

Razvoj biorazgradivih polimera i njihova fizikalna, kemijska i mehanička svojstva

Paula Cetina** mentorica Iva Rezić*,

**Zavod za primijenjenu kemiju, Tekstilno tehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu,
Prilaz baruna Filipovića 28a, Zagreb 10000.
e-mail: iva.rezic@ttf.hr*

***Studentica dodiplomskog studija TTI na Tekstilno tehnološkom fakultetu, Sveučilište u Zagrebu*

Sažetak:

U ovom radu prikazan je literarni osvrt na biorazgradive polimere. Biorazgradivi polimeri su prirodni ili umjetni polimeri koji imaju sposobnost razgradnje u okolini pod utjecajem mikroorganizama ili enzima. Zbog toga su svojstva biorazgradivih polimera uvelike različita od svojstava tradicionalnih polimera. Njihovom uporabom nastoji se suzbiti problem daljnjeg nagomilavanja plastičnog otpada u ovom vremenu iznimno naglašenog konzumerizma. Kao primjer biorazgradivih polimera i njihovih fizikalnih, kemijskih i mehaničkih svojstava izdvojena su dva termoplastična alifatska poliestera; polilaktidna kiselina (PLA) i polikaprolakton (PCL). Također su prikazani i opisani načini primjene biorazgradivih polimera u tekstilnoj industriji kao što su medicinski tekstil, geotekstil, agrotekstil i sl.

Ključne riječi: Biorazgradivi polimeri, svojstva biorazgradivih polimera, primjena biorazgradivih polimera u tekstilnoj industriji, polilaktidna kiselina, polikaprolakton

1. UVOD

Prema europskoj normi EN 13432:2000, biorazgradivi polimeri, odnosno proizvodi izrađeni od biorazgradivih polimera moraju imati svojstva biorazgradnje i kompostiranja, odnosno u navedenoj normi dani su zahtjevi koje materijal mora ispuniti kako bi ispunio uvjete biorazgradnje i kompostiranja, pri čemu samom biorazgradnjom materijala nastaje ugljikov dioksid i biomasa, bez negativnih utjecaja na okoliš. S tom spoznajom možemo reći da su biorazgradivi polimeri, polimeri čije tvorevine ispunjavaju uvjete održivog razvoja, odnosno razvoja koji izlazi u susret potrebama današnjih generacija, bez ugrožavanja potreba budućih generacija. Luckachan i Pillai su naveli da sama biorazgradnja se odvija u dva koraka. Prvi, u kojemu dolazi do degradacije dugih makromolekulnih lanaca u kratke lance, pri čemu endo- i egzo-enzimi cijepaju lance. Dok u drugom koraku, nastali oligomeri bivaju probavljeni od strane enzima pri čemu nastaju plinovi i soli. Avérous i Pollet navode da je upotreba biorazgradivih polimera rastući trend, trend čiji razvoj raste svake godine za 10 do 20%, te se zaključili da je upotreba takvih polimera veliki doprinos održivom razvoju. Kroz ovo poglavlje opisati će se upotreba polilaktida, jednog od takvih polimera, za medicinske svrhe, dobivanje, te mogućnost biorazgradnje i različite modifikacije kojima se pospješuje mogućnost biorazgradnje [1-3].

Industrijski proizvođači mliječne kiseline zahtijevaju velike količine mliječne kiseline. Sirovine koje se koriste u biotehnološkim procesima za proizvodnju mliječne kiseline trebaju imati sljedeće karakteristike: jeftine, brza i laka prerada, visok prinos, malo ili nimalo stvaranja nusproizvoda, sposobnost fermentacije s malo ili bez prethodnog tretmana, i dostupnost tijekom cijele godine. Kada se za proizvodnju koriste rafinirani materijali, troškovi za pročišćavanje proizvoda trebali bi biti značajno smanjeni. Međutim, to je još uvijek ekonomski nepovoljno jer su rafinirani ugljikohidrati toliko skupi da na kraju rezultiraju većim troškovima proizvodnje.

Uz ove tehnološke probleme suočeni smo i sa činjenicom da se svakim danom sve više poklanja pozornost problemima zagađenja okoliša i gospodarenja otpadom. Većina proizvoda koje svakodnevno koristimo imaju neadekvatno osmišljen životni ciklus. Iako se mnogi svjetski brendovi pozivaju na recikliranje i ponovnu upotrebu velikih količina tradicionalnih

polimera, to još uvijek nije pravo rješenje. Glavni problem čine sintetski polimeri koji su nerazgradivi i dolaze iz neobnovljivih izvora. Međutim, proizvodnja sintetskih polimera znatno je pogodnija za proizvođače s obzirom na njihovu cijenu, pristupačnost i fleksibilna svojstva.

Kao drugo, potrošnja fosilnih goriva neizmjenjivo je narasla od izuma prvih sintetskih polimera i dan danas vrtoglavo raste zahvaljujući činjenici da je polietersko vlakno postalo broj jedan u upotrebi, ispred pamučnih vlakana. Prema sadašnjoj stopi potrošnje fosilnih goriva može se zaključiti kako će se zbog manjka istih sirovine za proizvodnju tekstilnih vlakana ali i drugih materijala vrlo uskoro morati potpuno promijeniti. Osim neobnovljivosti izvora, dobro poznati problem su i staklenički plinovi koji proizlaze iz njihove upotrebe. Posljednji negativni aspekt je svakako činjenica da ovako proizvedeni materijali u okolišu ostaju gotovo nepromijenjeni. To je svojstvo koje je nekada bilo revolucionarno, a sada čini neizmjenjivu prijetnju cijelom zemljinom ekosustavu [1].

Također, uslijed velikih ekonomskih fluktuacija cijena goriva i hrane izazvanih nedavnim pandemijama i ratovima, vrlo je izgledno kako će biotehnolozi morati pronaći nove načine obrade PLA i dobivanja ove vrlo vrijedne sirovine. Stoga je vrijeme da se veća pozornost obrati na nova istraživanja o biorazgradivim polimerima koji se pod utjecajem mikroorganizama ili enzima razgrađuju na spojeve koji su prirodno prisutni u okolišu i ne štete biljnom i životinjskom svijetu niti ljudskom zdravlju. Njihova primjena u svakodnevnom životu najbolji je odgovor na većinu ekoloških problema današnjice [1]. U ovom poglavlju opisani su biorazgradivi polimeri primjenjivi u industriji obrade polimera, tekstilnoj industriji, prehrambenoj te industriji ambalaže kao i njihova fizikalna, kemijska i mehanička svojstva na primjeru PLA (polilaktidna kiselina) i PCL (poli(ϵ -kapolakton)) iz skupine biorazgradivih alifatskih poliesterata.

2.1. BIORAZGRADIVI POLIMERI I NJIHOVA KLASIFIKACIJA

Biorazgradivi polimeri su polimeri koji se pod utjecajem mikroorganizama i enzima u okolišu razgrađuju na prirodno prisutne spojeve i tvari. Svi biorazgradivi polimeri moraju biti stabilni i izdržljivi tijekom svoje uporabe ali ujedno i vrlo lako razgradljivi nakon završetka uporabe. Materijali načinjeni od biorazgradivih polimera moraju imati degradacijsko vrijeme u skladu sa svojom svrhom, mora ih se biti u mogućnosti prema namjeni lako preraditi te ne smiju proizvesti nikakve štetne kemikalije po svom raspadu koje se ne mogu brzo ukloniti. Biorazgradive polimere dijelimo na prirodne biorazgradive polimere i umjetne biorazgradive polimere [2].

2.1. Prirodni biorazgradivi polimeri

Prirodni biorazgradivi polimeri dobivaju se iz prirodnih izvora kao što su biomasa (biljni i životinjski) i mikroorganizama. Ova vrsta biorazgradivih polimera često se nalazi u smjesama sa umjetnim biorazgradivim polimerima kako bi im dali veći hidrofilni karakter [3].

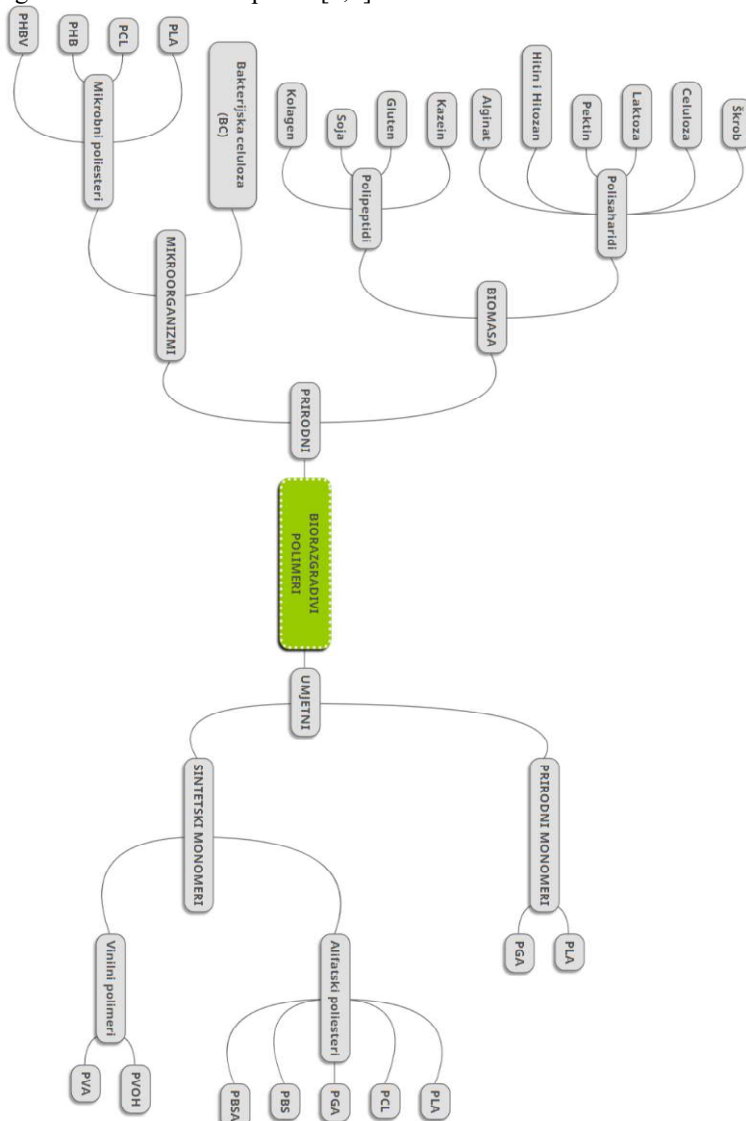
Biopolimeri dobiveni iz biomase su prvi primjer biopolimera, pri čemu biomasa označava polisaharide i polipeptide (proteine biljnog i životinjskog podrijetla). Polisaharidi uključuju škrob, celulozu, laktozu, pektine, vlakna (lignocelulozni kompleks), hitin, hitozan i alginat [3]. Prirodni biorazgradivi polimeri proteinskog podrijetla uključuju kazein, gluten, soju, kolagen te ostale biljne i životinjske proteine [3].

Biorazgradivi polimeri dobiveni iz mikroorganizama su mikrobnii poliesteri i bakterijska celuloza. Mikrobnii poliesteri odnose se na polihidroksikanoate (PHAs) poput poli-3-hidroksibutirata (PHB) i polikaprolakton (PCL). Dobivaju se putem biosintetskih funkcija nekog mikroorganizma [3]. Bakterijska celuloza (BC) pripada specifičnim produktima primarnog metabolizma bakterija, a služi kao zaštitna ovojnica. Bakterije *Acetobacter*, *Rhizobium*, *Agrobacterium* i *Sarcina* sintetiziraju ovaj tip celuloze [3].

Postoje i umjetno dobiveni biorazgradivi polimeri koji se proizvode kemijskim putem iz prirodnih ili sintetskih monomera mehanizmima stupnjevite polimerizacije (polikondenzacije) i lančanom polimerizacijom (poliadicijom sa otvaranjem prstena) [3]. Umjetno dobiveni biorazgradivi polimeri iz prirodnih monomera uključuju polilaktidnu kiselinu (PLA) i poliglikolnu kiselinu (PGA) [3]. Umjetno dobiveni biorazgradivi polimeri iz sintetskih monomera su mahom alifatski poliesteri i vinilni polimeri poput polivinil alkohola (PVOH) te polivinil acetata (PVA) [3,4].

Grupa alifatskih poliesterata uključuje polimere s esterskom funkcionalnom skupinom u primarnom lancu. Ovaj tip polimera ima dobru biorazgradljivost zbog podložnosti hidrolitičkom cijepaju esterskih veza. Unatoč tome, njihova toplinska i mehanička svojstva nisu uvijek najpogodnija. Za razliku od alifatskih poliesterata, aromatski poliesteri kao što su polietilen tereftalat (PET) imaju dobra toplinska i mehanička svojstva ali su otporni na napade mikroba. Postoje dvije skupine biorazgradivih alifatskih poliesterata. To su polihidroksialkanoati (PHAs) i poli(alken dikarboksilat)i. Predstavnici PHA skupine su polilaktidna kiselina

(PLA), poliglikolna kiselina (PGA) i polikaprolakton (PCL) dok su predstavnici PAD skupine polibutilen sukcinat (PBS) i polibutilen sukcinat adipat (PBSA) [3,4]. Među vinilnim polimera iz sintetskih monomera najbitniji su su polivinil alkohol (PVOH) i polivinil acetat (PVA). Vinilni polimeri nisu izričito podložni hidrolizi, pa je potreban proces oksidacije za njihovu biorazgradnju [3,4]. Većina biorazgradivih vinilnih polimera (Slika 1) sadrži lako oksidirajuću funkcionalnu skupinu te se dodaje katalizator za poticanje njihove oksidacije ili fotooksidacije. Polivinil alkohol (PVOH) široko se koristi zbog svoje topljivosti u vodi. Mogu ga lako razgraditi mikroorganizmi, kao i enzimi. Razvio ga je Environmental Polymers (UK) pod trgovačkim imenom Depart® [3,4].



Slika 2. 1. Shematski prikaz klasifikacije biorazgradivih polimera

2.2. SVOJSTVA BIORAZGRADIVIH POLIMERA

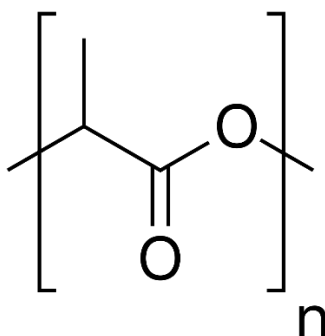
Svojstva biorazgradivih polimera određuju njihovu namjenu i brzinu biorazgradnje. Ta svojstva ovisna su o načinu proizvodnje pojedinog polimera. Biorazgradivi polimeri poput PLA i PCL nemaju najpoželjnija svojstva i u većini slučajeva se miješaju ili koriste kao komonomeri u proizvodnji kopolimera [1].

2.2.1. Kemijska svojstva

Polimeri su makromolekule koje u sebi sadrže ponavljajuće jedinice koje nazivamo monomeri. Vrsta monomera, način polimerizacije, vrste veza među polimernim lancima i unutar molekula uvelike utječu na svojstva polimera.

PLA i PCL se oba mogu dobiti postupcima polikondenzacije te poliadicije. Postupak polikondenzacije uobičajeno daje polimere niskih molarnih masa dok poliadicija s otvaranjem prstena daje polimere visokih molarnih masa [4].

PLA je linearni alifatski termoplastični poliester. Sintetizira se polimerizacijom laktida, cikličkog dimera laktidne kiseline, koji se u velikim količinama proizvodi fermentacijom. Optički je aktivan zbog asimetričnog C atoma te ima dva optički aktivna izomera, D-laktid i L-laktid. Stoga su svojstva PLA usko povezana sa tim izomerima [1,5].



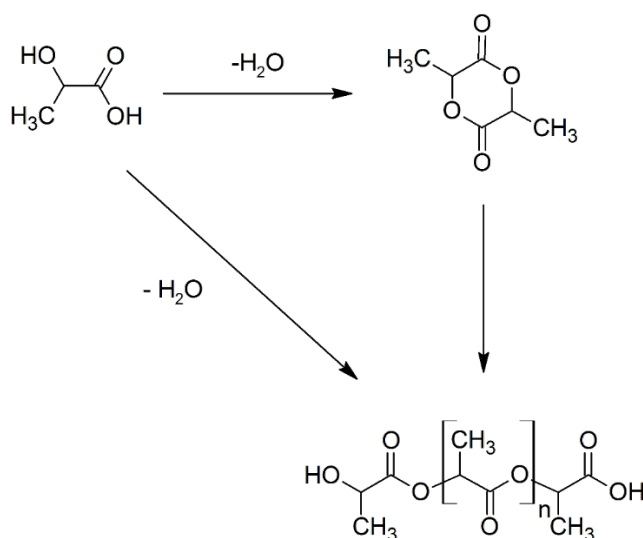
Slika 2.2. Kemijska struktura – polilaktidna kiselina (PLA)

Laktidna kiselina je monomer (slika 2) koji čini PLA i vrlo je zastupljen u prirodi. Igra važnu ulogu u ciklusu stvaranja energije u organizmima putem glikolize i održavanju rasta i razvoja živih organizama. Laktidnu kiselinu su prvi put dobili Švedski znanstvenici 1881. godine iz fermentiranog mlijeka. Laktidna kiselina je također najjednostavnija hidroksi kiselina i ima asimetrični ugljikov atom koji je optički aktivan. Stoga postoje dva optički aktivna izomera laktidne kiseline, L-laktidna kiselina i D-laktidna kiselina. L-laktidna kiselina dobiva se fermentacijom, dok se D-laktidna kiselina dobiva iz životinjskih mišića. U početku se laktidna kiselina dobivala bakterijskom fermentacijom šećera. Koriste se glukoza, laktoza, škrob i maltoza iz kukuruza i krumpira. Fermentacija se provodi 3 do 5 dana pri niskom pH (oko 5.0) i niskim razinama kisika na temperaturi od 40 °C. Međutim, ova metoda donosi i određenu razinu toksičnosti jer se koncentracija fermentirane laktidne kiseline povećava sa trajanjem reakcije. Kako bi se dobila laktidna kiselina visoke čistoće potrebno je pročišćavanje koje također ima par značajnih prepreka. Prvotno je tipična metoda pročišćavanja bila dodavanje kalcijevog hidroksida ili kalcijevog karbonata fermentacijskom mediju u svrhu neutralizacije kiseline. Produkt kalcijev laktat bi se onda odbradio kristalizacijom, isparavanjem ili kiseljenjem kako bi se dobila sirova laktidna kiselina i netopivi kalcijev sulfat (gips). Laktidna kiselina za uporabu u medicini ili prehrambenoj industriji mora se dodatno pročistiti [6].

Metode kemijske sinteze koriste se za industrijsku proizvodnju laktidne kiseline i postoje tri glavna načina dobivanja. Dobivanje iz laktonitrila, akrilonitrila te propionske kiseline. Ove kemijske metode dobivanja donose kontinuiranu proizvodnju velikih razmjera i FDA (Američka uprava za hranu i lijekove) odobrava tako nastali produkt. No, sirovine za dobivanje su otrovne te se nikako ne podudaraju sa ekološkim standardima [6].

S obzirom na to da je laktidna kiselina kiralna molekula sa D i L izomerima, mogu nastati tri različite vrste polilaktidne kiseline (Slika 3, Tablica 1), poli-L-laktidna kiselina (PLLA), poli-D-laktidna kiselina (PDLA) te poli-D,L-laktidna kiselina (PDLLA) [6].

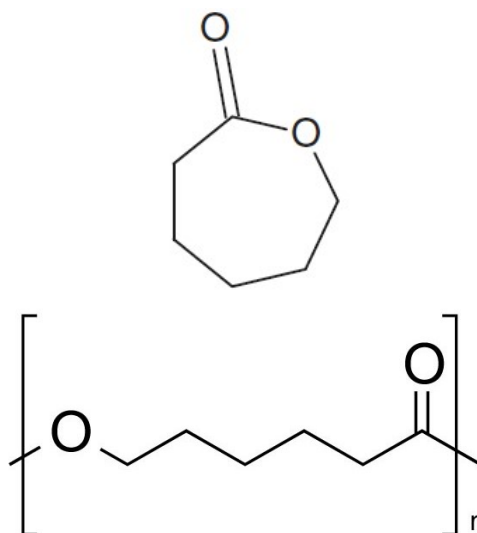
Polimerizacija laktidnog prstena metoda je koja se koristi za industrijsku proizvodnju PLA visoke molekulske mase. Laktid ima tri stereo konfiguracije -L-laktid, mezolaktid i D-laktid. Nakon dobivanja laktida visoke čistoće, ovisno o katalizatoru ova metoda može poprimiti više različitih mehanizama. [6].



Slika 2.3. Shematski prikaz polimerizacije laktidne kiseline za dobivanje PLA

Uz sve navedeno, istraživanja su pokazala kako je enzimaska polimerizacija ekološki prihvatljivija od metoda kemijske sinteze. Enzimskim reakcijama potrebni su blagi uvjeti, a enzimi su učinkoviti, pristupačni i imaju visoku specifičnost djelovanja [6].

PCL prikazan na slici 2.4 je termoplastični alifatski poliester kao i PLA. To znači da između polimernih lanaca sadrži esterske veze (-CO-O-). Ciklički monomer koji se koristi za dobivanje PCL je ϵ -kaprolakton (Tablica 2). Polikondenzacija se provodi pod utjecajem katalizatora (najčešće i pri povišenoj temperaturi [5].



Slika 2.4. Kemijska struktura – polikaprolakton (PCL)

Tablica 2.2. Trgovačka imena i proizvođači PCL

2.2.2. Fizikalna svojstva

Najbitnija fizikalna svojstva polimera su temperatura tališta (T_m – melting temperature), temperatura staklastog prijelaza (T_g – glass transition temperature), molarna masa (M u g/mol) i gustoća (ρ u g/cm³). Polilaktidna kiselina (PLA) i polikaprolakton

(PCL) su termoplastični biorazgradivi polimeri. To znači da se zagrijavanjem omekšavaju, a hlađenjem stvrđavaju pri čemu ne dolazi do promijene njihovih svojstava.

PLA je pri sobnoj temperaturi kruti polimer, a temperatura staklastog prijelaza (T_g) mu je tipično između 55-65 °C. Temperatura taljenja (T_m) PLA koji sadrži samo L- ili D-izomer je između 160-170 °C. Ovisno o upotrebi, temperatura taljenja može se podesiti promjenom udjela i raspodjele spomenutih izomera duž polimernog lanca. Na taj način može se dobiti niska temperatura taljenja od 130 °C, te visoka do 220 °C. Stoga termofiksiranje daje kontroliranu stabilnost materijala te odjevni predmeti imaju vrlo malo skupljanje tijekom uzastopnih pranja. No, kada se radi o glačanju, temperatura glačanja mora biti niža od temperature taljenja koja je dosta niska. Iako su na tekstilnim proizvodima redovito prisutne etikete koje govore o načinu brige za proizvod, potrošači ga često zanemare [1,7].

PCL ima znatno nižu temperaturu taljenja i temperaturu staklastog prijelaza od PLA. Temperatura taljenja (T_m) mu iznosi 59 – 64 °C, dok mu temperatura staklastog prijelaza (T_g) iznosi – 60 °C. Zbog ovog je PCL tako specifičan i najmekši je alifatski poliestar [8].

Molarna masa polimera iznimno je važno svojstvo jer igra veliku ulogu u biorazgradnji polimera. Molarna masa ovisi o stupnju polimerizacije (eng. DP, degree of polymerisation). Mala molarna masa ne daje tražena mehanička svojstva, a prevelika molarna masa smanjuje sposobnost biorazgradnje.

Gustoća PLA i PCL manja je od gustoće prirodnih vlakana i PET (Tablica 3). Gustoća PLA iznosi $\rho = 1.21 - 1.25$ g/mol dok je gustoća PCL $\rho = 1.10 - 1.15$ g/mol [7,8].

Mehanička svojstva biorazgradivih polimera iskazuju se kroz parametre kao što su prekidna čvrstoća, prekidno produljenje ili elongacija, Young-ov modul elastičnosti te rad prekida (žilavost) kao što je prikazano u Tablici 2.4. [9]

Negativan aspekt većine biorazgradivih polimera je taj da imaju nepovoljan omjer čvrstoće i fleksibilnosti

Rad prekida (eng. Work of rupture) iskazuje nam žilavost (eng. Toughness) materijala. On je definiran kao energija potrebna za prekid vlakna i izražava se u džulima (J) [9].

2.3. PRIMJENA U ADITIVNOJ TEHNOLOGIJI (3D TISAK)

Sve prisutnija i popularnija je upotreba uređaja za 3D tisak (3D printanje). Neki pojavu i uporabu uređaja za 3D printanje smatraju i trećom industrijskom revolucijom. Općenito, 3D printanje ili aditivna proizvodnja (industrijski naziv) je pri kojem se računalno kontroliranim proizvodnim tehnikama proizvod postupno gradi sloj po sloj. Postoje puno različitih tehnika 3d printanja, no važna su tri nezaobilazna zahtjeva. To su digitalni dizajn, uređaj za 3D printanje i materijal koji služi kao sirovina za proizvodnju [10].

Digitalni dizajn je svojevrsna uputa za rad uređaja. On se kreira u programima za 3D modeliranje i naziva se CAD (Computer Aided Design) datoteka. 3D model za aditivnu proizvodnju nije nužno napraviti potpuno nov jer se može preuzeti već postojeći dizajn ili se može upotrijebiti 3D skener koji skenira neki objekt koji želimo replicirati. Taj dizajn je sastavljen od tisuća malih horizontalnih slojeva. Kao nalog se šalje u uređaj za printanje koji onda pokreće postupak proizvodnje prema zadanom dizajnu [10].

Aditivna proizvodnja nije samo jedan tip tehnologije. Trenutno postoji više različitih tipova tehnologija (i njihovih varijacija) koje opisuju ovaj izraz. Postupak se naziva aditivna proizvodnja jer se novi materijal postupno u slojevima nanosi preko onog prethodnog. Neke od tehnologija aditivne proizvodnje uključuju istiskivanje (eng. Extrusion), izravno taloženje energije, skrućivanje praha, fotopolimerizaciju i laminiranje listova (eng. sheet lamination) [10].

Kao sirovina za proizvodnju u procesu 3D printanja može se koristiti širok izbor materijala, od pjeska i metala do keramike, polimerne mase, hrane pa i živih organizama. Polimerna masa je itekako zastupljena u 3D printerima u privatnoj upotrebi i najčešće je podrijetlom iz nafte ili bio sirovina. Aditivnom proizvodnjom može se kreirati gotovo sve što možemo zamisliti [10].

Dakle, biorazgradivi polimeri mogu se koristiti u postupku aditivne proizvodnje. PLA i PCL se oboje mogu koristiti i to korištenjem tehnologije istiskanja (eng. Extrusion) zbog svog svojstva termoplastičnosti.

Korištenje biopolimera poput PLA ili PCL iznimno je pogodno za inženjering tkiva, o čemu će kasnije biti riječi u primjeni. Glavni faktor koji koči daljnji rast ove tehnologije je ograničeno razumijevanje parametara obrade [11].



Slika 2.5. PLA i PCL filamenti za 3D printanje u raznim bojama

3. BIORAZGRADNJA

Biorazgradnja je prirodni proces kojim se organske tvari u okolišu razlažu na jednostavnije tvari koje su onda mineralizirane i raspodijeljene kroz elementarne cikluse poput ciklusa ugljika, dušika i sumpora. Mikroorganizmi imaju ključnu ulogu u biorazgradnji pa se ona jedino može postići upravo unutar biosfere [12].

Do biorazgradnje može doći utjecajem mikroorganizama poput bakterija i gljiva ili različitim mehanizmima djelovanja enzima. Ovi biološki čimbenici prožmu tvar koja im služi kao izvor hrane i na taj način njen prvobitni oblik jednostavno nestane [12].

Dvije vrste mikroorganizama zadužene su za degradaciju prirodnih i umjetnih biorazgradivih polimera, a to su bakterije i gljive [12].

Eumiciti (eng. *Eumycetes*) ili prave gljive, su bitni mikroorganizmi u procesu biorazgradnje materijala. Ove gljive su prisutne gotovo svugdje i poznato ih je više od 80 000 vrsta. Njihova važnost u degradaciji proizlazi iz proizvodnje enzima koji razgrađuju nežive supstrate kako bi dobili nutrijente prisutne u polimerima. Naravno, određeni uvjeti potrebni su za optimalan rast ovih gljiva i bolju degradacijsku aktivnost. Neki od tih uvjeta su pogodna temperatura okoline, prisutnost nutritivnih materijala i visoka vlažnost [12].

Bakterije imaju ulogu u biorazgradnji polimera, a isto kao i gljive taj učinak je zahvaljujući proizvodnji enzima koji degradiraju supstrat kako bi bakterija dobila nutrijente [12].

3.2. Biorazgradnja pomoću enzima

Enzimi su zapravo biološki katalizatori koji rade na istom principu kao i kemijski katalizatori. To je smanjenje energije aktivacije kojim mogu potaknuti povećanje brzine reakcije u okolini koja nije pogodna za kemijske reakcije. Većina enzima su proteini sa polipeptidnim lancem koji ima kompleksnu trodimenzionalnu strukturu.

Enzimska aktivnost također je povezana sa njihovom konformacijskom strukturom. Ta trodimenzionalna struktura enzima sa naborima i „džepovima“ stvara određena područja na površini s karakterističnim primarnim strukturama (tj. specifičnim redoslijedom aminokiselina) koje tvore aktivno mjesto. Na aktivnom mjestu dolazi do interakcije između enzima i supstrata što dovodi do kemijske reakcije, dajući određeni produkt. Za optimalnu aktivnost određeni enzimi moraju se povezati s kofaktorima koji mogu biti ioni metala, npr. natrij, kalij, magnezij, kalcij ili cink. Organski kofaktori također se nazivaju koenzimi i mogu se razlikovati po strukturi. Neki potječu iz različitih vitamina B (tiamin, biotin itd.), dok su drugi važni spojevi u metaboličkim ciklusima, kao što su nikotinamid adenin dinukleotid (NAD⁺), adenzin trifosfat (ATP) itd. [12].

3.3. Čimbenici koji utječu na vrijeme biorazgradnje

Sposobnost biorazgradnje polimera ovisi o njihovim svojstvima. Na mehanizam biorazgradnje utječu fizička i kemijska svojstva nekog polimera. Nekoliko različitih čimbenika utječe na proces biorazgradnje, a najbitniji su struktura polimera, morfologija, molarna masa te UV radijacija i utjecaj kemikalija [3,12].

3.3.2. Molarna masa

Molarna masa polimera je presudna u procesu biorazgradnje. Plastika ostaje relativno imuna na mikrobiološke napade sve dok njezina molarna masa ostaje velika. Mnoge plastike, poput polietilena (PE), polipropilena (PP) i polistirena (PS) ne podržavaju rast mikroba. Ugljikovodike niskih molarnih masa mikrobi mogu razgraditi. Unose ih mikrobne stanice, „aktiviraju“ se vezanjem za koenzim-A i pretvaraju u stanične metabolite unutar mikrobna stanica.

Međutim, ti procesi ne funkcioniraju dobro (ako uopće postoje) u izvanstaničnom okolišu, a molekule plastike su prevelike za ulazak u stanicu. Ovaj problem ne nastaje s prirodnim molekulama, poput škroba i celuloze, zato što se pretvorba u komponente niske molarne mase enzimskim reakcijama javljaju izvan mikrobne stanice. Fotodegradacija, kemijska razgradnja te utjecaj organizama poput puževa, cvrčaka ili člankonožaca može smanjiti molarnu masu do te mjere da može doći do mikrobnog napada [3].

3.3.3. Struktura

Prirodne makromolekule poput proteina, celuloze i škroba u biološkim sistemima općenito se razgrađuju putem hidrolize, a potom oksidacije. Stoga većina umjetnih biorazgradivih polimera u svom polimernom lancu sadrže veze koje su podložne hidrolizi. S obzirom da se većina enzimski kataliziranih reakcija odvija u vodenom mediju, hidrofobni i hidrofilni karakter umjetnih polimera uveliko utječe na njihovu biorazgradnju. Polimer koji sadrži hidrofilni i hidrofobni dio ima veću sposobnost biorazgradnje negoli polimer koji se sastoji samo od jednog od navedenih dijelova strukture. Da bi se sintetski polimer razgradio enzimskom katalizom, polimerni lanaci moraju biti dovoljno fleksibilni da se uklape u aktivno mjesto enzima. Ovo najvjerojatnije objašnjava činjenica da, budući da se fleksibilni alifatski poliesteri lako razgrađuju biološkim sustavima, čvršći aromatični polimeri općenito se smatraju bioinertima [3].

3.3.4. Morfologija

Morfološki gledano, brzina degradacije varira ovisno o udjelu kristalnih i amorfni područja u polimeru. Enzimi su u mogućnosti brže razgraditi amorfnu područja, pogotovo kada se radi o manjim kristalnim formacijama [3]. Sintetički polimeri općenito imaju kratke ponavljajuće jedinice, a ta pravilnost pojačava kristalizaciju čineći skupine skupine koje se mogu hidrolizirati, nedostupne enzimima. Utvrđeno je da sintetski polimeri s dugim ponavljajućim jedinicama ima manju vjerojatnost kristaliziraju, pa stoga mogu imati svojstvo biorazgradnje [3].

3.3.5. UV zračenje i kemikalije

Radijacija i utjecaj kemikalija još jedan je od važnih faktora za biorazgradnju. Fotoliza UV svjetlom i radijacija gama zrakama u polimerima generira radikale i/ili ione koji nerijetko vode do cijepanja i umrežavanja. Ovo mijenja podložnost materijala biorazgradnji. Brzina razgradnje je veća kod polimera koji su bili pod utjecajem navedenog sve dok većina rascjepkanog polimera nije razgrađena, onda nastupa sporiji proces kod umreženog dijela polimera [3].

3.3.6. Modifikacije polimera

Kod nekih vrsta biorazgradivih polimera, proces biorazgradnje teče iznimno sporo te su ovisno o različitim primjenama polimera poželjne i različite brzine biorazgradnje. Polimeri koji u glavnom lancu sadrže samo C-C veze (ugljik-ugljik) pokazuju slabu podložnost enzimskoj hidrolizi, pogotovo ako imaju veliku molarnu masu. Stoga se uzima pristup modifikiranja tih polimera kako bi postali podložniji biorazgradnji. Taj efekt dobiva se kopolimerizacijom ili miješanjem sa drugim polimerima te se na taj način dobivaju esterske grupe u glavnom lancu koji materijal onda čine podložnim na mikrobni napad [12].

4. PRIMJENA BIOPOLIMERA

Kao i nerazgradivi polimeri, biorazgradivi polimeri mogu se prevesti u vlakna i postupkom ispredanja u pređe iz kojih se daljnjim tehnikama izrade tekstila poput tkanja i pletenja pretvaraju u tekstilne plošne proizvode. No, ne treba zanemariti niti netkani tekstil i upotrebu biorazgradivih polimera kao dodataka u proizvodnom procesu ili pri procesima apretiranja.

PLA se široko koristi u tekstilne svrhe zbog činjenice da se kao glavni izvor poliesterskih vlakana, ponajviše od poli(etilentereftalata) (PET) koriste neobnovljivi izvori te tako dobivena vlakna nemaju sposobnost biorazgradnje. Zbog toga u velikim količinama pune odlagališta otpada. Ovo vlakno ima brojne karakteristike koje su slične ostalim termoplastičnim vlaknima, no jedino je 100% iz obnovljivih resursa što je jedinstveno obilježje [1].

4.2. Konvencionalna primjena

Tekstilije za konvencionalnu upotrebu moraju udovoljavati zahtjevima za termo-fiziološkom i ekološkom podobnošću. Pri tome razlikujemo odjevni tekstil i kućanski tekstil.

Odjevni tekstil odnosi se na odjeću i obuću za svakodnevnu upotrebu. Neki primjeri biorazgradivih odjevnih predmeta su sportska odjeća i obuća [7].

Brend Mana Threads za svoje odjevne predmete koristi tkaninu od poliamida 6.6. sa poboljšanim svojstvom biorazgradivosti. U skladu sa standardnom metodom ispitivanja po ASTM D5511 testirali su biorazgradivost svojih proizvoda u laboratoriju te tvrde da je prosječno vrijeme raspada na odlagalištu 5 godina [13].



Slika 2.6. (lijevo) Haljina napravljena od PLA iz šećerne repe – Muzej znanosti u Londonu, (desno) sportska odjeća od biorazgradivog poliamida (PA 6.6) brenda Mana Threads

Kućanski tekstil obuhvaća proizvode poput jastuka, popluna, deka, tepiha, zastora i proizvoda od ljepljenih vlakana poput madraca [1].

Undulae je serija biorazgradivih stolnih i visećih lampi dizajnera Taeg Nishimoto pri kojoj se kao sirovina za izradu koristi škrob. Lampe su načinjene od mješavine škroba, vode, glicerola i octa [14].

Tvrтка Rugabub proizvodi tepihe za djecu koji ne sadrže nikakve toksične i štetne spojeve te su biorazgradivi u vremenu 3 – 5 godina nakon kompostiranja [15].

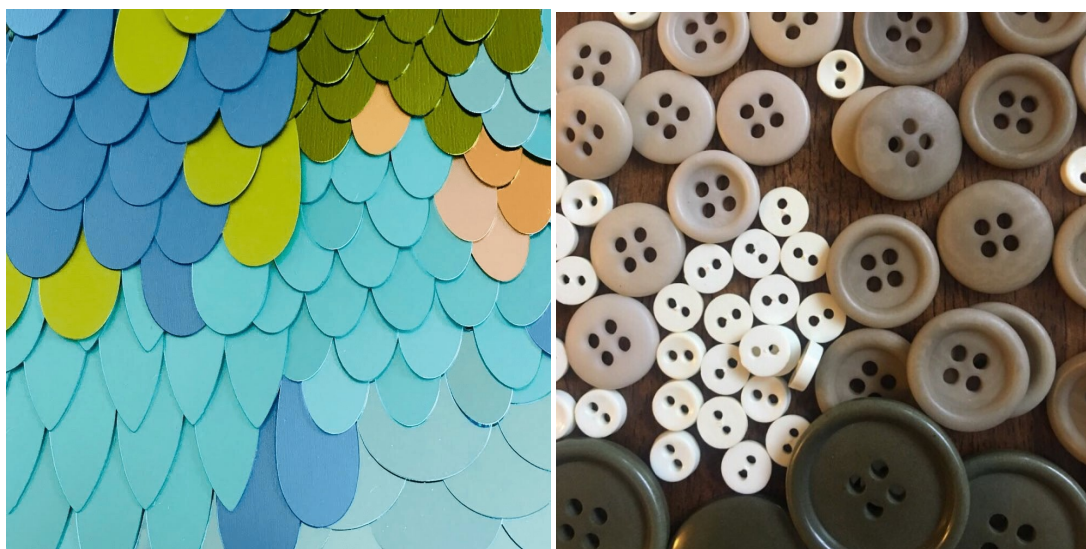


Slika 2.7. (Lijevo) lampa iz serije „Undulae“ sa biorazgradivim elementima od škroba dizajnera Taeg Nishimoto, (desno) biorazgradivi tepih za djecu tvrtke Rugabub

4.2.2. Biorazgradivi dodatci

Naši odvijeni predmeti nerjetko sadrže i nevlaknate komponente poput raznih ukrasa kao što su perlice, šljokice itd. Lijepo ih je za vidjeti i nositi ukrašenu odjeću i obuću, no takvi dodatci čine poprilično velik problem u njezi, a onda i recikliranju. Poželjno bi bilo kada bi svi potrošači navedenih odjevnih predmeta bili obzirni i na kraju uporabnog vijeka tog sa njega fizički uklonili ukrase, no to nije slučaj a nije niti lak proces. Stoga sve veću pozornost privlače ukrasi načinjeni od biorazgradivih materijala koji bi osigurali da ne zaostaju za tekstilnim materijalom na kraju svog životnog vijeka.

Kada razmišljamo o zagađenju nastalom zbog upotrebe nerazgradive plastike ne smijemo zaboraviti i šljokice koje uljepšavaju naše najdraže odjevne predmete. Tvrtka The Sustainable Sequin radi na prototipima biorazgradivih šljokica te surađuje sa modnim dizajnerima koji u svoje kreacije žele uvesti komponentu održivosti [16]. Tvrtka Corozo buttons izražuje gumbe načinjene od biorazgradivih materijala. Neki od njihovih klijenata uključuju brendove poput Polo Ralph Lauren, Calvin Klein, Abercrombie&Fitch i Timberland [17].



Slika 2.8. (Lijevo) prototip biorazgradivih šljokica tvrtke The Sustainable Sequin načinjenih od bioplastike, (desno) biorazgradivi gumbi tvrtke Corozo buttons

4.3. Tehničke tekstilije

Tehničke tekstilije čine raznovrsne linearne, plošne i konfekcionirane tekstilije za uporabu u različitim granama industrije poput medicine, poljoprivrede, ribarstva, auto industrije, graditeljstva itd.

4.3.2. Medicinski tekstil

Najveća primjena biorazgradivih polimera dolazi do izražaja upravo kod medicinskog tekstila. Medicinski tekstil obuhvaća sve tekstilne tvorevine (tkane i netkane) koje se koriste u području medicine kao što su zavoji, konci, implantati, zaštitna odjeća, membrane i ligamenti, oblozi za kronične rane itd. Zbog svojih jedinstvenih svojstava biorazgradivi polimeri su pogodni za uporabu u medicini. PLA, PGA i PCL su vrlo zastupljeni jer su biološki kompatibilni. To znači da u organizmu neće izazvati neželjene posljedice svojim prisustvom.

Tekstilna vlakna mogu se koristiti za uzgoj različitih ljudskih organa, to se naziva inženjering tkiva. Inženjering tkiva je dio regenerativne medicine čiji je cilj zamjena ili obnova tkiva ili organa zbog bolesti, traume ili starenja. Postupak uključuje kultiviranje i uzgoj živih stanica uzetih iz ljudskih organa na tekstilnoj skeli (eng. scaffold) do željenih dvodimenzionalnih i/ili trodimenzionalnih oblika. Skela je izrađena od biorazgradivih vlakana koja se mogu resorbirati, a koja su proizvedena od biokompatibilnih i razgradivih polimera. Glavna bioresorbirajuća vlakna koja se koriste u implantatima su PLA i PCL. Mogu se koristiti kao pojedinačni polimer ili miješanjem kopolimer PLA i PCL. Variranje omjera PLA i PCL mijenja brzinu razgradnje i vrijeme zadržavanja čvrstoće vlakana. Ta se svojstva stoga mogu mijenjati na ovaj način prema zahtjevima specifičnih medicinskih primjena. Tijekom procesa razgradnje vlaknasto vezivno tkivo zamjenjuje degradirajući implantat. Ključna prednost je što nije potrebna daljnja operacija za uklanjanje proizvoda jer se oni polako razgrađuju u tijelu bez ikakvih nuspojava. PLA i PCL su odobreni od strane Američke Administracije za hranu i lijekove (FDA Food and Drug Administration) [1,7].

Još jedan zanimljiv primjer primjene biorazgradivih polimera u medicini je medicinska udloga od PLA koja se može nanovo preobličiti dok se pacijent oporavlja od ozljede kosti te se može kompostirati kada više nije potrebna. Uobičajene udloge ne mogu se prilagođavati tijekom procesa ozdravljenja što stvara nelagodu i takve udloge nisu razgradive pa čine stotine tona otpada svake godine. Uređaj je formulirao Fraunhofer Institut za primjenjena istraživanja polimera IAP iz Potsdama u Njemačkoj [18].



Slika 2.9. (Lijevo) Biorazgradiva medicinska udloga od PLA, (desno) 3D printani dijelovi za inženjering tkiva načinjeni od PCL

4.3.3. Geotekstil

Geotekstil je postao popularno rješenje u inženjerstvu zaštite okoliša. Glavne funkcije geotekstila su odvajanje, filtriranje, odvodnjavanje, brtvljenje, zaštita od erozije i poboljšanje uvjeta vegetacije biljaka. Geotekstil se nanosi na izložene površine, poput padina ili područja gdje vjetar i jaka kiša mogu isprati plodnu površinu ili ukloniti zaštitni biljni pokrov. Obično su ti geotekstili izrađeni od sintetičkih polimera, poput polipropilena ili poliestera koji se proizvode od sirove nafte i nisu ekološki prihvatljivi. Nadalje, fragmentacija ovih materijala dovodi do proizvodnje mikroplastike koja se nakuplja u okolišu. Nažalost, samo 2% geosintetike proizvodi se iz obnovljivih izvora. Međutim, procjenjuje se da bi prirodna vlakna i biopolimeri mogli uspješno zamijeniti sintetičke materijala čak u 50% svih primjena. [19].

Tvrtka Geobruugg iz Švicarske čini upravo to. Za njihov proizvod Greenax® koji je prostirka za kontrolu erozije do sada su korištena polipropilenska (PP) vlakna, a onda su zamjenjena sa biorazgradivim poliesterima poput PLA i PBS. Tako nastali geotekstil mora biti stabilan najmanje dvije godine kako bi se zajamčilo stvaranje homogenog biljnog pokrova [20].



Slika 2.10. Upotreba biorazgradivog Greenax® geotextila za prevenciju erozije tvrtke Geobruugg načinjenog od PLA i PBS

4.3.4. Agrotekstil

Tekstil koji se koristi u poljoprivredi i ribarstvu naziva se agrotekstil. Ovdje je tekstil u direktnom kontaktu sa okolišem te je svojstvo biorazgradnje izuzetno bitno. Kod poljoprivrede koriste se folije za malčiranje. Malčiranje je tehnika pokrivanja tla oko biljaka i usjeva malčem ili folijama u svrhu ograničavanja isparavanja vode (osobito ljeti), zaštite od mraza zimi i zaustavljanja razvoja korova.

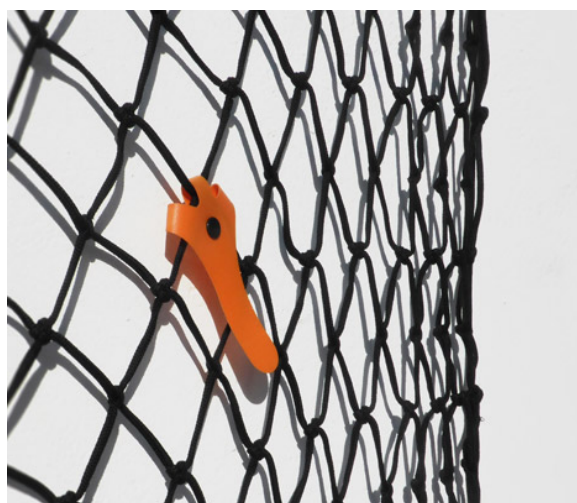
Tradicionalne folije za malčiranje nisu biorazgradive i zaostaju u zemlji. Pokrovi od biorazgradivih polimera su stoga dobar odgovor za taj problem, te mogu čak i biti i korisni na način da se njihovom razgradnjom ispuštaju tvari koje obogaćuju tlo. Još jedan primjer agrotekstila u poljoprivredi su biorazgradive posude za sadnice od netkanog tekstila. Njihovim korištenjem se sadnice mogu direktno posaditi bez uklanjanja ambalaže [21].



Slika 2.11. (Lijevo) biorazgradive folije za malčiranje, (desno) biorazgradivi netkani tekstil za sadnice

Ribarske mreže čine vrlo velik problem za životinje u oceanima. Nerijetko se u mrežama nađu životinje koje nikako ne bi trebale biti tamo i nažalost zbog toga nastradaju. Napuštene mreže ostaju u oceanu i ugrožavaju brojne živote tog ekosustava. Korijeski znanstvenici razvili su biorazgradive mreže većinom načinjene od PBS, no u ovom slučaju samo svojstvo biorazgradivosti na rješava problem. Biorazgradive mreže još lakše se izgube i skuplje su nego obične mreže što nikako nije privlačno ribarima [22].

Student inženjerstva Alejandro Plasencia kreirao je biorazgradive mreže i oznake za njihovo praćenje. Na taj način ribari mogu puno lakše pronaći svoje mreže i spriječiti morske sisavce da se zapletu u njih. Oznake sadržavaju čip koji omogućava praćenje putem mobilne aplikacije te se na taj način mreže mogu pronaći, izvaditi i popraviti [23].



Slika 2.12. Biorazgradiva ribarska mreža sa čipom za praćenje

4.3.5. Netkani tekstil

Ova vrsta tekstilnih proizvoda koristi se za higijenske proizvode, filtere i sustave za odjeljivanje te jednokratne kućanske proizvode poput vlažnih maramica. Svi ih svakodnevno koristimo i nastavljamo sa povećanjem plastičnog otpada jer je 50% navedenih proizvoda načinjeno od sintetskih vlakana iz neobnovljivih izvora. Higijenski proizvodi poput pelena i proizvoda za žensku higijenu itekako iziskuju svojstvo biorazgradivosti. PDLA i PLLA su posebno zanimljivi za tu upotrebu, obično u kombinaciji s pamukom [1].

Biorazgradivi polimeri mogu se koristiti i kao filteri u autoindustriji, kemijskoj industriji i filteri za jednokratnu upotrebu poput onih za čaj ili cigarete. [1].



Slik 2.13 . PLA vrećice za čaj

4.4. Ostale primjene

Biorazgradivi polimeri se u tekstilnoj industriji pojavljuju ne samo u obliku vlakana ili plošnih proizvoda načinjenih od njihovih vlakana, već i kao pomoćna sredstva koja se koriste u raznim procesima proizvodnje i oplemenjivanja tekstila [24]. Oni mogu biti ugušćivači koji su prisutni u pasti za tekstilni tisak. Hitozan se koristi kao vezivno sredstvo te pomaže u sprječavanju skupljanja vune pri pranju i pustenju. Također se mogu koristiti i kao regulatori viskoznosti. Proces i škrobljenja i bojadisanja tekstila također koriste biorazgradive polimere kao pomoćna sredstva u obradi tekstila [24]. Upotreba biorazgradivih polimera nije ograničena niti kod procesa oplemenjivanja [24].

5. ZAKLJUČAK - BIOPOLIMERI

Problem nagomilavanja plastičnog otpada potaknuo je sve veći interes za biorazgradive polimere koji omogućavaju proizvodnju materijala koji se u okolini mogu potpuno razgraditi. Mogu se dobiti iz obnovljivih i neobnovljivih izvora.

U radu su prikazane vrste biorazgradivih polimera i njihova svojstva na primjeru alifatskih poliesteri polilaktidne kiseline (PLA) i polikaprolaktona (PCL) te primjena u tekstilnoj industriji. PLA i PCL su jedni od najzastupljenijih biorazgradivih polimera tog tipa, zahvaljujući svojoj biokompatibilnosti.

Svojstva mnogih biorazgradivih polimera nisu najpogodnija za sve potrebe industrije, stoga se međusobno miješaju i koriste kao komonomeri u proizvodnji kopolimera kako bi dobili specifična tražena svojstva. Izrađuju se kopolimeri prirodnih i umjetnih biorazgradivih polimera kako bi se umanjila hidrofobnost i povećala biorazgradivost.

Zbog svoje cijene (u odnosu na cijenu tradicionalnih polimera) biorazgradivi polimeri pogodni su za specijalne primjene i male količine kao što se koriste u medicini i tehnikama aditivne proizvodnje. Stoga proizvodnja u velikim količinama još uvijek nije na vidiku.

Primjena biorazgradivih polimera zahtjeva više obradivih površina za uzgajanje kultura iz kojih se mogu dobiti, koje onda ponovno zahtjevaju velike količine kemikalija i vode te upotrebu strojeva za obrađivanje. Dakle, ne postoji definitivno održivo rješenje, no kako se ne čini da se stopa konzumacije raznovrsnih proizvoda samo povećava, primjena biorazgradivih polimera svakako je pravac prema ugodnijoj budućnosti.

◇ Biorazgradivi polimeri su vrsta polimera koji se u okolini razgrađuju na biološki prisutne tvari i spojeve. Mogu se dobiti iz obnovljivih izvora poput biomase i neobnovljivih izvora poput nafte.

◇ Svojstva biorazgradivih polimera nažalost nisu zadovoljavajuća za sve potrebe industrije. Stoga im se često dodaju razni modifikatori svojstava ili se koriste u mješavinama i kao komonomeri kod proizvodnje kopolimera. To onda utječe i na njihovu sposobnost biorazgradnje.

◇ Polilaktidna kiselina (PLA) i polikaprolakton (PCL) vrlo su zastupljeni biorazgradivi biokompatibilnosti i pogodnosti za stvaranje mješavina i kopolimera.

◇ Biorazgradnja zasniva se na hidrolizi mehanizmima enzimske i mikrobne razgradnje. Čimbenici koji utječu na brzinu razgradnje su molarna masa polimera, udio kristalnih područja, hidrofobnost te utjecaj UV radijacije i kemikalija. Ovisno o namjerni, poželjna je brža ili sporija biorazgradnja. Na nju se može utjecati modificiranjem.

◇ U tekstilnoj industriji biorazgradivi polimeri nalaze primjenu u konvencionalnim svrhama, proizvodnji tehničkog tekstila te kao dodatci u procesima proizvodnje i oplemenjivanja tekstila. Konvencionalna upotreba odnosi se na odjevne predmete i njihove ukrase te kućanski tekstil. Tehnički tekstil obuhvaća primjenu u raznim granama industrije poput medicine, auto industrije, medicini koja je ujedno i najzastupljenija te auto industriji i agrotekstil.

6. LITERATURA

- [1] Blackburn R. S.: Biodegradable and sustainable fibers. The Textile Institute, Woodhead Publishing Ltd, Cambridge, England, 2005.
- [2] Sayed Patwary M.A., Surid S.M., Gafur M.A.: Properties and applications of biodegradable polymers, Journal of Research Updates in Polymer Science, 9, 32-41, Bangladesh, 2020.
- [3] Ghanbarzadeh B., Almasi H.: Biodegradable polymers, Biodegradation life of science Iran, 2013.
- [4] Vroman I., Tighzert L.: Biodegradable polymers, Materials, 2, 307-344, Basel, 2009.
- [5] Bastioli C.: Handbook of biodegradable polymers, Smithers Rapra Technology Ltd, England, 2014.
- [6] Ge L., Menghui Z., Fei X., Bo Y., Xiangyu L., Xiangxue M., Lesheng T., Fengying S., Youxin L.: Synthesis and biological application of polylactic acid, School of Life Sciences, Jilin University, Changchun, China, 2020.
- [7] <https://www.polymerdatabase.com/polymers/polycaprolactone.html>
- [8] <https://www.polymerdatabase.com/polymers/polylacticacid.html>
- [9] Hearle J.W.S.: High-performance fibres, The Textile Institute, Woodhead Publishing Ltd, Cambridge, England, 2001.
- [10] Van Wijk A., Van Wijk I.: 3D printing with biomaterials, IOS Press, Netherlands, 2015.
- [11] Di Lorenzo M. L., Androsch R.: Industrial applications of Poly(lactic acid), Springer International Publishing AG, Switzerland, 2018.
- [12] Chandra R., Rustigi R.: Biodegradable polymers, Progress in Polymer Science, 23, 1273-1335, Delhi, India, 1998.

- [13] <https://manathreads.com/pages/ourfabrics>
- [14] <https://www.interiorzine.com/2015/08/03/undulae-lights-by-taeg-nishimoto/>
- [15] <https://rugabub.com.au/products/the-luna-mat?variant=40087143415973>
- [16] <https://futurefashionfactory.org/a-new-solution-for-sustainable-sequins/>
- [17] <https://corozobuttons.com>
- [18] <https://www.plasticstoday.com/medical/compostable-splint-can-be-reshaped-multiple-times-patient-heals>
- [19] Marczak D., Lejcuś K., Misiewicz J.: Characteristics of biodegradable textiles used in environmental engineering: A comprehensive review, Journal of cleaner production, 268, 2020.
- [20] <http://www.tccv.eu/success-stories/biodegradable-polymer-for-geotextile-applications/>
- [21] Smith R.: Biodegradable polymers for industrial applications, Woodhead Publishing Ltd,
- [22] <https://zslpublications.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1111/acv.12256>
- [23] <https://www.roffs.com/2014/11/biodegradable-fishing-nets-prevent-sea-mammal-deaths/>
- [24] Sabu T., Sreeraj G., Augustine A.: Biopolymers and their industrial applications - From plant, animal, and marine sources, to functional products, Elsevier