρόζη μαζί με το αλγινικό δημιούργησαν ένα σύνθετο υλικό επισκευής χόνδρου. Ωστόσο, η αγαρόζη δεν είναι βιοαποικοδομήσιμη και μπορεί να προκαλέσει ανοσογόνες αποκρίσεις όταν εμφυτευτεί (Chao et al, 2010).

Η χιτοζάνη είναι ένας πολυσακχαρίτης που λαμβάνεται με αλκαλική αποακετυλίωση ενός φυσικώς απαντώμενου πολυσακχαρίτη, της χιτίνης. Η χιτίνη απαντάται στη φύση και αποτελείται από κρυσταλλικά μικροϊνίδια που σχηματίζουν τα δομικά συστατικά στο εξωσκελετό των αρθροπόδων ή στα κυτταρικά τοιχώματα των μυκήτων και των ζυμών. Η χιτοζάνη είναι ένα γραμμικό συμπολυμερές που αποτελείται από β (1-4)- συνδεδεμένο 2-αμινο-2-δεοξυ-D-γλυκόζη (D-γλυκοζαμίνη) και 2-ακεταμιδο-2-δεοξυ- D-γλυκόζη (N-ακετυλ -D-γλυκοζαμίνη) μονάδες. Η χιτοζάνη εμφανίζει πρόσθετες βιολογικές ιδιότητες όπως αναγεννητική επίδραση στο συνδετικό ιστό των ούλων και επιταχύνει το σχηματισμό των οστεοβλαστών. Είναι επίσης βιοσυμβατό, μη-ανοσογόνο, μη-καρκινογόνο, μη τοξικό και βλεννοπροσκολλητικό πολυμερές, το οποίο το καθιστά υποψήφιο για βιοϊατρικές εφαρμογές, όπως είναι η διαχείριση τραύματος, η μηχανική των ιστών και μεταφοράς φαρμάκου (Suresh et al, 2011).

Άλλοι πολυσακχαρίτες που έχουν χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές ιστομηχανικής είναι η δεξτράνη (dextran) και η αραβινογαλακτάνη (arabinogalactan). Η αραβινογαλακτάνη είναι διακλαδισμένο συμπολυμερές της αραβινόζης και της γαλακτόζης (σε αναλογία περίπου 1 προς 6). Αποτελεί εξαίρεση ανάμεσα στα φυσικά πολυμερή καθώς παραλαμβάνεται από ένα συγκεκριμένο δέντρο, με υψηλή καθαρότητα και με επαναλήψιμο μοριακό βάρος και φυσικοχημικές ιδιότητες. Παρουσιάζει υψηλή διαλυτότητα στο νερό (σχεδόν 70%) και μπορεί να κατεργαστεί εύκολα, ενώ είναι βιοσυμβατή και βιοαποικοδομήσιμη. Παρόλα αυτά, η χρήση της για κατασκευή ικριωμάτων είναι περιορισμένη. Η δεξτράνη επίσης έχει περιορισμένη χρήση. Η δεξτράνη είναι γραμμικό πολυμερές της γλυκόζης με β(1-6) δεσμούς. Συνήθως αυτά τα δύο υλικά χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα σε άλλα πολυμερή (Τσιόπτσιας, 2009).

2.4 Υδροπηκτές από άμυλο

Το κύριο μειονέκτημα των πολυσακχαριτών είναι η εύκολη διαλυτότητα τους στο νερό η οποία περιορίζει την ικανότητά του να σχηματίζει σταθερής δομής υδροπηκτές (Pal et al. 2007). Το άμυλο είναι ένας ανανεώσιμος, βιοδιασπώμενος και χαμηλού κόστους πολυσακχαρίτης, όπου το καθιστά ένα ελκυστικό υλικό για τις σύγχρονες τεχνολογίες. Ωστόσο παρουσιάζει κάποιους περιορισμούς λόγω της φτωχής επεξεργασιμότητας και της μικρής μηχανικής αντοχής του (Li et al, 2009).

Έχει αναφερθεί ότι η ανάμιξη αμύλου με ξανθάνη, βελτιώνει τη σταθερότητα και το ιξώδες των πηκτών αμύλου. Επιπλέον, η ενσωμάτωση ξανθάνης σε μεμβράνες αμύλου, έχει αποδειχθεί ότι βελτιώνει ορισμένες μηχανικές ιδιότητες των μεμβρανών αμύλου. Χημικά διασυνδεδεμένες υδροπηκτές μίγματος αμύλου ξανθάνης με τριμεταφωσφορικό τρινάτριο ως αντιδραστήριο διακλάδωσης, έδειξαν πως η προσθήκη της ξανθάνης βοήθησε στο να αποκτηθεί μια πιο συνεκτική δομή και πως το τριμεταφωσφορικό τρινάτριο είναι ικανό να δημιουργήσει ένα ετεροπολυμερές δίκτυο που να μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως σύστημα ελεγχόμενης απελευθέρωσης ουσιών (Shalviri et al. 2010).

Η χημική τροποποίηση του αμύλου μέσω συμπολυμερισμού με μονομερή βινυλίου σε αυτό, έχει μελετηθεί ευρέως τα τελευταία χρόνια. Μεμβράνες υδροπηκτών αμύλου - πολυβινυλικής αλκοόλης (PVA) χημικά διασυνδεδεμένες με γλουταραλδεύδη, εξετάστηκαν ως προς τις μηχανικές τους ιδιότητες και την ικανότητα διάχυσης φαρμακευτικών ουσιών μέσα σε αυτές. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως και η μηχανική τους αντοχή άλλα και η ικανότητα διάχυσης τις καθιστούν ικανές για βιοϊατρική χρήση (Pal et al. 2007).

Υδροπηκτές από πολυβινυλική αλκοόλη (PVA), λόγω της εξαιρετικά υδρόφιλης φύσης της, είναι ακατάλληλες για χρήση στην μηχανική ιστών. Για την βελτίωση τους, προτείνεται η προσθήκη βιοσυμβατού φυσικού πολυμερές, όπως το άμυλο. Φυσικές υδροπηκτές μίγματος αμύλου - (PVA) που παρασκευάστηκαν με κύκλους ψύξης απόψυξης, έδειξαν πως διαθέτουν την δομή και τις ιδιότητες για χρήση στον τομέα της μηχανικής των ιστών (Liu et al, 2008).

Για την βελτίωση των ιδιοτήτων υδροπηκτών με βάση το άμυλο, επίσης προτείνεται η προσθήκη αιθυλενογλυκόλης (EG) και μεθακρυλικού οξέος (MAA). Η αιθυλενογλυκόλη και το μεθακρυλικό οξύ είναι μονομερή με εξαιρετική βιοσυμβασιμότητα και μη τοξικά. Υδροπηκτές αμύλου αναμιγμένο με αιθυλενογλυκόλη και μεθακρυλικό οξύ, που για την διασύνδεση των μακρομορίων πραγματοποιήθηκε ακτινοβόληση ακτίνων γ, υπέστησαν δοκιμές για την ποιοτική τους αξιολόγηση. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως η ανάμιξη του αμύλου με αιθυλενογλυκόλη και μεθακρυλικό οξύ έχει ως αποτέλεσμα την βελτίωση των ιδιοτήτων των πηκτών. Επίσης η μέθοδος της ακτινοβόλησης συγκριτικά με χρήση χημικών, δίνει πολύ καθαρές πηκτές και όλη η διαδικασία διασύνδεσης ελέγχεται καλύτερα (El-Mohdy et al, 2012).

2.5 Ιδιότητες Υδροπηκτών

Τρεις σημαντικές ιδιότητες των υδροπηκτών είναι η αντοχή στις μηχανικές καταπονήσεις, η ικανότητα απορόφησης νερού και η ικανότητα η υδροπηκτική να ανταποκρίνεται σε διάφορες αλλαγές του περιβάλλον τους, όπως το PH και η θερμοκρασία. Αυτές οι ιδιότητες τις καθιστούν χρησιμές, ανάλογα με τις απαιτήσεις, σε διάφορες εφαρμογές κυρίως στον τομέα της βιοϊατρικής και της τεχνολογίας τροφίμων.

2.5.1 Μηχανικές ιδιότητες

Η κατανόηση των μηχανικών ιδιοτήτων των υδροπηκτών μας δίνει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με την δομή τους, το αποτελεσματικό μοριακό βάρος μεταξύ των σταυροδεσμών και τον αριθμό των ελαστικά ενεργών αλυσιδών του πολυμερούς (Borzacchiello & Ambrosio, 2009). Όταν ένα σώμα δέχεται την επίδραση μιας

εξωτερικής δύναμης, δημιουργείται μέσα στη μάζα του ανάλογη αντίδραση, που οφείλεται στην διαταραχή των διαατομικών ή διαμοριακών αποστάσεων του υλικού. Αυτή η εσωτερική αντίδραση των ατόμων ή μορίων της μάζας του υλικού λέγεται "τάση" και εκφράζεται σε μονάδες δύναμης ανά επιφάνεια,

$$\text{τάση}(\sigma) = \frac{\text{δύναμη}(F)}{\text{επιφάνεια}(A)} \quad (2.1)$$

ενώ η παραμόρφωση είναι η αλλοίωση των διαστάσεων του υλικού εξαιτίας της εσωτερικής τάσης. Έτσι, όταν ένα σώμα υπόκειται σε έκταση, τα μόρια που το αποτελούν αντιστέκονται στην δύναμη που τείνει να τα απομακρύνει το ένα από το άλλο. Αντίθετα στη συμπίεση, τα μόρια αντιστέκονται στη δύναμη που τείνει να τα ωθήσει το ένα πάνω στο άλλο. Η παραμόρφωση είναι ανάλογη προς την τάση και διακρίνεται σε ελαστική και μόνιμη (Γκαντούτσιος, 1987).

Σε όλα τα στερεά υλικά που καταπονούνται από εξωτερικά φορτία αναπτύσσονται εσωτερικές δυνάμεις, οι οποίες κατανεμημένες στην επιφάνεια της διατομής του σώματος οδηγούν στην ανάπτυξη ορθών και διατμητικών τάσεων. Οι τάσεις με τη σειρά τους προκαλούν την παραμόρφωση του στερεού σώματος, δηλαδή την μεταβολή των διαστάσεων και/ή του σχήματός του. Όσο οι τιμές της παραμόρφωσης του σώματος διατηρούνται σε χαμηλά επίπεδα, τότε η φύση τους είναι αντιστρεπτή (reversible). Αυτό σημαίνει ότι εάν εξαλειφθεί η αιτία που προκαλεί αυτές τις μικρές παραμορφώσεις (δηλαδή οι τάσεις), τότε οι παραμορφώσεις μηδενίζονται και το σώμα ανακτά τις αρχικές του διαστάσεις και σχήμα. Αυτού του είδους η αντιστρεπτή παραμόρφωση ονομάζεται ελαστική παραμόρφωση (elastic deformation). Όλα τα στερεά υλικά (μέταλλα, κεραμικά, πολυμερή) εμφανίζουν ελαστική συμπεριφορά (elastic behavior) σε μικρότερο ή μεγαλύτερο βαθμό.

Πολυμερή που χαρακτηρίζονται από υψηλή ελαστικότητα ονομάζονται ελαστομερή. Με τον όρο ελαστομερές ονομάζεται ένα μακρομοριακό υλικό που έχει την ιδιότητα της βισκοελαστικότητας, δηλαδή επηρεάζεται από τα φαινόμενα ερπυσμού ή χαλάρωσης. Επιπλέον έχει τη δυνατότητα να δεχτεί μεγάλες παραμορφώσεις και σαν αποτέλεσμα αυτής της ακραίας ευελιξίας, ένα ελαστομερές μπορεί να επεκταθεί από 5% έως 700% ανάλογα με το είδος του υλικού. Γενικά, τα ελαστομερή διαθέτουν χαμηλό μέτρο του Young και υψηλή ελαστική παραμόρφωση σε σχέση με άλλα υλικά (Ζαφειροπούλου, 2013).

Πολυμερικά υλικά (τήγματα και διαλύματα) και ελαστομερή (crosslinked elastomers), επιδεικνύουν ιξώδη αντίσταση σε παραμόρφωση και ελαστικότητα. Σε ένα ελαστομερές, η ροή δεν είναι δυνατή λόγω της ύπαρξης μόνιμων δεσμών μεταξύ γειτονικών μορίων. Εάν ένα τέτοιο υλικό παραμορφωθεί, θα επιστρέψει στην αρχική του κατάσταση όταν η τάση που προκάλεσε την παραμόρφωση αποσυρθεί. Σε ένα τέλειο ελαστικό σώμα, η εφαρμογή μίας τάσης θα επιφέρει μία ακαριαία παραμόρφωση. Όμως στην πραγματικότητα, η ιξώδης αντίσταση σε παραμόρφωση καθυστερεί την ανταπόκριση του ελαστικού υλικού στη αλλαγή τάσης.

Σε πειράματα εφελκυσμού που έγιναν σε πρισματικές ράβδους, βρέθηκε ότι για τα πιο πολλά υλικά των κατασκευών, και εφ' όσον η φόρτιση βρίσκεται σε ορισμένα όρια, ισχύει ο παρακάτω νόμος: «Η επιμήκυνση της ράβδου είναι ανάλογη του φορτίου»

(νόμος Hooke). Αν λοιπόν μια ράβδος μήκους l και διατομής A υποβληθεί σε εφελκυστική δύναμη F , τότε η επιμήκυνση Δl που υφίσταται είναι ανάλογη της F και του l και αντιστρόφως ανάλογη της A και μιας σταθεράς E που εξαρτάται από το είδος του υλικού της ράβδου, προσδιορίζεται πειραματικά και ονομάζεται μέτρο ελαστικότητας του υλικού. Έτσι ο παραπάνω νόμος μπορεί τώρα να δοθεί ακριβέστερα με την εξίσωση:

$$\Delta l = \frac{Fx l}{Ax E} \quad (2.2)$$

Η εξίσωση (2.2) παίρνει απλούστερη μορφή αν λάβουμε υπόψη τη γνωστή έννοια της ορθής τάσης $\sigma = F/A$ και την έννοια της ανηγμένης επιμήκυνσης, δηλαδή το λόγο:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l} \quad (2.3)$$

Η ανηγμένη επιμήκυνση είναι καθαρός αριθμός, σαν λόγος δύο μηκών και εκφράζει την επιμήκυνση της ράβδου που αντιστοιχεί ή ανάγεται στην μονάδα του μήκους της. Η εξίσωση (2.2) γίνεται τώρα:

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{Fx l}{Ax E} \Rightarrow \varepsilon = \frac{\sigma}{E} \quad (2.4)$$

και εκφράζει το νόμο του Hooke στην πιο απλή του μορφή.

Από την εξίσωση (2.4) συμπεραίνουμε ότι το μέτρο ελαστικότητας E εκφράζεται με τις ίδιες μονάδες όπως και η ορθή τάση σ .

Εκτός από ελάχιστες εξαιρέσεις, το E για τα διάφορα υλικά είναι το ίδιο για τον εφελκυσμό και την θλίψη (Λόκκας, 2003).

Το μέτρο ελαστικότητας ενός υλικού, σαν φυσική έννοια, εκφράζει την αντίσταση που προβάλλει το υλικό σε ελαστική παραμόρφωση και εξαρτάται άμεσα από την ισχύ των χημικών δεσμών μεταξύ των ατόμων του υλικού. Έτσι, υλικά που σχηματίζουν ισχυρούς χημικούς δεσμούς, όπως τα μέταλλα (μεταλλικοί δεσμοί) και τα κεραμικά (ομοιοπολικοί ή ετεροπολικοί δεσμοί), χαρακτηρίζονται από υψηλό μέτρο ελαστικότητας. Αυτό σημαίνει ότι απαιτούνται σχετικά μεγάλες τάσεις για να παραχθεί σχετικά μικρή ελαστική παραμόρφωση. Αντίθετα, υλικά όπως τα πολυμερή και τα ελαστομερή, των οποίων οι μοριακές αλυσίδες συγκρατούνται μεταξύ τους με ασθενείς χημικούς δεσμούς (π.χ. Van der Waals), χαρακτηρίζονται από χαμηλό μέτρο ελαστικότητας, που σημαίνει ότι σχετικά μικρές τάσεις μπορούν να προκαλέσουν μεγάλες ελαστικές παραμορφώσεις. Το μέτρο ελαστικότητας ενός υλικού εξαρτάται επίσης από την θερμοκρασία. Επειδή όσο αυξάνεται η θερμοκρασία τα άτομα των υλικών γίνονται πιο κινητικά, αυτό έχει σαν συνέπεια την χαλάρωση της ισχύος των χημικών δεσμών που τα συγκρατούν στις θέσεις ισορροπίας τους, με αποτέλεσμα να μειώνεται και το μέτρο ελαστικότητας του υλικού.

Η φιβροΐνη μεταξιού έχει χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά σε πολλές βιοϊατρικές εφαρμογές και είναι ένα από τα πιο ελκυστικά βιοπολυμερή τόσο σε φυσικές ίνες όσο και αναγεννησιμες μορφές, όπως σε μορφή φιλμ, ίνες ηλεκτροκλώση, υγρών περιδινιμένων ινών, υδροπηκτών και ικριωμάτων. Για το λόγο αυτό, η φιβροΐνη μεταξιού έχει

διερευνηθεί με επιτυχία για τη μηχανική ιστών των οστών, των χόνδρων και των συνδέσμων. Όσον αφορά τις μηχανικές ιδιότητες, το μέτρο ελαστικότητας των υδροπηκτών φιβροΐνης μεταξιού- χιτοζάνης(SF/CS) ξεπερνούσε τα 60KPa σε αναλογία SF/CS (2:1) ενώ υδροπηκτή σκέτης χιτοζάνης έδειξε να έχει τιμή μέτρου ελαστικότητας 34 KPa (Bhardwaj et al, 2010). Υδροπηκτές φιβροΐνης μεταξιού- υαλουρονικού οξέος(SF/HA) σε αναλογία 60-40 έδειξαν πως η χρήση υαλουρονικού οξέος βελτίωσε τις μηχανικές ιδιότητες των υδροπηκτών φιβροΐνης θεαματικά, με τιμή μέτρου ελαστικότητας που φτάνει 6000 KPa (Garcia-Fuentes et al, 2008).

2.5.2 Απορόφηση νερού

Αποξηραμένες υδροπηκτές μπορούν να διογκωθούν σε νερό έως και 1000 φορές του βάρους τους. Η ποσότητα του νερού που απορροφάται συνήθως εκφράζεται ως το περιεχόμενο νερό ισορροπίας (EWC) (Εξίσωση 2.5):

$$EWC = \frac{W_w}{W_t} \times 100\% \quad (2.5)$$

όπου W_w είναι το βάρος του νερού στη πηκτή και W_t είναι το ολικό βάρος της ένυδρης πηκτής (Gibas & Janik, 2010).

Το EWC είναι η πιο σημαντική ιδιότητα των υδροπηκτών. Δεδομένου ότι το νερό σε μια δομή υδροπηκτής προσδίδει μοναδικές ιδιότητες και τις πιθανές περαιτέρω εφαρμογές σε βιοϊατρικά πεδία (Gibas & Janik, 2010). Η διόγκωση των υδροπηκτών είναι μια αρκετά περίπλοκη διεργασία και αποτελείται από έναν αριθμό σταδίων. Στο πρώτο βήμα, τα μόρια νερού που εισέρχεται στο ένυδρο πλέγμα της υδροπηκτής και ενυδατώνουν τις πιο πολικές, υδρόφιλες ομάδες. Το οποίο είναι αποτέλεσμα της πρωτογενής δέσμευσης νερού. Στο δεύτερο στάδιο, οι υδρόφοβες ομάδες εκτίθενται, και αλληλεπιδρούν με μόρια του νερού δίνοντας τη δευτεροταγή δέσμευση νερού. Η πρωτογενής και δευτερογενής δέσμευση νερού μαζί σχηματίζουν το συνολικό δεσμευμένο νερό. Στο τρίτο βήμα, λόγω της ωσμωτική δύναμης στο δικτύου υφίσταται αντίσταση από τους ομοιοπολικούς ή από τους φυσικούς σταυροειδείς δεσμούς, έχει αποτέλεσμα την απορρόφηση μίας πρόσθετης ποσότητα νερού. Το νερό που απορροφάται μέχρι την διόγκωση ισορροπίας καλείται ελεύθερο νερό το οποίο γεμίζει το χώρο μεταξύ των αλυσίδων του δικτύου και των μεγαλύτερων πόρων (Gulrez et al, 2011).

Σε υδροπηκτές φιβροΐνης, χιτοζάνης, υαλουρονικού οξέος και μιγμάτων αυτών σε διάφορες αναλογίες, που προοριζόντουσαν για βιοϊατρικές εφαρμογές, μεταξύ άλλων εξετάστηκε η αναλογία διόγκωσης των πηκτών. Την μεγαλύτερη διόγκωση υπέστησαν τα δείγματα υδροπηκτών μιγμάτων φιβροΐνης - χιτοζάνης αναλογίας 50:50 και 80:20, και φιβροΐνης - υαλουρονικού οξέος (60:40), όπου η αναλογία διόγκωσης ήταν 15, 14.5 και 14 αντίστοιχα. Αυτό δείχνει πως η ανάμιξη δύο η περισσότερων υλικών μπορεί να λειτουργήσει συνεργετικά στην ικανότητα διόγκωσης των υδροπηκτών (Sionkowska et al.2012).

2.5.3 Ικανότητα ανταπόκρισης σε περιβαλλοντικές αλλαγές

Κάποιες υδροπηκτές παρουσιάζουν την ικανότητα να ανταποκρίνονται σε αλλαγές του περιβάλλοντος τους, όπως στη θερμοκρασία, στο ΡΗ, στο ηλεκτρικό φορτίο και στην εκθεση στο φώς. Αυτές οι υδροπηκτές μπορούν να εμφανίσουν αλλαγή στην συμπεριφορά διόγκωσης σύμφωνα με το εξωτερικό περιβάλλον. Αυτή η ιδιότητα τις χρήζει εξαιρετικά χρήσιμες σε εφαρμογές όπως συστήματα απελευθέρωσης ουσιών. Πρόσφατες μελέτες έδειξαν πως τέτοια συμπεριφορά έχουν υδροπηκτές από βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή που περιλαμβάνουν πολυεστέρες, πολυφωσφαζένια, πολυπεπίδια, χιτοζάνη, πολυαμινοουρεθάνη και πολυαμιδοαμίνη (Gulrez et al, 2011).

3 Σκοπός της εργασίας

Ο σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η σύνθεση και η μελέτη της δομής και της ρεολογικής συμπεριφοράς υδροπηκτών από άμυλό πατάτας με τριμεταφωσφορικό τρινάτριο, ως παράγοντα διακλάδωσης, σε διάφορες αναλογίες.

4 Πειραματικό μέρος

4.1 Υλικά και Όργανα

4.1.1 Αντιδραστήρια

Άμυλο πατάτας (Sigma Aldrich)

Τριμεταφωσφορικό τρινάτριο $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ (Sigma Aldrich)

Καυστικό νάτριο NaOH 2M

Αιθανόλη 96,25° (Merck)

Φορμαλδεΰδη 40% w/v (Carlo Emba)

Μονοϋδρικό δισόξινο φωσφορικό νάτριο $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Merck)

Άνυδρο δισόξινο φωσφορικό νάτριο NaH_2PO_4 (Merck)

Ξυλένιο (Merck)

Παραφίνη (Microscopy Histosec-Merck)

Απεσταγμένο νερό

Χρωστική Acridin Orange (Sigma Aldrich)

4.1.2 Σκεύη

Ποτήρια ζέσεως

Μαγνητάκια ανάδευσης

Φελοκόφτης

Πλαστική (PS) κασετίνα με κυλινδρικές θήκες

Τριβλία πετρί

Πάραφιλμ

Σπάτουλες

Ογκομετρικά σιφόνια των 1ml, 5ml και 10ml

Ογκομετρικός κύλινδρος των 100ml

Κωνική φιάλη των 400ml

Χειρουργικό νιστέρι

Σύριγγα των 5ml

4.1.3 Συσκευές και όργανα μέτρησης

Αναλυτικός ζυγός (KERN & Sohn GmbH, Electronic Balance, ABJ 220-4M, max 180g, d=0.1mg).

Θερμαινόμενος μαγνητικός αναδευτήρας (Fisher Stirring Hotplate, Fisher Scientific).

Ηλεκτρονικό pH-μετρο (Thermo Electron Corporation).

Θερμόμετρο υδραργύρου

Θερμοκλίβανος (M700, Memmert)

Λυοφιλιωτής (Gamma 1-20-Christ)

Μικροτόμος (RM2125RT, Leica)

Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (EVO 50 Merck)

Συνεστιακό μικροσκόπιο σάρωσης με ακτίνες Laser (LSM 700 -ZEISS)

Ανάστροφο μικροσκόπιο φθορισμού (Observer z1)

Αναλυτής υφής (TA.XT Plus-Stable Micro System)

4.2 Μέθοδοι παρασκευής και αναλύσεων

4.2.1 Παρασκευή υδροπηκτών αμύλου

Σε αιωρήματα αμύλου πατάτας συγκεντρώσεων 10%, 15% και 20% w/w, προστέθηκε τριμεταφωσφορικό τρινάτριο (TPP) σε συγκεντρώσεις 20%, 40% και 80% w/w επί της ποσότητας αμύλου καταλήγοντας σε εννιά μίγματα, όπως παρουσιάζονται στον πίνακα 1.

Πίνακας 1. Τα δείγματα των υδροπηκτών με τις συγκεντρώσεις αμύλου και τριμεταφωσφορικού τρινατρίου (TPP).

Δείγμα:	10/20	10/40	10/80	15/20	15/40	15/80	20/20	20/40	20/80
Συγκέντρωση αμύλου(%):	10	10	10	15	15	15	20	20	20
Αναλογία TPP/Αμύλου (%):	20	40	80	20	40	80	20	40	80

Τα μίγματα αναμίχθηκαν για 30 λεπτά στους 50⁰C. Στα 30 λεπτά ανάδευσης, στο κάθε μίγμα προστέθηκαν 3.5ml καυστικό νάτριο (NaOH) 2M, φτάνοντας σε τιμή pH 12-12,5. Με την προσθήκη NaOH παρατηρήθηκε άμεση ζελοποίηση και πήξη του μίγματος. Τα μίγματα σφραγίστηκαν με παραφίλμ και αφέθηκαν για 48 ώρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Οι σχηματισμένες υδροπηκτές κόπηκαν, με φελοκόφτη, σε κυλινδρικό σχήμα 15mm μήκος και 10mm διάμετρο, καταψύχθηκαν στους -20⁰C και ξηράθηκαν σε λυοφιλιωτή (-25⁰, 1030mbar) για 24 ώρες. Τα ξηρά πλέον δείγματα εμβαπτίστηκαν σε

καθαρή αιθανόλη για 45 λεπτά και αφέθηκαν για 2 ώρες στον απαγωγό για την απομάκρυνση της.

4.2.2 Μακροσκοπική εκτίμηση

Πραγματοποιήθηκε μακροσκοπική παρατήρηση των υδροπηκτών ως προς τη διαύγεια τους.

4.2.3 Συνεστιακή μικροσκόπηση

Για την στερέωση της δομής, τα δείγματα παρέμειναν για 24 ώρες σε ρυθμιστικό διάλυμα φορμαλδεΰδης 4% (w/v). Στην συνέχεια και μετά από πλύση με απεσταγμένο νερό, ακολούθησαν διαδοχικές εμβαπτίσεις σε αιθανόλη, για την απομάκρυνση του νερού, και σε ξυλένιο, με την εξής σειρά: 70% αιθανόλη για 20 λεπτά (x2), 90% αιθανόλη για 20 λεπτά (x2), 96,25% αιθανόλη για 20 λεπτά (x2), ξυλένιο για 20 λεπτά (x2). Τα δείγματα, αφού παρέμειναν στον απαγωγό για 1 ώρα, στην συνέχεια τοποθετήθηκαν σε θερμή (75⁰C) ρευστή παραφίνη για 40 λεπτά σε θερμοκλίβανο. Αφού επανήλθαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, κόπηκαν σε φέτες πάχους 50μm σε μικροτόμο και τοποθετήθηκαν σε κλίβανο με θερμοκρασία 75⁰C, ώστε να ρευστοποιηθεί και να απομακρυνθεί ένα μέρος της παραφίνης. Εν συνεχεία, για απομακρυνθεί πλήρως η παραφίνη από το εσωτερικό των δειγμάτων, ακολούθησε η διαδικασία των διαδοχικών εμβαπτίσεων σε αιθανόλη και ξυλένιο, με την αντίστροφη σειρά που περιγράφεται παραπάνω. Για την μικροσκόπηση σε συνεστιακό ανάστροφο μικροσκόπιο φθορισμού, τα δείγματα χρωματίστηκαν με διάλυμα χρωστικής Acridin Orange 0,1%(w/v) για 5 λεπτά. Τα δείγματα πλύθηκαν με απεσταγμένο νερό και παρέμειναν για 24 ώρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και απουσία φωτός για να απομακρυνθεί ένα μεγάλο ποσοστό υγρασίας. Τέλος, τα χρωματισμένα δείγματα αφού στερεώθηκαν σε καλυπτρίδα τοποθετήθηκαν στην τράπεζα του μικροσκοπίου. Για την μικροσκόπηση φθορισμού χρησιμοποιήθηκε φίλτρο ροδαμίνης και ακτίνα laser με μήκος κύματος 488nm.

4.2.4 Ηλεκτρονική μικροσκόπηση

Οι ξηρές πηκτές αφού υπεστησαν στερέωση της δομής τους (όπως περιγράφεται στην παράγραφο 4.2.4, μέχρι και το στάδιο εμβάπτισης στο ξυλένιο), κοπήκαν σε φέτες πάχους 5mm με χειρουργικό νιστέρι και τοποθετήθηκαν στον υποδοχέα του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου.

4.2.5 Μέτρηση πορώδεις

Το πορώδες π των δειγμάτων υπολογίστηκε από την παρακάτω εξίσωση (Karageorgiou et al 2005):

$$\pi = (1 - \rho_{\pi}/\rho_{\mu}) \cdot 100 \quad (4.1)$$

όπου: ρ_{π} είναι η πυκνότητα του πορώδους υλικού (υπολογιζόμενο από το βάρος και τον όγκο των δειγμάτων) και ρ_{μ} είναι η πυκνότητα του υλικού όταν δεν είναι πορώδες (υπολογιζόμενο από τις πυκνότητες του αμιύλου και του τριμεταφωσφορικού τρινατρίου).

4.2.6 Υπολογισμός περιεχόμενου νερού ισοροπίας (EWC)

Οι αφυδατωμένες υδροπηκτές, αφού ζυγίστηκαν, εμβαπτίστηκαν σε απεσταγμένο νερό για 10 λεπτά και ξανα ζυγίστηκαν. Το περιεχόμενο νερό ισοροπίας (EWC) υπολογίζεται από την σχέση (Gibas & Janik, 2010):

$$EWC = \frac{W_w}{W_t} \times 100\% \quad (4.2)$$

όπου W_w είναι το βάρος του νερού στη πηκτή και W_t είναι το ολικό βάρος της ένυδρης πηκτής.

4.2.7 Ανάλυση ρεολογικών χαρακτηριστικών

Οι υδροπηκτές εξετάστηκαν ως προς το μέτρο ελαστικότητας και την τάση και παραμόρφωση κατά την κατάρευση. Τα δείγματα αφού ενυδατώθηκαν για 10 λεπτά σε απεσταγμένο νερό, τοποθετήθηκαν σε αναλυτή υφής. Οι υδροπηκτές εξετάστηκαν ως προς την αντοχή τους στην συμπίεση μέχρι 60% παραμόρφωση με ταχύτητα 1mm ανά δευτερόλεπτο. Για τον υπολογισμό του μέτρου ελαστικότητας, της τάσης και της παραμόρφωσης, τα αποτελέσματα αναλύθηκαν με το υπολογιστικό πρόγραμμα Microsoft Excel 2007.

4.2.8 Στατιστική ανάλυση

Η στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων, όπως οι συγκρίσεις μέσω των όρων και η εξέταση της δράσης των παραγόντων (συγκέντρωση αμύλου και συγκέντρωση τριμεταφωσφορικού τρινάτριου), πραγματοποιήθηκε με την χρήση του στατιστικού προγράμματος Minitab v 16.

5 Αποτελέσματα

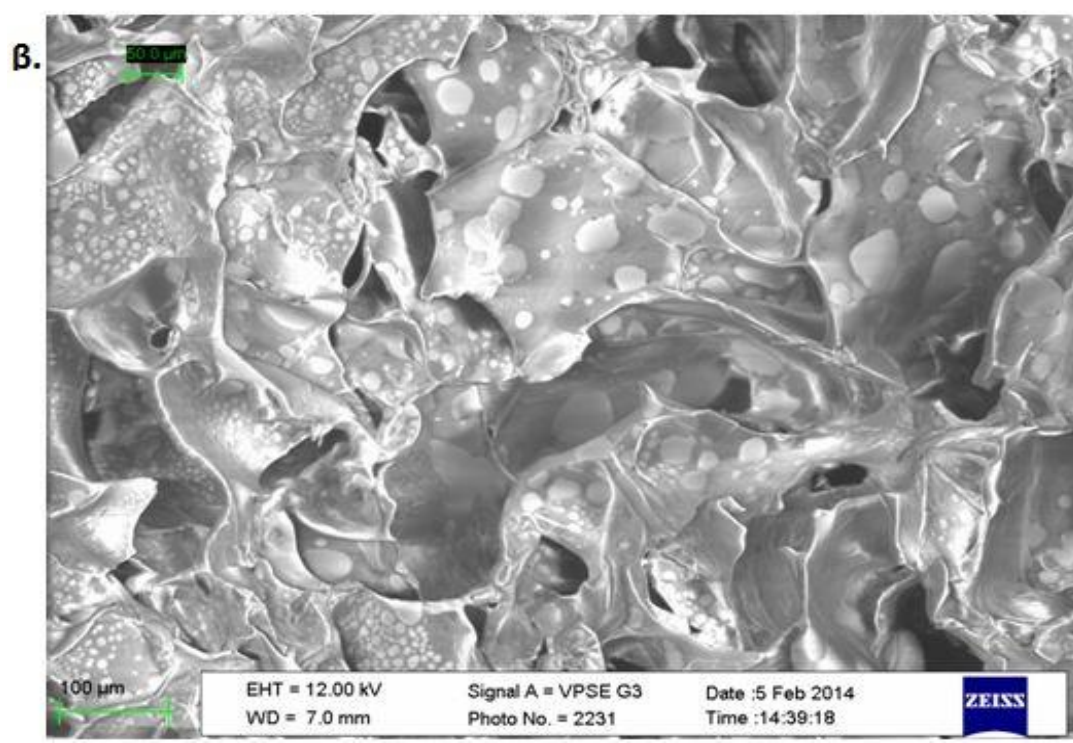
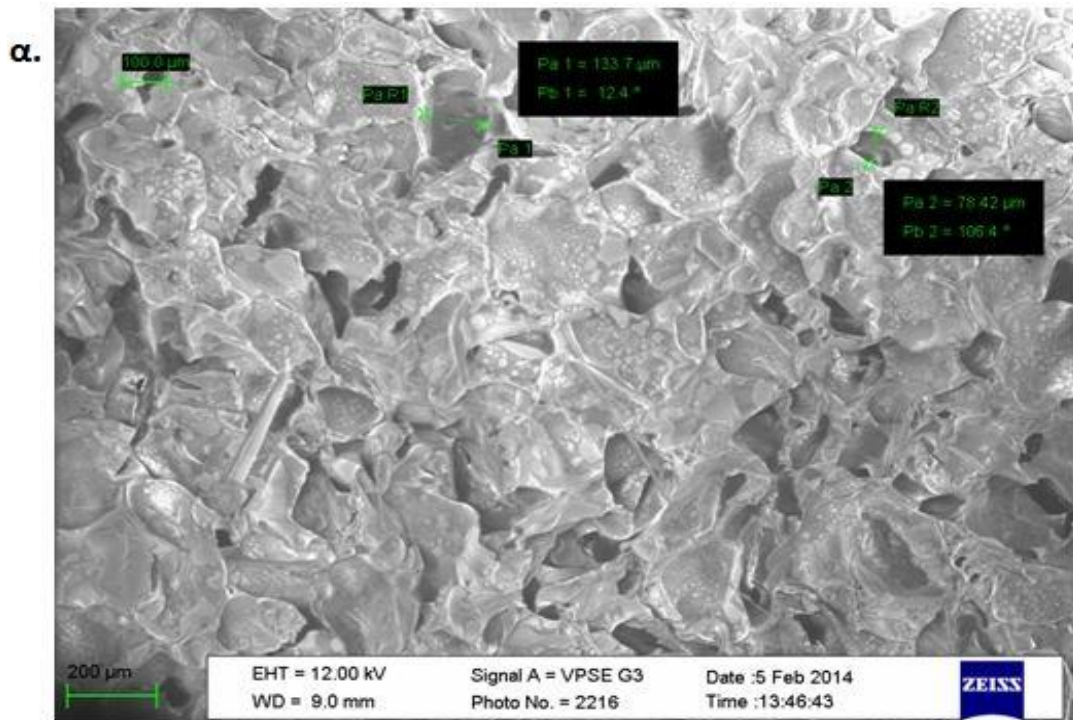
5.1 Μακροσκοπική εκτίμηση

Σε όλα τα δείγματα υδροπηκτών αναπτύχθηκε ένα ημιδιαφανές έως αδιαφανές λευκό χρώμα. Η ένταση του λευκού χρώματος και η αδιαφάνεια των δειγμάτων έδειξε ότι είναι ανάλογη με την αρχική συγκέντρωση αμύλου των υδροπηκτών.

5.2 Ηλεκτρονική μικροσκόπηση

Η απεικόνιση της δομής των υδροπηκτών μετά από ηλεκτρονική μικροσκόπηση φαίνεται στο σχήμα 6.

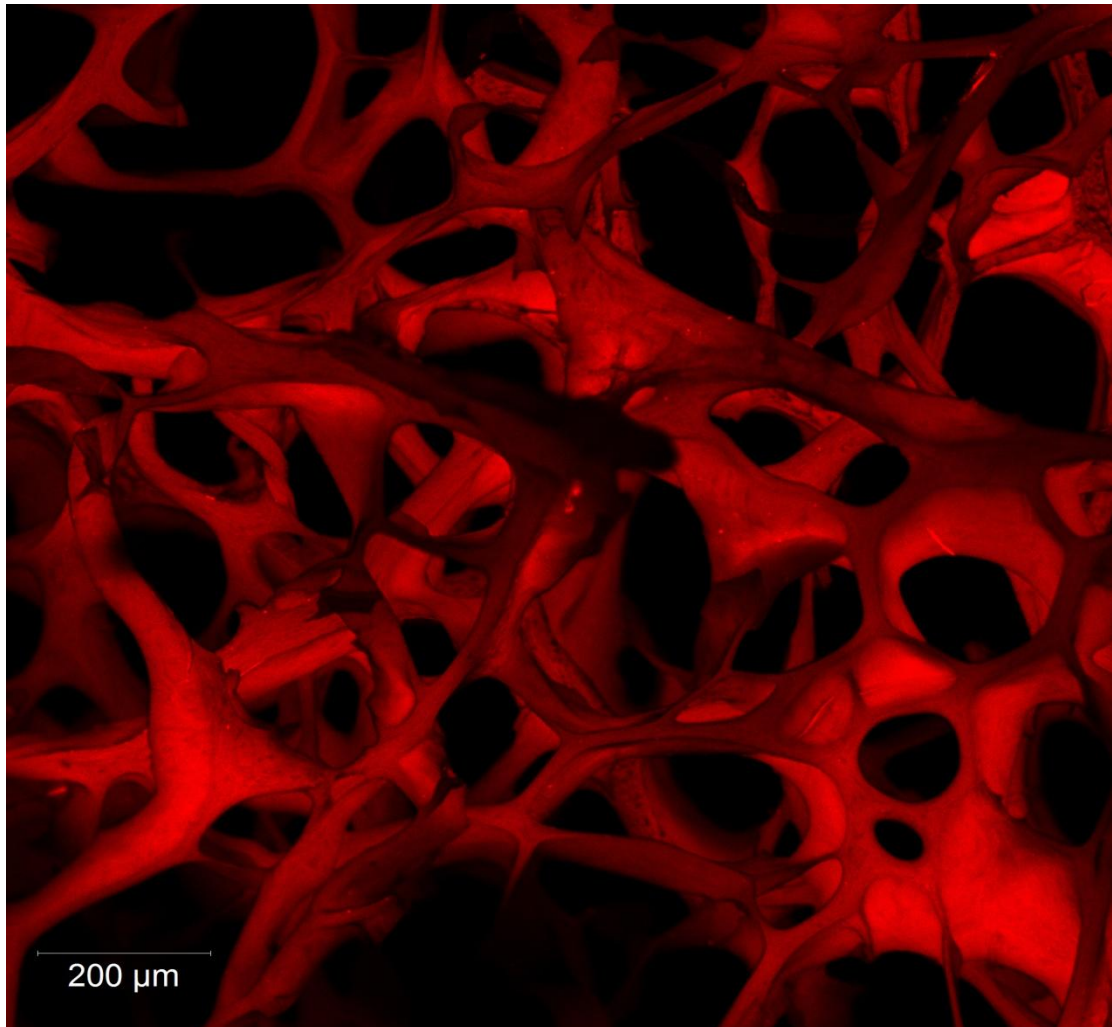
Η ηλεκτρονική μικροσκόπηση έδειξε πως οι υδροπηκτές μπορούν να συνθέσουν μια μικρόπορώδη δομή με ομαλές επιφάνειες. Οι πόροι αυτοί έχουν διάμετρο μεταξύ 50 και 150 μm περίπου (σχήμα 6.α). Οι λευκές κοιλίδες που παρατηρούμε στην επιφάνεια των πηκτών (σχήμα 6.β) οφείλονται σε αδιάλυτο μέρος της μάζας του υλικού (άμυλο και τριμεταφωσφορικό τρινάτριο) (παράρτημα 1).



Σχήμα 6. Ηλεκτρονική μικροσκόπηση της δομής των υδροπηκτών αμύλου/τριμεταφωσφοτικού τρινατρίου των συγκεντρώσεων 15/40.

5.3 Συνεστιακή μικροσκόπηση

Στο σχήμα 7, απεικονίζεται η δομή των πηκτών αμύλου/τριμεταφωσφορικού τρινατρίου μετά από συνεστιακή μικροσκόπηση.



Από την συνεστιακή μικροσκόπηση (σχήμα 7) γίνεται ορατό το τρισδιάστατο πλέγμα που έχει αναπτύξει η πηκτή καθώς και τα αλληλοσυνδεδεμένα δίκτυα των πόρων. Το μέγεθος των πόρων των πηκτών φαίνεται να κυμαίνεται περίπου από 80 έως 150 μm .

5.4 Μέτρηση πορώδους

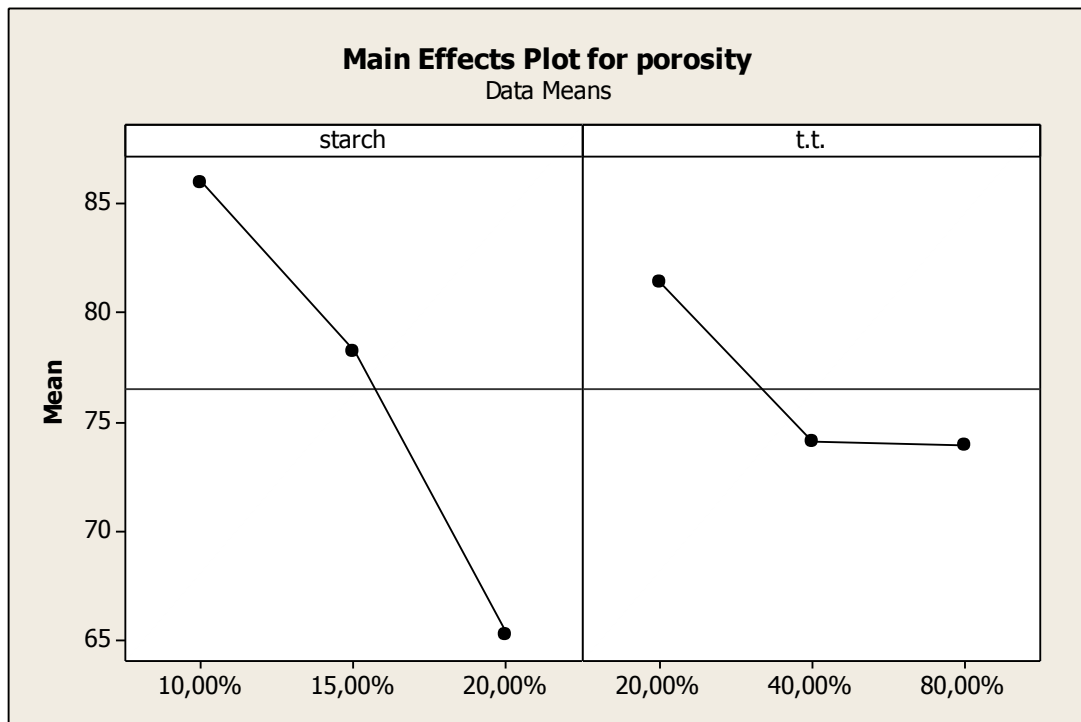
Τα αποτελέσματα της μέτρησης του πορώδους των ξηρών πηκτών παρουσιάζονται στον πίνακα 2.

Πίνακας 2.Μεσοί όροι των τιμών του πορώδους των δειγμάτων (Παράρτημα 2).Οι μέσοι όροι που ανηκούν σε διαφορετικές ομάδες, στατιστικά διαφέρουν σημαντικά ($p<0,05$). (Παράρτημα 3)

Δείγμα	Πορώδες (%)	Τυπική απόκλιση	Ομάδα
10/20	89,710	0,817	A
10/40	85,661	1,063	B
10/80	82,453	1,450	BC
15/20	83,184	1,203	C
15/40	74,602	1,223	D
15/80	76,772	0,738	D
20/20	71,200	0,644	E
20/40	62,159	0,929	F
20/80	62,507	0,624	F

Το μεγαλύτερο πορώδες στη μάζα της πηκτής, που παρατηρούμε στον πίνακα 2, είναι του δείγματος 10/20 και ακολουθεί το δείγμα 10/40 με πορώδες 89,710% και 85,661% αντιστοίχα. Αντίθετα αποτελέσματα εμφανίζονται με τα δείγματα 20/80 με ποσοστό 65,507% και 20/40 με πορώδες 65,159%.

Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό των υδροπηκτών που χρησιμοποιούνται στον τομέα της μηχανικής των ιστών, είναι η ύπαρξη πόρων ώστε να είναι δυνατή η διακίνηση των κυττάρων μέσα στο πλέγμα. Για την παραγωγή πορωδών δομών έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνικές. Όλες αυτές οι τεχνικές λίγο πολύ βασίζονται στην ίδια λογική: μία ουσία (που μπορεί να είναι στερεή, υγρή ή ακόμα και αέρια) αναμιγνύεται ή διασπείρεται στο πολυμερές ή σε διάλυμα του, και στη συνέχεια με απομάκρυνση της ουσίας αυτής, δημιουργούνται πόροι στις θέσεις που πριν καταλαμβάνονταν από την ουσία (Τσιόπτσιας, 2009). Παρατηρούμε πως το άμυλο με τριμεταφωσφορικό τρινάτριο ως αντιδραστήριο διακλάδωσης, μπορεί να συνθέσει υδροπηκτή με μια πορώδη δομή, ακόμα και χωρίς την χρήση πρόσθετων ουσιών.



Σχήμα 8: Διάγραμμα επίδρασης των παραγόντων ως προς το πορώδες της πηκτής (Παράρτημα 3).

Στο σχήμα 8 εμφανίζονται τα αποτελέσματα της επίδρασης των παραγόντων αμύλου, τριμεταφωσφορικό τρινάτριο ως προς το ποσοστό του πορώδους των πηκτών. Παρατηρείται μείωση του πορώδους όσο αυξάνεται η ποσότητα του αμύλου. Αναλυτικότερα, αυξημένο πορώδες παρατηρείται στα δείγματα των πηκτών 10% w/w αμύλου, ενώ στα δείγματα των 15% w/w και 20% w/w εμφανίζεται μείωση αυτού. Μελετώντας την επίδραση του δεύτερου παράγοντα, τριμεταφωσφορικό τρινάτριο, παρατηρήθηκε αύξηση του πορώδους στις πηκτές με ποσοστό 20% w/w της ποσότητας του αμύλου. Επίσης, μείωση του πορώδους υπάρχει με τη αύξηση του τριμεταφωσφορικού τρινάτριου στα 40% w/w. Τέλος, σε δείγματα που περιέχουν 80% w/w τριμεταφωσφορικό τρινάτριο δεν διαφοροποιούνται σε σχέση με τη συγκέντρωση 40%.

Είναι ορατό, πως η αύξηση της συγκέντρωσης κυρίως του αμύλου καθώς και του τριμεταφωσφορικού τρινάτριου συντελούν στην ανάπτυξη μιας πιο συμπαγούς δομής υδροπηκτών με αποτέλεσμα την παρεμπόδιση της δημιουργίας πόρων-δुकτίου.

5.5 Περιεχόμενο νερό ισοροπίας

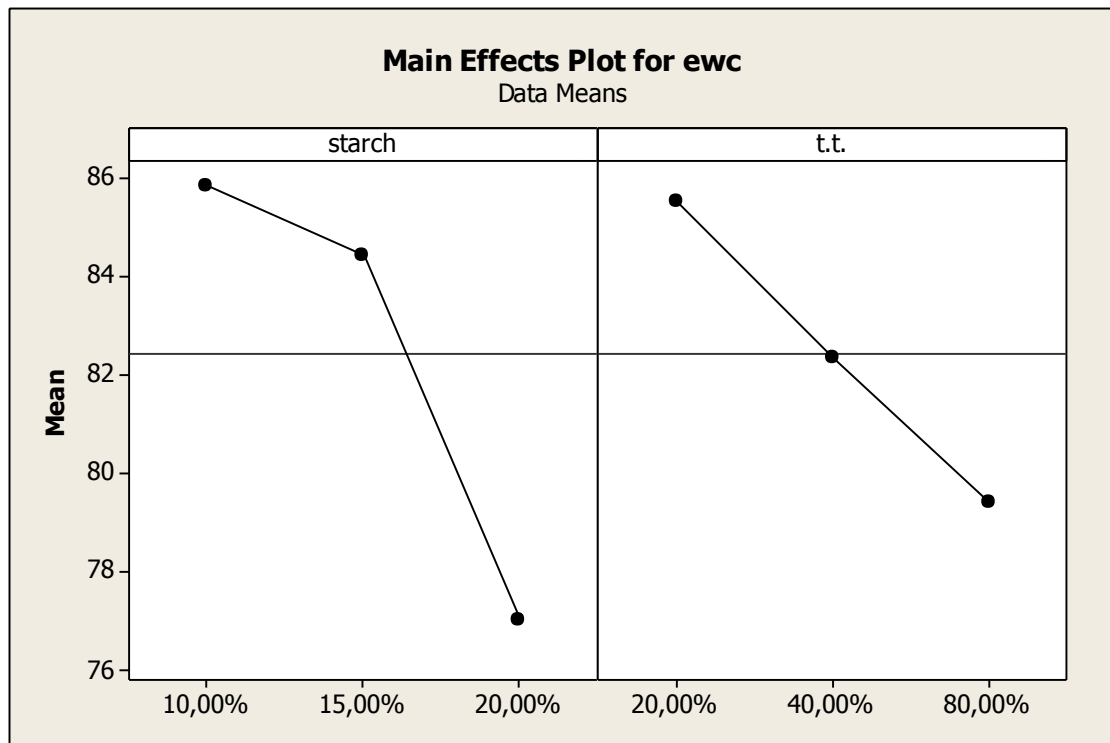
Το περιεχόμενο νερό στην κατάσταση ισοροπίας των ξηρών πηκτων που εξετάστηκαν παρουσιάζονται στον πίνακα 3.

Πίνακας 3. Ποσοστό του περιεχόμενου νερού σε κατάσταση ισοροπίας (EWC). Οι μέσοι όροι που ανηκούν σε διαφορετικές ομάδες, στατιστικά διαφέρουν σημαντικά ($p < 0,05$) (Παράρτημα 4).

Δείγμα	EWC (%)	Τυπική απόκλιση	Ομάδα
10/20	87,407	1,408	A
10/40	88,283	0,637	A
10/80	81,755	0,179	B
15/20	88,755	1,879	A
15/40	83,061	2,330	B
15/80	81,481	1,796	B
20/20	80,332	0,499	B
20/40	75,693	1,253	C
20/80	75,029	1,475	C

Κατά την ενυδάτωση των δειγμάτων, μετά το πέρας των δέκα λεπτών, παρατηρήθηκε η κατάρευση των περισσότερων υδροπηκτών. Πιθανόν να οφείλεται στην ύπαρξη αδιάλυτης μάζας στο εσωτερικό των πηκτών (σχήμα 6.α), επιβαρύνοντας τις ήδη φτωχές μηχανικές ιδιοτητες του αμύλου. Έτσι σε αυτόν τον χρόνο το περιεχόμενο νερό των υδροπηκτών θεωρήθηκε ως το περιεχόμενο νερό σε κατάσταση ισοροπίας. Στον πίνακα 3 παρατηρούμε πως τα δείγματα με το μεγαλύτερο ποσοστό συγκράτησης νερού είναι τα δείγματα 10/40, 15/20, 10/20 με ποσοστό περιεχόμενου νερού 88,755%, 88,283%, 87,407% αντίστοιχα. Ακολουθεί η B ομάδα όπου συγκαταλέγονται τα δείγματα 15/40 με ποσοστό νερού 83,061%, το 10/80 με 81,755%, το 15/80 με 81,481% και το 20/20 με 80,332%. Σε αυτή την ομάδα παρατηρούμε σταδιακή μείωση του ποσοστού του περιεχόμενου νερού. Τέλος, τα δείγματα 20/40 και 20/80 ανήκουν στη C ομάδα με ποσοστά 75,693% και 75,029% αντίστοιχα, έχουν το μικρότερο ποσοστό περιεχόμενου νερού σε κατάσταση ισοροπίας.

Σε μετρήσεις του περιεχόμενου νερού στην κατάσταση ισοροπίας υδροπηκτών από ανάμιξη αμύλου με φελικό οξύ και γλουταρικό οξύ, που προοριζόντουσαν για βιοιατρικές εφαρμογές, η περιεκτικότητα του περιεχόμενου νερού κυμαινόταν από 48,9% έως και 73,9% (Olayide et al, 2009). Συγκριτικά με τον πίνακα 2, παρατηρούμε πως οι υδροπηκτές φυσικού άμυλου πατάτας με τριμεταφωσφορικό τρινάτριο εμφανίζουν αυξημένη ικανότητα συγκράτησης νερού, πράγμα που τις καθιστά χρήσιμες σε εφαρμογές που απαιτούν εντονότερα την ιδιότητα αυτήν.



Σχήμα 9: Διάγραμμα επίδρασης παραγόντων ως προς το ποσοστό περιεχόμενου νερού ισορροπίας των υδροπηκτών (Παράρτημα 4).

Στο σχήμα 9 παρατηρούμε την επίδραση των συγκεντρώσεων του αμύλου και του τριμεταφωσφορικού τρινάτριου σε σχέση με την ικανότητα απορόφησης νερού. Σε υδροπηκτές αρχικής συγκέντρωσης αμύλου 10% παρατηρούμε πως έχουμε την μεγαλύτερη απορόφηση νερού, ενώ σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις παρατηρούμε μείωση της ικανότητας αυτής. Εντονότερη μείωση παρατηρείται στα δείγματα μεταξύ 15 και 20%. Όσον αφορά την συγκέντρωση του τριμεταφωσφορικού τρινάτριου επίσης η αύξηση της συγκέντρωσης του επί της ποσότητας αμύλου, προκαλεί μείωση της ικανότητας απορόφησης νερού των υδροπηκτών. Αυτό οφείλεται στο ότι η αύξηση των συστατικών των πηκτών οδηγεί στην αύξηση των δεσμών που συγκρατούν το πλέγμα. Έτσι δημιουργείται μια πιο συνεκτική δομή που δεν επιτρέπει με την ίδια ευκολία την διόγκωση και απορόφηση του νερού στο εσωτερικό τους.

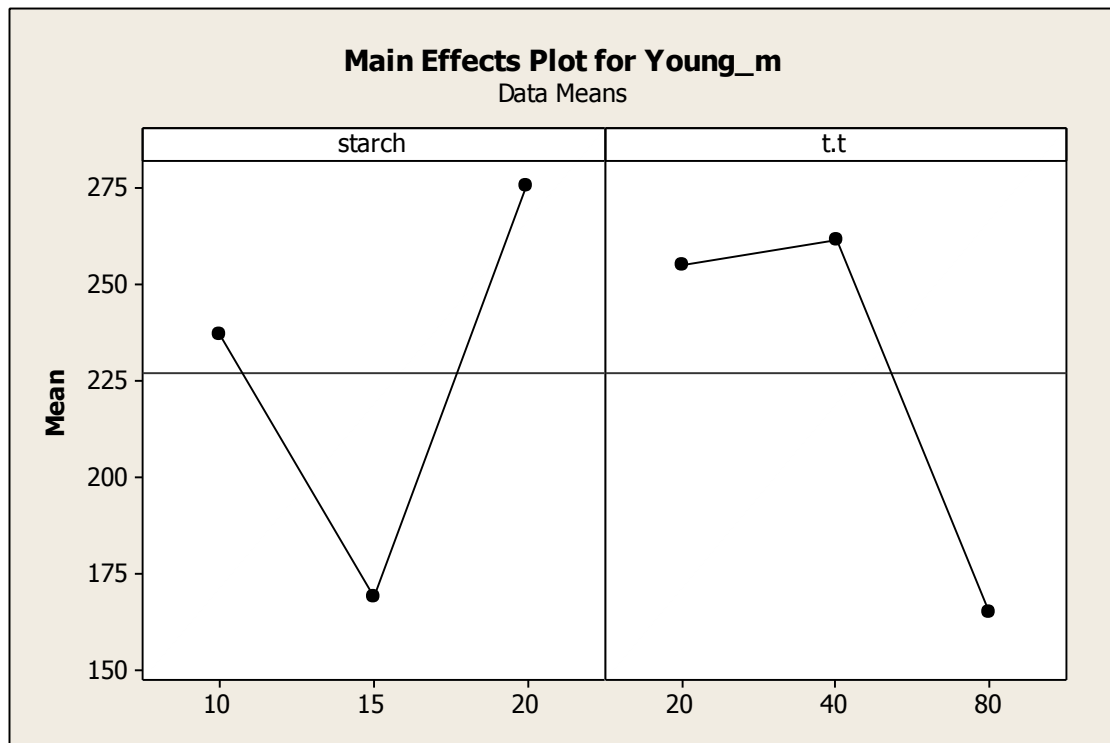
5.6 Μέτρο ελαστικότητας

Πίνακας 4. Μέσοι όροι των τιμών του μέτρου ελαστικότητας. Οι μέσοι όροι που ανηκούν σε διαφορετικές ομάδες, στατιστικά διαφέρουν σημαντικά ($p < 0,05$) (Παράρτημα 5).

Δείγμα	Μέτρο ελαστικότητας (Pa)	Τυπική απόκλιση	Ομάδα
10/20	365,14	16,83	A
20/40	363,55	13,36	A
20/20	313,10	9,66	A
15/40	241,77	14,74	B
10/40	179,73	29,09	BC
15/80	179,55	20,53	BC
10/80	166,78	19,06	C
20/80	150,06	40,88	CD
15/20	87,08	36,10	D

Στον πίνακα 4, παρουσιάζονται οι μέσες τιμές του μέτρου ελαστικότητας της κάθε αναλογίας των υδροπηκτών αμύλου/τριμεταφοσφορικό τρινάτριο. Τα δείγματα των αναλογιών 10/20, 20/40, 20/20, έδειξαν ιδιαίτερα αυξημένο μέτρο ελαστικότητας με τιμές 365,14Pa, 363,55Pa και 313,10Pa αντίστοιχα σε σύγκριση με τις υδροπηκτές των αναλογιών 20/80 με μέτρο ελαστικότητας 150,06Pa και 15/20 με μέτρο ελαστικότητας 87,08Pa που οι τιμές τους είναι ορατά μειωμένες.

Από μελέτη του μέτρου ελαστικότητας από τον Market και της ομάδας του σε υδροπηκτές από αγαρόζη και υαλουρονικού οξέος έλαβαν τιμές 0,7KPa και 0,3KPa αντίστοιχα. (Market et al,2013). Ενώ σε έρευνα του Bhardwaj και των συνεργατών του οι υδροπηκτές φιβροΐνης μεταξιού εμφάνισαν μέτρο ελαστικότητας 70KPa. (Bhardwaj et al,2010). Βλέπουμε πως η ελαστικότητα που εμφανίζει μια υδροπηκτική, επηρεάζεται κυρίως από τις μηχανικές ιδιότητες του υλικού που παρασκευάζεται. Συνεπώς, λόγω των φτωχών μηχανικών ιδιοτήτων του αμύλου, η ελαστικότητα των πηκτών που παρασκευάζονται με βάση αυτό, δείχνει να είναι εξαιρετικά ελάχιστη.

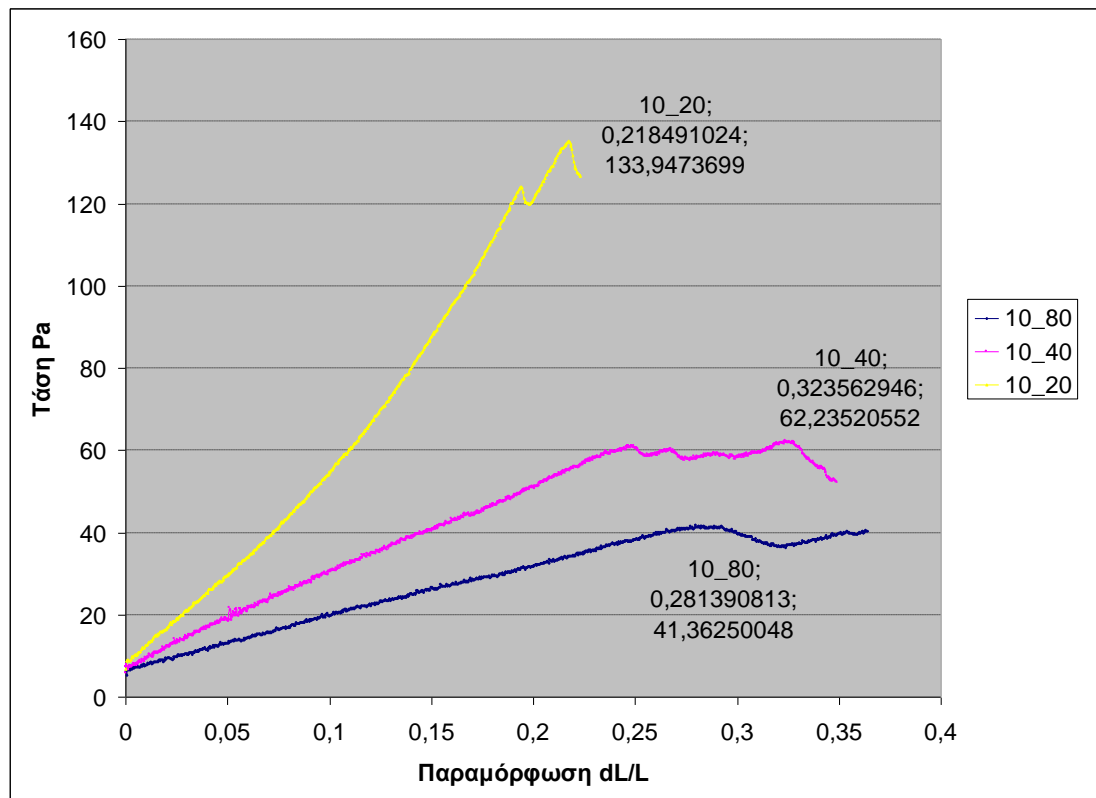


Σχήμα 10: Διάγραμμα επίδρασης παραγόντων ως προς το μέτρο ελαστικότητας της πηκτής (παράρτημα 5).

Στο σχήμα 10 βλέπουμε γραφικά την δράση της αρχικής συγκέντρωσης του αμύλου και της συγκέντρωσης του τριμεταφωσφορικού τρινατρίου επί της ποσότητας αμύλου στο μέτρο ελαστικότητας των δειγμάτων των υδροπηκτών. Παρατηρούμε πως σε αρχική συγκέντρωση αμύλου 15% είχαμε τα δείγματα με το ελάχιστο μέτρο ελαστικότητας σε σχέση με τις συγκεντρώσεις 10% και 20%. Όσο αφορά τον δεύτερο παράγοντα, δηλαδή την συγκέντρωση του τριμεταφωσφορικού τρινατρίου επί της ποσότητας του αμύλου, παρατηρούμε πως την μεγαλύτερο μέτρο ελαστικότητας παρουσιάζουν τα δείγματα με αναλογία τριμεταφωσφορικού τρινατρίου 40% επί της ποσότητας του αμύλου και με μικρή μείωση στην συγκέντρωση των 20% επί της ποσότητας του αμύλου, ενώ στην συγκέντρωση των 80% οι τιμές του μέτρου ελαστικότητας είναι αισθητά μειωμένες. Έτσι, φαίνεται πως η αναλογία μάζας τριμεταφωσφορικού τρινατρίου/αμύλου 0,4/1, δείχνει να είναι η πλέον ιδανική για την δημιουργία υδροπηκτών αμύλου με υψηλό μέτρο ελαστικότητας.

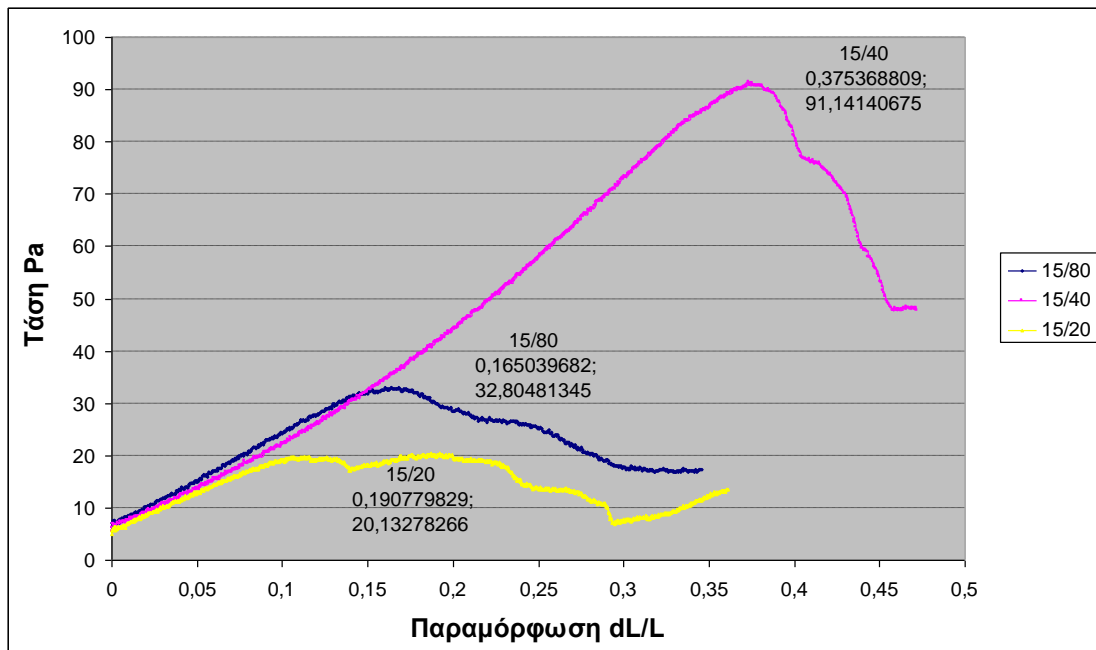
5.7 Τάση και παραμόρφωση κατά την κατάρρευση

Στα σχήματα 11, 12 και 13 παρουσιάζεται η τάση και παραμόρφωση κατά την κατάρρευση των αναμιγνυόμενων υδροπηκτών αμύλου/τριμεταφωσφορικού τρινατρίου.



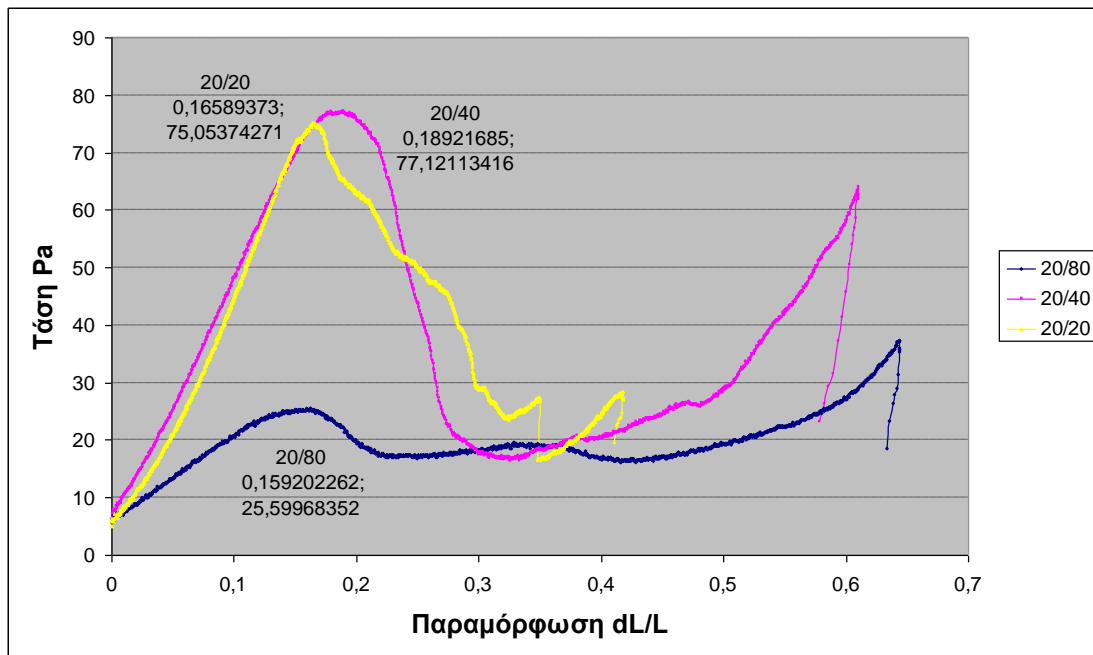
Σχήμα 11: Διάγραμμα τάσης παραμόρφωσης σε ενυδατωμένες πηκτές αρχικής συγκέντρωσης αμύλου (10%w/w) και τριμεταφωσφορικού τρινατρίου (20% w/w , 40% w/w, 80% w/w) επι της αρχικής ποσότητας του αμύλου.

Στο διάγραμμα τάσης –παραμόρφωσης του σχήματος 11 παρατηρούμε ότι τα δείγματα που δέχτηκαν την μεγαλύτερη τάση κατάρρευσης ήταν τα 10/20 με τάση 133,94Pa και παραμόρφωση 0,218 ή 21,8%. Ακολουθούν τα δείγματα των 10/40 με τάση κατάρρευσης 62,235Pa και ποσοστό παραμόρφωσης 32,3%. Τέλος τα δείγματα που δέχτηκαν την μικρότερη τάση κατάρρευσης 41,362Pa ήταν τα δείγματα με συγκεντρώσεις 10/80 και η παραμόρφωσή τους έφτανε στο 28,13%.



Σχήμα 12: Διάγραμμα τάσης στη παραμόρφωση σε ενυδατωμένες πηκτές αρχικής συγκέντρωσης αμύλου (15%w/w) και τριμεταφωσφορικού τρινάτριο (20% w/w , 40% w/w, 80% w/w) επι την αρχική ποσότητα του αμύλου.

Στο σχήμα 12 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της τάσης και παραμόρφωσης των υδροπηκτών με αρχική συγκεντρώση αμύλου 15%. Τη μέγιστη τάση την δέχτηκαν τα δείγματα με συγκέντρωση 40% τριμεταφωσφορικό τρινάτριο επί της αρχικής ποσότητας του αμύλου, με ποσοστό παραμόρφωσης 37,5%. Τα δείγματα των συγκεντρώσεων 15/80 υπέστησαν τάση κατάρρευσης 32,804Pa και παραμόρφωση 16,50%. Τέλος, τα δείγματα με την μικρότερη τάση κατάρρευσης, με τάση 20,137Pa, ήταν αυτά που είχαν συγκέντρωση τριμεταφωσφορικό τρινάτριο 20%, με τάση κατάρρευσης 20,132Pa και η παραμόρφωση ανέρχεται στα 19,07%. Αντίθετα με τις συγκεντρώσεις 10% και 20%(w/v) αμύλου στη συγκέντρωση του 15% αμύλου το δείγμα 15/20 παρουσιάζει έντονα μειωμένη τάση προς τη κατάρρευση κατα παράδοξο τρόπο.



Σχήμα 13: Διάγραμμα τάσης στη παραμόρφωση σε ενυδατωμένες πηκτές αρχικής συγκέντρωσης αμύλου (20%w/w) και τριμεταφωσφορικό τρινάτριο (20% w/w , 40% w/w, 80% w/w) επι την αρχική ποσότητα του αμύλου.

Στο διάγραμμα του σχήματος 13 τα δείγματα που υπέστησαν την υψηλότερη τάση κατάρευσης ήταν αυτά με συγκεντρώσεις 20/40 με ποσοστό παραμόρφωσης 18,9%. Με τάση κατάρευσης 75,053Pa τα δείγματα 20/20 παραμορφώνονται με ποσοστό 16,5% ενώ ακολουθούν τα δείγματα των 20/80 με την χαμηλότερη τάση κατάρευσης και ποσοστό παραμόρφωσης 15,9%.

Μελέτη που έγινε σε πηκτές αμύλου/πολυβινυλικής αλκοόλης(PVA) βρέθηκε ότι ο συνδιασμός πολυσακχαρίτη και συνθετικών πολυμερών βελτιώνει τις μηχανικές ιδιότητες των πηκτών. Σύμφωνα με την έρευνα του Liu και των συνεργατών του σε πηκτές αμύλου/PVA οι τιμές της τάσης κατά την κατάρευση με 40% παραμόρφωση κυμάνθηκαν από 25KPa έως 250KPa. Οι πηκτές αμύλου/PVA χρησιμοποιούνται κυρίως στον τομέα της βιοιατρικής (Liu et al, 2009). Είναι εμφανές πως η ανάμιξη του αμύλου με συνθετικά πολυμερή για τη δημιουργία πηκτών, συντελούν στην ανάπτυξη μιας ισχυρής δομής που τα καθιστά ανθεκτικά προς την τάση που τους ασκείται.

6 Συμπεράσματα

Η σύνθεση υδροπηκτών από φυσικό άμυλο πατάτας με τριμεταφωσφωρικό τρινάτριο ως παράγοντα διακλάδωσης, είναι εφικτή. Οι υδροπηκτές μπορούν να συνθέσουν μια πορώδες δομή με ομαλή επιφάνεια και αλληλεσύνδετο δίκτυο πόρων, χαρακτηριστικά που την καθιστούν χρήσιμη στον τομέα της βιοιατρικής. Ακόμη παρατηρήθηκε πως η αύξηση των συγκεντρώσεων του αμύλου και του τριμεταφωσφορικού τρινατρίου μειώνουν την δυνατότητα ανάπτυξης μιας πορώδους δομής στο εσωτερικό των υδροπηκτών. Επίσης, στις υδροπηκτές αμύλου το περιεχόμενο νερό ισορροπίας έφτασε το ποσοστό του 88,755% , αυτή η ιδιότητα τους είναι λειτουργική σε εφαρμογές που απαιτούν την ικανότητα αυτή. Όσον αφορά την ρεολογική συμπεριφορά των πηκτών, αυτές έδειξαν να έχουν φτωχές μηχανικές ιδιότητες, κυρίως εξαιτίας των φτωχών μηχανικών ιδιοτήτων του αμύλου αλλά και της ύπαρξης αδιάλυτης μάζας στο εσωτερικό των πηκτών. Παρόλα αυτά, υπεύθυνος παράγοντας για τις υψηλές τιμές μέτρου ελαστικότητας και τάσεων κατά την κατάρευση σε υδροπηκτές αμύλου, είναι το τριμεταφωσφορικό τρινάτριο σε συγκεντρώσεις έως 40% (w/w) επί της ποσότητας του αμύλου.

7 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

- Βελτίωση της μεθόδου παρασκευής υδροπηκτών με χρήση διαλυμάτων οξέων για την καλύτερη διάλυση του αμύλου.
- Αύξηση της θερμοκρασίας στο στάδιο της ισορρόπησης του δικτύου των πηκτών κατά την παρασκευή τους, από τους 25°C στους 50 °C (άριστη θερμοκρασία δράσης του τριμεταφωσφορικού τρινάτριου).
- Μίξη του αμύλου με άλλα φυσικά πολυμερή για την βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων των υδροπηκτών

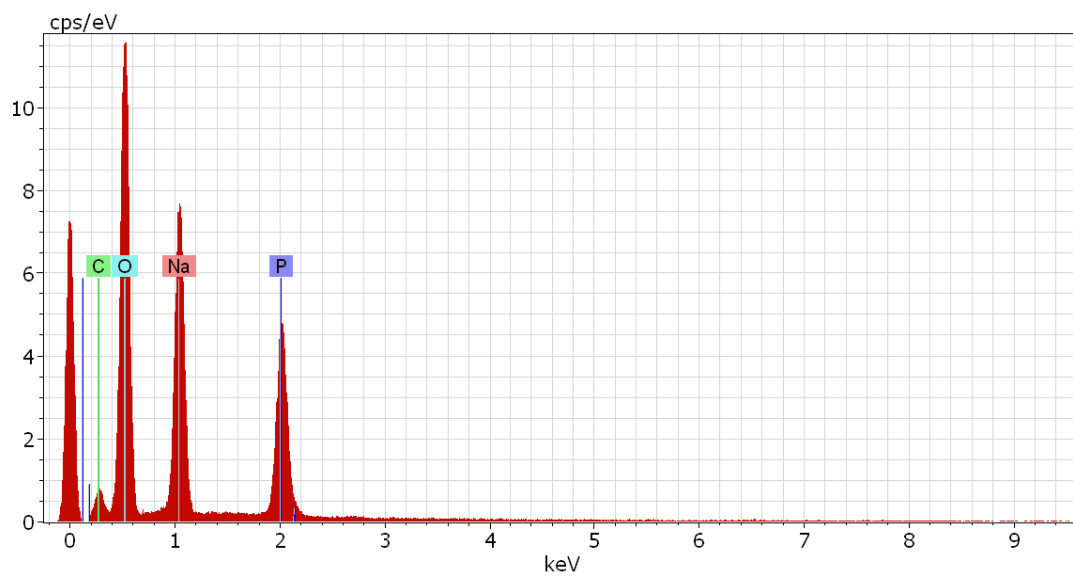
8 Βιβλιογραφία

- Γκαντούτσιος, Κ. (1987). Συμβολή στην Μελέτη της Ελαστικής Συμπεριφοράς των Ελαστομερών Αποτυποτικών Υλικών Πολυβινυλοξιλάνης. Διδακτορική διατριβή. Θεσσαλονίκη: ΑΠΘ.
- Ζαφειροπούλου, Β. (2013). Η μηχανική των επαφών στα ελαστομερή υλικά: ανάλυση πειραμάτων διείδυσης και εφαρμογές στις ανθρώπινες αρτηρίες. Διδακτορική διατριβή. Βόλος: Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας.
- Κυρανάς, Ε. (2012). Τρόφιμα: Σύσταση-Προέλευση-Αλλοιώσεις-Επεξεργασία και Συσκευασία. Θεσσαλονίκη: Τζιόλας.
- Λαζαρίδου, Α. (2003). ΣΧέσεις Δομής και Ιδιοτήτων Πολυσακχαριτών σε Συστήματα Χαμηλής και Υψηλής Συγκέντρωσης Διαλύτη. Διδακτορική διατριβή. Θεσσαλονίκη: ΑΠΘ.
- Λόκκας, Φ. (2003). Εγχειρίδιο Αρχών και Μεθόδων στην Αντοχή Υλικών. Λάρισα: Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας.
- Τσιόπτσιας, Κ. (2009). Ανάπτυξη Νέων Σύνθετων Υλικών Βιοπολυμερούς-Βιοκεραμικού για Εφαρμογές Ιστομηχανικής. Διδακτορική διατριβή. Θεσσαλονίκη: ΑΠΘ.
- Belitz, H., Grosch, W. & Schieberle, P. (2006). Χημεία Τροφίμων. Θεσσαλονίκη: Τζιόλας.
- Bhardwaj, N. & Kundu, S. (2011). Silk fibroin protein and chitosan polyelectrolyte complex porous scaffolds for tissue engineering applications. Carbohydrate Polymers. 85:325-333.
- Cavacanti, O., Silva, C., Pineda, E. & Hechenleitner, A. (2005). Synthesis and Characterization of Phosphated Crosslinked Chondroitin Sulfate: Potential Ingredient for Specific Drug Delivery. Acta Farm Bonaerense. 24:234-238.
- Chao P., Yodmuang S., Wang X., Sun L., Kaplan D., & Vunjak-Novakovic G.. (2010) Silk hydrogel for cartilage tissue engineering, Journal of Biomedical Material Research, 95(1), 84-90
- El-Mohdy, A., Hegazy, E. & El-Nesr, M. (2012). Synthesis, characterization and properties of radiation-induced Starch/(EG-co-MAA) hydrogels. Arabian Journal of Chemistry. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.04.022>
- Ganji F, Vasheghani-Farahani S, and Vasheghani-Farahani E, (2010). Theoretical Description of Hydrogel Swelling: A Review Iranian Polymer Journal 19 (5), 375-398
- García, L., Aguilar, M. & San Román, J. (2010). Biodegradable Hydrogels for Controlled Drug Release. Biomedical Applications of Hydrogels Handbook. 1:147-155.
- Garcia-Fuentes M., Meinel A., Hilbe M., Meinel L & Merkle H. (2009). Silk fibroin/hyaluronan scaffolds for human mesenchymal stem cell culture in tissue engineering. Biomaterials, 30, 5068–5076
- Gibas, I. & Janik, H., (2010) Review: Synthetic Polymer Hydrogels for Biomedical Applications, Chemistry & Chemical Technology, 4, 297-304.
- Gulrez, S., Al-Assaf, S. & Phillips, G. (2011). Hydrogels: Methods of Preparation, Characterisation and Applications. Progress in Molecular and

Environmental Bioengineering - From Analysis and Modeling to Technology Applications. 1:117-150.

- Karageorgiou V., Kaplan D. (2005) Porosity of 3D biomaterial scaffolds and osteogenesis. *Biomaterials* 26:5474-5491.
- Leone, G. & Barbucci, R. (2009). Polysaccharide Based Hydrogels for Biomedical Applications. *Hydrogels. Biological Properties and Applications*. 1:25-41.
- Li, B., Wang, L., Li, D. & Chiu, Y. (2009). Physical properties and loading capacity of starch-based microparticles crosslinked with trisodium trimetaphosphate. *Journal of Food Engineering*. 92:255-260.
- Liu Y., Cheng Y., Xiong S., Li P., Wei Y. & Zhong Li M.. (2010) The Effect of Shearing Force that Influences Structural Transitions in Silk Fibroin, *Journal of Fiber Bioengineering and Informatics*, 3, 174-180
- Markert C., Xinyi G., Skardal A., Wanghang Z., (2013). Characterizing the micro-scale elastic modulus of hydrogels for use in regenerative medicine, *journal of the mechanical behavior of biomedical materials* 27, 115–127
- Miguel, Â., Martins-Meyer, T., Figueiredo, É. & Lobo, É. (2013). Enzymes in Bakery: Current and Future Trends. *Food Industry*. 4:287-321.
- Pal K., Banthia A., Majumdar D.. (2008) Effect of heat treatment of starch on the properties of the starch hydrogels, *Materials Letters*, 52:215-218
- Sah M. & Pramanik K. (2011) Preparation, characterization and in vitro study of biocompatible fibroin hydrogel, *African Journal of Biotechnology*, 40, 7878-7892.
- Shalviri, A., Liu, Q., Abdekhodaie, M. & Yu Wu, X. (2010). Novel modified starch–xanthan gum hydrogels for controlled drug delivery: Synthesis and characterization. *Carbohydrate Polymers*. 79:898-907.
- Sionkowska, A. & Płancka, A. (2013). Preparation and characterization of silk fibroin/chitosan composite sponges for tissue engineering. *Journal of Molecular Liquids*. 178:5-14.
- Slaughter B., Khurshid S., Fisher O., Khademhosseini A. & Peppas N.. (2009), *Hydrogels in Regenerative Medicine*, *Advanced materials*, 21:3307–3329.
- Suresh P., Suryawani S. & Divya D.. (2011) Chitosan-based interpenetrating polymer network (IPN) hydrogels: A potential multicomponent oral drug delivery vehicle. *International Journal of Comprehensive Pharmacy*, 8:1-8.
- Yavuz, H. & Babac, C. (2003). Preparation and Biodegradation of Starch/Polycaprolactone Films. *Journal of Polymers and the Environment*. 11:107-113.
- <http://www.rug.nl/research/polymer-chemistry/topics/jeroen/?lang=en>

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1



Ποσοτικός και ποιοτικός προσδιορισμός των λευκών κηλίδων στην επιφάνεια της δομής, όπως έδειξε η ηλεκτρονική μικροσκόπηση.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2

Οι υπολογισμοί των πυκνοτήτων ρ_{μ} και ρ_{π} της σχέσης 4.1 γίναν ως εξής:

Το ρ_{π} υπολογίστηκε με την σχέση $\rho=m/v$ όπου ο όγκος V υπολογίστηκε από τις διαστάσεις του δείγματος

Το ρ_{μ} υπολογίστηκε από την μέση πυκνότητα των αμύλου και τριμεταφωσφορικού τρινάτριου συμφώμα με την σχέση:

$$\rho_{\mu} = C_{\text{αμύλου}} * \rho_{\text{αμύλου}} + C_{\text{ΤΡΡ}} * \rho_{\text{ΤΡΡ}}$$

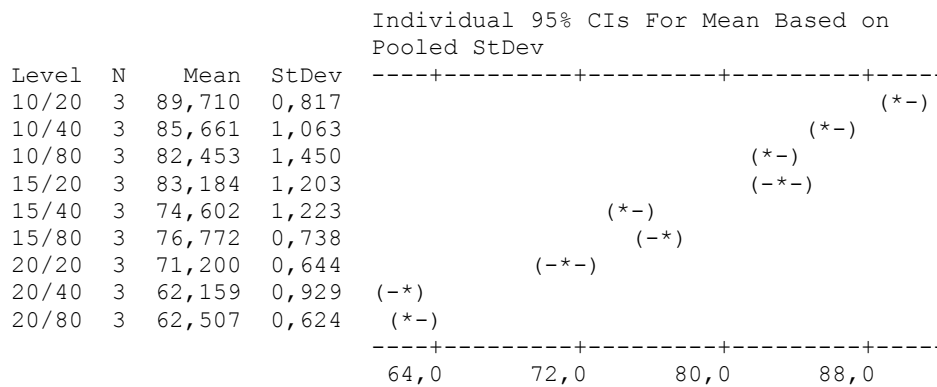
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3

Probability Plot of porosity

One-way ANOVA: porosity versus sample

Source	DF	SS	MS	F	P
sample	8	2315,30	289,41	287,62	0,000
Error	18	18,11	1,01		
Total	26	2333,41			

S = 1,003 R-Sq = 99,22% R-Sq(adj) = 98,88%



Pooled StDev = 1,003

Grouping Information Using Tukey Method

sample	N	Mean	Grouping
10/20	3	89,710	A
10/40	3	85,661	B
15/20	3	83,184	B C
10/80	3	82,453	C
15/80	3	76,772	D
15/40	3	74,602	D
20/20	3	71,200	E
20/80	3	62,507	F
20/40	3	62,159	F

Means that do not share a letter are significantly different.

Two-way ANOVA: porosity versus starch; t.t.

Source	DF	SS	MS	F	P
starch	2	1959,07	979,533	422,91	0,000
t.t.	2	323,39	161,693	69,81	0,000
Error	22	50,96	2,316		
Total	26	2333,41			

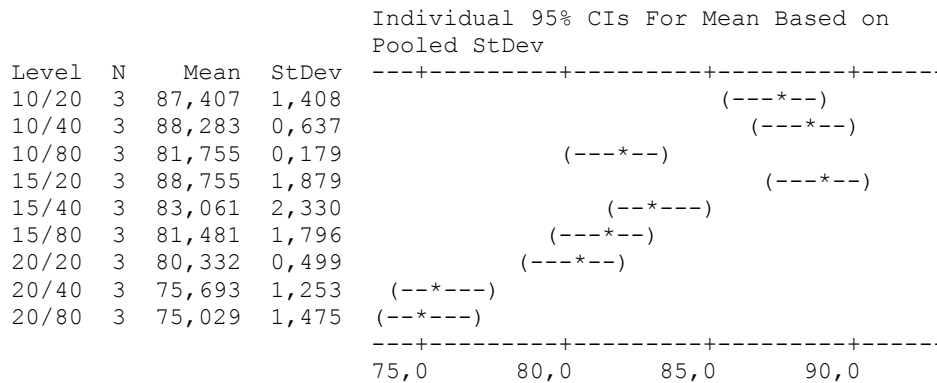
S = 1,522 R-Sq = 97,82% R-Sq(adj) = 97,42%

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 4

One-way ANOVA: ewc versus sample

Source	DF	SS	MS	F	P
sample	8	616,10	77,01	37,26	0,000
Error	18	37,21	2,07		
Total	26	653,30			

S = 1,438 R-Sq = 94,30% R-Sq(adj) = 91,77%



Pooled StDev = 1,438

Grouping Information Using Tukey Method

sample	N	Mean	Grouping
15/20	3	88,755	A
10/40	3	88,283	A
10/20	3	87,407	A
15/40	3	83,061	B
10/80	3	81,755	B
15/80	3	81,481	B
20/20	3	80,332	B
20/40	3	75,693	C
20/80	3	75,029	C

Means that do not share a letter are significantly different.

Two-way ANOVA: ewc versus starch; t.t.

Source	DF	SS	MS	F	P
starch	2	402,841	201,421	97,44	0,000
t.t.	2	166,229	83,114	40,21	0,000
Interaction	4	47,028	11,757	5,69	0,004
Error	18	37,207	2,067		
Total	26	653,305			

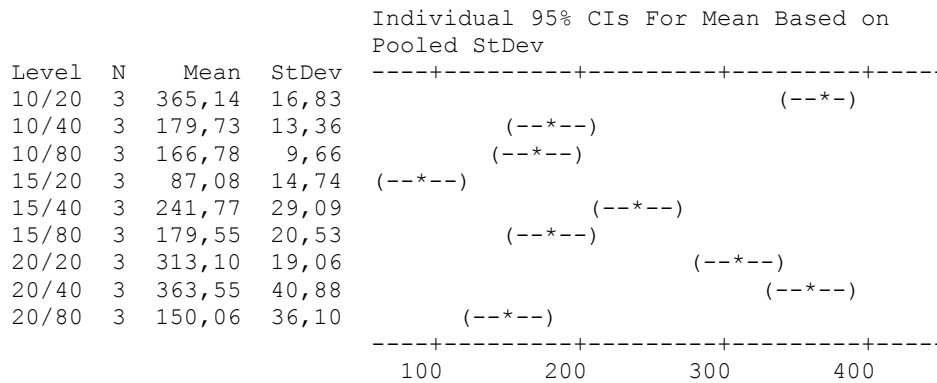
S = 1,438 R-Sq = 94,30% R-Sq(adj) = 91,77%

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 5

One-way ANOVA: Young_m versus sample

Source	DF	SS	MS	F	P
sample	8	236906	29613	49,56	0,000
Error	18	10755	598		
Total	26	247662			

S = 24,44 R-Sq = 95,66% R-Sq(adj) = 93,73%



Pooled StDev = 24,44

Grouping Information Using Tukey Method

sample	N	Mean	Grouping
10/20	3	365,14	A
20/40	3	363,55	A
20/20	3	313,10	A
15/40	3	241,77	B
10/40	3	179,73	B C
15/80	3	179,55	B C
10/80	3	166,78	C
20/80	3	150,06	C D
15/20	3	87,08	D

Means that do not share a letter are significantly different.

Two-way ANOVA: Young_m versus starch; t.t

Source	DF	SS	MS	F	P
starch	2	51957	25978,7	43,48	0,000
t.t	2	52013	26006,6	43,52	0,000
Error	18	10755	597,5		
Total	26	247662			

S = 24,44 R-Sq = 95,66% R-Sq(adj) = 93,73%

