

## Biorazgradiva i održiva vlakna

**Jelena Pernar**, mag.ing.techn.text.  
Prof.dr.sc. **Edita Vujasinović**, dipl.ing.  
Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet  
e-mail: jelena.pernar@ttf.hr; edita.vujasinovic@ttf.hr  
Prispjelo 20.3.2018.

UDK 677.014  
Pregled

*Za drugu polovicu XX. stoljeća vežu se neka od najznačajnijih otkrića u području tekstilnih vlakana. Vrijeme je to u kojem nastaju umjetna vlakna iz različitih sintetskih polimera, vlakna ciljanih, visokih svojstava u upotrebi, pa čak i pametna/inteligentna vlakna. Međutim, ulaskom u XXI. stoljeće pokazalo se da to nije dovoljno. Na tekstilna vlakana počinju se osim funkcionalnosti postavljati i različiti ekološki zahtjevi poput zahtjeva za održivom proizvodnjom, zahtjeva za biorazgradivošću, oporabom i korištenjem obnovljivih sirovina. Upravo stoga interes istraživača usmjeren je s jedne strane na pronalaženje novih vlaknotvornih biljaka i/ili životinja te lako obnovljivih sirovina za održivu proizvodnju vlakana, a s druge strane na biorazgradivost vlakana kako ista, s obzirom na povećanu potražnju i širenje područja primjene ne bi, u slučaju nemogućnosti uporabe ili zbog nedostatka ekološke svijesti, opteretila okoliš. U ovom radu dan je uvod u tematiku biorazgradivih vlakna i pregled nekih komercijalno značajnih biorazgradivih vlakana te prikaz mogućih novih vlakana u XXI. stoljeću.*

**Ključne riječi:** vlakna, biorazgradivost, održivost, obnovljivost, uporaba

### 1. Uvod

Posljednjih godina intenzivno jača svijest o važnosti očuvanja prirode i prirodnih izvora [1, 2]. Umjetna vlakna iz sintetskih polimera dobivaju se iz nafte kao osnovne sirovine, a njezine zalihe se ubrzano smanjuju. Glavnina sintetskih vlakana otporna je na djelovanje mikroorganizama, a proces degradacije u prirodi, ukoliko je moguć, je dugotrajan što u konačnici dovodi do akumulacije nerazgradivog otpada u okolišu.

Razvoj i uvođenje sustava recikliranja predstavlja jedno od rješenja, ali uključuje visoke troškove izgradnje postrojenja te ponajprije ovisi o svjesnosti potrošača o važnosti razvrstavanja otpada pa tako i onog tekstil-

nog. Napredak u razvoju materijala i tekstilne tehnologije omogućuje proizvodnju biorazgradivih vlakana i umjetnih vlakana dobivenih iz prirodnih, obnovljivih izvora. Biorazgradivi polimeri te polimeri dobiveni iz obnovljivih izvora (bioplastika) prvo su uvedeni kao zamjena za konvencionalne plastične materijale korištene u proizvodnji ambalaže [3, 4]. Od 320 milijuna tona ukupno proizvedenih plastičnih materijala godišnje, samo 1 % zauzima bioplastika, od čega se tek 6 % koristi u tekstilnoj industriji [5]. U ovom radu dan je pregled nekih komercijalno značajnih biorazgradivih vlakna te prikaz mogućih novih, obnovljivih izvora vlakana za XXI. stoljeće.

### 2. Biorazgradiva vlakna

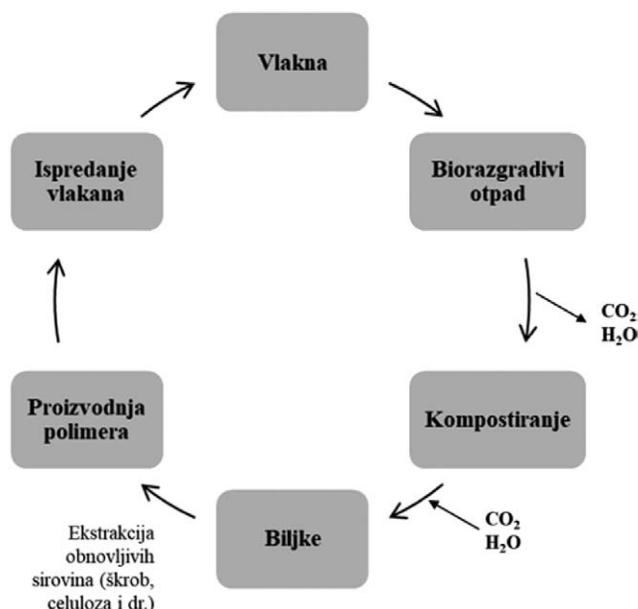
Pod pojmom biorazgradiva vlakna podrazumijevamo vlaknate polimerne materijale koji se mogu razgraditi djelovanjem mikroorganizama – prvenstveno bakterija i gljivica [6, 7]. U skladu sa smjernicama održivog razvoja, idealno biorazgradivo vlakno uključuje primjenu obnovljivih izvora energije te obnovljivih sirovina u procesima proizvodnje i/ili obrade. Zahtjevi koji se postavljaju na biorazgradive materijale su [6]:

- dostupnost i prihvatljivost s ekonomskog aspekta,
- jednaka ili bolja funkcionalna svojstva biorazgradivih materijala u odnosu na postojeće, konvencionalne materijale koje zamjenjuju,

- minimalni ekološki otisak u svim uključenim procesima (proizvodnja, uporaba i odlaganje),
- proizvodnja iz obnovljivih izvora i
- primjena sirovina i sredstava prihvatljivih kako s ekološkog aspekta, tako i za ljudsko zdravlje.

Kada se govori o ekološkom pristupu u proizvodnji tekstila, potrebno je promatrati cjelokupni životni ciklus proizvoda – od uzgoja ili proizvodnje vlakana, prerade, izrade plošnih proizvoda, oplemenjivanja tekstila, do upotrebe i odlaganja/odbacivanja proizvoda. Za procjenu utjecaja životnog vijeka proizvoda na okoliš razvijena je LCA analiza (eng. *Life Cycle Assessment*), analitički alat i tehnika za donošenje odluke o izradi ili kvaliteti određenog proizvoda uz identifikaciju njegovog utjecaja na životnu sredinu imajući u vidu cjelokupan životni ciklus proizvoda. Uključuje analizu materijala, energije, emisija i otpada koje „uzrokuje“ proizvod kroz cjelokupan životni ciklus od nastanka tj. počevši od resursa i eksploatacije materijala pa do konačnog odlaganja [8].

Životni ciklus vlakna koje zadovoljava navedene zahtjeve održivog razvoja u potpunosti je ekološki prihvatljiv. Uključuje primjenu obnovljivih sirovina i izvora energije za proizvodnju što osigurava očuvanje siro-



Sl.1 Životni ciklus biorazgradivih, kompostabilnih vlakana [6, 9]

vina na bazi fosilnih goriva, mogućnost kompostiranja čime se osigurava smanjenje količine otpada te smanjenje utjecaja na okoliš kroz redukciju ili eliminaciju štetnih kemikalija i izvora onečišćenja [6, 9].

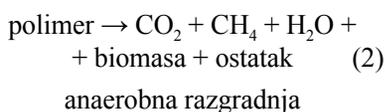
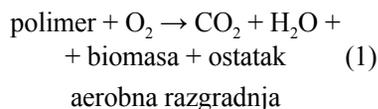
Na sl.1 prikazan je proces razgradnje biorazgradivih polimera procesom kompostiranja u kojemu mikroorganizmi enzيماتskim djelovanjem razgrađuju polimerne molekule koje im služe kao izvor hrane i energije. Bacterije su jednostavni, najčešće jednostanični, prokariotski (bez jezgre) organizmi promjera 1-5 μm koji se

vrlo brzo razmnožavaju u odgovarajućim uvjetima. Mogu biti aerobne, pri čemu im je potreban kisik za rast te anaerobne, tj. rastu u uvjetima bez prisutnosti kisika. Gljivice su kompleksni, najčešće eukariotski organizmi koji se sporo razmnožavaju i najčešće su višestanični aerobni organizmi [6]. Vanjska stanična stjenka mikroorganizama, građena većinom od polisaharida, osigurava stalan oblik stanice te je štiti od nepovoljnih vanjskih utjecaja. Enzimi su odgovorni za kemijske reakcije unutar stanice, a u nukleinskim kiselinama su pohranje-

Tab.1 Podjela biorazgradivih vlakana prema porijeklu [9, 13-15]

| Prirodna biorazgradiva vlakna                                |   |
|--|---|
| Vlakna od polisaharida                                       | – škrob, celuloza, lignin, hitin i hitozan, alginatna vlakna  |
| Proteinska vlakna  | – svila, vuna, kazein, želatina   |
| Bakterijski poliesteri                                       | – polihidroksialkanoati (PHA), poli-3-hidroksibutirat (PHB)   |
| Poliesteri dobiveni od bio-deriviranih monomera              | – polilaktidna kiselina (PLA)   |
| Razne vrste polimera   | – prirodna guma   |
| Umjetna biorazgradiva vlakna dobivena od sintetskih polimera |   |
| Alifatski poliesteri   | – poliglikolna kiselina (PGA), polibutilen sukcinat (PBS), polikaprolakton (PCL), polilaktidna kiselina (PLA)               |
| Aromatski poliesteri i mješavine                             | – polibutilen sukcinat tereftalat (PBST), polibutilen adipat-ko-tereftalat (PBAT), polimetilen adipat-ko-tereftalat (PTMAT) |
| Polivinil alkoholi   |   |
| Modificirani poliolefini                                     | – poliolefinska vlakna s dodatkom sredstva koje povećava osjetljivost na temperaturu ili svjetlost                          |

ne genetske informacije o organizmu [10]. Proces biorazgradnje se u pravilu sastoji od dva stupnja. U prvom koraku dolazi do izvanstanične degradacije kompleksnih polimernih molekula do jednostavnijih, kratkolančanih molekula poput oligomera, dimera i monomera (depolimerizacija) koje tada mogu prodrijeti kroz polupropusnu membranu bakterija u unutrašnjost stanice gdje dolazi do daljnje razgradnje tzv. unutarstaničnim enzimima [7]. Produkti biorazgradnje su biomasa, nerazgradivi ostatak i plinovi, pri čemu sastav plinova ovisi o uvjetima i vrsti mikroorganizma. Sukladno navedenom, može doći do aerobne (1) i anaerobne razgradnje (2) [11].



U prisutnosti kisika dolazi do aerobne razgradnje polimernog materijala ili biomase uz nastajanje ugljikovog dioksida i vode. Ovisno o vanjskim uvjetima i kemijskom sastavu polimera mogu nastati i drugi produkti poput amonijaka ( $\text{NH}_3$ ), nitratnih iona ( $\text{NO}_3^-$ ) i sulfatnih iona ( $\text{SO}_4^-$ ). U uvjetima bez prisutnosti kisika dolazi do anaerobne razgradnje uz nastajanje metana ( $\text{CH}_4$ ), a mogući su i drugi produkti poput amonijaka i sumporovodika ( $\text{H}_2\text{S}$ ). U slučaju potpune biorazgradnje polimera i biomase na plinove, vodu, soli, minerale i ostatak biomase, proces razgradnje naziva se mineralizacija [6]. Važno je napomenuti da proces biorazgradnje, uz prisustvo (ili odsustvo) kisika, iznimno ovisi i o drugim vanjskim uvjetima poput temperature, vlažnosti, pH, prisutnosti vode, hranjive tvari i dr. [12]. Biorazgradiva vlakna možemo podijeliti prema porijeklu na prirodna biorazgradiva vlakna (prirodna vlakna i umjetna vlakna dobivena od prirodnih polimera) te umjetna biorazgradiva vlakna dobivena od sintetskih po-

limera [13, 14]. U tab.1 sažeto je prikazana podjela biorazgradivih vlakana.

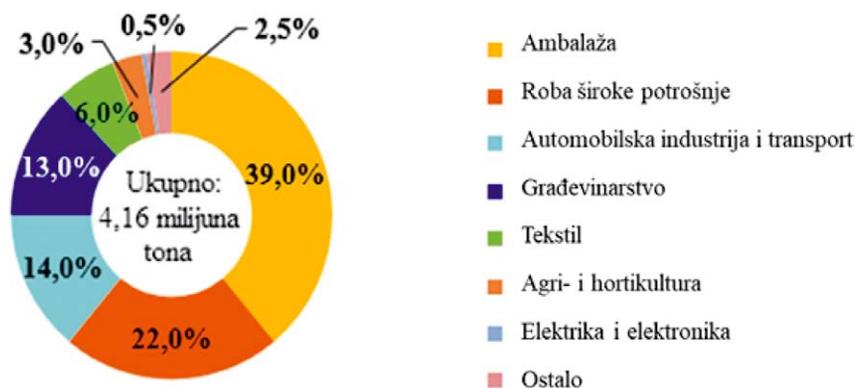
### 3. Trend u proizvodnji biorazgradivih polimera

Prema podacima organizacije *European Man-Made Fibres Association (CIRFS)*, 76 % ukupne proizvodnje vlakana u svijetu 2015. godine čine umjetna vlakna, a trend proizvodnje i dalje je u porastu. Udio proizvodnje umjetnih vlakana u Europi iste godine iznosi čak 82 %. Analizom podataka u razdoblju od 1995. do 2015. godine vidljiv je porast proizvodnje za 35 % što predstavlja značajan porast udjela umjetnih vlakana u ukupnoj svjetskoj proizvodnji [16, 17]. Umjetna vlakna od sintetskih polimera otporna su na djelovanje mikroorganizama, proces degradacije u prirodi, ukoliko je moguć, je dugotrajan, stoga dolazi do akumulacije nerazgradivog otpada koji uzrokuje onečišćenje okoliša [18]. Godišnje se proizvede oko 320 mil. tona plastičnih materijala od kojih je oko 1 %

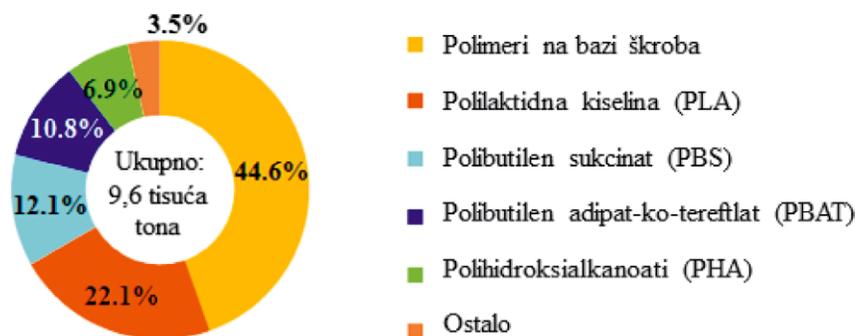
(4,16 mil. tona) tzv. bioplastika. Pojam bioplastika obuhvaća biorazgradive polimere te polimere dobivene iz prirodnih izvora koji nisu biorazgradivi, a koji se primjenjuju za proizvode različitih namjena, u prvom redu za izradu ambalaže (1,6 mil. tona), robu široke potrošnje (0,9 mil. tona), automobilsku industriju i transport (0,6 mil. tona) te u građevinarstvu (0,5 mil. tona); sl.2. Tek 6 %, odnosno oko 0,2 mil. tona bioplastike primjenjuje se u proizvodnji konvencionalnih tekstilija [19].

Od ukupno proizvedene bioplastike u 2016. godini, biorazgradivi polimeri čine tek 23,2 %. Na sl.3 prikazani su udjeli najzastupljenijih biorazgradivih polimera [19].

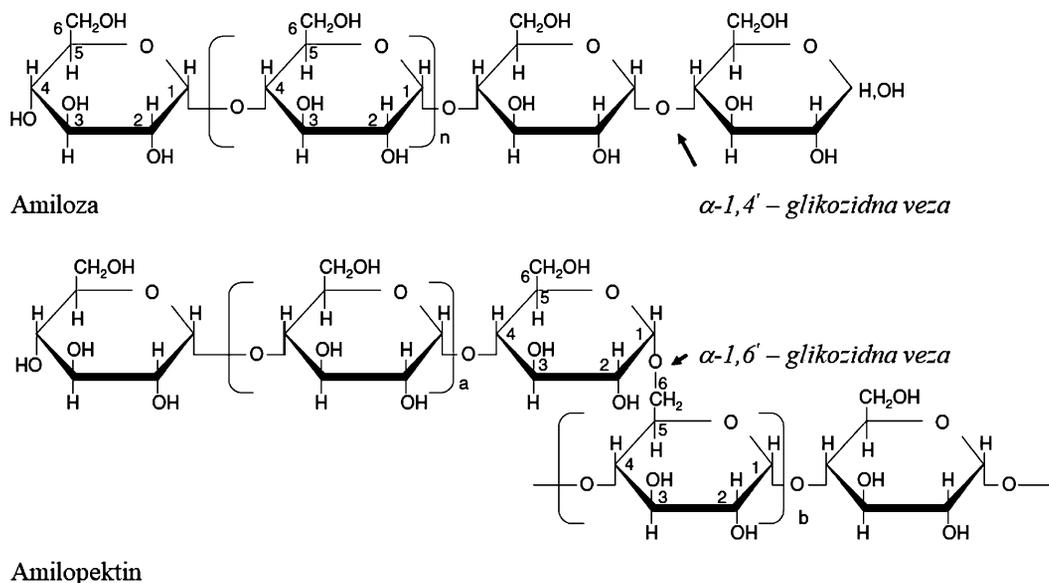
Vidljivo je da su najzastupljeniji polimeri na bazi škroba (44,6 %) pa polilaktidna kiselina (22,1 %). Prema organizaciji *European Bioplastic* i istraživačkom centru *novae-Institute* predviđa se porast proizvodnih kapaciteta biorazgradivih polimera s oko 0,9 mil. tona do oko 1,3 mil. tona u 2021. godini što je po-



Sl.2 Primjena biorazgradivih polimera [19]



Sl.3 Najzastupljeniji biorazgradivi polimeri u 2016. godini [19]



Sl.4 Kemijska struktura škroba – amiloza i amilopektin [21]

većanje za oko 45 % na globalnoj razini [19].

U daljnjem tekstu dan je pregled odabranih, prvenstveno umjetnih, biorazgradivih vlakana značajnih za 21. stoljeće, kako s aspekta komercijalne važnosti, tako i s aspekta novijih istraživanja. Nova istraživanja usmjerena su u prvom redu na poboljšanje i unaprjeđenje već postojećih postupaka ispređanja i proizvodnje biorazgradivih vlakana, ali i sintezu novih biorazgradivih vlakana.

#### 4. Komercijalno značajna biorazgradiva vlakna

##### 4.1. Škrobna vlakna

Dostupnost, biorazgradivost i niska cijena škroba karakteristike su koje ga čine atraktivnom sirovinom za industrijsku eksploataciju [20]. Molekule škroba građene su od jedinica D-glukoze koje međusobnim povezivanjem  $\alpha$ -1,4'-glukozidnom vezom čine linearne polimerne lance amiloze. Molekule D-glukoze međusobno povezane  $\alpha$ -1,4'-glukozidnom vezom s  $\alpha$ -1,6'-glukozidnim bočnim lancima izrađuju amilopektin, drugu osnovnu komponentu škroba (sl.4) [21]. Molekule škroba, ovisno o biljci koju izgrađuju, najčešće sadrže 15-30 % amiloze i 70-85 % amilopektina. Za razliku od amiloze, molekule amilo-

pektina topive su u vodi što predstavlja prepreku u proizvodnji vlakana. Patentirano je dosta postupaka proizvodnje škrobnih vlakana konvencionalnim postupcima ispređanja iz taline i otopine, no oni uključuju dodatak određenih komponenti poput drugog polimera, plastifikatora i umreživača, koji utječu na stabilnost polimera, koji utječu na stabilnost polimera, koji omogućavaju ispređanje [22, 23]. Prva istraživanja bila su usmjerena na proizvodnju škrobnih vlakana iz škroba s visokim sadržajem amiloze pri čemu je potrebna prethodna obrada škroba sa svrhom ekstrakcije amiloze. S obzirom na povećane troškove izolacije amiloze i velike količine amilopektina koji se odbacuje, postupak nije ekonomski i ekološki oprav-

dan [24]. Novija istraživanja usmjerena su na proizvodnju čistih škrobnih vlakana postupkom elektroispređanja [25-28]. To je elektrostatski postupak koji omogućuje proizvodnju vrlo finih vlakana primjenom električnog polja stvorenog između dvije elektrode. U bliski kontakt s jednom elektrodom dovodi se tanki mlaz otopine polimera, a zbog elektrostatskog nabijanja, tekućina se razloži u kapljice. Uslijed privlačenja druge elektrode kapljice se deformiraju u vlaknati oblik i usmjeravaju prema toj elektrodi. Na tom putu otapalo isparava i vlakna se skrutnu. Duljina nastalih vlakana ovisi o viskoznosti otopine polimera i karakteristikama primijenjenog električnog



Sl.5 Modificirani postupak elektroispređanja škrobnih vlakana [28]



Sl.6 Vodoodbojna biorazgradiva kišna kabanica *Spud raincoat* [32]

polja. Usmjeravanje vlakana može se pospješiti strujom zraka, čime se ujedno postiže i dodatno istežanje vlakana [29]. Kong i Ziegler [22] uspješno su proveli postupak ispredanja škrobnih vlakana modificiranim postupkom elektroispredanja. Otapanjem kukuruznog škroba s visokim sadržajem amiloze (oko 80 %) u 95 % otopini dimetil-sulfoksida (DMSO) pripremljena je disperzija škroba koja je potom zagrijana na 100 °C u trajanju od 1 sat te ohlađena na sobnu temperaturu. S obzirom na otežano isparavanje otapala, koje je nužno za uspješno ispredanje vlakana elektroispredanjem, postupak je modificiran te je uvedena koagulacijska kupelj s etanolom koji osigurava ekstrakciju otapala (sl.5).

Sa svrhom poboljšanja svojstava ispredenih škrobnih vlakana, u prvom redu stabilnosti u vodi proveden je postupak termičke obrade i umrežavanja. Opisanim postupkom uspješno su ispredena škrobna vlakna koja se

moгу primjenjivati za filtraciju, medicinske tekstilije, konvencionalne tekstilije i dr.

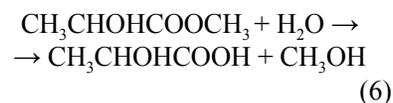
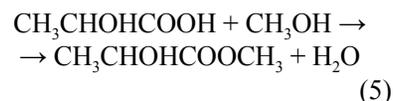
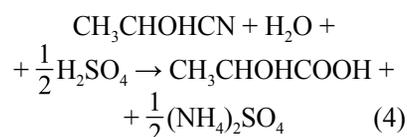
Španjolska tvrtka Equilicuá [30] koju je osnovala Maite Cantón 2008. godine proizvodi svakodnevne konvencionalne tekstilne proizvode od krumpirovog škroba. Primjer takvog proizvoda je kišna kabanica naziva *Spud raincoat* koja se procesom kompostiranja razgrađuje za 180 dana (sl.6) [31, 32]. Uz inovativan proizvod, proizvođač također isporučuje i sjemenke koje se mogu posaditi u zemlju zajedno s kabanicom te tako pospješiti postupak razgradnje [32].

#### 4.2. Vlakna od polimljične kiseline (PLA)

Razgradnjom škroba (iz kukuruza, pšenice, riže) i šećera (iz šećerne repe, melase) može se proizvesti mljična (laktidna) kiselina, alifatski poliestar kemijske formule  $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-COOH}$ . Proces se sastoji od enzimatske razgradnje škroba na šećere (glukoza, dekstroza, saharoza) te fermentacije šećera do mljične kiseline [33]. Mljična kiselina se javlja u obliku dva optička izomera istih fizikalnih karakteristika, *L*-mljična kiselina i *D*-mljična kiselina, s razlikom u utjecaju na linearno polarizirano svjetlo. *L*-mljična kiselina usmjerava polarizirano svjetlo u desno, a *D*-mljična kiselina u lijevo [34]. Produkt fermentacije šećera u pravilu sadrži oko 99,5 % *L*-izomera i 0,5 % *D*-izomera [33, 35]. Na sl.7 prikazan je proces dobivanja mljične kiseline hidrolizom škroba.

Drugi način proizvodnje mljične kiseline je kemijskom sintezom putem reakcije acetaldehida i cijanovodične kiseline pri čemu nastaje laktonitril (3). Potom slijedi hidroliza laktonitri-

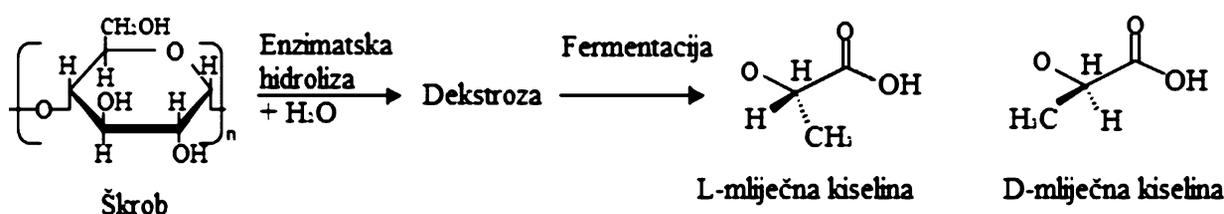
la uz prisustvo koncentrirane kloridne (HCl) ili sulfatne kiseline ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) pri čemu nastaje mljična kiselina i odgovarajuća amonijeva sol (4). U sljedećem koraku dolazi do esterifikacije mljične kiseline reakcijom s metanolom uz dobivanje metil laktata (5) koji potom prolazi postupke izolacije i pročišćavanja putem destilacije i hidrolize uz prisustvo kiselog katalizatora. Produkt reakcije je mljična kiselina i metanol (6) [36].



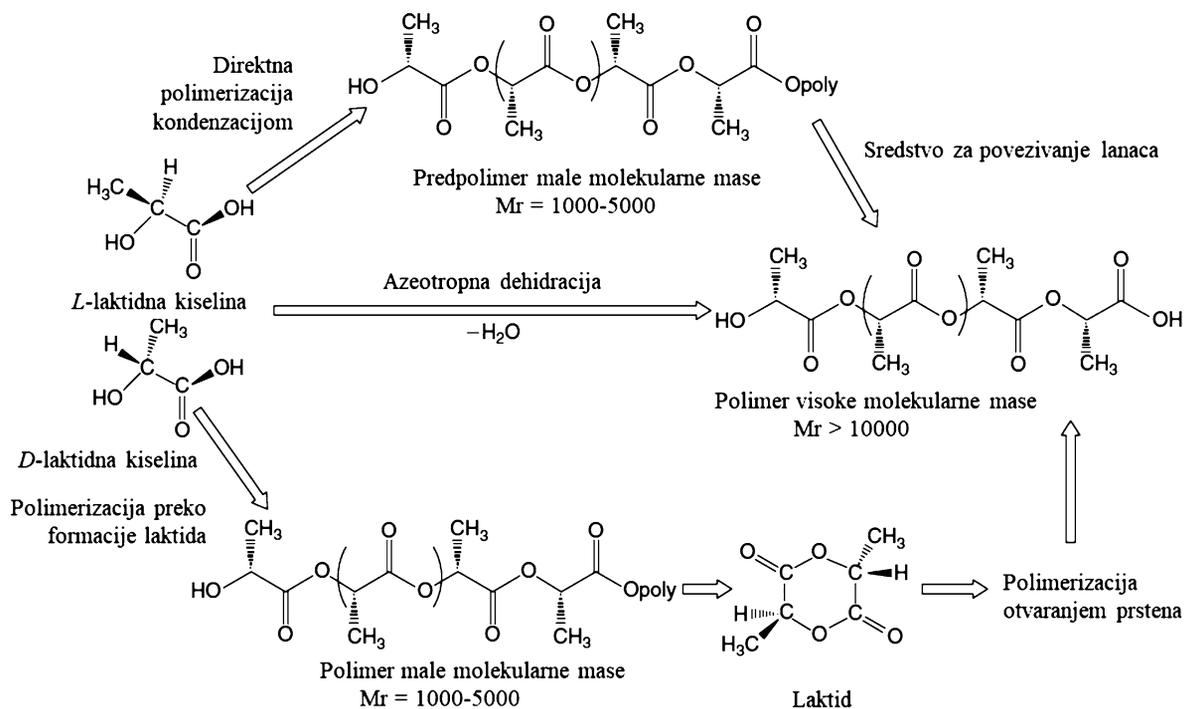
Polimerizacija mljične kiseline može se provesti na više načina (sl.8) [33-36]:

- direktnom polikondenzacijom mljične kiseline uz primjenu otapala u uvjetima vakuuma i visoke temperature,
- azeotropnom dehidracijskom kondenzacijom i
- indirektnom stupnjevitom polimerizacijom koja se odvija uz otvaranje prstena preko cikličnog dimera laktida.

Komercijalni PLA polimeri su homopolimeri poli(*L*-laktidne kiseline) (PLLA) ili kopolimeri poli(*D,L*-laktidne kiseline) (PDLLA), koji se proizvode iz *L*-laktidne kiseline i *D,L*-laktidne kiseline. U pravilu je proizvodnja PLLA atraktivnija zbog viso-



Sl.7 Proces dobivanja mljične kiseline hidrolizom škroba [28]



Sl.8 Postupci polimerizacije mliječne kiseline [34, 36]

kog stupnja kristaliničnosti, dok je PDLA amorfni materijal koji se razgrađuje već nakon nekoliko tjedana [36].

Postupak direktne polikondenzacije uključuje primjenu otapala sa svrhom uklanjanja nusprodukta (vode) u uvjetima vakuumu i visoke temperature. Dobiveni polimer je niske molekularne mase zbog nemogućnosti potpunog uklanjanja nastale vode stoga se u daljnjem procesu mogu dodati sredstva za povezivanje (izocijanati, epoksidi, peroksidi) kako bi se dobio PLA polimer visoke molekularne mase [34, 36]. Postupak azeotropne dehidratacijske kondenzacije rješava problem nastajanja polimera niske molekularne mase. Uključuje primjenu katalizatora i otapala s visokom temperaturom vrenja radi uklanjanja nastale vode postupkom azeotropne destilacije. Iako ovaj postupak omogućuje dobivanje polimera visoke molekularne mase, zbog otapala koja se moraju primijeniti, nije ekološki prihvatljiv [36]. Jedan od najčešće primjenjivanih postupaka proizvodnje PLA polimera je indirektnom stupnjevitom polimerizacijom uz otvaranje cikličkog dimera laktida.

Kontinuirana polikondenzacijom mliječne kiseline rezultira PLA polimerom niskog stupnja polimerizacije koji se uz prisustvo katalizatora može prevesti u oblik cikličnog dimera laktida. Polimerizacija uz otvaranje prstena provodi se uz prisustvo odbranog katalizatora (kompleksi metala, organski spojevi, enzimi i dr.) te rezultira PLA polimerom visokog stupnja polimerizacije [36, 37].

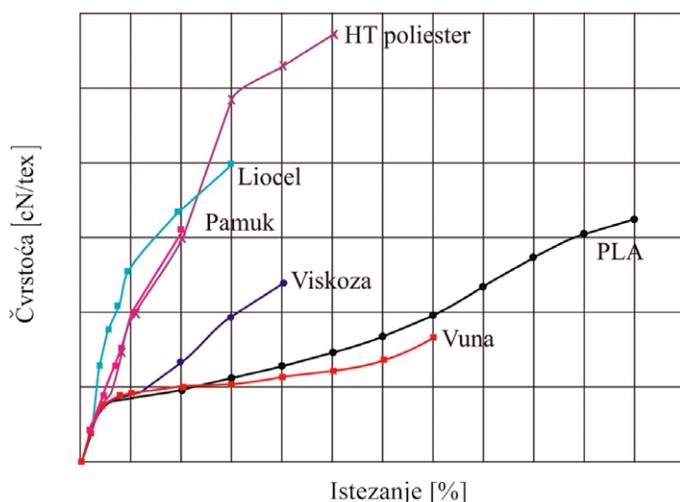
PLA se može ispredati postupkom iz taline, mokrim i suhim postupcima iz otopine, tzv. mokro suhim džet postupkom (eng. *dry-jet-wet spinning*) te elektroispredanjem [34, 36]. Jedan od najčešće primjenjivanih postupaka je postupak ispredanja iz taline prvenstveno zbog relativno niske temperature tališta koja se kreće od 160 do 180 °C [37]. Prije samog postupka ispredanja granule polimera se moraju sušiti kako bi se izbjegla depolimerizacija kao rezultat hidrolize uzrokovane visokom temperaturom tijekom ispredanja (udio vlage mora biti manji od 50 ppm). Iako se depolimerizacija može smanjiti na minimum, ona predstavlja najveći nedostatak postupka ispredanja iz taline. Drugi postupak ispredanja PLA vla-

kana je suhi postupak ispredanja iz otopine koji uključuje otapanje polimera u otopini (najčešće kloroform, toluen, ili njihova mješavina) te ispredanje polimerne otopine u struju zraka ili inertnog plina pri sobnoj temperaturi. Isparavanjem otapala dolazi do skrutnjavanja i oblikovanja vlakna, a degradacija polimera je minimalna. Vlakna se mogu ispredati i konvencionalnim mokrim postupkom ispredanja iz otopine pri čemu je mlaznica direktno uronjena u koagulacijsku kupelj. Nastala vlakna imaju šupljikavu strukturu koja negativno utječe na mehanička svojstva vlakna, a njihov nastanak može se pripisati velikoj brzini skrutnjavanja polimernog mlaza u koagulacijskoj kupelji. Zbog toga je razvijen modificiran postupak ispredanja iz otopine na način da mlaznica nije direktno uronjena u koagulacijsku kupelj, već je razmak između mlaznice i kupelji 3-5 mm što omogućuje relaksaciju polimernog mlaza prije skrutnjavanja u kupelji [34, 36].

Ingeo™ (Nature Works LLC) i Lactron® (Kanebo Gohsen Ltd) su trgovački nazivi komercijalno proizvedenih PLA vlakana. Ingeo™ je prvo

Tab.2 Osnovna svojstva Ingeo™ PLA vlakana [38]

| Svojstva Ingeo™ vlakana |                |                          |                          |
|-------------------------|----------------|--------------------------|--------------------------|
| Finoća vlakna           | - 1,5 dtex     | Oblik poprečnog presjeka | - kružni                 |
| Čvrstoća vlakna         | - 32-36 cN/tex | Površina                 | - glatka                 |
| Prekidno produljenje    | - 50-60 %      | Gustoća vlakna           | - 1,25 g/cm <sup>3</sup> |
| Sadržaj vlage           | - 0,4-0,6 %    | Temperatura tališta      | - 170 °C                 |
| Uvijenost/10 cm         | - 30-35        | LOI                      | - 26                     |



Sl.9 Ponašanje PLA vlakana pri djelovanju vlačne sile [38]

vlakno proizvedeno iz 100 % obnovljivog izvora [36]. Proizvodi se postupkom ispredanja iz taline iz polimera mliječne kiseline dobivenog od kukuruza. Osnovna svojstva ovih vlakana prikazana su u tab.2.

Uz navedena svojstva (tab.2) važno je istaknuti dobru otpornost na gorenje, visoku otpornost na UV zračenje, hidrofilnost, kompostabilnost te mogućnost bojadisanja s disperznim i direktnim bojilima konvencionalnim postupcima bojadisanja, ali i osjetljivost na alkalne uvjete. Na sl.9. prikazano je ponašanje PLA vlakana prilikom djelovanja vlačne sile, u usporedbi s odabranim vlaknima [38].

Tab.3 Sastav zrna soje [40]

| Sastojak        | Udio [%]  |
|-----------------|-----------|
| Voda            | 8,5-10,0  |
| Proteini        | 36,8-41,8 |
| Masti           | 18,6-21,7 |
| Ugljikohidrati  | 8,9-13,3  |
| Vlakna          | 13,7-16,5 |
| Mineralne tvari | 4,7-5,3   |

Iz sl.9 vidljivo je da PLA vlakna imaju čvrstoću u rangu s pamučnim vlaknima iako im je prekidno istezanje značajno veće. Zbog svojih svojstava, lakoće proizvodnje te ekološke prihvatljivosti, PLA vlakna imaju veliki potencijal za sve veću primjenu u tekstilu.

#### 4.3. Proteinska vlakna iz zrna soje

Prvi pokušaji proizvodnje vlakna iz zrna soje datiraju iz polovice 20-og stoljeća. Postupak je uključivao alkalnu ekstrakciju proteina soje iz ostatka koji rezultira nakon ekstrakcije ulja sojinih sjemenki [39]. Sojino zrno sadrži oko 60 % ulja i proteina u suhoj tvari, 30 % ugljikohidrata te 5 % mineralnih tvari (tab.3) [40].

Nekada su nakon ekstrakcije proteina, vlakna ispredana postupkom mokrog ispredanja iz otopine primjenom kisele koagulacijske kupelji. Ovako dobivena vlakna, zbog slabih karakteristika, u prvom redu čvrstoće, nisu doživjela komercijalnu proizvodnju.

Problem je riješen dodatkom polivinil alkohola (PVA) u otopinu za ispredanje čime se znatno povećala čvrstoća ispredenog vlakna [39]. Stoga, se danas pod pojmom sojina vlakna podrazumijevaju kompozitna vlakna iz 77 % PVA i 5-23 % proteina soje [39, 41, 42].

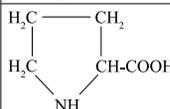
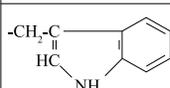
Najveći dio proteina soje predstavlja globulini (oko 90 %), a ostali proteini su albumini. Globulini su proteini velike molekularne mase, slabe topivosti u vodi te su stoga ključni za oblikovanje vlakana. Albumini su proteini niske molekularne mase i visoke topivosti u vodi. U tab.4 prikazane su ključne aminokiseline koje čine proteine soje [41].

Glutaminska i asparaginska aminokiseline, čine oko 30 % svih aminokiselina prisutnih u vlaknu [39].

Istraživački odjel tvrtke Henry Ford Co. 1937. godine razvio je proces ispredanja vlakana iz ostatka koji ostaje nakon ekstrakcije ulja iz zrna soje [43]. Dana 13. kolovoza 1941. godine na festivalu Dearborn Days, Henry Ford predstavio je automobil s karoserijom izrađenom od vlakana soje čime je značajno smanjena ukupna masa automobila. Poznata je i fotografija Henry Forda iz 1941. godine na kojoj pozira u odjelu izrađenom od sojinih vlakana (sl.10) [44, 45].

Komercijalna proizvodnja vlakana iz soje pod trgovačkim nazivom Drac-kett Soybean Azlon započela je 1943. godine kada je tvrtka Drac-kett Co. (Cincinnati, Ohio) kupila tehnologiju Henry Forda [43, 46]. Proizvodnja vlakana trajala je do 1949. godine, a nakon drugog svjetskog rata nafta postaje glavni izvor sirovine za dobivanje umjetnih vlakana od sintetskih polimera. Proizvodnja vlakana iz zrna soje potpuno je zapostavljena. Porastom cijene nafte 1990-ih godina za čak 21 × u odnosu na cijenu iz 1940-ih, vlakna iz zrna soje doživljavaju preporod [47]. Ford Motor Company je 2008. godine prvi put uvela primjenu poliola na bazi soje za izradu ispune (pjene) u sjedalima au-

Tab.4 Sadržaj aminokiselina u proteinu soje [41]

| Amino kiselina                     | -R (organski supstituent)  | pH/polarnost | Sadržaj |
|------------------------------------|--|--------------|---------|
| Glutaminska kiselina<br>Glutamin   | $-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}/$<br>$-(\text{CH}_2)_2-\text{CONH}_2$  | kiselno      | 18,11   |
| Asparaginska kiselina<br>Asparagin | $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{OH}/$<br>$-\text{CH}_2-\text{CONH}_2$  | kiselno      | 11,33   |
| Leucin                             | $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  | nepolarno    | 8,4     |
| Serin                              | $-\text{CH}_2-\text{OH}$   | lužnato      | 6,34    |
| Prolin                             |   | nepolarno    | 6,33    |
| Arginin                            | $-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{H})-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}$  | lužnato      | 5,56    |
| Lizin                              | $-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2$   | lužnato      | 5,50    |
| Fenilalanin                        | $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$  | nepolarno    | 5,3     |
| Alanin                             | $-\text{CH}_3$   | nepolarno    | 4,12    |
| Valin                              | $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  | nepolarno    | 4,5     |
| Treonin                            | $-\text{CH}-\text{OH}$<br>$\text{CH}_3$  | lužnato      | 4,01    |
| Histidin                           | $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{NH})=\text{CH}-\text{N}$  | kiselno      | 2,19    |
| Triptofan                          | $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{NH})=\text{CH}-\text{N}$<br> | nepolarno    | 1,5     |
| Glicin                             | $-\text{H}$  | nepolarno    | 0,23    |
| Tirozin                            | $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$  | lužnato      | 2,64    |
| Izoleucin                          | $-\text{CH}$<br>$\text{CH}_3$<br>$\text{CH}_2\text{CH}_3$  | nepolarno    | 4       |
| Metionin                           | $-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-\text{CH}_3$  | nepolarno    | 2       |
| Cistein                            | $-\text{CH}_2-\text{SH}$   | nepolarno    | 0,68    |

te smanjuje sklonost tvorbi agregata [39, 41]. Otopina za ispredanje koja se sastoji od denaturiranih proteina i kopolimera (najčešće PVA) prolazi kroz mlaznicu za ispredanje pri čemu dolazi do orijentacije polimernih molekula. Usmjeravanje polimernih lanaca kontrolira se prolaskom kroz dvije koagulacijske kupelji s otopinom natrijevog i amonijevog sulfata u vodi te 1M sulfatnom kiselinom. Temperatura koagulacijskih kupelji održava se na 50 °C, odnosno 70 °C. U sljedećem koraku potrebno je provesti umrežavanje sa svrhom poboljšanja mehaničkih svojstava, pranje, sušenje te istežanje kako bi se poboljšala čvrstoća [39]. Kina je prva zemlja u kojoj započinje komercijalna proizvodnja sojinih vlakana. Prema Yi-you [50], tekstilije proizvedene iz sojinih vlakana karakterizira plemeniti sjaj poput svilenih tkanina te udobnost. Prirodna boja sojinih vlakana je svijetlo žuta, a mogu se bojadisiati kiselim i reaktivnim bojilima. Tekstilije su otporne na skupljanje u postupcima održavanja i njege, udobne na dodir te dobro upijaju vlagu. U tab.5 prikazana su svojstva sojinih vlakana u usporedbi sa svilom i vunom tj. najčešće korištenijim prirodnim proteinskim vlaknima [51]. Danas je većina proizvodnje sojinih vlakana smještena u Kini (Harvest SPF Textile Co., A Brand Technology Co.), a distributer na području Europe je tvrtka Swicofil AG (Švicarska) [52].

tomobila Ford Mustanga koja se koristi i danas [48].

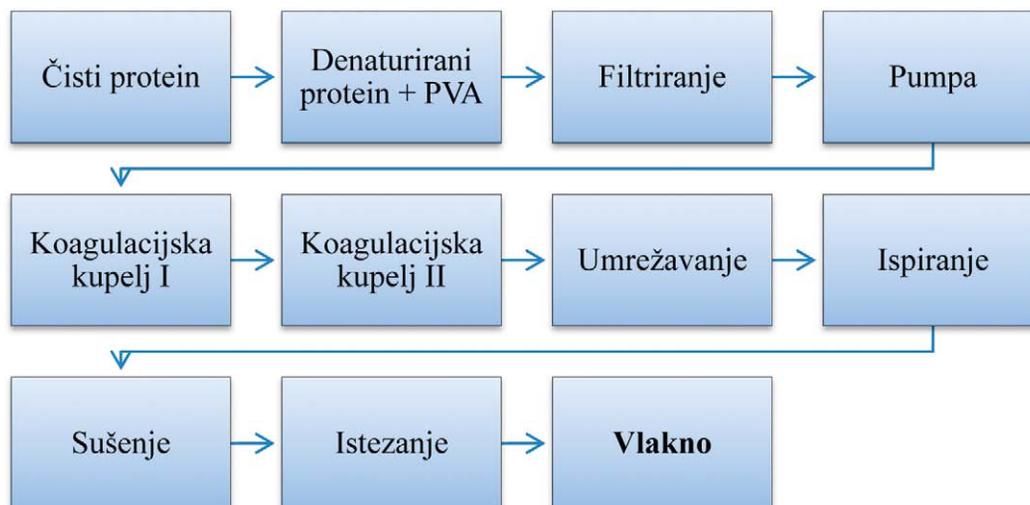
Danas se proizvodnja vlakana odvija postupkom mokrog postupka ispredanja iz otopine, a shematski prikaz postupka prikazan je na sl.11 [39, 49].

Globularna struktura proteina soje otežava proces ispredanja stoga je u prvom koraku potrebno provesti denaturaciju proteina. To je postupak kojim se djelovanjem alkalija, topline ili enzima modificira sekundarna, tercijarna i kvarтерна struktura proteina



Sl.10 Automobil s karoserijom od sojinih vlakana te Henry Ford u odijelu od sojinih vlakana [44, 45]





Sl.11 Shematski prikaz proizvodnje sojinih vlakana [39, 49]

Tab.5 Usporedba svojstava sojinih vlakana i odabranih prirodnih proteinskih vlakana [46]

| Svojstvo                            |       | Sojina vlakna               | Svila                        | Vuna      |
|-------------------------------------|-------|-----------------------------|------------------------------|-----------|
| Prekidna sila [cN/dtex]             | Suho  | 3,8 – 4,0                   | 2,6 – 3,5                    | 0,9 – 1,6 |
|                                     | Mokro | 2,5 – 3,0                   | 1,9 – 2,5                    | 0,7 – 1,3 |
| Prekidno istežanje (suho) [%]       |       | 18 – 21                     | 14 – 25                      | 25 – 35   |
| Početni modul [kg/mm <sup>2</sup> ] |       | 700 – 1300                  | 65 – 1250                    | -         |
| Čvrstoća u petlji [%]               |       | 75 – 85                     | 60 – 80                      | -         |
| Čvrstoća u čvoru [%]                |       | 85                          | 80 – 85                      | -         |
| Repriza [%]                         |       | 8,6                         | 11,0                         | 14 – 16   |
| Gustoća [g/cm <sup>3</sup> ]        |       | 1,29                        | 1,34 – 1,38                  | 1,33      |
| Otpornost na toplinu                |       | Niska (požućenje na 120 °C) | Dobra (stabilnost do 148 °C) | Dobra     |
| Otpornost na alkalije               |       | Srednja                     | Dobra                        | Niska     |
| Otpornost na kiseline               |       | Izvrсна                     | Izvrсна                      | Izvrсна   |
| Otpornost na UV zračenje            |       | Dobra                       | Niska                        | Niska     |

#### 4.4. Paukova svila

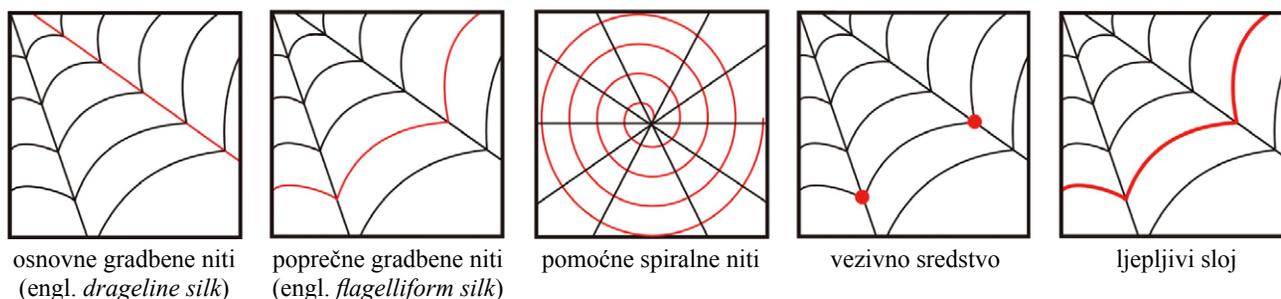
Kanadska tvrtka Nexia Biotechnologies Inc. u suradnji sa znanstvenim timom Material Science Team U.S. Army, 2002. godine proizvela je prvu umjetnu paukovu svilu zaštićenu pod trgovačkim nazivom BioSteel® [53, 54]. Prvi postupci proizvodnje umjetne paukove svile temeljeni su na genetskoj modifikaciji mliječnih žlijezda koze. Segment DNA pauka odgovoran za proizvodnju proteina paukove svile, uveden je u genom stanice mliječnih žlijezda koze koje potom proizvode željeni protein u mlijeku. U drugoj fazi razvijanja postupka proizvodnje umjetne paukove svile, pojedini geni pauka uvedeni su u jajne stanice koze. Nakon uvođenja ge-

netnski modificirane jajne stanice u kozu, ona će okotiti tzv. „transgenetsku kozu“ s jednim genom više. Željeni protein se potom može ekstrahirati i pročistiti iz dobivenog mlijeka [53, 55]. Iz vodene otopine proteina ispređena su vlakna koja su po svojim karakteristikama slična prirodnim vlaknima paukove svile [53].

Paukova svila je prirodno proteinsko filamentno vlakno koje proizvode pauci. Predenje pauka je kompleksan proces. Mnoge vrste pauka imaju različite žlijezde koje proizvode svilene filamente različitih karakteristika i svrhe u paukovoj mreži. Određeni pauci (Araneoidea i Deinopoidea) proizvode pravilne mreže radijalnog izgleda koje mogu sadržavati i do 7

različitih vrsta niti [55-57]. Na sl.12. prikazane su određene vrste niti koje mogu proizvesti pauci [58].

Najvažnije niti su osnovne gradbene niti mreže (engl. *dragline silk*) koje imaju izvrsna mehanička svojstva; 3 puta su čvršće od aramidnih vlakana, a 5 puta čvršće od čelika. Poprečne gradbene niti (engl. *flagelliform silk*) su slične čvrstoće kao i osnovne niti, ali izuzetne elastičnosti (i do 300 %) zbog koje izvrsno apsorbiraju energiju koja nastaje u kontaktu s plijenom. Promjer niti je 1-5 mm, a imaju ključnu ulogu u hvatanju plijena. Važnu ulogu imaju i niti za ojačavanje i stabilizaciju mreže (engl. *minor ampullate silk*) te žlijezde koje izlučuju adhezivni materijal koji stvara ljep-



Sl.12 Različiti produkti proizvodnje paukove mreže [58]

Tab.6 Usporedba mehaničkih karakteristika odabranih vlakana [59]

| Vlakno                      | Čvrstoća [N/m <sup>2</sup> ] | Prekidno istezanje [%] | Specifična energija [J/kg] |
|-----------------------------|------------------------------|------------------------|----------------------------|
| Osnovne niti paukove svile  | 4 x 10 <sup>9</sup>          | 35                     | 1 x 10 <sup>5</sup>        |
| Svilene niti za ojačavanje  | 1 x 10 <sup>9</sup>          | 5                      | 3 x 10 <sup>4</sup>        |
| Poprečne niti paukove svile | 1 x 10 <sup>9</sup>          | > 200                  | 1 x 10 <sup>5</sup>        |
| Kevlar®                     | 4 x 10 <sup>9</sup>          | 5                      | 3 x 10 <sup>4</sup>        |
| Guma                        | 1 x 10 <sup>6</sup>          | 600                    | 8 x 10 <sup>4</sup>        |
| Poliamid 6                  | 7 x 10 <sup>6</sup>          | 200                    | 6 x 10 <sup>4</sup>        |

ljivi sloj na površini mreže odgovoran za hvatanje i zadržavanje plijena [55-57]. U tab.6 prikazane su mehaničke karakteristike određenih paukovih svilenih niti u usporedbi s konvencionalnim vlaknima [59].

Paukova svila je građena od niza aminokiselina pri čemu su najzastupljenije glicin i alanin. Ponavljajući alaninski segmenti su hidrofobnog karaktera i tvore kristalna područja, dok su segmenti glicina hidrofilni te tvore amorfnu područje. Proteini sadrže i ne ponavljajuće segmente koje čini 100-200 aminokiselina, a njihova važnost je u tvorbi intermolekularnih disulfidnih veza zbog sadržaja cistei-

na. Točan sadržaj aminokiselina ovisi o vrsti niti paukove svile, tako osnovne niti imaju visoki sadržaj alanina koji je odgovoran za čvrstoću vlakna, dok poprečne niti većinom tvori glicin odgovoran za elastičnost vlakana [55]. Proces ispredanja vlakana iz paukove svile razvila je tvrtka Acoridis Speciality Fibres Ltd., iz Velike Britanije [53]. Za ispredanje vlakana primijenjeni su različiti postupci poput mokrog ispredanja iz otopine i elektroispredanja. Novija istraživanja su usmjerena na razvijanje novog tzv. biomimetijskog postupka koji bi oponašao kompleksan proces paukovog ispredanja [60].

Danas je tvrtka AMSilk iz Njemačke vodeći proizvođač BioSteel® vlakana [61]. Dana 17. studenoga 2017. godine, na konferenciji *Biofabricate Conference* koja se održala u New

Yorku, tvrtka Adidas predstavila je prototip prve sportske obuće proizvedene od 100 % Biosteel® vlakna (sl.13) [62].

Sportske cipele rezultat su ostvarenog partnerstva i suradnje između tvrtke Adidas i AMSilk. Prema tvrdnjama proizvođača sportske cipele od Biosteel® vlakna 15 % su lakše u odnosu na sportsku obuću proizvedenu od konvencionalnih sintetskih vlakana, s potencijalom da postanu najčvršći materijal dobiven iz prirodnog izvora [62].

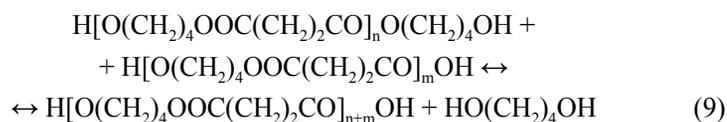
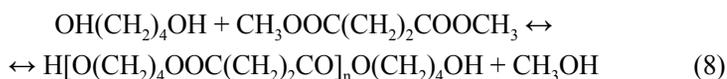
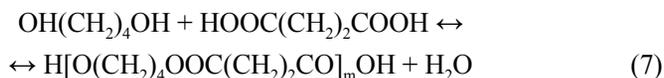
## 5. Nova vlakna i suvremeni trendovi u istraživanju

### 5.1. Vlakna iz polibutilen sukcinata (PBS)

Polibutilen sukcinat (PBS) spada u skupinu alifatskih poliesterata te se,



Sl.13 Prototip prve sportske obuće proizvedene od 100 % BioSteel® vlakna [63]



Tab.7 Odabrana svojstva Bionolle™  
serije 1000 [65]

| Svojstva Bionolle™ serija 1000 |                        |
|--------------------------------|------------------------|
| Gustoća                        | 1,26 g/cm <sup>3</sup> |
| Toplina sagorijevanja          | 23,6 kJ/kg             |
| Udio kristaliničnosti          | 35-45 %                |
| Temperatura tališta            | 114 °C                 |
| Temperatura staklišta          | -32 °C                 |

poput PLA, može dobiti iz prirodnih izvora ili iz nafte. Sinteza PBS-a sastoji se od esterifikacije sukcininske kiseline (dobivene preradom nafte ili fermentacijom šećera) ili transesterifikacije dimetil sukcinata i 1,4-butan-diola (BDO) (7) i (8). Reakcija rezultira nastajanjem oligomera te se u sljedećem koraku provodi polikondenzacija kako bi se uklonio BDO te dobio PBS polimer visoke molekularne mase (9) [64].

PBS polimer može biti linearnog ili umreženog tipa. Umrežavanje se postiže kopolimerizacijom s malom količinom triola, pri čemu nastaje razgranati polimer visokog stupnja polimerizacije. Umrežavanje uzrokuje povećanje temperature tališta što omogućava lakše oblikovanje polimera u konačan proizvod [64]. Prva komercijalna proizvodnja PBS polimera započela je 1993. godine pod trgovačkim nazivom Bionolle™. Od tada, tvrtka Showa Deko K.K. stavila je na tržište Bionolle™/Starch, kopolimer PBS-a i škroba te Bionolle Starcla™, kopolimer PBS-a, škroba i PLA [65, 66]. Odabrana svojstva Bionolle™ serije 1000, koja obuhvaća PBS polimere različitih struktura (linearne, razgranate) i molekularnih masa, prikazana su u tab.7 [65].

Bionolle™ se može oblikovati propuhivanjem, ekstruzijom te injekcijskim prešanjem u kompostabilne proizvode poput jednokratnih vrećica, plastične ambalaže i sl. [65].

Istraživanja usmjerena na postupak ispredanja PBS vlakana orijentirana su na postupak ispredanja iz taline [67-69]. Niska temperatura tališta i otežano dobivanje polimera visokog stupnja polimerizacije predstavljaju prepreke u ispredanju vlakana po-

stupkom iz taline [67]. Godine 2009. patentiran je postupak ispredanja PBS vlakana iz taline uz dodatak mikrokapsula sa sadržajem fazno promjenjivog materijala (PCM) za postizanje termoregulacijskih svojstava [70]. Postupak pripreme PBS vlakana uključuju predušenje sa svrhom uklanjanja vlage kako bi se smanjila mogućnost depolimerizacije do koje može doći hidrolizom uzrokovanom visokom temperaturom tijekom ispredanja. Predušenje se odvija u uvjetima vakuuma pri temperaturi 70-90 °C, 12-24 sata. Mješavina polimera, PCM mikrokapsula te aditiva podvrgava se postupku ispredanja na temperaturi nižoj od 200 °C uz brzinu 500-800 m/min, nakon čega slijedi naknadna obrada (sušenje, istežanje) [70]. Drugi patent koji opisuje ispredanje PBS filamentnih vlakana iz taline objavljen je 2014. god. Postupak također uključuje predušenje (60-90 °C, 6-12 h), ispredanje brzinom 2500-3500 m/min (polu-orijentirana pređa, POY), 3500-4200 m/min (potpuno orijentirana pređa, FOY) ili 3000-4000 m/min (visoko orijentirana pređa, HOY) te naknadne obrade (sušenje, istežanje) [71]. Napredak je ostvaren i u postupku elektroispredanja PBS vlakana. Biorazgradiva PBS vlakna prvi puta su dobivena postupkom elektroispredanja 2005. godine [72]. U istraživanju su primijenjena različita organska otapala (kloroform/2-kloretanol, diklormetan/2-kloretanol, kloroform/3-kloro-1-propanol) za elektroispredanje PBS vlakana pri 25 °C. Uspješno su ispredena biorazgradiva PBS vlakna promjera 125-315 nm i visokog stupnja kristaliničnosti.

Premda su različitim patentiranim i eksperimentalnim postupcima dobivena, PBS vlakna još nisu komercijalno proizvedena. Trenutno Centexbel, istraživački centar sa sjedištem u Belgiji, u okviru projekta PBStex provodi istraživanje cilj kojih je komercijalna proizvodnja PBS vlakana postupkom ispredanja iz taline te primjena tako dobivenih vlakana u tekstu [73].

## 5.2. Biorazgradiva poliamidna vlakna

Konvencionalna umjetna vlakna od sintetskih polimera poput poliesterskih vlakana (PES), polipropilenskih vlakana (PP) i poliamidnih vlakana (PA) nisu biorazgradiva. Iz tog razloga, razvija se tehnologija proizvodnje sredstava za biorazgradnju koja bi, dodatkom u polimernu otopinu ili talinu prije ispredanja vlakana, omogućila biorazgradivost konvencionalnih umjetnih vlakana. Sredstva za biorazgradnju primjenjiva za tekstilna vlakna mogu se podijeliti u tri skupine. Oksidacijska sredstva uzrokuju razgradnju polimera u dva stupnja – oksidacija polimernog lanca potpomognuta UV zračenjem (foto-degradacija) ili toplinom (termalna degradacija) te biorazgradnja produkata oksidacije. U drugu skupinu spadaju biorazgradivi polimeri poput polimljične kiseline (PLA), polikaprolakton (PCL), polihidroksialkanoata (PHA), polibutilen sukcinata (PBS) i dr. koji kopolimerizacijom sa sintetskim polimerima omogućuju razgradnju vlakna. Treću skupinu predstavljaju tzv. kemijski atraktanti, sredstva koja privlače mikroorganizme snabdijevajući ih izvorom hrane [74]. U XXI. stoljeću razvija se tehnologija proizvode biorazgradivih poliamidnih vlakana, pa je tako 2004. godine objavljen patent koji opisuje metodu proizvodnje biorazgradivih PA vlakana iz kopolimera poliamida 6 (PA 6) i polimljične kiseline (PLA) u omjeru 45:55 postupkom ispredanja iz taline [75]. Visoki udio biorazgradive komponente (PLA) u rezultirajućem bikomponentnom vlaknu predstavlja glavni nedostatak ovog postupka. Drugi patent, objavljen 2015. godine [76] odnosi se na pripremu polimerne mješavine sa sadržajem glicina, kao bioaktivnog sredstva koji je jednakomjerno dispergirano u PA matricu. Glicin (NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH) je najjednostavnija aminokiselina koja miješanjem s PA uzrokuje biorazgradivost. Iz dobivene polimerne mješavine mogu se ispredati biorazgradiva vlakna. Posljednji pa-



Sl.14 Dio kolekcije modnog dizajnera RONALDA FRAGA izrađene iz *Amni Soul Eco®* pređe; predstavljeno na Sao Paulo Fashion Week-u [78]

tent objavljen 2016. godine podnijela je tvrtka Rhodia iz Solvay grupacije, a opisuje proizvodnju biorazgradivog poliamidnog vlakna s dodatkom biorazgradivog sredstva postupkom ispredanja iz taline [74]. Najbolji rezultati dobiveni su primjenom poliamida 5.6 i poliamida 6.6. i biorazgradivih sredstava na bazi kemijskih atraktanata gdje je vrijeme razgradnje vlakana smanjeno s više od 50 godina na manje od 5 godina. Temeljem patenta, tvrtka Rhodia razvila je prvu komercijalnu pređu od biorazgradivih PA 6.6 vlakana pod nazivom *Amni Soul Eco®* koja se u potpunosti razgradi tijekom 3 godine u odgovarajućim anaerobnim uvjetima [72]. Ova pređa prvi puta je predstavljena na tjednu mode Sao Paulo Fashion Week kolekcijom modnog dizajnera RONALDA FRAGA (sl.14) [78].

Međunarodnom tržištu *Amni Soul Eco®* pređa prvi puta je predstavljena na izložbi International Textile Machinery Exhibition (ITMA) 2015. godine [77]. Fulgar, talijanska tvrtka koja se bavi proizvodnjom umjetnih vlakana i naslojenih pređa iz sintetičkih polimera, vodeći je proizvođač i distributer *Amni Soul Eco®* pređe na području Europe [79]. Kao značajne

karakteristike pređe ističu se lakoća bojanja, izuzetna udobnost i mekoća dodira, dobro upijanje vlage, lakoća održavanja i njege, mogućnost oporabe i dr [80].

### 5.3. Vlakna iz sluzi sljepulje

Sljepulje su crvoliki beščeljusni (kružnousti, *Cyclostomata*) kralježnjaci duga tijela i zakržljalih očiju prema čemu su i dobile naziv (sl.15) [81].



Sl.15 Sljepulja [82]

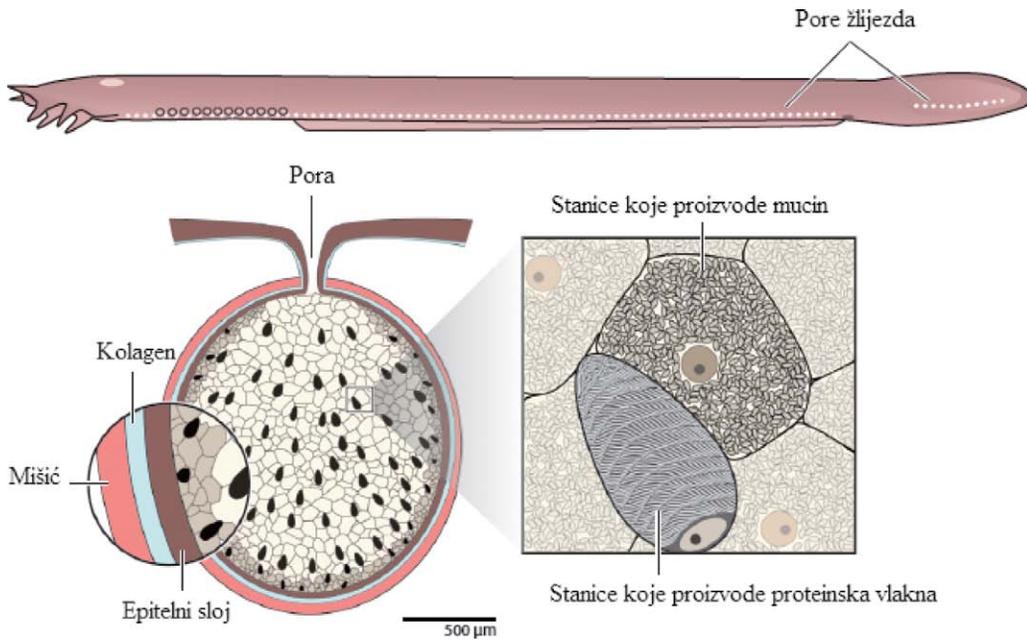
Razlikuje se više vrsta sljepulja poput *Eptatretus burgeri* i *Paramyxine atami* koje obitavaju u vodama na području Japana, *Eptatretus cirrhatus* u Novom Zelandu, *Myxine glutinosa* koja obitava u Atlantskom oceanu te

*Eptatretus stoutii* koja obitava u Tihom oceanu [83]. Za sljepulje je karakteristična proizvodnja velike količine sluzi koja im služi kao obrambeni mehanizam. Sadržaj sluzi uključuje mucin (glikolizirani proteini), morsku vodu (99,996 %) i fina proteinska vlakna. Najviše istražene sljepulje *Myxine glutinosa* i *Eptatretus stoutii* imaju 158, odnosno 194 žlijezda koje sudjeluju u proizvodnji sluzi. Žlijezde sadrže dvije vrste sekretornih stanica (i) stanice koje proizvode mucin i (ii) stanice koje proizvode fina proteinska vlakna (sl. 16) [84].

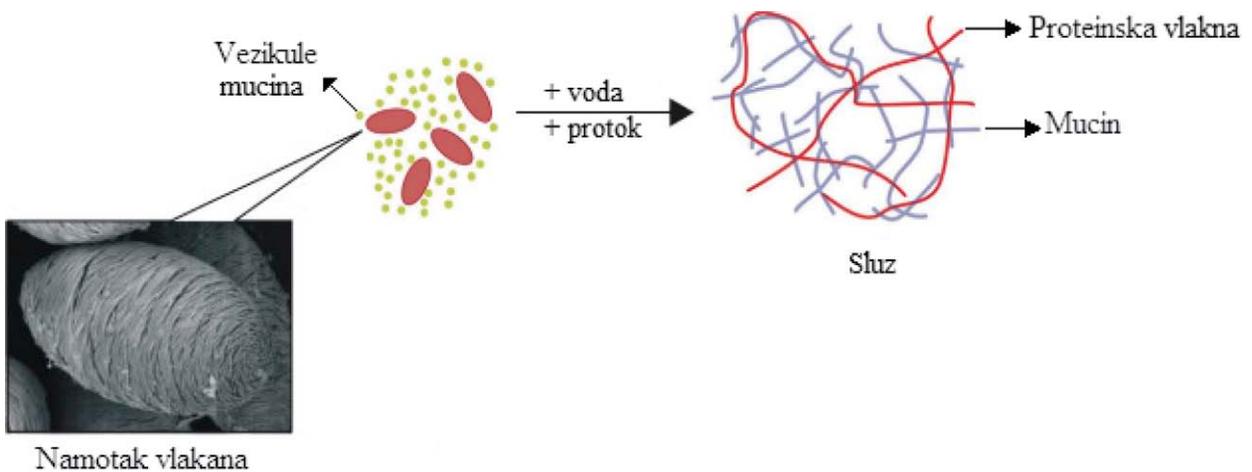
U stresnoj situaciji, kontrakcijom mišića žlijezde, sljepulje kroz sustav pora izbacuju vezikule mucina i proteinska vlakna u obliku zavojnice. U reakciji s vodom dolazi do hidrolize i stvaranja sluzi sa sadržajem finih proteinskih vlakana duljine oko 15 cm i promjera 1-3 $\mu$ m (sl.17). U samo djeliću sekunde dolazi do rasplitanja smotuljaka vlakana koje karakterizira izuzetna elastičnost, pri čemu se u vodenom mediju mogu produljiti za 220 % bez prekida. Ona utječu na fizikalna svojstva sluzi čineći je elastičnim, mekanim gelom s kompleksnom umreženom strukturom [58, 86-88].

Sam proces rasplitanja vlakana razlikuje se s obzirom na vrstu sljepulje. U slučaju sljepulje *Myxine glutinosa* koja obitava u Atlantskom oceanu, za rasplitanje vlakna nužna je prisutnost mucina te snažno miješanje. Suprotno tome, u slučaju sljepulje *Eptatretus stoutii* iz Tihog oceana, do rasplitanja vlakna dolazi sasvim spontano bez nužne prisutnosti mucina i miješanja [89].

Ekstrakcija sluzi može se provesti agitacijom sljepulje u vodi pri čemu se vlakna jednostavno mogu izdvojiti iz nastale sluzi. Drugi način uključuje električnu simulaciju omamljene sljepulje u suhim uvjetima pri čemu žlijezde proizvode sekret u obliku bijelih kapljica sa vlaknima u obliku zavojnice. Razrjeđenjem sekreta u morskoj ili destiliranoj vodi dolazi do odvijanja u oblik izduženog vlakna [86]. Istraženi su i postupci proizvod-

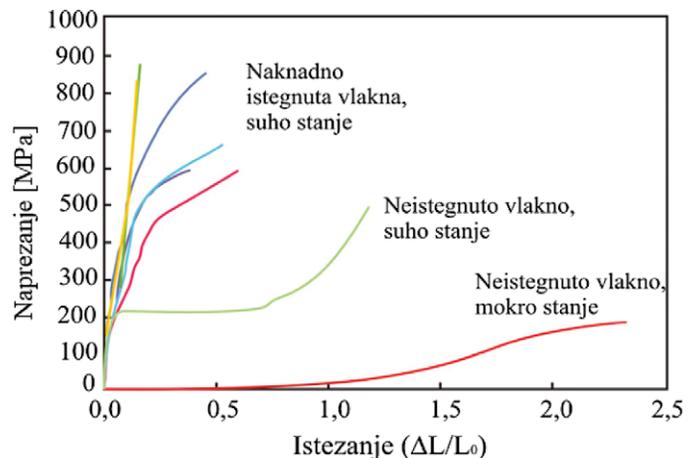


Sl.16 Shematski prikaz žlijezde sljepulje [85]



Sl.17 Proces nastajanja sluzi s proteinskim vlaknima [58, 88]

nje umjetnog proteinskog vlakna mo-  
krim postupkom ispredanja iz oto-  
pine ekstrahiranih proteinskih vlakna  
i 98%-tne mravlje kiseline koagu-  
lacijom u metanolu, etanolu ili pufer-  
skoj otopini. Dobivena vlakna nisu  
imala zadovoljavajuća mehanička  
svojstva, ali je uspješno proizveden  
polimerni film od kojeg se može nak-  
nadno ispredati vlakno [90].  
Fudge i suradnici [91] proveli su is-  
pitivanje mehaničkih svojstava vla-  
kana sljepulje *Myxine glutinosa*. Ispi-  
tivanja su provedena na neistegnutim  
vlaknima u mokrom i suhom stanju  
te vlaknima koja su naknadno isteg-

Sl.18 Dijagram naprezanje/istezanje neistegnutih i istegnutih vlakana iz sluzi  
sljepulje [91]

Tab.8 Svojstva ispitanih vlakana iz sluzi sljepulje [91]

| Vlakno                          | Svojstva vlakana |                         |   |  |
|---------------------------------|------------------|-------------------------|---|--|
|                                 | Promjer [μm]     | Prekidna čvrstoća [MPa] | Prekidno istezanje (ΔL/L <sub>0</sub> ) | Deformacijski rad [MJm <sup>-3</sup> ] |
| Neistegnuto vlakno, suho stanje | 1,27             | 467                     | 1,20                                    | 306                                    |
| Istegnuta vlakna, suho stanje   | 1,07             | 706                     | 0,36                                    | 169                                    |

nuta u vodi. Rezultati su prikazani na sl.18.

Iz prikazanog grafičkog prikaza vidljivo je da vlakno u mokrom stanju karakterizira izuzetna istezljivost, proces sušenja na zraku izuzetno utječe na svojstva vlakana pri čemu se povećava čvrstoća uz smanjenje istezljivosti. Vlakna podvrgnuta jediničnom istezanju u vodi te sušena na zraku poprimaju nova svojstva (tab.8).

Vlakna iz sluzi sljepulje sačinjavaju uglavnom dvije komponente, α-protein koji sadrži 643 organskih ostataka (aminokiselina) te γ-protein koji sadrži 603 organskih ostataka [84]. Oblik sekundarne strukture makromolekule je spiralan (α-heliks), a istezanjem prelazi u β-keratin koji ima gotovo potpuno ispružene lance (sl.19) [92].

Znanstvenici unutar vojne baze Naval Surface Warfare Center Panama City Division proizveli su α- i γ-proteine u bakterijskoj vrsti *E. coli* koji su potom izolirani i pročišćeni, a njihovim poprečnim povezivanjem dobivena su umjetna vlakna iz sluzi sljepulje. Postupak usavršavanja proizvodnje vlakana iz sluzi sljepulje još je u tijeku, a zbog svojih specifičnih karakteristika predviđa se primjena u balističkoj zaštiti, vatrogasnoj zaštiti, zaštiti ronionca i sl. [93].

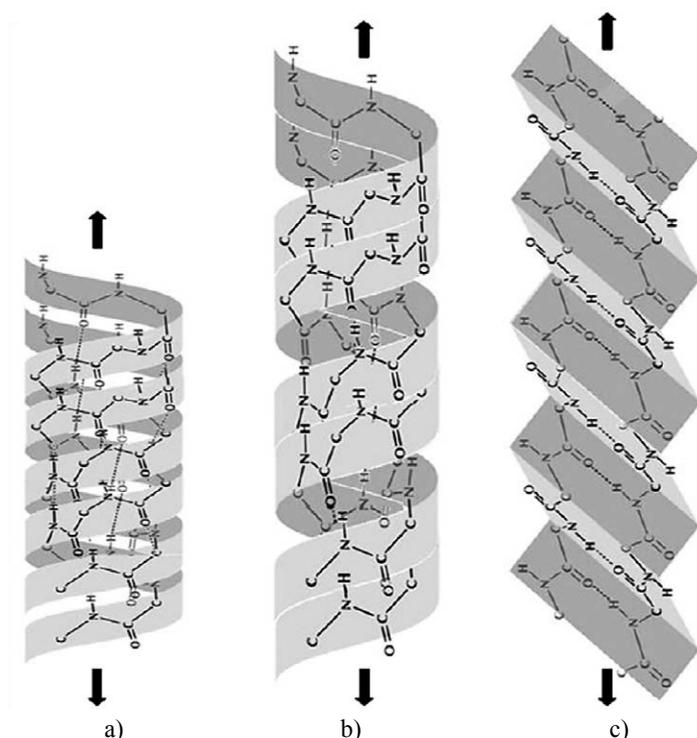
#### 5.4. Celulozna vlakna iz kore naranče

U Italiji, koja je druga najjača europska zemlja u proizvodnji i preradi citrusa, godišnje nastaje više od 1 milijun tona otpada. Sa svrhom rješavanja velike količine otpada, upravo je u Italiji razvijen postupak dobiva-

nja celuloze iz kore citrusa poput naranči i limuna, a za proizvodnju tekstilnih celuloznih vlakana. Postupak je zaštićen patentom koji je objavljen 2015. godine [94]. Polazna sirovina za proizvodnju celuloze je otpadna kora citrusa koja nastaje kao nusprodukt industrijske prerade naranča i/ili limuna u druge proizvode. U industriji proizvodnje i prerade citrusi se najčešće koriste za dobivanje soka. Nusprodukti ekstrakcije soka su kora, pulpa, ostaci membrana i sjemenke. Kora citrusa sastoji se od dvije komponente, unutarnjeg spužvastog dijela naziva „albedo“ te vanjske obojene kore „flaveda“ [95]. S obzirom na kemijski sastav, kora naranče sadrži topive šećere, škrob, celulozu i hemi-celulozu, lignin, pektin, pepeo te masti i proteine. U manjem udjelu sadrži organske kiseline poput limunske, jabučne, malonske i oksalne kiseline te vitamine, primarno vitamin C [96]. Udio pojedinih komponenti u kori naranče prikazan je u tab.9 [96].

Točan kemijski sastav kore naranče, kao i svih prirodnih sirovina, u određenom se dijelu razlikuje ovisno o klimatskim uvjetima, uvjetima uzgoja i rasta, zrelosti i sl.

Patentirani postupak dobivanja celuloze uključuje ekstrakciju celuloze s minimalno 90% udjela α-celuloze iz kore naranče primjenom vodikovog peroksida u optimiranim uvjetima. Ekstrakcija se može vršiti iz cjelovitog sadržaja kore ili iz „albeda“ koji je uz pektin bogat celulozom. Nakon ekstrakcije, celulozu je potrebno izdvojiti filtriranjem te provesti ispiranje. Tako pripremljena celuloza pogodna je za ispređanje umjetnih celuloznih vlakana. Talijanska tvrtka Orange fiber S.R.L. proizvodi ova vlakna pod nazivom *Orange fibers*. Prototip prvih tkanina proizvedenih



Sl.19 Shematski oblik prijelaza iz a) α-heliksa b) odmatanjem zavojnice u c) β-keratin djelovanjem istezanja [92]

Tab.9 Udio [%] pojedinih komponenti u sastavu kore naranče [96]

| Topivi šećeri | Škrob | Celuloza | Hemiceluloza | Lignin |
|---------------|-------|----------|--------------|--------|
| 16,9          | 3,75  | 9,21     | 10,50        | 0,84   |
| Pektin        | Pepeo | Masti    | Proteini     | Ostalo |
| 42,50         | 3,50  | 1,95     | 6,50         | 4,35   |



Sl.20 Dio kolekcije Capsule Collection modnog brenda Salvatore Ferragamo [97]

od celuloze dobivene iz kore naranče prikazan je na izložbi Expo Gate Milano 2014. godine u okviru događanja Vogue Fashion's Night Out. U travnju 2017. godine u suradnji s modnim brendom Salvatore Ferragamo prikazana je prva modna kolekcija proizvedena od vlakna *Orange fiber* pod nazivom Capsule Collection (sl.20) [97].

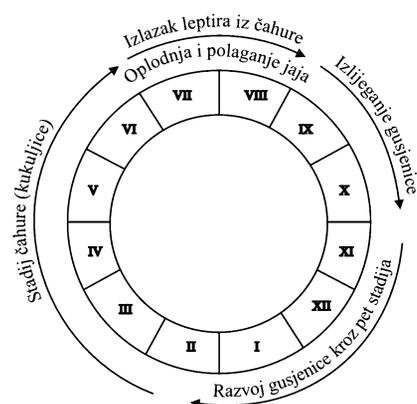
Postupak dobivanja celuloze iz kore naranče predstavlja održivu i profitabilnu alternativu dosadašnje primjenjivanim postupcima ekstrakcije celuloze za proizvodnju regeneriranih celuloznih vlakana i vlakana iz celuloznih derivata. Uključuje djelomičnu ili isključivu prijem otpadnih produkata prerade citrusa te stoga predstavlja inovativno rješenje za problem velike količine nezbrinutog otpada uz svrsishodno korištenje prirodnih sirovina.

### 5.5. Vlakna borovog prelca

Pored dudova svilca (*Bombyx mori*) koji proizvodi najkvalitetniju svilu, poznat je veliki broj gusjenica različitih prelaca koje stvaraju čahure svilenih niti. Borov prelac ili četnjak

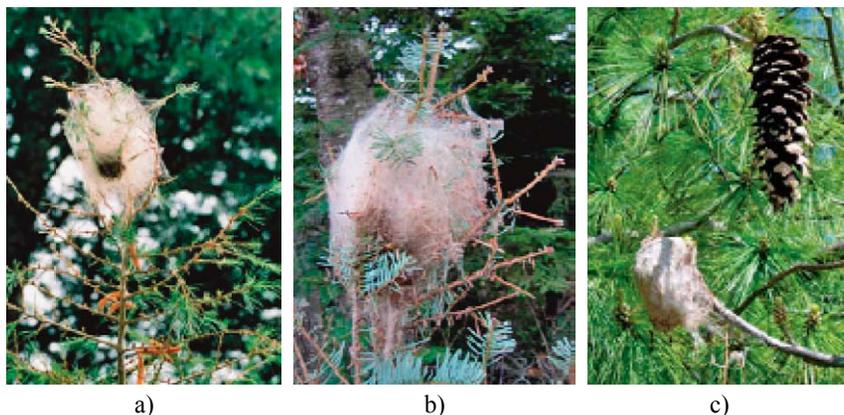
gnjezdar (*Thaumetopoea pityocampa Schiff*) predstavlja jednog od glavnih borovih defolijanata na području Jadranske obale, a obitava uglavnom na vrstama *Pinus* i *Cedrus* [98-100]. Masovna pojava borovih prelaca ovisna je o 3 skupine čimbenika: (i) abiotički čimbenici (temperatura, padaline, vjetar, insolacija i tlo), (ii) ekofiziološka i (iii) genetska svojstva populacije štetočina koji napadaju borove prelace (paraziti, predatori i patogeni mikroorganizmi) [100]. Borov prelac se hrani borovim iglicama, a na tijelu gusjenica karakteristične su dlačice koje služe kao obrambeni mehanizam. U trenutku obrane dolazi do otpuštanja dlačica u okoliš koje se djelovanjem vjetra mogu raspršiti na udaljenost veću od nekoliko kilometara gdje mogu opstati dugo vremena [101]. Borov prelac predstavlja ekonomskog štetnika jer defolijacijom smanjuje volumni prirast drve mase. Dodatno, predstavlja opasnost za čovjeka i životinje pri čemu kontakt s dlačicama gusjenice uzrokuje dermatološku reakciju u vidu crvenila, osipa ili urtikarije [102-104]. Naziv *Thaumetopoea pityocampa*

potječe od grčkih riječi *tháuma* (čuda), *poieo* (raditi), *pityos* (bor) i *cámpa* (gusjenica) što se može prevesti kao borova gusjenica koja radi čuda [98, 102]. Tako borov prelac ispreda svilene niti tijekom tvorbe čahure. Razvojni ciklus borovog prelca odvija se u četiri stupnja: (i) oplodnja i polaganje jajašca (ii) izlaganje i razvoj gusjenice, (iii) tvorba kukuljice (čahure) i razvoj leptira te (iv) izlazak leptira iz čahure (sl.21) [99].



Sl.21 Životni ciklus borovog prelca unutar jedne godine [99]

Karakteristika borovog prelca, suprotno ostalim četnjacima iz roda *Thaumetopoea*, je izlijeganje i razvoj gusjenice tijekom zime [98]. Razvojni ciklus traje godinu dana, a na području Hrvatske obično započinje između druge polovice srpnja do kraja kolovoza, ovisno o biotipu i klimatskim uvjetima. Leptiri žive 1-3 dana pri čemu se ne hrane. U tom vremenu dolazi do oplodnje te ženke polažu jaja u skupinama na borove iglice. Ženke polažu oko 150 do 350 jaja koja tvore cilindrične forme duge 3-5 cm, prekrivene golim ili svijetlim ljuskama. Osim mehaničke zaštite, ljuske mimikrijom, tj. imitacijom borovih izbojka, štite jajašca. Nakon 30 do 45 dana, obično u drugoj polovici rujna, dolazi do izlijeganja gusjenica koje oblikuju kolone te se hrane ovogodišnjim iglicama u blizini legla [98-100, 105, 106]. Ujedno, gusjenice započinju s izgradnjom svilenih gnjezda unutar kojih obitavaju, a izlaze samo noću na hranjenje (sl.22).



Sl.22 Svileni gnijezda borovog prelca na vrstama a) himalajski cedar (*Cedrus deodara*), b) jela (*Abies sp.*) i c) američki borovac (*Pinus strobus*) [98]



Sl.23 Izgled gusjenice borovog prelca [98]



Sl.24 Izgled a) muškog i b) ženskog leptira [98]

Kolonije gusjenica mogu izgraditi nekoliko takvih gnijezda tijekom svog razvoja sve dok ne izgrade jedno konačno gnijezdo u kojem ostaju tijekom 5 stadija razvoja. Gusjenice 5 razvojnih stadija razlikuju se obli-

kom i bojom glave, bojom tijela te pojavom dlačica. U prvom stadiju gusjenice su zelene boje te crnih glava, a ubrzo nakon hranjenja ovogodišnjim iglicama, počinju se hraniti starim iglicama koje će im biti izvor

hrane do kraja razvoja. Hranjenje se odvija isključivo noću. Nakon drugog presvlačenja (treći stadij) gusjenice poprimaju svoj konačan izgled (sl. 23) [98].

U trećem stadiju razvoja također započinje razvoj dlačica duljine oko 0,2 mm. U petom razvojnom stadiju gusjenice dosežu punu dužinu; ženke su duge 3,4 mm, a mužjaci 4,8 mm. U rano proljeće potpuno razvijene gusjenice napuštaju gnijezda i odlaze na kukuljenje. Krećući se u jednodretnoj koloni gusjenice traže pogodno mjesto za kukuljenje, a potom se ukopavaju u zemlju na dubini 5-20 cm [98]. Stadij kukuljice (čahure) traje do srpnja ili kolovoza kada dolazi do izlaska leptira (sl.24).

Kod odraslih jedinki, ženke su veće i s rasponom krila od 36 do 49 mm, dok je raspon krila mužjaka od 31 do 39 mm [106]. U području tekstilne tehnologije posebno su zanimljiva vlakna svile koja borov prelac ispređa tijekom stvaranja čahure i oblikovanja svilenih gnijezda. Nit sirove svile izgrađuju dvije niti fibroina okružene i sljepljene sericinom. Shaw i Smith [107] su još 1960. godine istražili kemijski sastav fibroina izdvojenog iz vlakana gnijezda borovog prelca. Rezultati ispitivanja prikazani su u tab. 10.

Novija istraživanja vezana uz vlakna borovog prelca pojavljuju se tek 2014. godine. Brunšek i suradnici [108] usporedili su svojstva vlakana

Tab.10 Postotni udio aminokiselina fibroina izdvojenog iz vlakana borovog prelca [107]

| Glicin                | Alanin               | Serin | Leucin/izoleucin | Arginin  | Valin   | Treonin   |
|-----------------------|----------------------|-------|------------------|----------|---------|-----------|
| 18,8                  | 10,9                 | 17,5  | 5,6              | 10,2     | 2,7     | 2,5       |
| Asparaginska kiselina | Glutaminska kiselina | Lizin | Fenilalanin      | Histidin | Tirozin | Triptofan |
| 9,2                   | 4,4                  | 0,6   | 1,3              | 0,1      | 3,5     | 0,7       |

Tab.11 Svojstva vlakana borovog prelca, sirove svile i degumirane svile [108]

|                      | Vlakno borovog prelca | Vlakno sirove svile | Vlakno degumirane svile |
|----------------------|-----------------------|---------------------|-------------------------|
| $\bar{T}_t$ [dtex]   | 1,07                  | 23,92               | 1,38                    |
| $\bar{F}_s$ [cN/tex] | 26,90                 | 33,47               | 37,91                   |
| $\bar{\epsilon}$ [%] | 34,25                 | 18,66               | 21,25                   |

$\bar{T}_t$  – finoća vlakna,  $\bar{F}_s$  – specifična čvrstoća,  $\bar{\epsilon}$  – prekidno istezanje

borovog prelca te sirove i degumirane svile, a dio rezultata prikazan je u tablici 11.

Iz prikazanih rezultata je vidljivo da vlakna borovog prelca imaju najveću finoću i prekidno istezanje uz nešto nižu vrijednost specifične čvrstoće. Ispitivanjem morfoloških karakteri-



stika vlakana borovog prelca ustanovljena je glatka površina vlakna s vidljive dvije niti fibroina slijepjene sericinom. Mjestimično su vidljiva i oštećenja vlakna uzrokovana dlakama koje se nalaze na tijelu gusjenica.

## 6. Zaključak

Porast broja stanovnika, širenje područja primjene tekstilnih proizvoda ali i tzv. brza moda (fast fashion) te nedostatak svijesti o nužnosti održivog razvoja uvjetovali su potražnju za biorazgradivim tekstilnim vlaknima kao mogućem načinu zbrinjavanja otpadnog tekstila. S obzirom na sve veću cijenu, ali i ograničenu dostupnost nafte koja predstavlja osnovnu sirovinu za proizvodnju umjetnih vlakana iz sintetskih polimera, pojavljuje se potreba za alternativnim izvorima sirovina. Dostupnost i niska cijena prirodnih izvora poput škroba i soje čine ih izuzetno atraktivnim sirovinama za proizvodnju vlakana. Ipak, sa sve većim porastom broja stanovnika, raste i potreba za većom količinom hrane. Stoga se s humano–sociološkog aspekta, postavlja pitanje opravdanosti primjene prirodnih izvora poput škroba i soje, koji su primarno prehrambeni proizvodi, kao sirovina za proizvodnju biorazgradivih vlakana. Dodatno, s obzirom na svojstvo biorazgradivosti, konačni produkt nestaje, a s time i njegova mogućnost uporabe i ponovne uporabe. Iz navedenog, otpadne tekstilije se nameću kao najbolji izvor sirovine za izradu novih tekstilija, a recikliranje kao tehnologija budućnosti. Razvoj sustava za recikliranje materijala, podizanje svijesti potrošača o važnosti razvrstavanja otpada te dizajn suvremenih tekstilija s mogućnošću uporabe nužni su zahtjevi za uspješan održivi razvoj i održivo gospodarenje otpadom. Uvidom u prikazana reprezentivna biorazgradiva vlakna XXI. stoljeća, može se zaključiti da je razvoj biorazgradive pređe iz PA 6.6 vlakana trgovačkog naziva *Amni Soul Eco*® i celuloznih vlakana iz kore naranče *Orange fibers* na tragu

održive proizvodnje. Proizvodi iz pređe *Amni Soul Eco*® se razgrađuju u prirodi u odgovarajućim anaerobnim uvjetima, što zadovoljava ekološke aspekte, ali postoji i mogućnost njihove uporabe i ponovne upotrebe. Primjenom vlakana dobivenih iz kore naranče rješava se pitanje velikih količina otpada koje nastaju preradom citrusa, a koriste se prirodni lako obnovljivi izvori za ekstrakciju celuloze. Proizvodnja i primjena vlakana dobivenih iz nekonvencionalnih izvora, poput sluzi sljepulje i vlakana borovog prelca, otvaraju nove mogućnosti eksploatacije prirodnih izvora koji su istovremeno prihvatljivih i s humano-sociološkog aspekta.

*Ovaj rad je financirala Hrvatska zaklada za znanost projektom 9967 „Advanced textile materials by targeted surface modification“.*

## Literatura:

- [1] UN Environment: Frontiers 2017/18: Emerging Issues of Environmental Concern, 2017 United Nations Environment Programme, Nairobi 20179
- [2] Khan, M.M.; Islam, R.: Zero waste engineering: a new era of sustainable technology development, Scrivener Publishing LLC, SAD 2017
- [3] Pilipović, J.: Novi trendovi u bioplastici, Polimeri 36 (2015.) 1-2, 23-26
- [4] Vukelić, T.; Pavunc Samaržija, M.; Vujasinović, E.: Normizacija metoda ispitivanja biorazgradivosti polimera i postupak certifikiranja, Tekstil 66 (2017.) 5-6, 113-126
- [5] Eu Commission: Bioplastics: Sustainable materials for building a strong and circular European bioeconomy, The Publications Office of the European Union, Luxemburg 2017.
- [6] Blackburn, R. S.: Biodegradable and sustainable fibres, Woodhead Publishing Limited, UK, 2005.
- [7] Mohan, S. K., Srivastava, T.: Microbial deterioration and degradation of polymeric materials, J Biochem Tech 2 (2010) 4, 210-215

- [8] HRN EN ISO 14044:2008. Upravljanje okolišem – Procjena životnog ciklusa (LCA) – Zahtjevi i smjernice.
- [9] Younes, B.: Classification, characterisation, and the production processes of biopolymers used in the textiles industry, The Journal of The Textile Institute, 108 (2017) 5, 674-682
- [10] Gao, Y. & Cranston, R.: Recent advances in antimicrobial treatments of textiles, Textile Research Journal, 78 (2008) 1, 60-72
- [11] Leja, K., Lewandowicz, G.: Polymer biodegradation and biodegradable polymers – a review, Polish Journal of Environmental Studies, 19 (2010) 2, 255-266
- [12] Müller, R. J.: Biodegradability of polymers: Regulations and methods for testing, *Biopolymers Online*, 10 (2005), 365-389
- [13] Chandra, R., Rustgi, R.: Biodegradable polymers, Prog. Polym. Sci, 23 (1998), 1273-1335
- [14] Clarinval, A. M., Halleux, J.: Classification of biodegradable polymers in Biodegradable polymers for industrial applications (Ed: Smith, R.), 1 (2005) 29, 3-31
- [15] Jayanth, D. et. al.: A review on Biodegradable polymeric materials striving towards the attainment of green Environment, Journal of Polymers and the Environment, (2017), 1-28
- [16] <http://www.cirfs.org/KeyStatistics/WorldManMadeFibresProduction.aspx>, preuzeto 1.7.2017.
- [17] <http://www.cirfs.org/Portals/0/News/2016%2010%2026%20PRESS%20RELEASE-CIRFS%20Yearbook.pdf>, preuzeto 1.7.2017.
- [18] Scott, G.: Polymers and the environment, The Royal Society of Chemistry, UK, 1999
- [19] European Bioplastic, Report: Bioplastic market data 2016, dostupno na [http://docs.european-bioplastics.org/publications/EUBP\\_Bioplastics\\_market\\_data\\_report\\_2016.pdf](http://docs.european-bioplastics.org/publications/EUBP_Bioplastics_market_data_report_2016.pdf), preuzeto 1.7.2017.
- [20] Tomljenović, A.: Nova biorazgradljiva vlakna od prirodnih polimera, Tekstil, 50 (2001) 6, 310-312
- [21] Shrestha, A.K., Halley, P.J.: Starch modification to develop novel starch-biopolymer blends: state of art and perspectives in Starch

- Polymers From Genetic Engineering to Green Applications (Ed: Halley, P.J., Avérous, L.), Elsevier, USA, 2014
- [22] Kong, L., Ziegler, G. R.: Patents on fiber spinning from starches, *Recent Patents on Food, Nutrition & Agriculture*, 4 (2012) 3, 210-219
- [23] Kong, L.: Electrospinning of starch fibers, A Dissertation in Food Science, The Pennsylvania State University.
- [24] Bailey, V.A. et. al.: Melt processable starch compositions, US Patent 6709526 B1, 2004
- [25] Gordon, G.C. et. al.: Electro-spinning process for making starch filaments for flexible structure, US Patent 7029620 B2, 2006
- [26] Kong, L., Ziegler, G.R.: Role of molecular entanglements in starch fiber formation by electrospinning, *Biomacromolecules* (2012) 13, 2247–2253
- [27] Kong, L., Ziegler, G.R.: Fabrication of pure starch fibers by electrospinning, *Food Hydrocolloids*, 36 (2014), 20-25
- [28] Kong, L., Ziegler, G.R.: Quantitative relationship between electrospinning parameters and starch fiber diameter, *Carbohydrate Polymers*, 92 (2013), 1416-1422
- [29] Čunko, R: Procesi proizvodnje kemijskih vlakana, Sveučilište u Zagrebu/Tekstilno-tehnološki fakultet, Zagreb, 1993.
- [30] <http://shop.equilicua.com/en/>, preuzeto 17.11.2017.
- [31] [http://www.equilicua.com/Recursos/OWSA\\_Nov\\_Dec\\_2014\\_BIO-SYNTHETICS.pdf](http://www.equilicua.com/Recursos/OWSA_Nov_Dec_2014_BIO-SYNTHETICS.pdf), preuzeto 17.11.2017.
- [32] <http://shop.equilicua.com/en/ponchos/12-spud-raincoat-organic-seeds.html>, preuzeto 17.11.2017.
- [33] Avinc, O., Khoddami, A.: Overview of poly(lactic acid) (PLA) fibre, *Fibre Chemistry*, 41 (2009) 6, 391-40
- [34] Gupta, B. et. al.: Poly(lactic acid) fiber: An overview, *Progress in Polymer Science*, 32 (2007), 455-482
- [35] Perepelkin, K.E.: Polylactide fibres: Fabrication, properties, use, prospects. A review, *Fibre Chemistry*, 34 (2002) 2, 85-100
- [36] Ren, J.: Biodegradable Poly(Lactic Acid): Synthesis, Modification, Processing and Applications, Springer Berlin Heidelberg, 2011
- [37] Mochizuki, M.: Synthesis, properties and structure of polylactic acid fibres, in *Handbook of textile fibre structure*, The Textile Institute, Woodhead publishing limited, CRC Press, Boca Raton, Boston, New York, Washington, DC, Woodhead publishing in Textiles, (88), 2009, 257-275
- [38] [http://www.natureworksllc.com/~media/Files/NatureWorks/Technical-Documents/Fact-Sheets/Fibers/FactSheet\\_Fiber\\_Yarn\\_BasicFiberProperties\\_pdf.pdf?la=en](http://www.natureworksllc.com/~media/Files/NatureWorks/Technical-Documents/Fact-Sheets/Fibers/FactSheet_Fiber_Yarn_BasicFiberProperties_pdf.pdf?la=en), preuzeto 20.7.2017.
- [39] Vynias, D.: Soybean Fibre: A Novel Fibre in the Textile Industry, *Soybean - Biochemistry, Chemistry and Physiology*, Prof. Tzi-Bun Ng (Ed.), InTechOpen, 2011, 461-495, dostupno na: <https://www.intechopen.com/books/soybean-biochemistry-chemistry-and-physiology/soybean-fibre-a-novel-fibre-in-the-textile-industry>
- [40] Božanić, R.: Proizvodnja, svojstva i fermentacija sojinog mlijeka, *Mljekarstvo* 56 (2006.) 3, 233-254
- [41] Rijavec, T., Zupin, Ž.: Tekstilije iz novih sojinih proteinskih vlakna (SPF), *Tekstilec* 54 (2011) (10-12), 213-227
- [42] Rijavec, T., Zupin, Ž.: Soybean protein fibres (SPF), *Recent Trends for Enhancing the Diversity and Quality of Soybean Products*, Prof. Dora Krezhova (Ed.), InTech, 2011, 501-523, dostupno na: <http://www.intechopen.com/books/recent-trends-for-enhancing-the-diversity-and-quality-of-soybean-products/soybean-protein-fibres-spf>
- [43] Shurtleff, W., Aoyagi, A.: Henry Ford and his researchers-History of their work with soybeans, soyfoods and chemurgy (1928-2011): Extensively annotated bibliography and sourcebook, Soyinfo Center, USA, 2011
- [44] <https://www.thehenryford.org/collections-and-research/digital-resources/popular-topics/soy-bean-car/>, preuzeto 17.11.2017.
- [45] <https://www.thehenryford.org/collections-and-research/digital-collections/artifact/67258/#slide=gs-231785>, preuzeto 17.11.2017.
- [46] Shurtleff, W., Aoyagi, A.: History of Soybeans and Soyfoods in Eastern Europe (Including All of Russia)(1783-2015): Extensively Annotated Bibliography and Sourcebook, Soyinfo Center, USA, 2015
- [47] Huang, H.C.: The production of textile fibers from soy proteins, *Retrospective Theses and Dissertations*, Iowa State University, 1994, <http://lib.dr.iastate.edu/rtd/10480>.
- [48] <https://njssoybean.org/biobased-products/>, preuzeto 17.11.2017.
- [49] Zhang, X., et. al.: Solution spinning and characterization of poly(vinyl alcohol)/soybean protein blend fibers, *Journal of Applied Polymer Science*, 90 (2003) 3, 716-721
- [50] Yi-you, L.: The soybean protein fibre – A healthy & comfortable fibre for the 21<sup>st</sup> century, *Fibers and Textiles in Eastern Europe*, 12 (2004) 2, 8-9
- [51] <http://www.swicofil.com/soybeanproteinfiberproperties.html>, preuzeto 20.11.2017.
- [52] <http://www.swicofil.com/>, preuzeto 20.11.2017.
- [53] Rijavec, T., Bukošek, V.: Novel fibres for the 21st Century, *Tekstilec*, 52 (2008) 10-12, 312-327
- [54] Kubik, S.: High-performance fibers from spider silk, *Angewandte Chemie International Edition*, 41 (2002) 15, 2721-2723
- [55] Majumder, S., Kaulaskar, M. D., Neogi, S.: “Biosteel”: an exciting product from nature that is superior to many manmade alternatives, *Reviews in Chemical Engineering*, 31 (2015) 5, 509-519
- [56] Grip, S.: Artificial spider silk, Doctoral thesis, Uppsala : Sveriges lantbruksuniv., Acta Universitatis agriculturae Sueciae, Swedish University of Agricultural Sciences 2008
- [57] Ramya Sri K., Hayavadana, J.: Spider silk: the network of fibre, *International Journal of Textile and Fashion Technology (IJTFT)*, 3 (2013) 4, 1-8
- [58] Jarvis, S., Mostaert, A. (Eds.): The functional fold: amyloid structures in nature, CRC Press. 2012.
- [59] Tokareva, O. et. al.: Structure–function–property–design interplay in biopolymers: Spider silk.

- Acta biomaterialia, 10 (2014) 4, 1612-1626
- [60] Heim, M., Keerl, D., Scheibel, T.: Spider silk: from soluble protein to extraordinary fiber. *Angewandte Chemie International Edition*, 48 (2009) 20, 3584-3596
- [61] <https://www.amsilk.com/industries/biosteel-fibers/>, preuzeto 15.11.2017.
- [62] [http://www.biosteel-fiber.com/Contents/user\\_upload/20161118\\_PR\\_adidas\\_Unveils\\_Worlds\\_First\\_Performance\\_Shoe\\_Made\\_From\\_AMSilk\\_Biosteel\\_Fiber.pdf](http://www.biosteel-fiber.com/Contents/user_upload/20161118_PR_adidas_Unveils_Worlds_First_Performance_Shoe_Made_From_AMSilk_Biosteel_Fiber.pdf), preuzeto 15.11.2017.
- [63] [http://www.biosteel-fiber.com/Contents/user\\_upload/projects\\_shoe.jpg](http://www.biosteel-fiber.com/Contents/user_upload/projects_shoe.jpg), preuzeto 15.11.2017.
- [64] Jun, Xu., Gup, B.: Poly(butylene succinate) and its copolymers: Research, development and industrialization, *Biotechnology Journal*, (2010) 5, 1149-1163
- [65] [http://ifbb-knvw.wp.hs-hannover.de/db/files/downloads/Bionolle\\_2013\\_1430993103.pdf](http://ifbb-knvw.wp.hs-hannover.de/db/files/downloads/Bionolle_2013_1430993103.pdf), preuzeto 21.07.2017.
- [66] Ichikawa, Y., Mizukoshi, T.: Bionolle (Polybutylenesuccinate), *Adv Polym Sci*, (2012) 245, 285-314
- [67] El Salmawy, A. et. al.: Properties and degradability of melt-spun fibers of poly(butylene succinate) and its copolymer with L-lactic acid, *Sen'i Gakkaishi*, 55 (1999) 3, 120-126
- [68] Nakayama, K. et. al.: Orientation effect in poly(butylene succinate) fibers, *Polymers & Polymer Composites*, 11 (2003) 1, 51-56
- [69] Shi, X.Q. et. al.: Structural development and properties of melt spun poly(butylene succinate) and poly(butylene terephthalate-co-succinate-co-adipate) bidegradable fibers, *Intern. Polymer Processing*, 11 (2006) 1, 64-69
- [70] Beijing Institute of Clothing: Preparation method of polybutylene succinate fiber, CN Patent CN 101597815 A, 2009
- [71] Shuangxi, X. et. al.: Completely biodegradable pbs filament and preparation method therefor, WO Patent, WO2014173055A1, 2014
- [72] Hwan Jeong, E. et. al.: Electrospinning and structural characterization of ultrafine poly(butylene succinate) fibers, *Polymer* 46 (2005), 9538-9543
- [73] <http://www.centexbel.be/nl/projects/pbstex>, preuzeto 26.7.2017.
- [74] Redondo, B. R. et. al.: Biodegradable polyamide fiber, process for obtaining such fiber and polyamide article made therefrom, Patent WO2016079724 A2, 2016
- [75] Jinshujie, J. et. al.: Biodegradable fiber and producing method thereof, Patent CN1490443 A, 2004
- [76] Davies, J., Biederman, G.J., Coco, C.: Biodegradable Nylon and Method for the Manufacture Thereof, Patent EP2842406 A1, 2015
- [77] <https://www.rhodia.com.br/pt/binaries/Rhodia%20Amni%20Soul%20Eco%20-%20%20ITMA%20-%2012-11-15%20-%20EN-251816.pdf>, preuzeto 27.11.2017.
- [78] <https://www.solvay.com/en/asking-more/biodegradable-fibers-become-fashionable.html>, preuzeto 27.11.2017.
- [79] <http://www.knittingindustry.com/fulgar-to-distribute-rhodia-biodegradable-polyamide-yarn-in-europe/>, preuzeto 27.11.2017.
- [80] <http://www.fulgar.com/eng/products/amni-soul-eco>, preuzeto 27.11.2017.
- [81] Weinrauch, A.M., Edwards, S.L., Goss, G.G.: Anatomy of the pacific hagfish (*Eptatretus stoutii*, in *Hagfish Biology* (Ed: Edwards, S.L., Goss, G.G.), CRC Press, (2015), 1-40
- [82] Dance, A. Inner Workings: Will hagfish yield the fibers of the future?. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 113 (2016) 26, 7005-7006
- [83] Jørgensen, J. M., Lomholt, J. P., Weber, R. E., Malte, H. (Eds.): *The biology of hagfishes*, Springer Science & Business Media, 2012
- [84] Fudge, D. S., Herr, J. E., Winegard, T. M.: Hagfish slime: Origins, functions, and mechanisms, in *Hagfish Biology* (Ed: Edwards, S.L., Goss, G.G.), CRC Press, 2015, 321-340
- [85] Fudge, D. S., Schorno, S., Ferraro, S.: Physiology, biomechanics, and biomimetics of hagfish slime, *Annual review of biochemistry*, 84 (2015), 947-967
- [86] Muthu, S. S., Gardetti, M. A. (Eds.): *Sustainable Fibres for Fashion Industry* (Vol. 1). Springer, 2016
- [87] Fudge, D. S., Levy, N., Chiu, S., Gosline, J. M.: Composition, morphology and mechanics of hagfish slime, *Journal of Experimental Biology*, 208 (2005) 24, 4613-4625
- [88] Böni, L. et. al.: Hagfish slime and mucin flow properties and their implications for defense. *Scientific reports*, 6 (2016) 30371, 1-8
- [89] Fudge, D. S., Schorno, S.: The Hagfish Gland Thread Cell: A Fiber-Producing Cell Involved in Predator Defense, *Cells*, 5 (2016) 2, 25-36
- [90] Negishi, A. et. al.: The production of fibers and films from solubilized hagfish slime thread proteins, *Biomacromolecules*, 13 (2012) 11, 3475-3482.
- [91] Fudge, D. S., Hillis, S., Levy, N., Gosline, J. M.: Hagfish slime threads as a biomimetic model for high performance protein fibres, *Bioinspiration & biomimetics*, 5 (2010) 3, 035002
- [92] Wang, B. et al: Keratin: Structure, mechanical properties, occurrence in biological organisms, and efforts at bioinspiration, *Progress in Materials Science*, 76 (2016), 229-318
- [93] Barker, J.: Navy Mimics Hagfish Slime to Support the Warfighter, *Currents*, (2017), 4-15
- [94] Santanocito, A.M., Vismara, E.: Production of textile from citrus fruit, Patent WO2015018711 A1, 2015
- [95] Bampidis, V. A., Robinson, P. H.: Citrus by-products as ruminant feeds: A review, *Animal Feed Science and Technology*, 128 (2006) 3, 175-217
- [96] Ángel Siles López, J., Li, Q., Thompson, I. P.: Biorefinery of waste orange peel, *Critical reviews in biotechnology*, 30 (2010) 1, 63-69
- [97] Paulicelli, E.: *The Fabric of Cultures: Systems in the Making*, QCARTCenter, City University of New York, 2017
- [98] Battisti, A. et al.: Natural history of the processionary moths (*Thaumetopoea* spp.): new insights in relation to climate change, in *Processionary moths and climate change: An update* (Ed: Roques,

- A.), Springer, Dordrecht, Netherlands, 2015, 15-79
- [99] Mateus, E.: Characterization of Pinus spp. needles by gas chromatography and mass spectrometry: Application to plant-insect interactions, doctoral dissertation, Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Lisboa, 2009
- [100] Rubin, G.: Parazitski kompleks borova četnjaka (*Thaumetopoea pityocampa* Schiff), *Šumarski list*, 124 (2000) 7-8, 363-372
- [101] Berardi, L. et al: Proteome analysis of urticating setae from *Thaumetopoea pityocampa* (Lepidoptera: Notodontidae), *Journal of Medical Entomology*, 56 (2017) 6, 1560-1566
- [102] Bonamonte, D. et al.: Skin Reactions to Pine Processionary Caterpillar *Thaumetopoea pityocampa* Schiff, *The Scientific World Journal*, 2013 (2013)
- [103] Vega, J., Vega, J. M., Moneo, I.: Skin reactions on exposure to the pine processionary caterpillar (*Thaumetopoea pityocampa*), *Actas Dermo-Sifiliográficas* (English Edition), 102 (2011) 9, 658-667
- [104] Kaszak, I., Planellas, M., Dworecka-Kaszak, B.: Pine processionary caterpillar, *Thaumetopoea pityocampa* Denis and Schiffermuller, 1775 contact as a health risk for dogs, *Annals of parasitology*, 61 (2015) 3, 159-163
- [105] Androić, M.: Neke bioekološke karakteristike borova četnjaka (*Thaumetopoea pityocampa* Schiff.) i mogućnost njegova suzbijanja, *Šumarski list*, (1978) 8-10, 333-341
- [106] Glavaš, M.: Borov četnjak – gusjenica defolijator borova, *Hrvatske šume*, (2015) 225, 26-27.
- [107] Shaw, J.T.B., Smith, S.G.: Comparative studies of fibroins: III. The silk fibroin of the pine-processionary moth (*Thaumetopoea pityocampa*) – an unusual  $\beta$ -protein, *Biochimica et Biophysica Acta*, 46 (1961) 2, 302-311
- [108] Brunšek, R. et al.: Properties of pine processionary fibre (*Thaumetopoea pityocampa*), *Proceedings of the 7<sup>th</sup> International Textile, Clothing & Design Conference – Magic World of Textiles* (Ed: Dragčević, Z. et al.), ISBN 978-953-7105-54-9, Dubrovnik, October, 2014, University of Zagreb, Faculty of Textile Technology, Zagreb, Croatia, 47-52

## SUMMARY

### Biodegradable and sustainable textile fibres

*J. Pernar, E. Vujasinović*

Some of the most significant discoveries in the field of textile fibres date back to the second half of the 20<sup>th</sup> century. It was time when man-made fibres from different synthetic polymers are produced, fibres with targeted properties, high-performance fibres and even smart / intelligent fibres. However, when entering 21<sup>st</sup> century this was not enough. In addition to functionality, different types of environmental requirements, such as requirements for sustainable production, requirements for biodegradability, recovery and use of renewable raw materials, are placed on the textile fibres. For this reason, researchers are focused on finding new fibre forming plants and / or animals that can present readily renewable raw materials for sustainable fibre production, as well as on biodegradability of fibres. In that case new fibres will not be environmental burden even, due to lack of environmental awareness. This paper presents an overview of some commercially important biodegradable fibres and some of potentially, new fibres in 21<sup>st</sup> century.

**Key words:** fibres, biodegradability, sustainability, recovery, reuse

*University of Zagreb*

*Faculty of Textile Technology*

*Zagreb, Croatia*

*e-mail: jelena.pernar@ttf.hr; edita.vujasinovic@ttf.hr*

*Received March 20, 2018*

### Biologisch abbaubare und nachhaltige Textilfasern

Einige der bedeutendsten Entdeckungen auf dem Gebiet der Textilfasern stammen aus der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts. Es war die Zeit, als Kunstfasern aus verschiedenen synthetischen Polymeren hergestellt wurden, Fasern mit zielgerichteten Eigenschaften, Hochleistungsfasern und sogar intelligente Fasern. Allerdings, beim Eintritt ins 21. Jahrhundert hat sich das als unzureichend erwiesen. Neben der Funktionalität unterliegen Textilfasern zunehmend verschiedenen Umweltaforderungen wie Anforderungen an eine nachhaltige Produktion, Anforderungen an die biologische Abbaubarkeit, Wiederverwertung und Verwendung von nachwachsenden Rohstoffen. Aus diesem Grund konzentrierten sich die Forscher auf die Suche nach neuen faserbildenden Pflanzen und / oder Tieren, die leicht nachwachsende Rohstoffe für eine nachhaltige Faserproduktion darstellen können, sowie auf die biologische Abbaubarkeit von Fasern. In diesem Fall werden neue Fasern nicht einmal umweltbelastend sein, da das Umweltbewusstsein fehlt. Diese Arbeit gibt einen Überblick über einige kommerziell wichtige biologisch abbaubare Fasern und einige potenziell neue Fasern im 21. Jahrhundert.