

Biorazgradivi polimeri i njihova primjena

Uglešić, Petra

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:401207>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-18**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Petra Uglešić

BIORAZGRADIVI POLIMERI I NJIHOVA PRIMJENA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Prof. dr. sc. Mirela Leskovic, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Mirela Leskovic, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Doc. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Dr. sc. Vesna Ocelić Bulatović, poslijedoktorand, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Zagreb, rujan, 2015.

Zahvala

Zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Mireli Leskovac na predloženoj temi, stručnom vodstvu i savjetima te nesebičnoj pomoći prilikom izrade ovog završnog rada.

Od srca veliko hvala mojoj obitelji koja mi je pružila neizmjernu pomoć i podršku u svakom trenutku mog školovanja i života.

Također se zahvaljujem svojim prijateljima i kolegama na koje uvijek mogu računati.

SAŽETAK

Moderan svijet i moderna industrija uz mnoštvo stvari kojima olakšavaju život današnjeg čovjeka, veliki su onečišćivači koji svojim nusproduktima proizvodnje ili pak proizvodima nakon njihove uporabe, ostavljaju neizbrisiv štetan utjecaj na okoliš. Otpad i njegovo nagomilavanje bitno smanjuju kvalitetu ljudskog života, a i uzrokuju velike probleme u budućnosti.

Biorazgradivi polimeri privlače veliku pažnju kao materijali koji nalaze široku primjenu kao ambalažni materijali, u poljoprivredi, farmaciji i medicini. Razlikuju se dvije vrste polimera: sintetski i prirodni polimeri. Polimeri se proizvode od sirovina dobivenih iz naftnih, ne obnovljivih izvora ili bioloških, obnovljivih izvora. Vjeruje se da će se primjenom biorazgradivih polimernih materijala smanjiti potreba za proizvodnjom sintetskih polimera (a time smanjiti i zagađenje okoliša), te postići pozitivan učinak kako s ekološkog tako i ekonomskog stanovišta.

U ovom radu dan je kratak pregled biorazgradivih polimera, njihovih svojstava i primjene.

Ključne riječi: biorazgradivi polimeri, prirodni polimeri, sintetski polimeri, biopolimeri

ABSTRACT

Modern world and modern industry with a lot of things that make life easier for humanity, are big polluters with its by-products of production or products after their use, leaving indelible environmental impact. Waste and its accumulation significantly reduce the quality of human life, and cause major problems for the future.

Biodegradable polymers have attracted considerable attention as materials that are widely used in packaging, agriculture, pharmaceutical, medical and other applications. Two classes of biodegradable polymers can be distinguished: synthetic or natural polymers. There are polymers produced from feedstocks derived either from petroleum resources, non-renewable resources or from biological resources, renewable resources. The belief is that biodegradable polymer materials will reduce the need for synthetic polymer production (thus reducing pollution) at a low cost, thereby producing a positive effect both environmentally and economically.

This thesis presents a brief overview of different biodegradable polymers and their properties as well as their application.

Key words: biodegradable polymers, natural polymers, synthetic polymers, biopolymers

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. BIORAZGRADNJA.....	1
2.1. RAZGRADNJA I SVOJSTVA.....	3
2.2. NAČINI BIORAZGRADNJE	4
2.3. ČIMBENICI KOJI UTJEČU NA BIORAZGRADNJU	5
2.3.1. Struktura polimera	6
2.3.2. Morfologija polimera.....	7
2.3.3. Utjecaj zračenja i kemijskih tretmana.....	8
2.3.4. Molekulska masa.....	9
3. PODJELA I SVOJSTVA BIORAZGRADIVIH POLIMERA	10
3.1. PRIRODNI BIORAZGRADIVI POLIMERI.....	11
3.1.1. Biopolimeri izravno izdvojeni iz biomase	11
3.1.2. Biopolimeri proizvedeni direktno iz prirode ili genetski modificiranih organizama.....	27
3.2. SINTETSKI BIORAZGRADIVI POLIMERI	34
3.2.1. Alifatski poliesteri	34
3.2.2. Poli(vinil-alkohol) (PVOH) i poli(vinil-acetat) (PVA)	36
4. NAJZNAČAJNIJA PODRUČJA PRIMJENE BIORAZGRADIVIH POLIMERA ...	38
5. ZANIMLJIVOSTI	48
6. RASPRAVA	50
7. ZAKLJUČAK.....	51
8. LITERATURA	52

1. UVOD

Tijekom posljednja dva desetljeća polimeri dobiveni iz obnovljivih izvora privlače sve veću pažnju, uglavnom zbog dva glavna razloga: prvo zbog brige o okolišu, a drugo zbog spoznaje da su izvori nafte ograničeni. U razvijenim zemljama svijeta, onečišćenje uzrokovano sintetskim polimerima predstavlja sve veći problem, ali i opasnost za ljude i okoliš u kojima oni žive. Stoga se sve veći naglasak stavlja na razvoj biorazgradivih polimera kao i na razvoj same biorazgradnje, te na promjenu strukture i svojstava polimera koji nalaze svakodnevnu primjenu.

Biorazgradivi polimeri predstavljaju novije područje u znanosti polimera i polimernih tehnika koji nalaze široku primjenu. U novije vrijeme sintetiziran je veliki broj različitih biorazgradivih polimera i to upravo zbog pronalaska različitih mikroorganizama i enzima koji su sposobni provesti proces razgradnje takvog polimernog materijala.

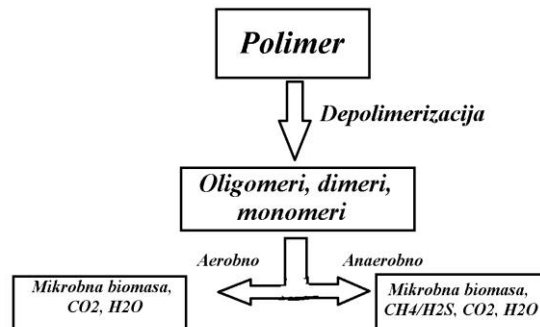
Biorazgradnja je prirodan proces u kojem se organske kemikalije u okolišu pretvaraju u jednostavnije spojeve, mineralizirane i preraspodjeljene kroz elementarne cikluse kao što su kružni ciklus ugljika, dušika i sumpora u prirodi. Biorazgradnja se jedino može odvijati u biosferi dok mikroorganizmi igraju glavnu ulogu u procesu biorazgradnje. Jedna od definicija biorazgradnje jest da je to proces u kojem bakterije, gljivice, kvasci te njihovi enzimi konzumiraju sastavnicu polimera kao izvor hrane te tako provode proces razgradnje. Biorazgradivi polimeri kao takvi pogodni su za široku uporabu u svakodnevnom životu kao i u medicini, agronomiji, farmaciji i slično.

2. BIORAZGRADNJA

Biorazgradnja (tj. biotička razgradnja) je kemijska razgradnja materijala (tj. polimera) izazvana djelovanjem mikroorganizama kao što su bakterije, gljivice i alge. Najčešća definicija biorazgradivih polimera uključuje "razgradljivi polimer kod kojeg se primarni mehanizam razgradnje odvija metaboličkim djelovanjem mikroorganizama. Biorazgradnja se razmatra kao vrsta razgradnje koja uključuje biološku aktivnost. Može se očekivati da će se većina kemikalija puštena u okoliš razgraditi mehanizmom biorazgradnje. Ovaj postupak se odnosi na razgradnju i asimilaciju polimera pomoću živih mikroorganizmima i na taj način nastajanja produkata razgradnje. Za biorazgradnju najvažniji organizmi su gljivice, bakterije i alge. Prirodni polimeri (proteini, polisaharidi, nukleinske kiseline) se u biološkim sustavima razgrađuju oksidacijom i hidrolizom. Biorazgradivi materijali razgrađuju se u biomasu,

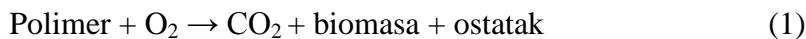
ugljkov dioksid i metan. U sintetičkim polimerima, izvor ugljika potreban za mikrobe potječe od ugljikovog lanca. Temperatura je najvažnijaza rast mikroorganizama.[1]

Proces biorazgradnje može biti aeroban (1) i anaeroban (2), slika 1.

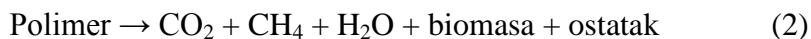


Slika 1. Shema razgradnje polimera pod aerobnim i anaerobnim uvjetima.[1]

Aerobna biorazgradnja:



Anaerobna biorazgradnja:



Ukoliko je prisutan kisik, odvija se aerobna biorazgradnja pri čemu se stvara ugljikov dioksid. Bez prisutnosti kisika, odvija se anaerobna biorazgradnja, a umjesto ugljikovog dioksida stvara se metan. Proces u kojem se biorazgradivi materijali ili biomasa pretvaraju u plin (ugljkov dioksid, metan i dušikove spojeve), vodu, minerale i ostatke biomase naziva se mineralizacija. Mineralizacija je potpuna kada se sav biorazgradivi materijal i biomasa potroše, a sav ugljik pretvori u ugljikov dioksid.[1]

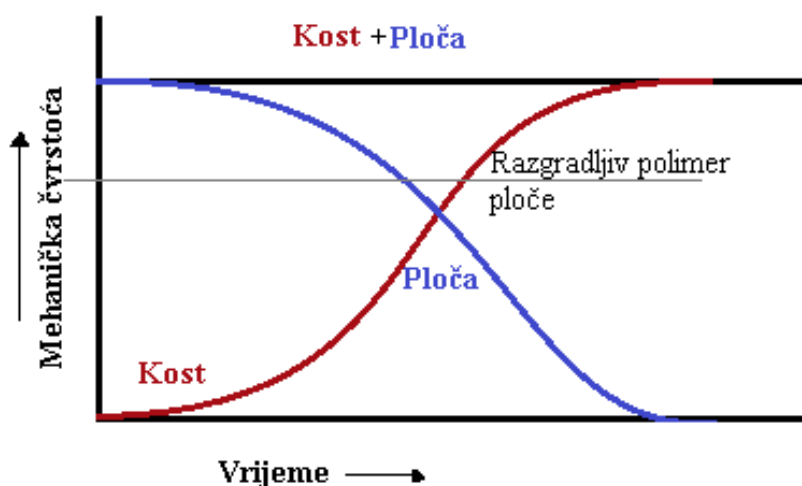
Biorazgradivi materijali u uobičajenom okolišu u koji se materijal odlaže imaju dokazanu sposobnost razgradnje, unutar jedne godine, putem prirodnog biološkog procesa u netoksični ugljik u tlu, vodu ili ugljikov dioksid. Kemijska struktura (odgovorna za stabilnost funkcionalnih skupina, reaktivnost, hidrofilnost i sposobnost bubrenja) je najvažniji čimbenik koji utječe na biorazgradnju polimernih materijala. Drugi važni čimbenici su između ostalog

fizička i fizičko-mehanička svojstva, npr. molekulska masa, poroznost, elastičnost i morfologija (kristalna, amorfna).[1]

2.1. RAZGRADNJA I SVOJSTVA

Razgradnja polimera rezultira promjenom svojstava polimera (istezljivost, čvrstoća, boja, oblik, itd.) ili produkata na polimernoj osnovi pod utjecajem jednog ili više vanjskih čimbenika, kao što su toplina, svjetlo i kemikalije. Obično su te promjene neželjene, kao primjerice promjene koje se događaju tijekom uporabe, pri čemu nastaju napukline i dolazi do depolimerizacije produkata ili rijeđe, mogu biti poželjne, kao u slučaju biorazgradnje ili namjernog smanjenja molekulske mase polimera za recikliranje.

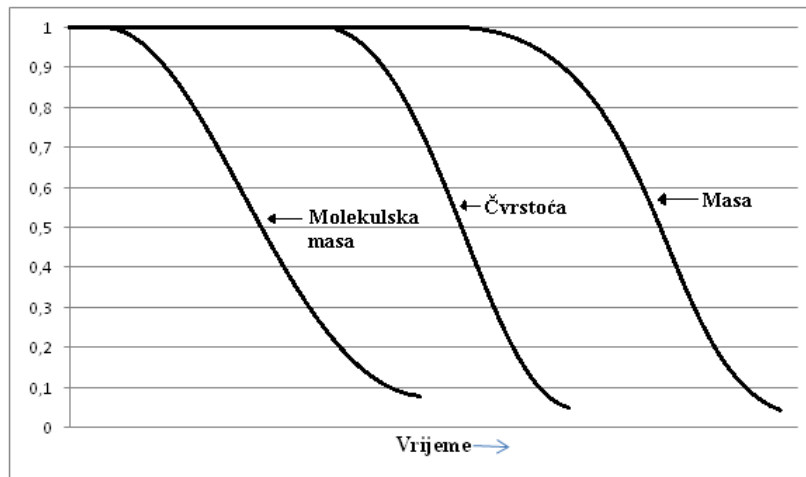
Promjena svojstava često se naziva "starenje" (*engl. ageing*). U konačnom proizvodu takva promjena treba se spriječiti ili odgoditi. Međutim, razgradnja može biti korisna za recikliranje / ponovnu uporabu polimernog otpada kako bi se spriječilo ili smanjilo zagađenje okoliša. Razgradnja također može biti izazvana namjerno kako bi se pomoglo određivanje strukture. Polimerne molekule su vrlo velike (na molekulskoj skali) i njihova jedinstvena i korisna svojstva su uglavnom rezultat njihove veličine. Svako smanjenje duljine lanca rezultira sniženjem rastezne čvrstoće što je razlog preranom kidanju materijala. Ovisnost mehaničke čvrstoće o vremenu razgradnje prikazana je na slici 2. [2]



Slika 2. Ovisnost mehaničke čvrstoće o vremenu razgradnje polimera [2]

Kirurški zahvati su vrlo česti u Indiji. Uglavnom se metalne ploče koriste kao nosivi materijali ali u novije vrijeme zamjenjuju se razgradljivim polimernim materijalima. Prednost korištenja polimernih materijala je u tome što nije potrebna druga operacija kako bi se

implantirani materijal uklonio, sprječava se smanjenje gustoće kostiju (osteopenije) (*engl. stress shielding*) koje nastaje kao posljedica uklanjanja normalnog naprezanja kostiju pomoću implantata, predstavljaju veliki potencijal za kontrolirano unošenje lijeka. Na slici 3. prikazana je ovisnost molekulske mase, čvrstoće i mase u ovisnosti o vremenu starenja. [2]



Slika 3. Molekulska masa, čvrstoća i masa u ovisnosti o vremenu [2]

2.2. NAČINI BIORAZGRADNJE

Kako je važan način na koji se materijal dobiva, također je važan i način na koji se materijal razgrađuje. Općenito kod razgradnje polimernih materijala vrijedi da se oni mogu razgraditi djelovanjem mikroba, foto razgradnjom ili kemijskom razgradnjom. Sve tri metode uključene su kod biorazgradnje, a krajnji produkti razgradnje su stabilni i nalaze se u prirodi. Mnogi biopolimeri su osmišljeni kako bi se mogli odložiti na odlagalište otpada, kompost ili tlo. Materijali će se razgraditi pod uvjetom da su prisutni potrebni mikroorganizmi. Normalne bakterije tla i voda općenito su ono što je potrebno za razgradnju. Polimeri na osnovi prirodno uzgojenih materijala (kao što su škrob ili laneno vlakno) su podložne razgradnji mikroorganizmima. Materijal se može ili ne mora razgraditi znatno brže pod aerobnim uvjetima, što ovisi o formulaciji koja se koristi i o prisutnim mikroorganizmima.[2]

U slučaju materijala kod kojih se škrob koristi kao aditiv za konvencionalnu plastičnu matricu, polimer u kontaktu s tlom i/ili vodom napast će mikrobi. Mikrobi probavljaju škrob, ostavljajući iza sebe pore, spužvaste strukture s velikom međupovršinom i niskom strukturnom čvrstoćom. Kad se škrob potroši, polimerna matrica počinje se razgrađivati

enzimskim napadom. Svaka reakcija rezultira cijepanjem molekule, polaganim smanjivanjem mase matrice sve dok se sav materijal ne probavi.[2]

Drugi pristup mikrobnj razgradnji biopolimera uključuje rast mikroorganizama posebno namijenjenih za probavljanje polimernog materijala. To je znatno brži proces koji je u konačnici i skuplji i ne vodi uporabi biopolimera kao sirovina u obnovljivim izvorima. Navedeni mikroorganizmi su ciljano dizajnirani za razgradnju plastike koja se dobiva iz nafte. Iako ta metoda smanjuje volumen otpada, ne pomaže u očuvanju neobnovljivih izvora. Fotorazgradljivi polimeri podliježu razgradnji pod utjecajem sunčeve svjetlosti. U mnogim slučajevima, polimeri su napadnuti fotokemijski i razgrađuju se na manje segmente. Da bi se postigla prava biorazgradnja dalje mora doći do mikrobne razgradnje. Poliolefini (vrsta konvencionalne plastike koja se dobiva iz nafte) su polimeri koji su najosjetljiviji na fotorazgradnju. Predloženi pristup za daljnji razvoj fotorazgradljivih biopolimera uključuje uvođenje dodataka koji ubrzavaju fotokemijske reakcije (npr. benzofenon) čime se modificira sastav polimera koji uključuju više UV apsorbirajućih skupina (npr. karbonilnih) i sintezu novih polimera sa skupinama osjetljivim na djelovanje svjetlosti. Biopolimeri koji podliježu mikrobnj i foto razgradnji nalaze primjenu kao jednokratni malčevi i pokrovi protiv smrzavanja tla. Neki biorazgradivi materijali će se brzo otopiti kada se izlože pojedinim (osobito onim na osnovi kemikalija) vodenim otopinama. Kada se polimer otopi, preostala otopina sastoji se od polivinilnog alkohola i glicerola. Slično kao kod foto razgradljivih plastika, potpuna biorazgradnja vodene otopine događa se kasnije, pomoću mikroba. Odgovarajući mikroorganizmi obično se nalaze upostrojenjima za pročišćavanje voda. Procter & Gamble razvili su proizvod pod nazivom Nodax PBHB koji je alkalno probavljiv, što znači da izlaganjem otopini s visokim pH dolazi do brzog razaranja strukture materijala. Biopolimerni materijali koji se raspadaju nakon izlaganja u vodenoj otopini poželjni su za zbrinjavanje i prijevoz opasnog biološkog i medicinskog otpada. Industrijski "strojevi za pranje" dizajnirani su tako da otope i isperu vodene otopine za daljnju mikrobnj probavu.[2]

2.3. ČIMBENICI KOJI UTJEČU NA BIORAZGRADNJU

Nekoliko čimbenika utječe na polimernu biorazgradnju od kojih su najvažniji polimerna struktura, morfologija, molekulska masa, zračenje i kemijski tretmani.[3]

2.3.1. Struktura polimera

Prirodne makromolekule, npr. protein, celuloza i škrob općenito se u biološkim sustavima razgrađuju reakcijom hidrolize nakon koje slijedi oksidacija. Nije iznenađujuće da većina sintetskih biorazgradivih polimera sadrži hidrolizirajuće veze uzduž polimernog lanca, npr. amid enamin, ester, urea i uretanske veze sposobne da se biološki razgrade djelovanjem mikroorganizama i hidrolitičkih enzima. S obzirom da brojni proteolitički enzimi posebno kataliziraju hidrolizu peptidnih veza uz supstituente u proteinima, supstituirani polimeri koji sadrže supstituente kao što su benzil, hidroksi, karboksi, metil i fenil skupine napravljeni su u nadi da bi uvođenje ovih supstituenata moglo povećati biorazgradljivost.[3]

S obzirom da se većina enzimom kataliziranih reakcija odvija u vodenim medijima, hidrofilno/hidrofobni karakter sintetskih polimera značajno utječe na biorazgradljivost. Čini se, da polimeri koji sadrže i hidrofilne i hidrofobne segmente imaju bolju biorazgradljivost od onih polimera koji sadrže ili samo hidrofilne ili hidrofobne strukture. Utvrđeno je da će se serija poli(alkilen tartarata) lako asimilirati s *Aspergillus niger*. [3]



Slika 4. *Aspergillus niger* [4]

Međutim, polimeri derivirani iz C6 i C8 alkan diola su znatno razgradljiviji od hidrofilnijih polimera deriviranih iz C2 i C4 alkan diola ili hidrofobnijih polimera deriviranih iz C10 i C12 alkan diola. Da bi se sintetski polimeri razgradili enzimskom katalizom, polimerni lanac mora biti dovoljno fleksibilan kako bi se poklopio s aktivnim mjestom enzima. To je najvjerojatnije razlog što se fleksibilni alifatski poliesteri brže razgrađuju pomoću bioloških sustava dok se krući aromatski poli(etilen tereftalat) općenito razmatra kao bioinertan.[3]

2.3.2. Morfologija polimera

Jedna od glavnih razlika između proteina i sintetskih polimera je u ta da proteini nemaju odgovarajuće ponavljajuće jedinice uzduž polipeptidnih lanaca. Ta nepravilnost u strukturi smanjuje mogućnost kristalizacije proteinskog lanca. Sasvim je vjerojatno da to svojstvo pridonosi biorazgradljivosti proteina. S druge strane, sintetski polimeri, obično imaju kraće ponavljajuće jedinice i ta pravilnost omogućava kristalizaciju, te su zbog toga hidrolizirajuće skupine nedostupnije enzimima. To objašnjava razloge zašto su sintetski polimeri s dugim ponavljajućim jedinicama koje su manje podložne kristalizaciji biorazgradiviji. Tako je utvrđeno za seriju poli(amid-uretana) da se brže razgrađuju pomoću subtilisina (nespecifične proteaze (probavni enzim) koja se dobiva iz *Bacillus subtilis*).[3]

Selektivna kemijska razgradnja semikristalnih polimera pokazuje odgovarajuće karakteristične promjene. Tijekom razgradnje, kristalnost uzoraka se na početku povećava, a zatim ide znatno sporije dok kristalnost ne dostigne 100%. To je povezano s nestajanjem amorfne faze uzorka. U literaturi su dani rezultati utjecaja morfologije na mikrobnu i enzimsku razgradnju PCL biorazgradivog polimera, koji ima brojne potencijalne primjene. Pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) utvrđeno je da se razgradnja djelomično kristalnog PCL filma pomoću vlaknastih gljivica odvija selektivno, te da se amorfna područja razgrađuju prije nego kristalna područja. Mikroorganizmi proizvode ekstracelularne enzime odgovorne za sekundarnu razgradnju. Ova selektivnost može se pripisati manje središnjem pakiranju amornog područja, koje omogućava lakši pristup enzima polimernim lancima. Veličina, oblik i broj kristalita imaju izraziti utjecaj na pokretljivost lanaca u amornom području a time i utjecaj na brzinu razgradnje, što je utvrđeno proučavanjem promjene orijentacije istezanjem na razgradnju.[3]

Biorazgradnja se odvija na drugačiji način od kemijske razgradnje. Istraživanja su pokazala da razgradnja pomoću 40 % vodene otopine metilamina pokazuje različite promjene morfologije i molekulske mase te različite sposobnosti difuzije sredstva za razgradnju u supstrat. Također je utvrđeno da nije jednaka brzina razgradnje kristalnih i amornih područja. Enzim je sposoban razgraditi kristalna područja brže nego metilamin. Kvantitativna GPC (kromatografija na propusnom gelu) analiza je pokazala da metilamin razgrađuje kristalno područje te stvara jednostruke i dvostruke transverzalne produkte različite duljine. S druge strane, enzimski sustavi pokazuju znatno manju promjenu mase s razgradnjom.[3]

Iako je razgradnja selektivna to ukazuje na to da će se kristalni dijelovi razgraditi ubrzo nakon što krajevi lanaca postanu dostupni ekzoenzimu. Lateralna veličina kristalita ima jaki utjecaj na brzinu razgradnje jer su rubovi kristala mjesta gdje se kristalne forme razgrađuju, zbog pakiranja kristala. Manji lateralni kristaliti imaju veću površinu kristalitnih rubova u unutrašnjosti polimera. Prije zasićenja aktivnih mjesta enzimima, brzina ovisi o dostupnom supstratu, zato manji lateralni kristaliti rezultiraju većom brzinom razgradnje. Brzina razgradnje PCL filma nultog je reda kada se uzima u obzir ukupni polimer, ali nije nultog reda kada se uzme u obzir koncentracija rubova kristalita u materijalu. Izvlačenje PCL filmova uzrokuje povećanje brzine razgradnje, dok aniling PCL-a vodi sniženju brzine razgradnje. To je vjerojatno zbog promjene veličine lateralnih kristalita. [3]

In vitro kemijska i enzimaska razgradnja polimera, osobito poliestera, analizirana s obzirom na kemijski sastav i fizikalna svojstva je pokazala da u većini slučajeva sastav kopolimera daje najnižu temperaturu taljenja te da su kopolimeri najpodložniji razgradnji. Najmanja veličina pakiranja lanaca, kao što je očekivano odgovarala je najvećoj brzini razgradnje.[3]

2.3.3. Utjecaj zračenja i kemijskih tretmana

Fotoliza polimera UV svjetlom i zračenjem γ -zrakama rezultira nastajanjem radikala i/ili iona koji često dovode do cijepanja lanaca i umrežavanja. Također dolazi do oksidacije, koja dodatno komplicira situaciju, budući da se izlaganje svjetlu rijetko odvija u odsutnosti kisika. To općenito mijenja osjetljivost materijala na biorazgradnju. Na početku se očekuje veća brzina razgradnje sve dok se veći dio fragmentiranog polimera ne potroši, a zatim se brzina razgradnje smanjuje i vodi do umreživanja polimera. Studije utjecaja UV zračenja na hidrolizirajuće polimere potvrđuju navedeno. Slično tome, fotooksidacija polialkana potiče (neznatno u većini slučajeva) biorazgradnju, a za te promjene odgovorno je nastajanje karbonilne i esterske skupine.[3]

Razvijen je postupak priprave kopolimera alkena koji sadrže karbonilne skupine kako bi se povećala osjetljivost prema fotolitičkom cijepanju prije razgradnje. Problem s ovim pristupom je taj što se u periodu duljem od dvije godine uočava neznatna razgradnja na uzorcima koji su zakopani u zemlji. Izuzev ako provede prethodna fotoliza, problem odlaganja plastičnog otpada ostaje vrlo ozbiljan, čak i sa stalnom izloženosti sunčevoj svjetlosti, osobito stoga što je nepoželjno da su odlagališta otvorena.[3]

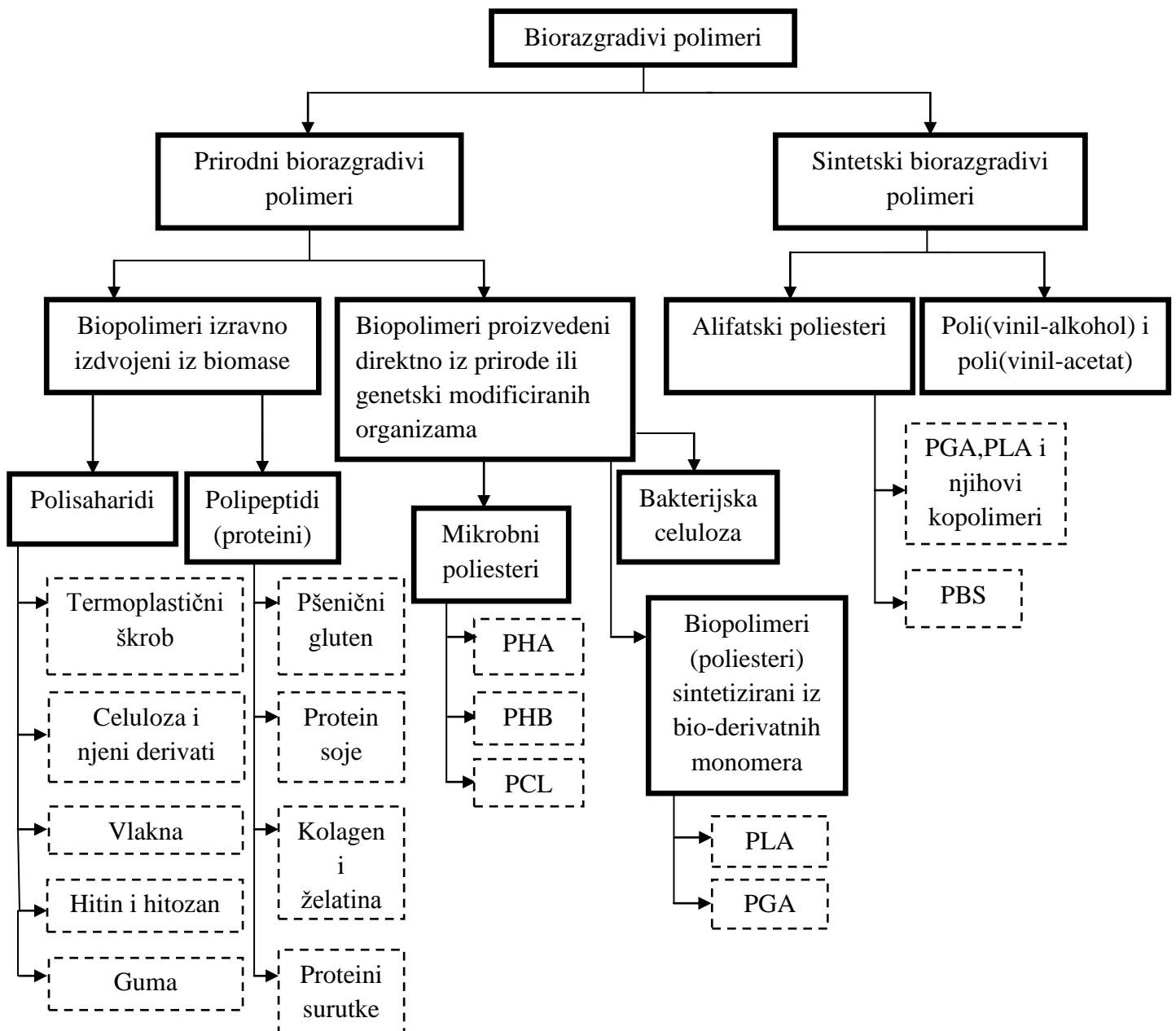
Kao što se i može očekivati, zračenje γ -zrakama značajno utječe na brzinu *in vitro* razgradnje poliestera. Za poliglikolide i poli(glikolid-ko-laktid) pH razgrađene otopine smanjuje se s napredovanjem procesa. Krivulja promjene vremena ima sigmoidalni oblik i sastoji se od tri faze: rane, ubrzane i kasnije; duljina ta tri područja u funkciji su γ -zračenja. Povećanje doze zračenja skraćuje vrijeme rane faze. Sličan utjecaj pomoću enzimske i mikrobne razgradnje trebalo bi proučiti.[3]

2.3.4. Molekulska masa

Brojna su istraživanja utjecaja molekulske mase na procese biorazgradnje. Većina utvrđenih razlika može se pripisati granici utvrđivanja promjena tijekom razgradnje ili još više, razlikama u morfologiji i hidrofilno/hidrofobnom karakteru polimera različite molekulske mase. Mikroorganizmi proizvode i egzoenzime (razgrađuju polimere od terminalnih skupina (prema unutra)) i endoenzime (razgrađuju polimere nasumično uzduž lanca). Može se očekivati veliki utjecaj molekulske mase na brzinu razgradnje u slučaju egzoenzima i relativno mali utjecaj molekulske mase u slučaju endoenzima. Plastika ostaje relativno imuna na napad mikroba sve dok ima veliku molekulsku masu. Brojne plastike, kao što je polietilen, polipropilen i polistiren ne podržavaju mikrobn rast. Polimeri niske molekulske mase mogu se razgraditi mikrobima. Fotorazgradnja i kemijska razgradnja mogu dovesti do smanjenja molekulske mase do točke kod koje se dalje može nastaviti napad mikroba. Gornja granica molekulske mase, kod koje se više ne događa unutarstanična razgradnja nije još utvrđena za sve derivate alkana. Vrlo spora razgradnja parafina, PE glikola i linearnog alkil benzen sulfonata događa se kada duljina lanca dostigne 24-30 ugljikovih atoma. Može se zaključiti iz tih opširno dokumentiranih rezultata da se plastike na osnovi alkana molekulske mase 400-500 daltona (tj. veće od 30 ugljikovih atoma) moraju razgraditi u manje molekule pomoću fotorazgradnje, kemijske ili drugim biološkim načinom prije biorazgradnje. LDPE srednje molekulske mase $M_w=150\ 000$ sadrži oko 11 000 ugljikovih atoma. Snižanjem molekulske mase ovakve veličine na biološki prihvatljive dimenzije zahtjeva značajnu razaranje PE matrice. To razaranje može se djelomično pospješiti u mješavinama PE i biorazgradivih prirodnih polimera djelovanjem organizama, kao što su člankonošci, stonoge, cvrčci i puževi.[3]

3. PODJELA I SVOJSTVA BIORAZGRADIVIH POLIMERA

Biorazgradivi polimeri mogu se podijeliti u skladu s njihovim kemijskim sastavom, podrijetlom i načinom dobivanja, metodama prerade, ekonomskom važnosti, primjenom itd. Biorazgradivi polimeri dijele se s obzirom na podrijetlo u dvije skupine: prirodni polimeri koji se dobivaju iz prirodnih izvora i sintetski polimeri koji se dobivaju iz ulja (nafte). Pregled tih kategorija dan je na slici 5. [3]



Slika 5. Shematski prikaz biorazgradivih polimera obzirom na podrijetlo i metodu proizvodnje [3]

3.1. PRIRODNI BIORAZGRADIVI POLIMERI

Biopolimeri su polimeri koji nastaju u prirodi tijekom ciklusa rasta svih organizama, stoga se nazivaju i prirodnim polimerima. Njihova sinteza općenito uključuje enzimsku katalizu, polimerizacijske reakcije rasta lanca aktiviranih monomera, koji u pravilu nastaju unutar stanica složenim metaboličkim procesima.[3]

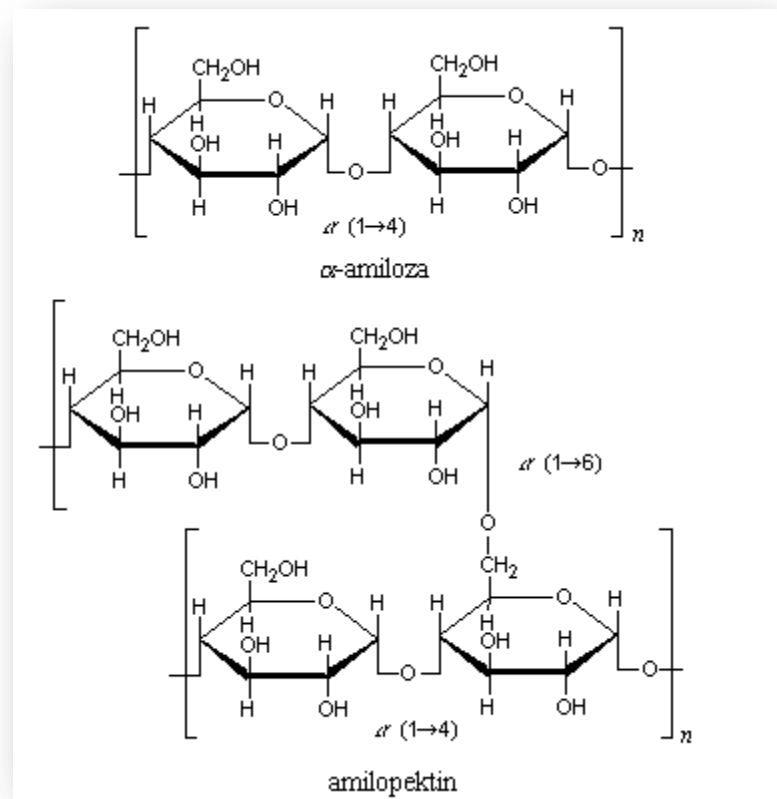
3.1.1. Biopolimeri izravno izdvojeni iz biomase

3.1.1.1. Polisaharidi

Najvažniji predstavnici polisaharida su celuloza i škrob, ali sve je veći interes za kompleksnije ugljikohidrate proizvedene pomoću bakterija i gljivica, osobito polisaharide kao što su ksantan, curdlan, pululan i hijaluronska kiselina. Zadržane navedeni polimeri općenito sadrže više od jedne vrste jedinice ugljikohidrata i u dosta slučajeva ti polimeri imaju pravilno raspoređenu razgranatu strukturu. Zbog tih razlika, enzimi koji kataliziraju reakcije hidrolize tijekom biorazgradnje pojedine vrste polisaharid razlikuju se i ne mogu se međusobno zamijeniti.[3]

Termoplastični škrob

Škrob je glavni skladišni polisaharidni materijal fotosintetskih tkiva i brojnih vrsta biljnih skladišnih organa kao što su sjemenke, gomolji i korijeni. Glavni izvori proizvodnje škroba su krumpir, kukuruz i riža. U svim biljkama, škrob se proizvodi u obliku granula, različitih veličina i ponešto različitog sastava ovisno od biljke do biljke. Granule škroba uglavnom su sastavljene od dva osnovna polisaharida, amiloze i amilopektina, nešto malo komponenata kao što su lipidi i proteini. Amiloza je u osnovi linearna molekula (1→4), u kojoj su jedinice glukoze povezane α-D-glukopiranozilnim jedinicama djelomično razgranate strukture s (1→6)-α-vezama, slika 6. Molekulska masa amiloze se kreće od 10⁵ do 10⁶ g mol⁻¹. Amilopektin je razgranata molekula koja se sastoji od lanaca α-D-glukopiranozilnih ostataka povezanih uglavnom (1→4)-vezama ali s (1→6)-vezama na mjestu grananja. Amilopektin se sastoji od stotine kraćih lanaca, pa na tridesetak α-1,4-glikozidnih veza dolazi po jedna dodatna α-1,6-glikozidna veza kao što je prikazano na slici 6. Amilopektin je izrazito velika i jako razgranata molekula molekulske mase koje se kreću od 10⁶ do 10⁸ g mol⁻¹. [3]



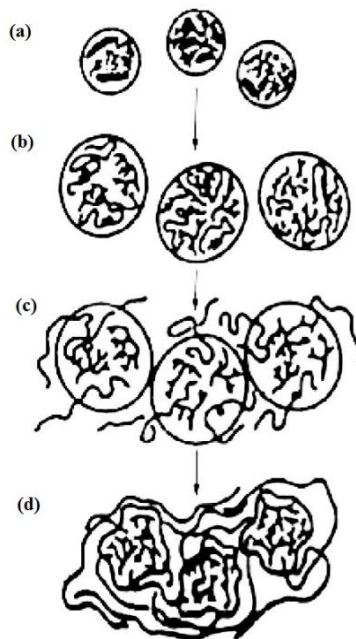
Slika 6. Kemijska struktura amiloze i amilopektina[3]

Tri su vrste kristalnosti u škrobu. Tip 'A' nalazi se uglavnom u škrobu žitarica, kao što su kukuruz, pšenica i riža. Tip 'B' nalazi se u škrobu gomolja (krumpir, sago); i tip 'C', kristalnosti koja se nalazi između kristalnosti 'A' i 'B' tipa, a nalazi se u škrobu mahunarki i škrobu ostalog korijenja. Druga vrsta kristalnosti je Vh-vrsta, koja je karakteristična za kompleks amiloze s masnim kiselinama i monogliceridom.[3]

Granule škroba sadrže 120-400 nm naizmjenično amorfnih i semi-kristalnih slojeva ili rastućih prstena. Semi-kristalni rastući prsteni sastavljeni su naizmjenično od amorfnih i kristalnih lamela. Veličina jedne kristalne i jedne amorfne lamele iznosi oko 9-10 nm. Za amilopektin se često pretpostavlja da tvori okvir semi-kristalnih slojeva u granulama škroba. Stupanj polimerizacije kratkih lanaca kreće se između 15 i 18 koji tvore dvostruku helikoidnu (uvijenu) konformaciju i povezuju se u grozdove. Ti grozdovi se međusobno zajedno pakiraju stvarajući strukture naizmjenično kristalnih i amorfnih lamela. Pokrajni lanci

grozdova su uglavnom linearni i tvore dvostruke helikse koji su odgovorni za kristalne lamele dok su razgranata područja amilopektinskih molekula odgovorna za amorfne lamele.[3]

Termoplastični škrob je plastificirani škrob koji se obrađuje (obično zagrijavanjem i pod tlakom) kako bi se potpuno razorila kristalna struktura škroba i dobio amorfni termoplastični škrob. Obrada termoplastičnog škroba obično uključuje ireverzibilan sredeno-nesređeni prijelaz koji se naziva geliranje. Geliranje škroba predstavlja razrušavanje molekulske organizacije unutar granula škroba i taj proces je uvjetovan interakcijama škroba i vode. Geliranje je prikazano na slici 7. Slika prikazuje sirove granule škroba sačinjene od amiloze (linearne) i amilopektina (razgranate) molekule (stupanj (a)). Nakon toga voda razara kristalnost i razrušava helikse (stupanj (b)). Dodatnim zagrijavanjem uz suvišak vode dolazi do bubrenja granula i amiloza izlazi iz granule (stupanj (c)). Granule uglavnom sadrže amilopektin koji se raspada i drži u matrici amiloze (stupanj (d)).[3]



Slika 7. Proces geliranja škroba[3]

Termoplastični škrob se proizvodi iz suhog prirodnog škroba bubrenjem ili dodatkom plastifikatora u ekstruderu bez dodatka vode. U ekstruderu se škrob dobiva primjenom toplinske i mehaničke energije pri čemu se javljaju tri osnovna fenomenana različitim strukturnim nivoima: fragmentacija granula škroba; cijepanje vodikove veze između molekula škroba, što rezultira sniženjem kristalnosti; i parcijalne depolimerizacije polimera škroba. Nadalje, proces ekstrudiranja osigurava dobro miješanje polimera i aditiva. Uvođenjem mehaničke energije i topline u temperaturnom području od 120-220 °C, kristalni škrob se homogenizira i tali tijekom ekstruzije s plastifikatorom koji snižava temperaturu taljenja

škroba. S ovim procesom provodi se konačna konverzija molekularne strukture termoplastičnog škroba. Termoplastični škrob ne sadrži kristalne frakcije. Molekule kao što su poliglikoli (npr. glicerol, sorbitol, itd.), amidi i amini djeluju kao nehlapljiva omekšavalaza škrob.[3]

Ovisno o izvoru iz kojeg se dobiva škrob i uvjetima obrade, mogu se dobiti termoplastični materijali različitih svojstava pogodni za različite primjene. Škrob se koristi kao sirovina u proizvodnji filma zbog smanjene dostupnosti standardne smole za proizvodnju filma i sniženja cijene gotovog proizvoda. Potencijalna primjena filmova sa škrobom uključuje proizvodnju jednokratnog pribora za jelo, ambalaže za pakiranje hrane, torbe za kupovinu, torbe za kompost. Škrob se koristi u proizvodima za higijenu i kozmetici. Nadalje, škrob se mnogo godina koristio kao aditiv u plastici za različite namjene. Škrob se dodaje kao punilo za različite smole koje se koriste za proizvodnju filmova nepropusnih za vodu ali propusnih za vodenu paru. Škrobom punjeni polietilenski film priprema se tako da nakon izlučivanja škroba nastanu pore. Takav porozni film mogu lako napasti mikroorganizmi i brzo se zasititi kisikom, što pospješuje biološku i oksidacijsku razgradnju polimera. Škrob se također koristi za izradu poljoprivrednih malčeva jer se razgrađuje u neškodljive produkte kada dođe u kontakt s mikroorganizmima tla. Važna je i primjena škroba u medicini, kao na primjer za izradu termoplastičnog hidrogelana osnovi škroba koji se koristi kao koštani cementili kao nosač lijekova koji se dobiva zamiješavanjem škroba s celuloznom acetatom.[3]

Važna svojstva termoplastičnih materijala na osnovi škroba uključuju; mogućnost kompostiranja sukladno normi DIN 54900, visoku propusnost vodene pare, dobra barijerna svojstva, smanjenje statičkog elektriciteta, nisku toplinsku stabilnost.[3]

Općenito, niska otpornost na vodu i promjena mehaničkih svojstava u vlažnim uvjetima utječu na upotrebu škroba za različite primjene. Kako voda ima sposobnost plastificiranja, svojstva materijala mijenjaju se u skladu s relativnom vlažnosti zraka. Jaki hidrofilni karakter i slaba mehanička svojstva u usporedbi s konvencionalnim sintetskim polimerima najznačajniji su nedostaci škroba koji ga čine nezadovoljavajućim za neke primjene kao naprimjer pakiranje hrane. Predloženi su brojni načini koji bi ublažili te nedostatake. Jedan od načina je modifikacija škroba. Umreživanjem se može smanjiti osjetljivost na vodu i postići visoka čvrstoća materijala. Esterifikacija škroba rezultira porastom termoplastičnih svojstava i toplinske stabilnosti.[3]

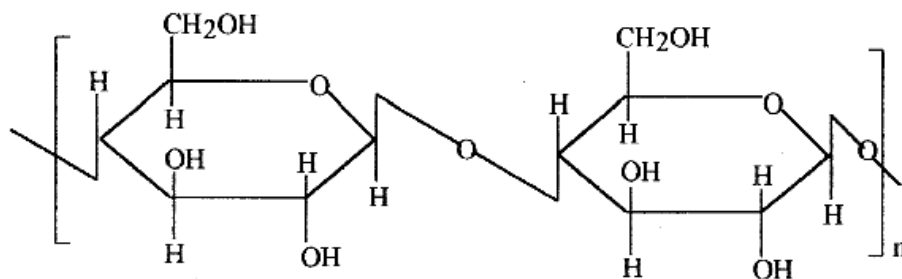
Drugi način poboljšanja funkcionalnih svojstava škrobnih filmova jest zamiješavanje škroba s drugim polimerima. Mao i suradnici istraživali su termoplastične mješavine kukuruznog škroba i glicerol polivinil alkohol (PVOH) mješavina pripremljenih ekstruzijom i uočili da PVOH poboljšava mehanička svojstva i usporava biorazgradnju.[5]

Celuloza i njeni derivati

Celuloza je najrašireniji organski spoj u prirodi. Prisutna je u svim biljkama i čini njihovu kompletnu strukturu. Mekši dijelovi biljnih tijela uglavnom se sastoje od celuloze, a upravo zahvaljujući njoj biljke su savitljive. Gotovo sve zelene biljke proizvode celulozu, koja se sastoji od skoro istih elemenata kao i šećer, tj. od ugljika, vodika i kisika, odnosno od tvari koje se nalaze u vodi i u zraku.[6]

Celuloza je polisaharid $(C_6H_{10}O_5)_n$, sastavljen od nerazgranatih β -(1 \rightarrow 4) polimernih lanaca povezanih D-glukopiranozilnih jedinica (anhidroglukoznih jedinica), slika 8. Duljina tih β -(1 \rightarrow 4) glukoznih lanaca ovisi o izvoru celuloze. Skupine celuloznih lanaca povezanih vodikovom vezom nazivaju se fibrili. Zbog snažne sklonosti između međumolekulskih vodikovih veza, snopovi molekula celuloze nagomilavaju se u mikrofibrile, koji formiraju ili vrlo uređena (kristalna) ili manje uređena (amorfna) područja. Mikrofibrili se dalje nagomilavaju u fibrile i konačno u celulozne fibrile.[3]

Kao glavna komponenta stanične stijenke, celuloza se pretežno nalazi u sekundarnoj stijenci. U stijenci primarne stanice, celuloza se sastoji od oko 6000 jedinica glukoze. Tri hidroksilne skupine, koje se nalaze na položajima C2 i C3 (sekundarne hidroksilne skupine), i C6 (primarne hidroksilne skupine) mogu stvarati unutar i međumolekulske vodikove veze. Zbog izrazite sklonosti da stvaraju unutar ili međumolekulske vodikove veze, snopovi celuloznih molekula stvaraju mikrovlanca, koja tvore ili visoko sređena (kristalna) ili manje sređena (amorfna) područja. Mikrovlanca dalje stvaraju vlakna i konačno celulozna vlakna.



Slika 8. Kemijska struktura celuloze[3]

Kao glavni sastojak stanične stijenke u lignoceluloznim biljkama, količina celuloze ovisi obilnoj vrsti, okolišu u kojem raste, položaju, veličini i zrelosti biljke. Općenito količina celuloze u lignoceluloznim biljkama iznosi oko 23-53% obzirom na suhu tvar, što je manje nego u pamuku, koji se gotovo u potpunosti sastoji od čistog vlakna celuloze. Kod većine slama, oko 35-45% suhe tvari je celuloza. Mnoga korisna svojstva slame proizlaze iz jednostavnih funkcionalnih karakteristika povezanih s kemijskom strukturom celuloze. Ta struktura uključuje izduženu, planarnu konformaciju i orijentaciju lanca, paralelnih lanacapakiranih u kristalno stanje. Nedostatak razgranatosti u ovom 100% linearnom polimeru doprinosi učinkovitom pakiranju lanaca u izvornom kristalnom stanju, koji doprinosi krutosti i dimenzijskoj stabilnosti vlakana. Zbog toga celulozna vlakna imaju visok stupanj kristalnosti (više od 70%) kad se izoliraju i pročiste. Međutim, celulozna vlakna prisutna u prirodnoj drvnoj biomasi imaju kristalnost oko 35%, zbog prisutnih drugih lignoceluloznih komponenta.

Priroda kristala (monoklinska sfenoidna) prirodne celuloze poznata je kao Celuloza I. Celuloza je otporna na djelovanje jakih lužina ali lako hidrolizira djelovanjem kiseline u šećere koji su topljivi u vodi. Celuloza je relativno otporna na djelovanje oksidirajućih sredstava. Čvrsta struktura vlakana zbog prisutnih vodikovih veza rezultira tipičnim svojstvima celuloze kao što je visoka rastezna čvrstoća i netopljivost u većini otapala. Postoji značajna razlika svojstava celuloze slame, drvene celuloze i celuloze pamuka. U pulpi slame kristaliti celuloze su dulji nego u drvnoj pulpi, ali nisu tako dugački kao kod celuloze pamuka. Dodatno, stupanj kristalnosti pulpe slame je niži nego drvene celuloze. Niska kristalnost može biti od koristi kada se proizvode derivati celuloze.[3]

Celuloza zaokuplja više pažnje od bilo kojeg drugog polimera budući je napadaju različiti mikroorganizmi. Biorazgradnja celuloze je vrlo kompleksna, budući je uz celulozu prisutan lignin. Srećom čista celuloza se vrlo brzo razgrađuje. Fermentacija celuloze

predložena je za dobivanje kemikalija kao što su etanol i octena kiselina, ali to danas nije od komercijalnog značenja.[3]

Najznačajnija primjena celuloze je u industriji papira, drvnih proizvoda, tekstila, filmova i industrijskih vlakana, a od nedavno javlja se značajan interes za celulozu kao izvor za proizvodnju biogoriva. Prirodna ugljikova konstrukcija celuloze koristi se za dvije važne primjene u industriji. Prva je kao regenerirana ili mercerizirana celuloza (Celuloza II, Rayon) koja se ne može oblikovati pa se koristi samo za proizvodnju filmova i vlakana. Druga primjena je šira uključuje kemijski modificirane celuloze uglavnom celulozne estere.[3]

Kao što je ranije navedeno, celuloza je polimer visoke kristalnosti, velike molekulske mase, netopljiva u svim otapalima, izuzev najagresivnijih otapala koja razaraju vodikove veze kao što je N-metilmorfolin-N-oksidi. Zbog njene netaljivosti i netopljivosti, celuloza se obično prevodi u derivate kako bi se mogla lakše prerađivati. Svi važni derivati celuloze su reakcijski produkti jedne ili više od tri, hidroksilne skupine, koje su prisutne u svakoj glukopiranozidnoj ponavljajućoj jedinici, uključujući:

- etere, npr. metilceluloza, hidroksipropil metil celuloza i hidroksietil celuloza;
- estere, npr. celulozni acetat, karboksimetil celuloza i celulozniksantat, koji se koristi kao topljivi intermedijer za preradu celuloze u vlakno ili film, tijekom koje se celuloza regenerira kontroliranom hidrolizom;
- acetali, posebice ciklički acetal koji se formira između C2 i C3 hidroksilne skupine i butiraldehida.[3]

Modificirani oblici celuloze omogućavaju dobivanje određenih fizičkih i kemijskih svojstava promjenom obrazaca i stupnjeva supstitucije u glavnom lancu celuloze. Celulozni derivati imaju brojne industrijske primjene zahvaljujući krutosti, propusnosti vodene pare, otpornosti prema grizanju, prozračnosti i izgledu. Strukturne promjene nastale esterifikacijom osnovnog lanca celuloze omogućavaju široku primjenu celuloze koja nije moguća kod izvornog polisaharida. [3]

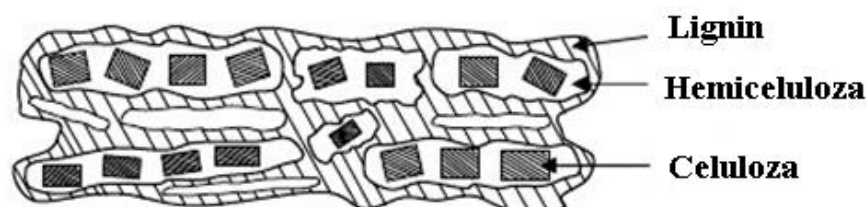
Stupnjevi supstitucije komercijalno dostupnih oblika celuloznog acetate kreću se između 1,7 i 3,0 a nalaze široku primjenu u proizvodnji vlakana, filmova, injekcijski prešanih termoplasta, u automobilskoj industriji pa sve do prevlaka za metale s niskim sadržajem krutog. Metilceluloza pokazuje toplinsko geliranje i ima dlična svojstva formiranja filma.

Karboksimetilceluloza također nalazi široku primjenu u farmaceutskoj industriji i industriji hrane. Ima dobra svojstva formiranja filma. Film karboksimetilceluloze pokazuje dobra barijerna svojstva prema kisiku, ugljikovom dioksidu i lipidima ali ima nisku propusnost vodene pare.[3]

Kemijski modificirana celuloza razgrađuje se samo pri određenim uvjetima, i što se teže razgrađuje, hidrofobne esterske skupine zamjenjuju se prirodnim glukopiranozilnim hidroksilnim skupinama (do različitih stupnjeva) u procesu esterifikacije. Strukturno stupanj supstitucije i C-2 hidroksilnih supstituenata predstavljaju važan kriterij predviđanja biorazgradljivosti polimera. Brzina biorazgradnje celuloznih estera općenito raste sniženjem stupnja supstitucije acetata.[3]

Vlakna (Lignocelulozni kompleks)

Biljna vlakna uključuju vlakna lika (ili kore), lista ili tvrda vlakna, sjeme, plod, drvo, slamu žitarica i druga travnata vlakna. Sve te biljke temelje se na prirodnim vlaknima lignocelulozne prirode i sastoje se od celuloze, hemiceluloze, lignina, pektina i voštane tvari. Lignocelulozna biomasa sadrži približno 50% svjetske biomase i daleko je najzastupljeniji obnovljivi organski izvor na zemlji. Ovaj drvenasti materijal sastoji se od 30-50% celuloze, 20-50% hemiceluloze i 15-35% lignina, ovisno o biljnoj vrsti i uvjetima okoliša u kojem raste. Slika 9. prikazuje model strukturne organizacije triju glavnih komponenata vlakna stanične stijenke. Hemicelulozne molekule su povezane vodikovim vezama sa celuloznim vlaknima i one tvore vezivi materijalu strukturi vlakana. Lignin i pektin su povezani s celulozno-hemiceluloznom mrežom i predstavljaju kvalitetan adheziv koji drži molekule zajedno. Ovaj kvalitetan adheziv rezultira čvrstim i krutim svojstvima vlakna.[3]



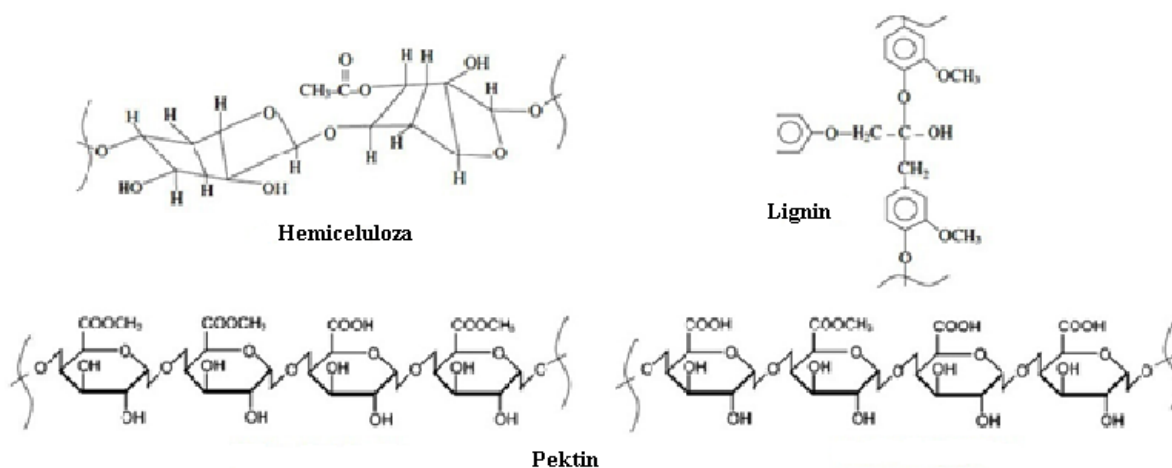
Slika 9. Strukturna organizacija tri glavne komponente u vlaknu stanične stijenke[3]

Hemiceluloza nije oblik celuloze pa je ovo ime ustvari pogrešno. Ona obuhvaća skupinu polisaharida sastavljenih kombinacijom 5- i 6-ugljikovih prstena šećera (slika 10.).

Hemiceluloza se razlikuje od celuloze u tri gledišta. Prvo, hemiceluloza sadrži više različitih jedinica šećera dok celuloza sadrži samo 1,4- β -D-glukopiranoznih jedinica. Drugo, hemiceluloza pokazuje znatan stupanj razgranatosti lanca koji sadrži viseće bočne skupine koje doprinose njenoj ne kristalnoj prirodi, dok je celuloza linearni polimer. Treće, stupanj polimerizacije prirodne celuloze je 10-100 puta veći nego kod hemiceluloze. Stupanj polimerizacije (DP) hemiceluloze je oko 50-300. Hemiceluloza je vrlo hidrofilna, topljiva u lužinama i lako hidrolizira u kiselinama. [3]

Lignin je kompleksan ugljikovodikov polimer s alifatskim i aromatskim konstituentima (slika 10.). Oni potpuno netopljivi u većini otapala i ne mogu se razgraditi do monomernih jedinica. Lignin je potpuno amorfan i hidrofobne je prirode. To je spoj koji biljkama daje krutost. Smatra se da kompleks, trodimenzijski kopolimer alifatskih i aromatskih konstituenata vrlo velike molekulske mase. Identificirane su hidroksilne, metoksilne i karboksilne skupine. Utvrđeno je da lignin sadrži pet hidroksilnih i pet metoksilnih skupina po gradivoj jedinici. Smatralo se da je strukturna jedinica molekule lignin derivat 4-hidroksi-3-metoksi fenilpropana. Osnovna teorija u kemiji lignina je ta što ne postoji metoda koja bi omogućila da se lignin iz vlakna izolira u izvornom obliku. [3]

Lignin se razmatra kao termoplast i polimer koji ima staklasti prijelaz kod 90°C i temperature taljenja kod 170 °C. Ne hidrolizira u kiselinama, ali je topljiv u vrućim lužinama, lako oksidira te lako mogu kondenzirati s fenolom.[3]



Slika 10. Kemijska struktura hemiceluloze, lignina i pektina [3]

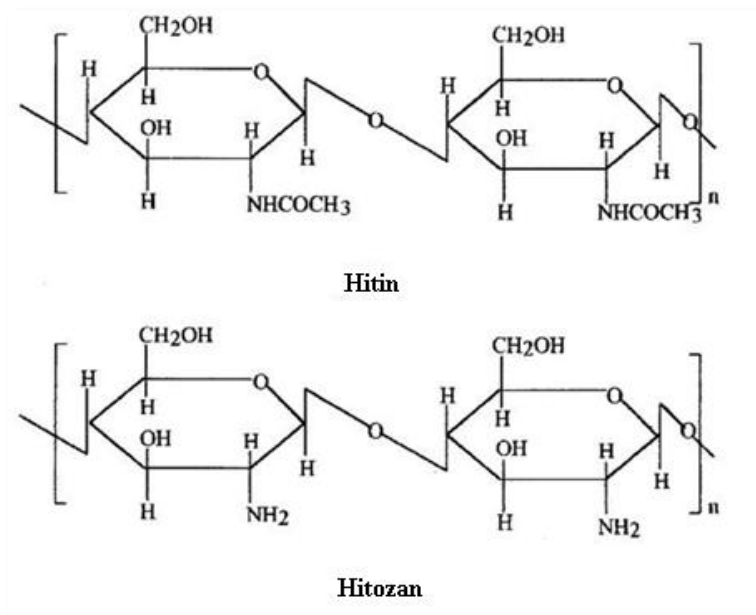
Pektini su zajednički naziv za heteropolisaharide. Oni biljkama daju fleksibilnost. Pektin je anionski polisaharidni kompleks sastavljen od β -1,4-vezanih ostataka D-

galakturonske kiseline, u kojima su karboksilne skupine uronske kiseline esterificirane metilom potpuno (HMP, visoki metoksi pektin) ili djelomično (LMP, niski metoksi pektin), Slika 10. Ovi lignocelulozni materijali imaju potencijala da se koriste kao sirovine u proizvodnji različitih industrijskih proizvoda i roba od proizvodnje papira, drva i kemikalija u različitim gorivima i naprednim materijalima, uključujući biorazgradive polimere. Tako primjerice, HMP oblik daje dobre filmove. Plastificiranjem je iz pektina agruma i škroba s velikim sadržajem amilaze dobivena mješavina koja daje čvrste, fleksibilne filmove visoke toplinske stabilnosti do 180°C. Pektin je također mješljiv s poli (vinilnim alkoholom) u svim omjerima. Potencijalna komercijalna primjena takvih filmova je za izradu vodotopljivih vrećica za deterđente i insekticide, topljive podloge i torbe, te za izradu medicinskog potrošnog materijala i uređaja. [3]

Hemiceluloza se može koristiti za fermentaciju mikroba u proizvodima veće dodane vrijednosti. Detoksificirani hemicelulozni hidrolizati koriste se kao sirovine bogate ksilozom za različite biotehnološke primjene uključujući mikrobnu proizvodnju etanola, ksilitola i biorazgradivog polimera poli(hidroksi-alkanoata) (PHA). Proizvodnjom PHA na osnovi obnovljivih izvora na bio-osnovi mogu se dobiti različiti derivati termoplastičnih PHA proizvoda ekonomski isplativijih u odnosu na plastike dobivene iz naftne osnove. [3]

Hitin i hitozan

Hitin je polisaharid pronađen u ljuskama rakova, jastoga, račića i insekata ili se može dobiti procesom fermentacije gljivica. Hitozan je deacilirani derivat hitina i čini vanjski ovojni člankonožaca. Strukturno je hitozan linearan polisaharid koji se sastoji od $\beta(1-4)$ D-glukozaminavezanih nasumičnim skupinama N-acetilglukozamina ovisno o stupnju deacetilacije polimera. Na slici 11. prikazana je struktura hitina i hitozana.[3]



Slika 11. Kemijska struktura hitina i hitozana [3]

U prirodnom obliku hitin je netopljiv, a hitozan je topljiv u vodi. Hitozan je topljiv u slabo kiselim otopinama što rezultira nastajanjem kationskog polimera velike gustoće naboja te mogu tvoriti komplekse polielektrolita širokog raspona anionskih polimera. Utvrđeno je da je hitozan netoksičan za oralnu primjenu kod ljudi pa ga je FDA odobrila kao dodatak hrani. [3]

Poznato je da enzimi, kao što su hitosanaza, lizozim i papain razgrađuju hitozan *in vitro*. *In vitro* razgradnja hitozana je prvenstvenose odvija zbog lizozima hidrolizom acetiliranih ostataka. Brzina razgradnje hitozana obrnuto je proporcionalna stupnju acetilacije i kristalnosti polimera. Visoko acetilirani oblici imaju malu brzinu razgradnje i mogu potrajati nekoliko mjeseci *in vivo*. Kemijska modifikacija hitozana može značajno utjecati na topljivost i brzinu razgradnje. Kemijskom modifikacijom hitozana dobivaju se materijali različitih fizikalnih i mehaničkih svojstava.[3]

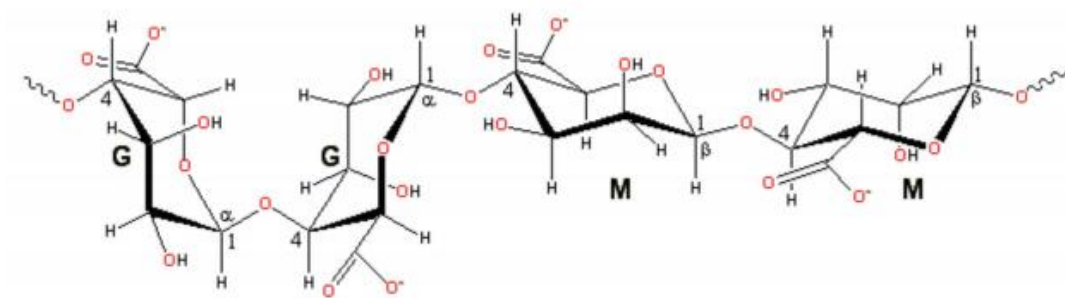
Ovi biopolimeri su biokompatibilni i imaju antimikrobnu aktivnosti i sposobnost adsorpcije iona teških metala. Također nalaze primjenu u kozmetičkoj industriji zbog njihove sposobnosti zadržavanja vode i svojstva hidratacije. Hitozan se oblikuje u membrane i matrice pogodne za različite namjene u inženjerstvu tkiva. Derivati hitina također se mogu koristiti kao nosači lijekova. Hitozan se koristio u razvoju termo osjetljivih materijala kao nosača za biomedicinske primjene. Zbog njihovih slabih uvjeta geliranja, hidrogelovi su našli potencijalnu primjenu kao lijekovi malih molekulskih masa i za lokaliziranu terapiju stanica. Visoka kemijska aktivnost hitozana, dovela je do razvoja hitozanskih lijekova namijenjenih u

terapiji karcinoma. Dobiveni su i ispitivani različiti gelovi, prašci i vlakna hitozana za različite primjene kao što su enkapsulacija, membranske barijere, materijale za izradu leća, izradu stanične kulture i kao inhibitori koagulacije krvi. Hitozan ima dobra svojstva formiranja filma pa se primjenjuje i za izrad uambalažnog materijala za pakiranje hrane. [3]

Guma

Guma se ubraja u skupinu polisaharida koji uvođenjem iona mogu stvarati gelove u otopini. Stupanj umreženja ovisi o različitim čimbenicima kao što su pH, vrsta iona i funkcionalna gustoća naboja tih polimera.[3]

Tako, alginska kiselina koja se nalazi u staničnoj stijenci i u međustaničnim prostorima smeđe alge doprinosi elastičnosti i čvrstoći morskih biljaka. Alginat je nerazgranat, binarni kopolimer β -D-manuronske kiseline i α -L-guluronske kiseline koje su međusobno povezane 1,4-glikozidnim vezama, što se vidi na slici 12.[3]



Slika 12. Struktura jednog lanca alginata[3]

Sastav alginata (omjer dviju uronskih kiselina i razmještaj njihovih sekvencija) razlikuju se ovisno o izvoru. Alginatise izdvajaju iz alga uporabom bazne otopine, a zatim reagiraju s kiselinom pri čemu nastaje alginska kiselina. Oni su polimeri velike molekulske mase koja iznosi 500 kDa. Alginska kiselina tvori vodotopljive soli s jednovalentnim kationima, aminima niske molekulske mase i kvarternim amonijevim spojevima. Zbog svoje netoksičnosti, alginat se koristi kao aditiv u prehrani i kao zgušnjivač u preljevima za salatu i sladoledu. Alginatni gelovi nalaze primjenu u sustavima za kontrolirano otpuštanje lijekova. Primjenjuju se za enkapsulaciju različitih herbicida, mikroorganizama i stanica. Iako se alginati intenzivno istražuju kao biomaterijali, njihov najveći nedostatak za proizvodnju alginatnih materijala je njihova nemogućnost da se enzimski razgrade u sisavcima. [3]

3.1.1.2. Polipeptidi (proteini)

Proteini se definiraju kao prirodni polimeri koji tvore amorfne trodimenzijske strukture stabilizirane uglavnom nekovalentnim interakcijama. Funkcionalna svojstva ovih materijala značajno ovise o heterogenosti strukture, toplinskoj osjetljivosti i hidrofilnom ponašanju proteina. Brojni biljni i životinjski proteini obično se koriste kao biorazgradivi polimeri. [3]

Pšenični gluten

Dok suho pšenično brašno sadrži od 9-13% proteina i 75-80% škroba, pšenični gluten sastoji se uglavnom od proteina koje pohranjuje pšenica (70-80%, na suhu tvar) s tragovima škroba i ne škrobnih polisaharida (10-14%), lipida (6-8%) i minerala (0,8-1,4%). Osborne razlikuje četiri vrste proteina pšenice podjeljenih na osnovi topljivosti u različitim otapalima, a to su albumin, globulin, gliadin i glutenin. Albumini i globulini (15-22% od ukupnih proteina), koji su topljivi u vodi i otopinama soli, uklanjaju se sa granulama škroba tijekom prerade glutena. Za razliku od tog, gliadini koji su topljivi u alkoholu i glutenini, koji su topljivi (ili barem dispergirani) u razrijeđenim kiselinama ili alkalnim otopinama, skupljaju se u glutenu. [3]

Molekule gliadina mogu stupiti u interakcije međusobno ili s molekulama glutenina preko hidrofobnih interakcija i vodikovih veza. U potpuno hidratnom stanju gliadin pokazuje viskozna svojstva i značajnu elastičnost. Tehnolozi smatraju da je gliadin odgovoran za istežljivost tijesta od pšeničnog brašna i da djeluju kao punilo koje smanjuje interakcije glutenina. Bitan pšenični gluten predstavlja kohezijsku i elastičnu masu koja preostaje nakon ispiranja škroba iz tijesta napravljenog od pšeničnog brašna. Komercijalno se gluten dobiva kao nus-proizvod proizvodnje pšeničnog škroba mokrim mljevenjem.[3]

Pšenični gluten je prikladan za primjenu u prehrambenoj i neprehrambenoj industriji. Glavna primjena je u pekarskoj industriji, gdje se koristi za ojačavanje slabog brašna što ga čini prikladnim za pečenje kruha. Druga potencijalna primjena glutena je vrlo raznolika: za izradu površinskih premaza za papir, biorazgradivih plastičnih filmova za poljoprivrednu namjenu, torbi s gnojivom koje su topljive u vodi, za deterdžente, kozmetiku, filtere cigareta, kao dodatak i u formi oblikovanih predmeta. Materijali temeljeni na pšeničnom glutenu su homogeni, prozirni, mehanički čvrsti i relativno otporni na vodu. Oni su biorazgradivi i

prvenstveno biokompatibilni, osim nekih specifičnih karakteristika pšeničnog glutena kao što je alergenost. [3]

Protein soje

Najznačajnija primjena zrna soje je u prehrambenoj industriji jer služi kao izvor ulja, dok se protein soje koncentrira i izolira odmah u industrijskoj proizvodnji ulja kao dodatni produkt. Protein soje je kompleksna smjesa proteina različitih molekulskih svojstava. Glavni proteini zrna soje imaju molekulsku masu između 200 do 600 kDa. Većina proteina soje su globulini (~90%), koji se mogu odvojiti u 2S, 7S, 11S i 15S ovisno o koeficijentima sedimentacije. Frakcije 7S i 11S predstavljaju glavne frakcije koje čine 37% i 31% ukupno sadržanih proteina i imaju sposobnost polimerizacije. Protein soje koji se koristi u prehrambenoj industriji dijeli se na sojino brašno, koncentrat ili izolat ovisno o sadržaju proteina. Sojino brašno sadrži 50-59% proteina, a dobiva se mljevenjem odmašćenih sojinih pahuljica. Sojin proteinski koncentrat sadrži 65-72% proteina, a dobiva se vodenom ekstrakcijom ili procesom ispiranja kiselinom. Izolirani protein soje sadrži više od 90% proteina, a dobiva se vodenom ili blago lužnatom ekstrakcijom praćenom izoelektričnim taloženjem. [3]

Protein soje je bogat i relativno jeftin izvor sastojaka za razne prehrambene primjene. Protein soje se također upotrebljava u hrani za dojenčad, u pekarstvu, te mesnim i mliječnim proizvodima. Upotreba proteina soje kao aditiva za formiranje filma doprinosi važnosti zrna soje i stvara nova tržišta za protein soje. Protein soje je održiv i obnovljiv izvor za proizvodnju jestivih i ekološki prihvatljivih biorazgradivih filmova. Filmovi proteina soje su elastični, glatki, prozirni i bistri u usporedbi s drugim filmovima biljnih proteina. Ovi filmovi imaju dobra mehanička svojstva ali su općenito slabo otporni na vodu. Filmovi proteina soje obično se pripremaju sušenjem tankih slojeva izlivanjem otopine. Biorazgradive plastike također se proizvode iz sojinog izolata i koncentrata procesom toplinskog prešanja. [3]

Kolagen i želatina

Kolagen je bogat proteinski sastojak vezivnog tkiva kralježnjaka (oko 50% od ukupnog ljudskog proteina) i bezkralježnjaka. Slično kao celuloza u biljkama, molekule kolagena podržavaju mehanička naprezanja na matricu niskog modula. Kolagen je polimer štapičaste strukture duljine oko 300 nm, molekulske mase 300 000. U ljudskom tijelu do sada

je identificirano više od dvadeset i dva različita tipa kolagena, a najčešći su tip I-IV. Kolagen Tipa I je najzastupljeniji protein kod sisavaca. Kolagen tipa I se sastoji od tri polipeptidne podjedinice sličnog sastava aminokiselina. Svaki polipeptid se sastoji od oko 1050 aminokiselina, koje sadrže oko 33% glicina, 25% prolina i 25% hidroksiprolina s relativno dosta lizina. Kolagen je hidrofilan protein zbog velike količine kiselih, baznih i hidroksiliranih ostataka aminokiselina u odnosu na lipofilni ostatak. Zbog toga kolageni bubre u polarnim kapljevinama visokog parametra topljivosti.[3]

Kolagen u tijelu podliježe enzimskoj razgradnji pomoću enzima, kao što su kolagenaza metaloproteinaza pri čemu nastaju odgovarajuće amino kiseline. Zbog njihove sklonosti enzimskoj razgradnji proveden je veliki broj istraživanja za različite primjene a proučena su fizikalno-kemijska, mehanička i biološka svojstva. Kolagen je uglavnom topljiv u kiselim vodenim otopinama i a može se preraditi u različite oblike kao što su ploče, cijevčice, spužve, pjene, nanovlaknaste matrice, prah, otopine i disperzije za ubrizgavanje. Istraživanja su pokazala da se brzina razgradnje kolagena koji se koriste u biomedicinske svrhe može povećati enzimskim predtretmanom ili umreživanjem različitim umreživalima. [3]

Kolagen tipa I nalazi se u visokim koncentracijama u tetivama, koži, kostima i tankom sloju vezivnog tkiva, koji je zato pogodan i bogat izvor izdvajanja ovog prirodnog polimera. Glavni izvor kolagena koji se koristi za industrijske primjene su goveđa ili svinjska koža, i goveđa ili konjska Ahilova tetiva. Toplinska ili kemijska disocijacija kolagenskih polipeptidnih lanaca daje proizvod poznat kao želatina. Netopljivi kolagen se prevodi u topljivu želatinu kiselim ili lužnatim/vapno (blagom i sporom) postupkom. Dva su osnovna procesa komercijalne proizvodnje želatine. U prvom procesu, kolagen u koži ili demineraliziranim kostima se djelomično polimerizira produljenim djelovanjem vapna koje razara kovalentna umreženja. Hidroliza koja se odvija rezultira značajnim oslobađanjem kolagenog materijala koji je otopljen pri neutralnom pH kod temperature od 60-90°C (želatina Tipa B). Kiseli proces (želatina Tipa A) uključuje kožu ili kosti u razrjeđenoj kiselini nakon čega slijedi ekstrakcija kod kiselog pH. [3]

Svojstva kolagena i želatine su od velikog interesa za različite primjene, kao što su kirurgija (implantati; zavoji za rane), kemija kože (štavljenje), farmacija (proizvodnja kapsula; vezivanje tableta) i znanost o hrani (gelovi; jestivi filmovi). Navodno se oko 65% svjetske proizvodnje želatine upotrebljava u prehrani, 20% u fotografskoj primjeni, 10% u farmaceutskim proizvodima i 5% u drugim specijaliziranim i industrijskim primjenama. Kolagen se intenzivno istražuje za lokaliziranu isporuku lijekova niskih molekulskih masa

uključujući antibiotike. Filmovi kolagena obično se koriste za pripremu jestive ovojnice za kobasice. Želatina se uspješno koristi za dobivanje prozirnih, elastičnih, na vodu otpornih filmova nepropusnih za kisik. Ovi filmovi se dobivaju hlađenjem i sušenjem vodene otopine koji sadrže želatinu. Želatina se također koristi kao sirovina za izradu fotografskih filmova i mikrokapsuliranih aroma, vitamina i sladila.[3]

Kazein i kazeinati

Kazein je osnovni protein mlijeka, i predstavlja 80% ukupnih proteina mlijeka, on je fosfoprotein koji se može izdvojiti u različite elektroforetske frakcije, α_1 -kazein, α_2 -kazein, β -kazein and κ -kazein koji se razlikuju po primarnoj, sekundarnoj i tercijarnoj strukturi i molekulskoj masi. Te četiri različite vrste kazeina nalaze se u kravljem mlijeku u omjeru 4:1:4:1. Kazein postoji u obliku micela koje sadrže sve četiri kazeinske specije i stvaraju kompleksu s koloidnim kalcijevim fosfatom. Kazeinske micelle su stabilne pri većini procesa obrade mlijeka kao što su zagrijavanje, sabijanje i homogenizacija. Cjelovitost micela je zadržana zbog jakih elektrostatskih i vodikovih veza, i hidrofobnih interakcija.[3]

Kazein i kazeinati su pogodni za brojne prehramene i neprehrambene primjene kao u industriji, osobito za ljepila, premaze za papir, boje, tekstilna vlakna i plastike. Oko 70 do 80% kazeina proizvedenog u svijetu koristi se kao dodatak prehrani. Svojstvo kazeina da stvara film koristi se za poboljšanje izgleda brjnih prehrambenih proizvoda, za proizvodnju vodotopljivih vrećica, ili za proizvodnju etiketa za označavanje podrijetla i kvalitete sireva ili kao prevlaka za različite namjene kako bi se osiguralo zadržavanje aditiva i vlažnosti hrane te za enkapsuliranje polinezasićenih lipida u hrani namijenjenoj prehrani životinja.

Kazeinski jestivi filmovi su atraktivni za prehrambenu primjenu zbog njihove visoke prehrambene kvalitete, odličnih senzorskih svojstava i potencijalno za odgovarajuću zaštitu prehramenih proizvoda od utjecaja okoliša. Mehanička svojstva kazeinskih i kazeinatnih filmova optimalna su za brojne primjene jer nisu niti prežilavi niti prekrti. Filmovi kazeina i kazeinata otapaju se gotovo odmah u vodi što ih čini poželjnim materijalom u prehrambenoj industriji.[3]

Proteini sirutke

Proteini sirutke su oni proteini koji ostaju u mliječnom serumu nakon pH/sirišta koagulacije kazeina tijekom izrade sira ili kazeina. Proteini sirutke, koji predstavljaju oko 20% ukupnih proteina mlijeka mješavine su proteina različitih funkcionalnih svojstava. Pet glavnih proteina su α -laktoalbumini, β -laktoglobulini, goveđi serumski albumini, imunoglobulini i proteozni peptoni. α -laktoalbumini, β -laktoglobulini i goveđi serumski albumin uključuju 57, 19 i 7% ukupnog proteina sirutke. Frakcije imunoglobulina i proteoznih peptona predstavljaju ostatak proteina sirutke. Proteini sirutke su kuglasti i topljivi kod pH 4.6. [3]

Industrijski postupci koji se koriste za izdvajanje proteina sirutke su ultrafiltracija, reverzna osmoza, filtracija gela, elektrodijaliza i kromatografija ionske izmjene. Frakcionirani sastojci sirutke različitih stupnjeva koncentracije mogu se dobiti kombiniranjem dvaju ili više gore navedenih procesa izdvajanja. Proteini sirutke mogu se podijeliti s obzirom na sastav, a posebno se dijele prema količini proteina. Koncentrirani protein sirutke (WPC) sadrži 25-80% proteina. Izolirani protein sirutke (WPI) gotovo je u potpunosti protein (>90%).[3]

Protein sirutke, dobiva se kao nusprodukt u industriji sira, ima odlična prehrambena i funkcionalna svojstva i potencijal da se koristi za prehranu ljudi i životinja. Svojstva formiranja filma proteina sirutke koriste se za proizvodnju prozirnih, elastičnih, bezbojnih i bezmirisnih filmova, kao i oni proizvedeni iz kazeina. Upotreba proteina sirutke za proizvodnju jestivog amalažnog materijala u formi filma donosi nekoliko ekoloških prednosti zbog biorazgradivosti filma i njegove sposobnosti da kontrolira vlagu, ugljikov dioksid, kisik, lipide, mirise i prijenos arome. Ova svojstva nude potencijal za dulji vijek trajanja brojnih prehrambenih proizvoda, zadržavanjem kvalitete proizvoda. [3]

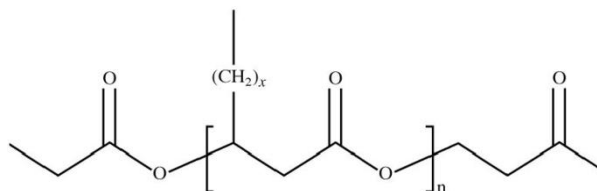
3.1.2. Biopolimeri proizvedeni direktno iz prirode ili genetski modificiranih organizama

3.1.2.1. Mikrobnii poliesteri

Mikrobnii poliesteri se proizvode biosintetskom funkcijom mikroorganizama i brze biorazgradnje mikroorganizmima i unutar tijela većih životinja, uključujući i ljude. U području medicine, mogu se upotrijebiti kao implantati i nosači lijekova. [3]

Polihidroksi-alkanoat (PHA)

Poli(hidroksi-alkanoat) su porodica međustaničnih biopolimera sintetiziranih pomoću bakterija kao međustanični ugljik i granule koje skladište energiju (Slika 13.).



Slika 13. Kemijska struktura poli(hidroksi-alkanoata)[3]

Ovisno o uvjetima rasta, bakterijskom soju i izvoru ugljika, molekulska masa ovih poliestera kreće se od nekoliko desetaka do nekoliko stotina tisuća. Bakterijski sintetiziran PHA privukao je pažnju jer se može prozvesti iz raznih obnovljivih izvora i zaista je biorazgradiv i vrlo biokompatibilan termoplastičan materijal.[3]

Svojstva poput plastike i biorazgradivost PHA predstavljaju potencijalnu odgovarajuću zamjenu nerazgradivog polietilena i polipropilena. Bili su brojni pokušaji da se PHA proizvede kao ekološki razgradljiv termoplast. PHA ima obećavajući potencijal za primjenu kao ambalažnog materijala za pakiranje hrane. Međutim, obzirom na visoke troškove proizvodnje, samo nekoliko dobavljača postoji na tržištu. [3]

Postoji preko 90 različitih vrsta PHA koji se sastoje od različitih monomera. Neki PHA se ponašaju slično konvencionalnoj plastici kao što su polietilen i polipropilen, dok su drugi elastomeri. [3]

Poli-3-hidroksi-butirat (PHB)

Uz PHA polimere, poli-3-hidroksi-butirat je najčešći predstavnik; pripada kratko lančanim PHA sa monomerima koji sadrže 4-5 ugljikova atoma. ICI razvija biosintetski proces za proizvodnju PHB, na bazi fermentacije šećera bakterijom *Alcaligenes eutrophus*. PHB homopolimer, slično kao PHA homopolimeri, ima visoko kristalnu strukturu izrazito je krt i relativno hidrofoban. Zbog toga je vrijeme *in vivo* razgradnje PHA homopolimera reda veličine jedne godine. [3]

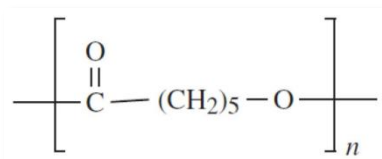
PHB ima najlošija mehanička svojstva u odnosu na njegove kopolimere. Brojni su pokušaji napravljeni kako bi se poboljšala mehanička svojstva PHB. Tako su Iwata i suradnici [7] pripremili jednoosno orijentirani film PHB dovoljne čvrstoće i fleksibilnosti hladnim izvlačenjem iz amornog predoblika kod temperature ispod ali blizu temperature staklastog prijelaza. Talina kristalizira, a filovi izliveni iz otopine PHB su obično vrlo kruti, a orijentacija je kritična pa je teško dobiti konzistentan materijal.

Trenutna tehnologija proizvodnje nije u mogućnosti da proizvede PHB koji bi bio konkurentan konvencionalnim plastikama kao što su polietilen, polipropilen ili polistiren koji se proizvode u velikim količinama stoga je primjena PHB kao ekološki prihvatljivog materijala za pakiranje još uvijek nerealna. Zbog toga su istraživanja usmjerena na biosintezu PHB s nekonvencionalnim strukturama koje mogu rezultirati novim svojstvima i novim primjenama PHB-a. [3]

Utvrđeno je da PHB ima malu toksičnost, djelomično zbog činjenice da se razgrađuje *in vivo* u 3-hidroksimaslačnu kiselinu, koja je normalni sastojak ljudske krvi. Istraživanja usmjerena na primjenu ovih polimera uključuju kontrolirano otpuštanje lijeka, umjetnu kožu i srčane zaliske kao i industrijsku primjenu medicinskog potrošnog materijala. [3]

Poli-ε-kaprolakton (PCL)

Polikaprolakton je alifatski poliester, slika 14., koji se dobiva polimerizacijom otvaranjem prstena relativno jeftinog monomera ε-kaprolaktona. Ovaj poliester se lako prerađuje budući je topljiv u širokom rasponu organskih otapala.



Slika 14. Kemijska struktura polikaprolaktona [3]

PCL pokazuje nekoliko neuobičajenih svojstava koja nisu pronađena kod drugih alifatskih poliester. Vrijedna pažnje je njegova iznimno niska temperatura staklastog prijelaza od -62°C i njegova niska temperatura taljenja od 57°C. Drugo neuobičajno svojstvo PCL-a je njegova visoka toplinska stabilnost. Dok drugi alifatski poliesteri imaju temperaturu razgradnje između 235 i 255°C, kod PCL-a iznosi 350°C. PCL ima nisku rasteznu čvrstoću (oko 23MPa) ali iznimno visoko produljenje nakon loma (4700%). Dodatno, ε-kaprolakton se može kopolimerizirati s brojnim drugim monomerima (npr. etilen oksid, kloropren, δ-

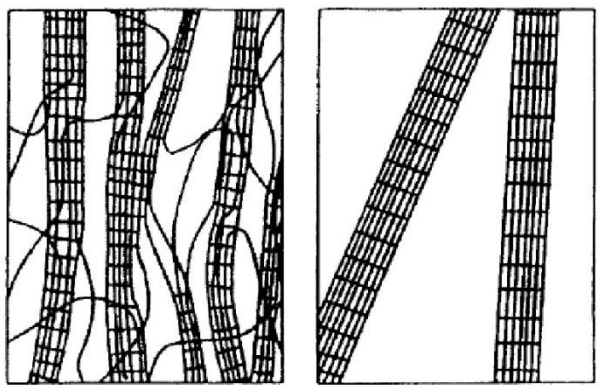
valerolakton, 4-vinilanisol, stiren, metil metakrilat, vinilacetat). Posebno su značajni kopolimeri ϵ -kaprolaktona i laktidne kiseline (mliječne kiseline) koji se intenzivno proučavaju. [8] [3]

PCL podliježe hidrolitičkoj razgradnji zbog prisutne hidrolitički labilne alifatske esterske veze; ali brzina razgradnje mu je vrlo spora (2-3 godine). PCL je semikristalan polimer niske temperature staklastog prijelaza oko -60°C . Prema tome, PCL se pri sobnoj temperaturi nalazi u gumastom. U odnosu na uobičajene alifatske poliestere, ovo je neobično svojstvo, koje nesumnjivo doprinosi visokoj propusnosti PCL-a za brojne terapijske lijekove. Zbog spore razgradnje, visoke propusnosti brojnih lijekova i netoksičnosti, PCL se ranije istraživao kao dugoročni nosač lijekova i cjepiva. Provode se brojna istraživanja razvoja različitih nosača lijekova mikro- i nano- veličina na osnovi PCL-a. Zbog svoje odlične biokompatibilnosti, PCL je istraživao kao konstrukcijski materijal (podloga) u tkivnom inženjerstvu. [3]

3.1.2.2. Bakterijska celuloza (BC)

Bakterijska celuloza pripada specifičnim proizvodima primarnog metabolizma i uglavnom kao zaštitna prevlaka, dok biljna celuloza ima strukturnu ulogu. Celuloza je sintetizirana bakterijom koja pripada rodovima *Acetobacter*, *Rhizobium*, *Agrobacterium* i *Sarcina*. Najučinkovitiji proizvođači su Gram-negativne bakterije, kao što su bakterije octene kiseline *Acetobacter xylinum* (reklasificirana kao *Gluconacetobacter xylinus*) koje se koriste kao modelni mikroorganizmi za osnovna i primjenjena istraživanja celuloze. [3]

Opsežnim istraživanjima bakterijske celuloze utvrđeno je da je kemijski identična biljnoj celulozi, ali se njena makromolekulna struktura i svojstva razlikuju (Slika 15.).



Slika 15. Shematski prikaz mikrovlakna bakterijske celuloze u usporedbi s vlaknima biljne celuloze[3]

Lanci bakterijske celuloze koji nastaju oni se međusobno spajaju i tvore subfibrile, širine oko 1,5 nm te se ubrajaju u tanja prirodna vlakna, u odnosu na subelementarna vlakna celuloze koja su uočena u kambiju nekih biljaka i sluznici. Subfibrili bakterijske celuloze kristaliziraju u mikrofibrile, a oni dalje u snopove a zatim u trake. Dimenzije traka su debljine 3-4 nm i širine 70-80 nm, dok je širina celuloznih vlakana dobivenih iz pulpe breze ili bora dvostruko veća $1,4-4 \cdot 10^{-2}$ (debljina) i $3,0-7,5 \cdot 10^{-2}$ mm (širina).[3]

Bakterijska celuloza se također razlikuje od biljne celuloze po visokom indeksu kristalnosti (iznad 60%) i različitim stupnjem polimerizacije (DP), obično između 2000 i 6000, ali u nekim slučajevima dostižu čak 16000 ili 20000, dok se u prosjeku DP polimera biljke mijenja od 13000 do 14000.[3]

Jedna od najznačajnijih značajki bakterijske celuloze jest njena kemijska čistoća koja se razlikuje u odnosu na celulozu iz biljke, što se obično pripisuje prisutnoj hemicelulozi i ligninu čije je uklanjanje dosta teško. Zbog jedinstvenih svojstava, koja su posljedica ultrafine mrežaste strukture, bakterijska celuloza ima brojne primjene u industriji papira, tekstila i prehrambenoj industriji, i kao biomaterijal u kozmetici i medicini. Šira primjena ovih polisaharida očito ovisi o veličini proizvodnje i cijeni koštanja.[3]

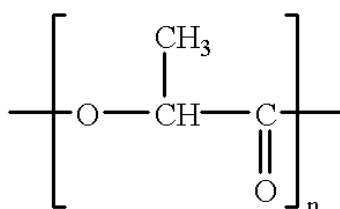
3.1.2.3. Biopolimeri (poliesteri) sintetizirani iz bio-detivatnih monomera

Ova kategorija biopolimera pripada biorazgradivim poliesterima koji se dobivaju polikondenzacijom ili polimerizacijom otvaranja prstena biološki dobivenih monomera.[3]

Poli(laktidna kiselina) ili polilaktid (PLA)

Poli(laktidna kiselina), polilaktid ili skraćeno PLA (slika 16.), biorazgradivi je termoplastični poliester. U zadnjih nekoliko desetljeća intenzivno se istražuje da bi zamjenio klasične polimere dobivene iz fosilnih goriva, s jednakim ili boljim kemijskim, mehaničkim i biološkim svojstvima. Budući da se ubraja u skupinu poliestera, dakle biorazgradivu plastiku koja ima potencijalno hidrolizirajuće veze, PLA može konkurirati petokemijski dobivenim polimerima.[9]

Laktidi iz kojih se proizvodi PLAmogu se dobiti mikrobiološkom fermentacijom poljoprivrednih nusproizvoda, uglavnom iz tvari koje su bogate ugljikovodicima. U svojoj strukturi ima polimernu spiralu s ortorombskom ćelijom, a postoji u tri stereokemijska oblika (postojanje više kristalnih struktura materijala u čvrstom stanju identičnog kemijskog sastava): poli (L-laktid) (PLLA), poli (D-laktid) (PDLA) i poli (DL-laktid) (PDLLA). [9]



Slika 16. Kemijska struktura poli(laktidne kiseline)[3]

Laktidna, mliječna kiselina ili 2-hidroksipropionska kiselina, CH₃CH(OH)COOH, organska je kiselina, iz skupine hidroksikarbonskih kiselina. Jedna je od najmanjih optički aktivnih molekula, može biti ili L(+) ili D(-) stereoizomer. Dobiva se iz biljaka djelovanjem mikroorganizama, te iz životinjskih proizvoda djelovanjem anaerobnih bakterija (nalazimo je u kiselom mlijeku, kiselom zelju, siru). Također se može dobiti iz intermedijara koji potječu od obnovljivih izvora energije (acetaldehid, etanol), iz kemijskih derivata dobivenih iz ugljena (acetilen) ili iz ulja (etilen). [9]

Mliječna kiselina kao L(+) stereoizomer nalazi se u sustavima sisavaca, dok se oba stereoizomera mogu naći kod bakterija. Sintetizira se iz piruvata u uvjetima s smanjenom prisutnošću kisika reakcijom dehidrogenacije. Fermentativni produkti se najčešće dobivaju pomoću grupe bakterija mliječne kiseline koje pretvaraju heksozu u mliječnu kiselinu, no mogu se dobiti i pomoću drugih bakterija, gljivica i kvasaca. Bakterije mliječne kiseline mogu proizvesti oba stereoizomera i različite bioprodukte. Fermentacija se može provoditi kao kontinuirani proces ili u šarži, a pritom treba voditi računa o pH vrijednosti, temperaturi, tlaku te miješanju. [9]

Da bi se mliječna kiselina mogla koristiti za polimerizaciju, treba ju odvojiti od fermentacijske juhe, neutralizirati lužinom, filtrirati, zgnusnuti i zakiseliti. Tako dobivena mliječna kiselina visoke je čistoće.[9]

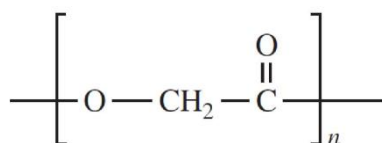
PLA makromolekula ima oblik polimernog heliksa, sa ortombskim jediničnim ćelijama. Svojstva mu ovise o izomerima mliječne kiseline koji ulaze u proces polimerizacije, procesnoj temperaturi, vremenu žarenja i molekulskoj masi. Prizoran je, bezbojan termoplast, sličan polistirenu. Može se, poput svih termoplasta, razvlačiti u filmove i vlakna. [9]

Zbog stereoregularnog mikrostrukturiranog lanca, optički čisti polilaktid: PLLA i PDLA, imaju semikristaliničnu strukturu. Udio kristalne faze smanjuje se padom stereoregularnosti lanca, a ispod 43% optički čista kristalizacija više nije moguća. PLLA je produkt polimerizacije L-laktida, sa kristalnošću oko 37%. Temperatura staklastog prijelaza (T_g) nalazi se između 50 i 70 °C, a temperatura taljenja (T_m) između 173 i 178 °C. [9]

Poli(L-laktid) je sporo razgrađujući polimer u usporedbi s poliglikolidom, ima dobru istezljivu čvrstoću, nisku rastezljivost i visok modul (oko 4.8 GPa) i stoga se uzima u obzir kao idealni biomaterijal za nosive aplikacije, kao što su ortopedski fiksacijski uređaji. Siguran je i za primjenu u pakiranju hrane. [3]

Poliglikolna kiselina (PGA)

Poliglikolna kiselina je biorazgradiv, termoplastičan materijal i najjednostavniji linearni, alifatski poliester (Slika 17.). PGA je poznata od 1954. godine kao žilav polimer koji formira vlakna. [3]



Slika 17. Kemijska struktura poliglikolne kiseline[3]

Poliglikolid ima temperaturu staklastog prijelaza između 35-40°C i temperaturu taljenja između 225 i 230°C. PGA također ima viši stupanj kristalnosti, oko 45-55%, što rezultira netopljivošću u vodi. Topljivost ovog poliestera je donekle jedinstvena, time da je njegov oblik velike molekulske mase netopljiv u skoro svim zajedničkim organskim otapalima (acetone, diklorometan, kloroform, etil acetat, tetrahidrofuran), dok se oligomeri male molekulske mase dovoljno razlikuju u njihovim fizičkim svojstvima da budu topljiviji.

Međutim, poliglikolid je topljiv u fluoriranim otapalima kao što je heksafluoroizopropanol (HFIP) i heksafluoroaceton seskvihidrat, koji se mogu koristiti za pripremu polimernih otopina velike molekulske mase za rotacijsko pređenje i pripremu filma. PGA vlakna imaju visoku čvrstoću i modul (7GPa) i osobito je krut. [3]

Poliglikol je karakteriziran s hidrolitičkom nestabilnosti zbog prisutnosti esterskih veza u glavnom lancu. Proces razgradnje je erozivni i čini se da se odvija u dva koraka tijekom kojih se polimer prevodi u monomer glikolnu kiselinu. Prvo voda difundira u amorfna (nekristalna) područja polimerne matrice, odcjepljuje se esterska veza. Drugi korak počinje nakon erozije amorfni područja, pri čemu ostaje kristalni dio polimera podložan hidrolitičkom napadu. Nakon raspada kristalnih područja polimerni lanac se razori.[3]

Tradicionalna uloga PGA kao biorazgradivog materijala za šavove dovela je do njenog vrednovanja u drugim biomedicinskim područjima. Implantabilni medicinski uređaji proizvode se s PGA, uključujući anastomozne prstenove, šipke, ploče i vijke. Također se istražuje njegova primjena u inženjerstvu tkiva ili za kontroliranu dostavu lijekova.[3]

3.2. SINTETSKI BIORAZGRADIVI POLIMERI

3.2.1. Alifatski poliesteri

Poliester se ubraja u kategoriju polimera koji sadrže estersku funkcionalnu skupinu u osnovnom lancu. Alifatski poliesteri su biorazgradivi ali često im nedostaju dobra toplinska i mehanička svojstva. Za razliku od njih aromatski poliesteri, kao što je polietilen tereftalat (PET), imaju odlična svojstva materijala, ali su otporni na napad mikroba. Među biorazgradivim polimerima, polimerne strukture koje se baziraju na alifatskim poliesterima posebno su važne jer su manje ili više osjetljive na hidrolitičku razgradnju, zanimljiva osobina s obzirom na činjenicu da živi sustavi funkcioniraju u vodenom mediju. Samo neki od tih alifatskih poliestera su enzimatski razgradivi. Manji broj je biorazgradiv i još manji broj se može bioreciklirati. [3]

3.2.1.1. Poliglikolna kiselina (PGA), polilaktidna kiselina (PLA) i njihovi kopolimeri

Poliglikolna kiselina (PGA), polilaktidna kiselina (PLA) i njihovi kopolimeri najčešće su korišteni sintetski razgradivi polimeri u medicini. PGA se dobiva s više različitih postupaka počevši s različitim materijalima:

1. polikondenzacijom glikolne kiseline
2. polimerizacijom otvaranja prstena glikolida
3. polikondenzacijom halogenoacetata u čvrstom stanju [3]

Polikondenzacija glikolne kiseline je najjednostavniji postupak dobivanja PGA, ali nije najuspješniji jer daje produkte male molekulske mase. Najčešća sinteza dobivanja polimera visoke molekulske mase je polimerizacija otvaranja prstena glikolida, cikličkog diestera glikolne kiseline.[3]

Usprkos njegovoj niskoj topljivosti, ovaj polimer dobiva se u različitim oblicima i strukturama. Ekstruzijom, injekcijskim i kompresijskim oblikovanjem kao i ispiranjem čestica i lijevanjem iz otopine, neke su od tehnika koje se koriste za dobivanje različitih struktura poliglikolida za biomedicinske primjene.[3]

Zbog svoje hidrofilne prirode, kirurški šavovi izrađeni od PGA imaju tendenciju da brzo gube mehaničku čvrstoću, obično nakon perioda od dva do četiri tjedna nakon implantacije. Kako bi se svojstva PGA materijala prilagodila za šire područje primjene, istraživači intenzivno istražuju kopolimere PGA s hidrofobnijom PLA. [3]

Tri su moguća načina polimerizacije mliječne kiseline:

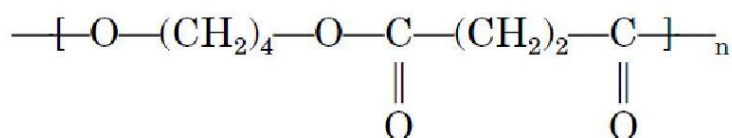
1. Direktna kondenzacijska polimerizacija
2. Direktna polikondenzacija u azeotropnoj otopini (azeotrop je mješavina 2 ili više kemijske tekućine u takvom omjeru da se njihov sastav ne može promijeniti jednostavnom destilacijom. To se događa zbog toga jer kada azeotropna počne ključati, nastala para ima isti omjer sastojaka kao i originalna mješavina);
3. Polimerizacijom direktnog dobivanja laktida. [3]

U novije vrijeme PLA, PGA i njihovi kopolimeri kombinirani su s bioaktivnom keramikom kao što su čestice biostakla i hidroksiapatit koji stimuliraju regeneraciju kosti a

istovremeno poboljšavaju mehaničku čvrstoću kompozitnog materijala. Istraživani su u velikom broju za primjenu kod transporta lijekova. [3]

Poli(butilen-sukcinat)(PBS)

Poli(butilen-sukcinat) (Slika 18), kemijski sintetiziran polikondenzacijom, je komosintetski poliester relativno visoke temperature taljenja ($T_m \sim 113^\circ\text{C}$) i odgovarajućim mehaničkim svojstvima, koja su usporediva s onim polimerima koji nalaze široku primjenu kao što su polietilen i polipropilen. PBS je termoplastičan, alifatski poliester s brojnim zanimljivim svojstvima uključujući biorazgradivost, laku preradu iz taline i toplinsku i kemijsku otpornost. Dodatno ima odlična svojstva prerade u području izrade različitih tekstilnih vlakana. Međutim, druga svojstva PBS-a kao što je viskoznost taline, čvrstoća taline, mekoća i barijerna svojstva se još uvijek smatraju nedovoljnim za različite zahtjevnije primjene. [3]



Slika 18. Kemijska struktura poli(butilen-sukcinata)[3]

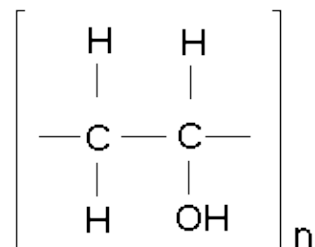
PBS ima relativno malu brzinu biorazgradnje zbog njegove velike brzine kristalizacije i visoke kristalnosti. Za poboljšanje fizičkih svojstava, šireg područja primjene i povećanja biorazgradivosti PBS-a, korišteni su različiti pristupi, kao što su fizičko zamiješavanje, kopolimerizacija ili dobivanje kompozita. Zahvaljujući odličnoj preradljivosti PBS-a može se prerada provesti u konvencionalnoj opremi za poliolefine u području temperatura $160\text{--}200^\circ\text{C}$. Injekcijsko prešanje, ekstruzija i propuhivanje prikladni su za preradu PBS-a. [3]

Njegova primjena uključuje malč filmove, pribor za jelo, spremnike, folije za pakiranje, torbe i higijenske proizvode koji se mogu otopiti u vodi. [3]

3.2.2. Poli(vinil-alkohol) (PVOH) i poli(vinil-acetat) (PVA)

Poli(vinil-alkohol) je najlakše biorazgradiv od vinilnih polimera. Za razliku od vinilnih polimera, PVOH nije pripremljen polimerizacijom odgovarajućeg monomera. Monomer, vinil alkohol, gotovo isključivo postoji u tautomernom obliku, acetaldehid. PVOH

se umjesto toga proizvodi djelomičnom ili potpunom hidrolizom poli(vinil-acetata) kako bi se uklonile acetatne skupine (Slika 19.). PVOH ima točku taljenja od 180 do 190°C. Ima molekulsku masu između 26300 i 30000 a stupanj hidrolize od 86.5 do 89%.[3]



Slika 19. Kemijska struktura poli(vinik-alkohola)[3]

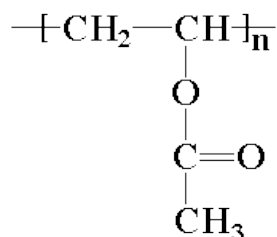
PVOH je bez mirisa i okusa, djelomično proziran, praškastih granula bijele ili krem boje. Koristi se kao vlažni barijerni film za tablete koje su dodatak prehrani i za hranu koja sadrži inkluzije ili suha hrana s inkluzijama kojoj je potrebna zaštita od upijanja vlage. PVOH spada u polimere topljive u vodi. U kontekstu primjene, topljivost i brzina otapanja su važne karakteristike. [3]

PVOH ima odlučna svojstva formiranja filma, emulgiranja i adhezije. Također je otporan na ulja, masti i otapala. Ima visoku rasteznu čvrstoću i elastičnost, kao i visoka barijerna svojstva za kisik i mirise. Voda, koja djeluje kao plastifikator smanjit će njegovu rasteznu čvrstoću, ali povećati istezljivost i čvrstoću paranjem. PVOH je potpuno razgradiv i brzo se otapa. [3]

PVOH je najzastupljeniji vodotopljivi polimer koji je proizveden u svijetu. Njegova specifična svojstva su biorazgradivost u okolišu. Općenito prihvaćeni mehanizam biorazgradnje odvija se reakcijom u dva stupnja oksidacijom hidroksilnih skupina, a zatim slijedi hidroliza. Biorazgradnja PVOH uvjetovana je stereokemijskom konfiguracijom hidroksilnih skupina PVOH. Izotaktički materijal PVOH preferirano se razgrađuje. Istraživana su svojstva razgradnje PVOH pomoću mikroba kao i enzimska razgradnja pomoću sekundarnih alkoholnih peroksidaza izoliranih iz bakterija tla *Pseudomonas* strain. [10]

PVOH se intenzivno proučava zbog dobre biorazgradivosti i mehaničkih svojstava. Ta svojstva su napravila PVOH privlačnim materijalom za jednokratne i biorazgradive plastične supstituente. Njegova topljivost u vodi, reaktivnost i biorazgradivost čine ga potencijalno korisnim materijalom u biomedicini, poljoprivredi i područjima za obradu vode, npr. kao flokulant, uklanjanje metalnih iona i tvar za sustave s kontroliranim oslobađanjem.[3]

Poli(vinil-acetat), (PVA), je gumasti sintetski polimer. Vrsta je termoplasta i pripada porodici polivinil estera. Poli(vinil-acetat) se dobiva polimerizacijom monomera vinil acetata (Slika 20.). Stupanj polimerizacije poli(vinil-acetata) kreće se od 100 do 5000. Esterske skupine poli(vinil-acetata) su osjetljive na alkalnu hidrolizu i polako pretvaraju PVA u poli(vinil-alkohol) i octenu kiselinu. U alkalnim uvjetima spojevi bora kao što je borna kiselina ili borax rezultiraju umreživanjem polimera, stvarajući ljepljivi precipitat ili slime. [3]



Slika 20. Kemijska struktura poli(vinil-acetata)[3]

Poli(vinil-acetat) je sastojak koji nalazi široku primjenu kao ljepilo, obično se naziva ljepilo za drvo, bijelo ljepilo, stolarsko ljepilo ili PVA ljepilo. Kruti PVA homopolimer, uglavnom je mekaniji kao kopolimer u kombinaciji vinil acetata i etilena, etilen-vinil acetat koji se također koristi u premazima za papir, bojama i drugim industrijskim premazima, kao vezivo u netkanim slatklenim vlaknima, higijenskim salvetama, filter papiru i tekstilu.[3]

4. NAJZNAČAJNIJA PODRUČJA PRIMJENE BIORAZGRADIVIH POLIMERA

Biorazgradivi polimeri mogu se obraditi s većinom tehnika za obradu konvencionalne plastike, sa nekim prilagodbama uvjeta obrade i modifikacijom strojeva. Ekstrudiranje filma, injekcijsko oblikovanje, puhanje, toplisko formiranje su neke od tehnika obrade koje se koriste. Tri glavna sektora u kojima su uvedeni biorazgradivi polimeri su medicina, pakiranje i poljoprivreda. Primjena biorazgradivih polimera ne uključuje samo farmakološke uređaje, kao što su matrice za imobilizaciju enzima i uređaje sa kontroliranim otpuštanjem, nego također terapijske uređaje, kao privremene proteze, porozne strukture za inženjerstvo tkiva.

Kako biopolimeri imaju nisku topljivost u vodi i vrlo važno vezivanje vode, mogu se koristiti kao upijajući materijali u vrtlarstvu, zdravstvu i poljoprivredi. Tablica 1. regrupira neke materijale i njihovu primjenu. [11]

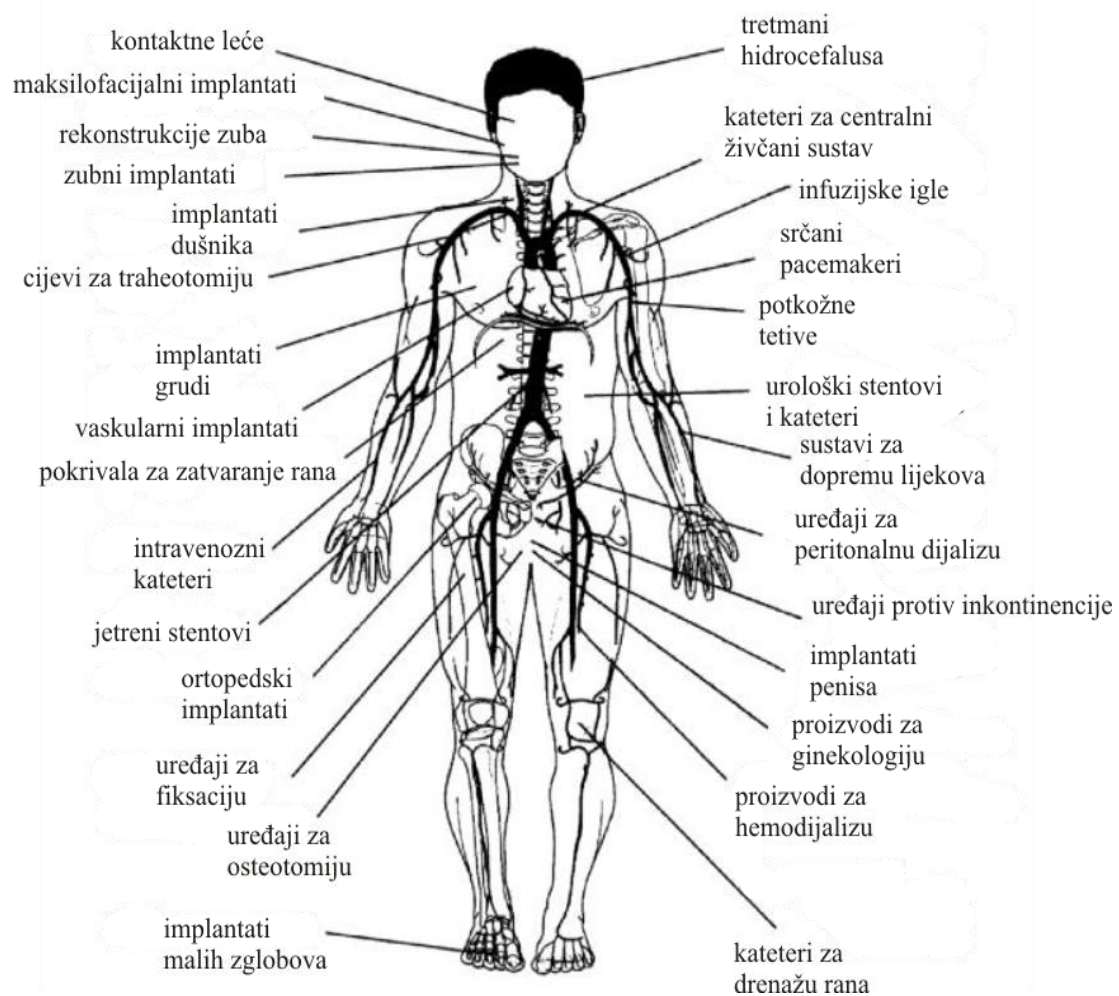
Tablica 1. Neke primjene biorazgradivih polimera [11]

Proizvod	Društvo	Sastav	Primjena
Mater-Bi®	Novamont (Italija)	Škrob i poliester	Torbe za sakupljanje zelenog otpada, poljoprivrednih filmova, jednokratnih predmeta
Polynat®	Roverc'h (Francuska)	Raž cvijet (80%)	Jednokratni predmeti, spremnici za cvijeće
Ecofoam®	American Excelsior Company (SAD)	Škrob	Plastika za zamatanje
Biopol®	Goodfellow (Velika Britanija)	PHB/PHV	Britve, boce
Eco-pla®	Cargill Dow (SAD)	PLA	Sanitarni proizvodi, sportska odjeća, pakiranje
Bio-D®	Cirad (Francuska)	Proteini izvađeni iz sjemenki pamuka	Poljoprivredni filmovi
Ecoflex®	BASF (Njemačka)	Co-poliester	Poljoprivredni filmovi
Eastar Bio®	Eastman (Velika Britanija)	Co-poliester	Poljoprivredni filmovi
BAK 1095®	Bayer (Njemačka)	Poliester amid	Jednokratni predmeti, spremnici za cvijeće

Medicina i farmacija

Upotrebu biomaterijala u medicini vidimo na slici 21. Da bi se koristili kao biomaterijali, biorazgradivi polimeri moraju imati tri važna svojstva: biokompatibilnost, bioupijanje i mehaničku otpornost. Upotreba enzimskih razgrađujućih prirodnih polimera, kao proteina i polisaharida, u biomedicinskoj primjeni je započela prije tisuće godina dok je primjena sintatskih biorazgradivih polimera počela prije pedesetak godina. Trenutna primjena biorazgradivih polimera uključuje kirurške implantante u vaskularnoj ili ortopedskoj kirurgiji i obične membrane. Biorazgradivi poliesteri se široko koriste kao porozne strukture u inženjerstvu tkiva jer obično imaju dobru čvrstoću i prilagodljivu brzinu razgradnje.

Biorazgradivi polimeri su također korišteni kao matrica za implantaciju za kontrolirano otpuštanje lijeka unutar tijela ili kao upijajući šavovi.[11]



Slika 21. Područja primjene biomaterijala u ljudskom tijelu [12]

Prirodni i bakterijski polimeri

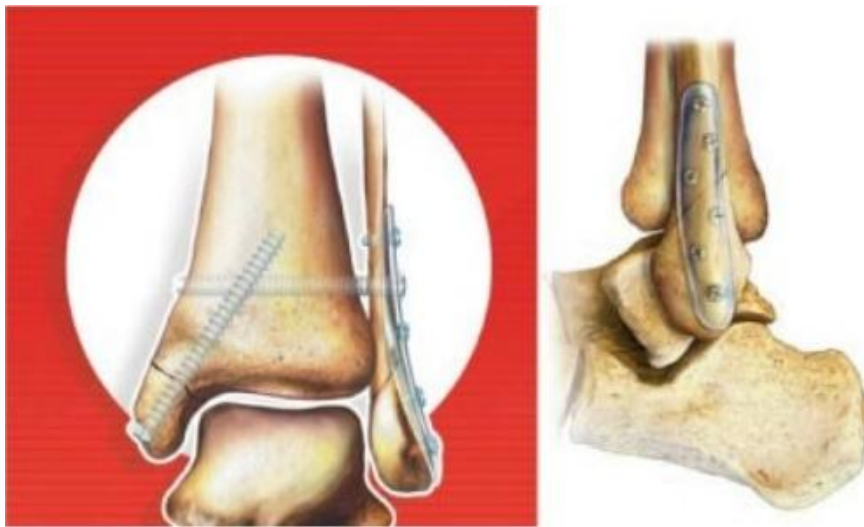
Proteini su glavne komponente mnogih tkiva i time se široko upotrebljavaju kao biomaterijali za šavove, hemostatska sredstva, podloge u inženjerstvu tkiva i lijekove. Želatina se koristi za obloge i mikrokapsulaciju raznih lijekova u biomedicinskoj primjeni. Također se upotrebljava za pripremu biorazgradivih hidrogelova.

Hitin i njegovi derivati se koriste kao nosači lijeka i antikolesterolna sredstva, krvni antikoagulansi, antitumor proizvodi i kemijski dodatak za imunitet. Nedavna istraživanja su

pokazala da se antioksidacijske i radikalne aktivnosti vežu za hitozan. Alginatni gelovi se opsežno koriste kontroliranim sistemima otpuštanja lijekova. PHB je krhat i njegova primjena kao biomaterijala je ograničena.[11]

Sintetski polimeri

Sintetski polimeri se naširoko koriste u biomedicinskim implantantima i uređajima jer mogu biti proizvedeni u različitim oblicima. U ovom području se povećao interes za biorazgradive polimere. PGA i PLA se smatraju prvim biorazgradivim polimerima korištenim u biomedicinske svrhe. Uslijed njihovih dobrih mehaničkih svojstava, PGA i PLLA se koriste kao uređaji za unutarnje fiksiranje kostiju (slika 22.). Također imaju izvrsna svojstva u formiranju vlakna i tako se PGA koristi za pripremu apsorpcijskih šavova, a PLLA za zamjenu ligamenta i ne razgradivih vlakana. Ne tkane tkanine PGA se istražuju kao podloga matrice za regeneraciju tkiva.[11]



Slika 22. Biorazgradljivi uređaji za fiksiranje kostiju [13]

PCL služi kao matrica s kontroliranim sustavima za oslobađanje lijekova, osobito one s dužim radnim vijekom. PCL ima dobru biokompatibilnost i koristi se kao podloga u inženjerstvu tkiva. PBS je obećavajuća tvar za popravak kosti i hrskavice. Njegova prerada je bolja od PGA ili PLA. Ima veća mehanička svojstva od PE ili PP. Njegova nedovoljna biokompatibilnost može se poboljšati za obradu plazme.[11]

Prednosti

1. Nije potrebna druga operacija za uklanjanje, za razliku od metalnih implantanta koji zahtijevaju uklanjanje zbog osteopenije, korozije i nadraženosti susjednog tkiva.
2. Kako se biorazgradivi implatanti razgrade, oni gube čvrstoću i to stavlja opterećenje na kost- sprječava koštanu resorpciju
3. Neće ometati radiološke slike

Nedostaci

1. Skupo, ima manje snage od metala, reakcije tkiva, uzrokuje osteolizu oko implantanta
2. U većini slučajeva simptomi reakcije tkiva su subklinička i prolaze neopaženo, ali kod nekih pacijenata slijedi klinički očite upalne reakcije stranog tijela
3. Sinovitis kad je implantant stavljen intra artikularno [14]

Pakiranje

U svakodnevnom životu, pakiranje je važno područje u kojem se koriste biorazgradivi materijali. Kako bi se smanjio volumen otpada, često se koriste biorazgradivi polimeri. Osim njihove biorazgradivosti, biopolimeri imaju druga svojstva kao što su propusnost zraka, niske temperature otapanja, itd. Biorazgradivi polimeri korišteni za pakiranje zahtijevaju drugačija fizikalna svojstva, ovisno o proizvodu koji se pakira i uvjetima trgovine.[11]

Zbog svoje dostupnosti i niske cijene u usporedbi s drugim biorazgradivim poliesterima, PLA je korištana za otpadne vrećice za travnjak (Slika 23.). Osim toga, PLA ima srednju razinu propusnosti vodene pare i kisika. Zato je razvijen u primjeni pakiranja kao što su čaše, boce i folije koje vidimo na slici 24. PLA pronalazi primjenu u okolišu, npr. mekana kompostabilna pakiranja.[11]



Slika 23. Biorazgradiva PLA vrećica [15]



Slika 24. PLA biorazgradive čaše i boca [16] [17]

Nekoliko biopolimera temeljenih na polisaharidima kao što su škrob i hitozan su se istraživali kao folije za pakiranje. Folije škroba koje vidimo na slici 25. imaju nisku propusnost i stoga su privlačni materijali za pakiranje hrane. Kad se udruže proteini i polisaharidi, folije imaju dobra mehanička i optička svojstva, ali su vrlo osjetljivi na vlagu. Oni također imaju slaba svojstva nepropusnosti za vodu. Kad se sastoje od lipida, tada su folije otpornije na vlagu. Problem je njihova neprozirnost. Osim toga oni su osjetljivi na oksidaciju. Sadašnji trend u pakiranju hrane je da se koriste smjese različitih biopolimera.[11]



Slika 25. Folije od škroba[18]

Hitozan se koristi kod papirnatih ambalaža kao prevlaka, kako bi se dobila prepreka za ulje u pakiranju. Rezultati su pokazali da se prevlake hitozana mogu koristiti kao prepreka za masti, ali cijena tretmana je relativno visoka u usporedbi sa fluoriranim premazima koji se uobičajno koriste. Foliije temeljene na hitozanu su dokazale da su učinkovite u očuvanju hrane i mogu se potencijalno koristiti kao antimikrobno pakiranje (Slika 26).[11]



Slika 26. Foliija temeljena na hitozanu[19]

PHB se koristi u malimjednokratnim proizvodima i u materijalima za pakiranje. Bucci [20] je istraživao uporabu PHB u pakiranju hrane, uspoređujući ga s PP. Deformacijska vrijednost PHB je oko 50% niža od one PP. PHB je krući i manje fleksibilan od PP. Izvedbe PHB znaju biti niže od onih PP u normalnim uvjetima smrzavanja. Ipak, na većim temperaturama PHB izvodi se bolje od PP.[11]

Poljoprivreda

Za ovu primjenu, najvažnije svojstvo biorazgradivih polimera je u stvari njihova biorazgradivost. Polimeri temeljeni na škrobu su najviše korišteni biopolimeri u ovom području. Oni ispunjavaju kriterije biorazgradivosti i imaju dovoljno vremena da djeluju.

Mlade biljke su osjetljive na mraz i moraju biti pokriveno kao što vidimo na slici 27. Glavno djelo biorazgradivih pokrovnih filmova je da očuva vlagu, poveća temperaturu tla i smanji korov kako bi se poboljšala stopa rasta biljaka. Na kraju sezone, folija može ostati u tlu, gdje se biorazgradi. Druga primjena temeljena na proizvodnji vrpca sjetve. Vrpce koje sadrže sjeme redovno se distribuiraju kao namirnice.[11]

Biorazgradivi polimeri mogu se koristiti za kontrolirano otpuštanje poljoprivrednih kemikalija. Aktivna tvar može biti otopljena, dispergirana ili inkapsulirana polimernom matricom ili oblogama, ili je dio makromolekularnog osnovnog ili pokrajnjeg lanca. Poljoprivredne kemikalije su pesticidi i hranjive tvari, gnojiva, feromoni za otjerivanje insekata. Prirodni polimeri koji se koriste u sustavima s kontroliranim oslobađanjem tipično su škrob, celuloza, hitin, alginska kiselina i lignin.[11]



Slika 27. Biorazgradivi poljoprivredni pokrov [21]

Druga područja

Biopolimeri se također koriste u posebnim primjenama kao što su automobilski, elektronski i građevinski sektor.[11]

Automobili: Automobilskom sektoru cilj je napraviti lakši automobil pomoću bioplastike i biokompozita. Prirodna vlakna mogu zamijeniti staklena vlakna kao ojačanje materijala u plastičnim dijelovima auta. Čekamo razvoj bio-kompozitnih materijala. Naprimjer, PLA je pomiješana sa vlaknima kenafa da bi zamijenila okvir vrata automobila, nadzornu ploču ili

pokrav gume (Slika 28). Polimeri temeljeni na škrobu se koriste kao aditivi u proizvodnji guma. To smanjuje otpor kretanja i potrošnju goriva. [11]



Slika 28. Rezervni pokrov guma izrađen od PLA i kenafa [22]

Elektronika: PLA i kenaf se koriste kao kompozit u elektronskoj primjeni. Kompaktni diskovi temeljeni na PLA su se također lansirali na tržište (Pioneer i Sanyo grupa). Fujitsu tvrtka je proizvela kućište kompjutera od PLA (Slika 29).[11]



Slika 29. Kućište kompjutera od PLA [23]

Građevina: PLA vlakna se koriste za dopunjavanje i popločavanje tepiha (Slika 30.). Njegova zapaljivost, niža je od one sintetskih vlakna pa ima veću sigurnost. Njegova antibakterijska i antigljivična svojstva izbjegavaju probleme alergija. Vlakno je također otporno na UV zračenje.[11]



Slika 30. Biorazgradivi PLA tepisi [24]

Sport i slobodno vrijeme: Neke kuke za ribolov i biorazgradive golf loptice su temeljene na škrobu. PLA vlakna se koriste za sportsku odjeću. Kombinira udobnost prirodnih vlakana i otpornost sintetskih vlakana.[11]

Biotehnološke primjene: Hitin upija teške i radioaktivne metale, što je korisno u pročišćavanju otpadnih voda. [11]

Kratkotrajne primjene i raspoloživost: Alifatski poliesteri kao PLA, PBS, PCL i njihovi kopolimeri se koriste kao biorazgradiva plastika za jednokratne potrošačke proizvode, kao što su jednokratni pribor za jelo i tanjuri (Slika 31). Drugi proizvodi su pelene, stabljika pamuka i sanitarni proizvodi.[11]



Slika 31. Biorazgradivi tanjuri zajednokratnu uporabu[25]

Neobične primjene: Ima puno drugih primjena koje ne pripadaju u prethodne kategorije. Tako češljevi, olovke (Begreen® iz Pilot Pen ili Green Pen® iz Yokozuna) (Slika 32), i podloga za miša su izrađeni od biorazgradivih polimera, uglavnom kao marketinški alat. Biorazgradivi polimeri mogu se koristiti u modifikaciji teksture hrane. Zbog svoje netoksičnosti, alginat se

upotrebljava kao aditiv u prehrani i zgušnjivač u preljevu za salatu i sladoledu. Hitin i hitozan se upotrebljavaju u prehrani i kao aditivi u prehrani. PLA se koristi kao kompostabilna hrana.[11]



Slika 32. Begreen® iz Pilot Pen biorazgradiva olovka [26]

5. ZANIMLJIVOSTI

Ecobioball (Slika 33.) je prva i jedina golf loptica na svijetu koja se nakon upotrebe biorazgradi, postane hrana za ribe. To je razlog zašto je definirana kao biorazgradiva i ekološka. Ecobioball je posebna loptica sa jedinstvenim i ekskluzivnim dizajnom za treniranje golfa u blizini morskog okoliša (more, ocean, rijeke, jezera i ribnjaka).[27]



Slika 33. Ecobioball biorazgradiva golf loptica [28]

Osim svojih ne-kontaminirajućih svojstva, Ecobioball je proizvod koji donosi važnu dodanu vrijednost za okoliš, poboljšanje i povećanje održivosti i biološku raznolikost morskog života.

Zahvaljujući inovativnoj formulaciji, počne se odmah razgrađivati nakon što je potopljena u vodu, tako da:

- u manje od 24 sata, njezina vanjska ovojnica počinje otvaranje
- između 36 i 48 sati unutarnja jezgra sastoji od 100% riblje hrane, puštena je u vodu, gdje ju ribe mogu jesti kao što vidimo na slici 34.[27]



Slika 34. Biorazgradnja Ecobioball-a [29]

6. RASPRAVA

U radu su prikazane vrste biorazgradivih prirodnih i sintetskih polimera i njihova primjena. Tehnički i ekonomski problemi povezani s materijalima za recikliranje potakli su znanstvenike na istraživanje novih materijala koji se mogu organski reciklirati. Negativni utjecaj sintetskih polimera na prirodni okoliš stvara brojne probleme s odlaganjem otpada i uporabom. Danas su na tržištu dostupni i polimeri biorazgradivi u vodi. Biorazgradivi polimeri se intenzivno istražuju, ali najpoželjniji su polimeri temeljeni na obnovljivim izvorima (posebno na škrobu). Glavna prednost biorazgradivih polimera jest mogućnost kompostiranja s organskim otpadom te mogućnost dodatnog obogaćivanja tla njihovom razgradnjom. Njihova uporaba ne samo da će smanjiti mogućnost ozljeđivanja životinja koje su uzrokovane odlaganjem konvencionalne plastike, već će smanjiti troškove rada uklanjanja plastičnog otpada iz okoliša, jer se razgrađuje prirodnim putem.

Njihova razgradnja pomaže smanjenju volumena smeća na odlagalištima. Nadalje, biorazgradivi polimeri se mogu reciklirati u korisne monomere i oligomere mikrobnom i enzimskom obradom. Korištenje biorazgradivih umjesto sintetskih polimeraza različite primjene, može značajno pomoći u zaštiti prirodnog okoliša.

Različiti načini biorazgradnje su također ključna prednost biorazgradivih materijala, jer se metoda odlaganja može prilagoditi specifikacijama industrije. Raste važnost odgovornosti prema okolišu i za potrošače i za industriju. Za one koji proizvode biorazgradivi materijal, ovo je ključna prednost. Iako su sintetski polimeri ekonomski prihvatljiviji izbor od biorazgradivih polimera, povećana dostupnost biorazgradivih polimera omogućuje da ih mnogi potrošači izaberu na temelju njihovog ekološki odgovornog zbrinjavanja.

Procesi dobivanja biorazgradivih polimera kod kojih se očekuje daljni razvoj i napredak su oni koji koriste sirovine iz obnovljivih izvora. Biorazgradiva plastika koja sadrži škrob i/ili celulozna vlakna predstavlja važne smjernice novijih istraživanja, stoga se može očekivati porast njihove potrošnje za različite primjene. Društveni stavovi odgovornosti prema okolišu čine ovo vrijeme idealnim za daljnji razvoj biorazgradivih polimera.

7. ZAKLJUČAK



Biorazgradivi polimeri su u širem smislu oni polimeri koji se razgrađuju u biološkoj okolini: tlu, moru, vodi (rijeke, jezera), ljudskom ili životinjskom tijelu enzimskom ili neenzimskom hidrolizom.



Biopolimeri se dobivaju iz velikih količina obnovljivih izvora, dok se sintetski polimeri proizvode iz neobnovljivih izvora nafte.



Biorazgradivi polimeri mogu se razgraditi kemijski, fotorazgradnjom, mikrobnom i enzimskom razgradnjom, što upravo i predstavlja njihovu prednost.



Primjenom biorazgradivih polimera smanjuje se količina otpada na odlagalištima.



Zahvaljujući porastu proizvodnje biorazgradivih polimera smanjuje se potreba za proizvodnjom sintetskih polimera koju su značajni zagađivači okoliša.



Iako su sintetski polimeri ekonomski isplativiji, dugoročno gledajući biorazgradivi polimeri su ekološki prihvatljiviji.



Značaj primjene biorazgradivih polimera je neupitan jer nalaze brojne važne primjene, od proizvoda široke potrošnje (ambalaža, različiti pribori za jednokratnu uporabu,) domedicine (za izradu potrošnih medicinskih uređaja i naprava) i biomedicine kao biorazgradivimaterijali za različite primjene (implantati, umjetne žile, reparacija kostiju,)

8. LITERATURA

1. Leja K., Lewandowicz G., Polymer Biodegradation and Biodegradable Polymers – a Review, *Polish J. of Environ. Stud.* 19 (2) (2010) 255-266.
2. Ashwin Kumar A., Karthick. K, i Arumugam K. P., Properties of Biodegradable Polymers and Degradation for Sustainable Development, *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 2 (3) (2011) 164-167.
3. Ghanbarzadeh B. i Almasi H., Biodegradable Polymersu "*Biodegradation - Life of Science*", ed. Chamy R., Rosenkranz F., Published: June 14 (2013)
4. <http://studyguidehuman.blogspot.hr/2015/03/microscopic-morphology-of-aspergillus.html> (pristup 28. srpnja 2015.)
5. Mao, L. J, Imam, S, Gordon, S, Cinelli, P, & Chiellini, E. Extruded cornstarchglycerol-polyvinyl alcohol blends: Mechanical properties, morphology, and biodegradability, *Journal of Polymers and the Environment*, 8(4) (2000) 205-211.
6. <http://eskola.biol.pmf.unizg.hr/odgovori/odgovor311.htm> (pristup 18. srpnja.2015.)
7. Iwata, T, Tsunoda, K, Aoyagi, Y, Kusaka, S, Yonezawa, N, & Doi, Y. Mechanical properties of uniaxially cold-drawn films of poly(β -3-hydroxybutyrate), *Polymer Degradation and Stability*, 79 (2003) 217-224.
8. Feng, X. D, Song, C. X, & Chen, W. Y. (1983). Synthesis and evaluation of biodegradable block copolymers of ϵ -caprolactone and D,L-lactide, *Journal of Polymer Science*, 21 (1983) 593-600.
9. Sodergard A., Stolt M., Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition, *Prog. Polym. Sci.*, 27(2002) 1123-1163.
10. Jansson, A, Järnström, A, Rättö, P, & Thuvander, F. Physical and Swelling Properties of Spray-Dried Powders made from Starch and Poly(vinyl alcohol), *Starch/Stärke*, 58 (2006) 632-641.
11. Vroman I., Tighzert L., Biodegradable Polymers, ISSN 1996-1944, Available from: <http://www.mdpi.com/1996-1944/2/2/307> (pristup 11. rujna 2015)
12. Sanja BRKIĆ, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu. Primjena polimernih kompozita u kirurgiji. Available from: file: ///C:/Windows/system32/config/systemprofile/Downloads/21_23sveuciliste_1_2013.pdf (pristup 11. rujna 2015)
13. <http://www.slideshare.net/kaluvavinay/bio-degadable-implants-used-in-orthopaedics> (pristup 11. rujna 2015.)
14. <http://www.slideshare.net/drimranjan/biodegradable-implants> (pristup 11. rujna 2015.)
15. http://guang-he.en.alibaba.com/product/711377076218173163/Disposable_biodegradable_pla_plastic_bags_transparent_PLA_packaging_bags_durable_PLA_bags.html (pristup 11. rujna 2015.)
16. <http://www.gvpackaging.com/> (pristup 11. rujna 2015.)

17. http://www.bysources.com/themes/hcp/offer/index.php?sup_no=964 (pristup 11. rujna 2015.)
18. http://www.strappingmachinedelhi.com/F108143/stretch_film.html (pristup 11. rujna 2015.)
19. <https://www.gmp-chitosan.com/en/news/chitin-chitosan/206-jugend-forscht-chitosan-projekt-erfolgreich.html> (pristup 11. rujna 2015.)
20. Bucci, D.Z.; Tavares, L.B.B.; Sell, I. PHB packaging for the storage of food products. *Polym. Testing*, 24(2005)564-571.
21. http://www.alibaba.com/product-detail/Agricultural-Ground-Cover-Biodegradable-Non-Woven_60223357176.html (pristup 11. rujna 2015.)
22. <http://www.toyota-boshoku.com/global/about/development/eco/kenaf/> (pristup 11. rujna 2015.)
23. <http://inhabitat.com/ces-fujitsu-corn-based-laptop/> (pristup 11. rujna 2015.)
24. <http://greenerprintsolutions.ca/index.php/exhibit/product/bio-carpet/> (pristup 11. rujna 2015.)
25. <http://www.hotfrog.com.au/Companies/Biopackaging/Biodegradable-Disposable-Plates-Biodegradable-Bowl-Clam-Shell-Box-124336> (pristup 11. rujna 2015.)
26. <http://www.pilotbegreen.us/> (pristup 11. rujna 2015.)
27. <http://www.albusgolf.com/ecobioball/caracteristicas> (pristup 11. rujna 2015.)
28. <http://www.advancedaquarist.com/blog/ecobioball-is-a-100-biodegradable-golf-ball-that-has-a-core-of-fish-food> (pristup 11. rujna 2015.)
29. <http://adventurati-blog.com/2015/05/28/ecobio-swing-at-sofitel-the-palm-dubai/> (pristup 11. rujna 2015.)

ŽIVOTOPIS

Petra Uglešić

05.11.1991.
Zadar, Hrvatska

Adresa: Put Murvice 26.
23 000 Zadar

Mobitel: +38598 609 596

E-mail: petra.uglesic@gmail.com

Obrazovanje	2010.-sada	Prediplomski studij kemije i inženjerstva materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
	2006.-2010.	Medicinska škola Ante Kuzmanića Zadar Farmaceutski tehničar

Dodatne aktivnosti	2000. -	Gradska glazba Zadar
--------------------	---------	----------------------

Osobne vještine	strani jezici:	Engleski jezik-aktivan u govoru i pismu
	Poznavanje rada u programskim paketima:	Microsoft Office (Word, Excel, PowerPoint) OriginPro. Wolfram Mathematica MatLab
