

Enzimatska modifikacija površine poliesterske tkanine

Mataković, Mateja

Undergraduate thesis / Završni rad

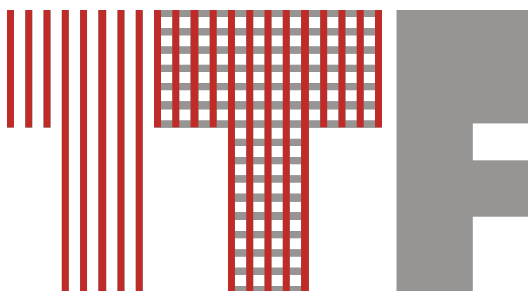
2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Textile Technology / Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:201:477497>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-03**



Repository / Repozitorij:

[Faculty of Textile Technology University of Zagreb - Digital Repository](#)





Sveučilište u Zagrebu
TEKSTILNO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
TEKSTILNA TEHNOLOGIJA I INŽENJERSTVO

ZAVRŠNI RAD
Enzimatska modifikacija površine poliesterske
tkanine

Mateja Mataković

Zagreb, rujan 2021.



Sveučilište u Zagrebu
TEKSTILNO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
TEKSTILNA TEHNOLOGIJA I INŽENJERSTVO
TEKSTILNA KEMIJA, MATERIJALI I EKOLOGIJA

ZAVRŠNI RAD
Enzimatska modifikacija površine poliesterske
tkanine

Izv. prof. dr. sc. Anita Tarbuk

Mateja Mataković

Zagreb, rujan 2021.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Institucija: Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet

Sveučilišni preddiplomski studij: Tekstilna tehnologija i inženjerstvo

Smjer: Tekstilna kemija, materijali i ekologija

Rad je izrađen u: Zavod za tekstilnu kemiju i ekologiju

Student: Mateja Mataković

Matični broj (broj indeksa): 11078/TTI

Mentor: izv. prof. dr. sc. Anita Tarbuk

Broj stranica: 46

Broj tablica: 8

Broj slika : 28

Broj literaturnih referenci: 54

Jezik teksta: hrvatski

Povjerenstvo za ocjenu i obranu završnog rada:

1. Izv. prof. dr. sc. Sandra Flinčec Grgac, predsjednica
2. Izv. prof. dr. sc. Anita Tarbuk, mentorica, članica
3. Dr. sc. Snježana Brnada, znanstvena suradnica, članica
4. Doc. dr. sc. Tihana Dekanić, zamjenica članice

Rad je pohranjen u knjižnici Sveučilišta u Zagrebu Tekstilno-tehnološkog fakulteta, Prilaz baruna Filipovića 28a.



Ovaj rad je sufinancirala Hrvatska zaklada za znanost projektom UIP-2017-05-8780 *Bolničke zaštitne tekstilije*.

Istraživanje je u okviru znanstveno-istraživačkog projekta *Bio-inovirani poliesteri* u sklopu zajedničke hrvatsko-srpske suradnje u trajanju od 1. svibnja 2019. do 30. travnja 2021. godine.

ZAHVALE

Veliko hvala, prvenstveno dugujem svojoj mentorici izv. prof. dr.sc. Aniti Tarbuk, na trudu, prenesenom znanju i savjetima koji su mi uvelike pomogli. Zahvaljujem što mi je omogućen rad u laboratoriju, kao i sva potrebna oprema za izradu ovog završnog rada. Također se zahvaljujem asistentici Ivani Čorak na pomoći, te članovima povjerenstva i svim djelatnicima Sveučilišta u Zagrebu Tekstilno-tehnološkog fakulteta.

Iskazujem zahvalnost i cijeloj svojoj obitelji i prijateljima koji su mi uvijek bili podrška.

Velika hvala svima!

Sažetak

Mateja Mataković:

ENZIMATSKA MODIFIKACIJA POVRŠINE POLIESTERSKE TKANINE

U završnom radu je istražena hidrofilnost/hidrofobnost enzimatski modificirane poliesterske tkanine uz usporedbu s konvencionalnom alkalnom hidrolizom. Detaljnim pregledom literature istraženo je kojim se sve enzimima može modificirati površina PET vlakana, uvjeti obrada, te postignuti učinci. Suradnjom sa znanstvenicima iz Tehnološkog fakulteta u Leskovcu provedena je hidroliza površine enzimima lipazama proizvedenim u laboratoriju na te mješavinom komercijalnih lipaza tvrtke Biocatalysts. Istražena je hidrofilnost/hidrofobnost kroz adsorpciju optičkog bjelila i određivanje sposobnosti upravljanja vlagom na uređaju za ispitivanje sposobnosti prijenosa vlage (Moisture management tester, MMT), SDL Atlas, prema AATCC TM 195-2017. Rezultati su uspoređeni s neobrađenim uzorkom i referentnim uzorkom (alkalna hidroliza). Optičko bjelilo Uvitex ERN-P primijenjeno je u tri koncentracije (1,2; 2,4 i 4 % na m.m.). Istražena je spektralna remisija, bjelina, te odstupanje tona od bijelog standarda. Pokazalo se da je koncentracija optičkog bjelila od 1,2% optimalna. Pri višim koncentracijama dolazi do gašenja fluorescencije, što rezultira pomakom tona u plavo-zeleno. Enzimatski hidrolizirane tkanine postižu neznatno slabije učinke adsorpcije i hidrofilnosti od alkalne hidrolize, ali još uvijek znatno bolje od neobrađene PET tkanine.

Ključne riječi: *hidroliza poliestera, lipaze, optičko bijeljenje, MMT, sposobnost upravljanja kapljevitom vlagom*

Sadržaj

§ 1. UVOD	1
§ 2. TEORIJSKI DIO.....	2
2.1. Poliestersko vlakno	2
2.2. Poliesterska vlakna od poli(etilen-tereftalata), (PET)	4
2.3. Modifikacija poliesterskih vlakana alkalnom hidrolizom	7
2.4. Enzimi	9
2.5. Primjena enzima u tekstilnoj industriji	13
2.5.1. Hidrolaze.....	13
2.5.2. Esteraze	14
2.5.3. Lipaze.....	15
2.5.4. Kutinaze	16
2.6. Optičko bijeljenje.....	19
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	23
3.1. Zadatak rada	23
3.2. Materijal i postupci obrade	23
3.3. Mjerne metode.....	25
3.3.1. Određivanje spektralnih karakteristika.....	25
3.3.2. Sposobnost upravljanja vlagom	27
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	30
§ 5. ZAKLJUČAK.....	41
§ 6. LITERATURA	42

§ 1. UVOD

U današnje vrijeme recikliranja, vlakna iz sintetskih polimera (sintetska vl.) predstavljaju vrlo važne materijale u tekstilnoj industriji. Poli(etilen tereftalat) (PET) je najkorištenije sintetsko vlakno. Međutim, PET ima i nedostatak, od kojih se većina može pripisati niskoj hidrofilnosti (repriza od 0,4%) koja uzrokuje poteškoće u doradi, pranju i bojadisanju. Osim toga, zbog nakupljanja elektrostatskog naboja i pilinga na površini PET tkanina, trošenjem se smanjuje udobnost odjeće. Mnogo je pokušaja modifikacija površine PET materijala radi niske hidrofilnosti. Kao alternativa kemijskoj obradi alkalijama i aminima pokazale su se enzimatske modifikacije PET vlakana. Enzimatska hidroliza je povoljnija od uobičajene kemijske hidrolize lužinama jer troši manje količine energije te nisu potrebne opasne kemikalije. Štoviše, enzimatska hidroliza je ograničena na površinu vlakana jer enzimi ne mogu prodrijeti u vlakno, dakle ne dolazi do smanjenja čvrstoće vlakana. Neki od enzima koji mogu koji se mogu primijeniti na hidrolizu PET tkanine uključuju lipaze, kutinaze i esteraze. Hidrolizom ovim enzimima na esterskoj vezi PET-a nastaju hidroksilne i karboksilne skupine na površini vlakna, čime se povećava hidrofilnost PET tkanine. Među njima, lipaze imaju najveći broj industrijske primjene i već se smatraju učinkovitim enzimima za hidrolizu PET tkanina [1].

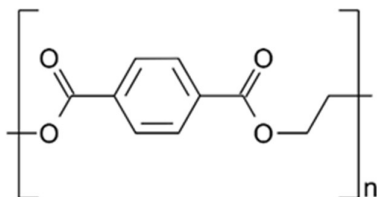
Iz ovih razloga istražena je PET tkanina nakon enzimatske modifikacije te optičkog bijeljenja, i uspoređena s alkalno hidroliziranom.

§ 2. TEORIJSKI DIO

2.1. Poliestersko vlakno

Poliesterska vlakna (oznaka PES) su umjetna vlakna izgrađena od sintetskih polimera. Sintetska vlakna su skupni naziv za polimerna vlakna nastala industrijskom sintezom. Poliesterska su vlakna izgrađena od linearnih makromolekula koje sadrže najmanje 85% (po masi) estera tereftalne kiseline i nekog diola. Povijesno, W. Smith je 1902. godine reakcijama polikondenzacije dobio velik broj plastičnih proizvoda i nazvao ih „glyptalima“. 1937. godine. C. Ellis je otkrio da vlnilni monomeri dodani nezasićenim poliesterima smanjuju molekulno umrežavanje. J.R. Whinfield i J.T. Dickson su 1941. godine dobili poli(etilen-tereftalat) i nešto kasnije vinilne estere, najpoznatiji je poli(dialil-ftalat) (DAP), aromatske poliestere, arilene čije je postojanost povećana pri višim temperaturama, a najvažniji je poliestar hidroksibenzojeve kiseline [2].

Ovisno o sirovini iz koje su nastali, postoje različite vrste poliesterskih vlakana kao na primjer poli(etilen-tereftalat), kratica PET (sl.1), poli(butilen-tereftalat), kratica PBT i poli(1,4-dimetilencikloheksil-tereftalat), kratica PCDT. Poli(etilen-tereftalat), PET, je najzastupljenije PES vlakno (stari naziv poli(etilenglikol-tereftalat)). U primjeni su i kopolimerna poliesterska vlakna [2].



Slika 1. Poli(etilen-tereftalat)

Polimeri se sintetiziraju od monomernih spojeva sposobnih da u pogodnim uvjetima polimeriziraju u dovoljno dugačke lančaste makromolekule. Dobiveni se polimer zatim ekstrudira u vlakna. Ispredanje iz taline najjednostavniji je i najekonomičniji postupak ispredanja kemijskih vlakana pa se primjenjuje uvijek kada se iz polimera može prirediti

termostabilna talina potrebnih reoloških svojstava da bi se proces ekstruzije taline kroz mlaznicu mogao provesti bez jače degradacije polimera te da bi se iz polimernog mlaza oblikovala vlakna. Tim se postupkom proizvode poliesterska vlakna. Taj postupak obuhvaća više pojedinačnih procesa povezanih u cjelinu: pripremu taline, oblikovanje niti ekstruzijom taline kroz mlaznicu, skrućivanje niti hlađenjem zračnom strujom, navlaživanje i nanošenje preparacijskih sredstava te namatanje filamenata, odnosno odlaganje kabela [3].

Poliesteri se dobivaju na šest osnovnih sintetskih metoda reakcija esterifikacije [4]:

1) Kondenzacija dikarboksilnih kiselina i diola

Za dobivanje poliestera velikih molekulnih masa tim metodama, potrebno je uz stehiometrijsku prisutnost funkcionalnih skupina, odstraniti vodu. Pri visokim temperaturama i uz prisutnost kiselih katalizatora dolazi i do sporednih reakcija te se narušavaju stehiometrijski omjeri reaktanata.

Stvaranje estera od dialkohola i toplinska razgradnja poliestera su najčešće sporedne reakcije uz smanjenje molekulske mase i nastajanje nezasićenih krajnjih skupina. Te metode se koriste za dobivanje alifatskih linearnih poliestera, niskih molekulskih masa.

2) Reakcije kondenzacije anhidrida kiselina i dialkohola

Reakcije koje služe za dobivanje nezasićenih poliestera. Najčešće se radi o reakciji anhidrida maleinske kiseline s glikolima.

Služi i za sintezu alkidnih smola, reakcijom anhidrida ftalne kiseline i polifunkcionalnih alkohola (glicerol). Također dolazi do sporednih reakcija kao i pri kondenzaciji dikarboksilnih kiselina i diola.

3) Alkoholiza ili transesterifikacija

Reakcija se brzo odvija i u blagim uvjetima, te je ravnoteža usmjerena prema nastajanju poliestera. Polimerizacija estera ima prednost pred polimerizacijom kiselina. Naime, esteri se lakše dobivaju u čistom obliku, imaju veću topljivost i niže talište. Katalizatori reakcije su metalni alkili, od kojih je najpoznatiji butil-titanat. Ovom metodom sintetiziraju se aromatski poliesteri.

4) Kondenzacija kiselinskih klorida s dialkoholima (Schotten-Baumannova reakcija)

Vrlo brza reakcija, uglavnom ne zahtjeva ekvimolne koncentracije funkcionalnih skupina. Dolazi i do sporednih reakcija, a najpoznatija je zamjena hidroksilne skupine s klorom. Kiselinski kloridi su preskupi za industrijsku proizvodnju, stoga se rijetko koriste.

5) Reakcija kopolimerizacije kiselinskih anhidrida s cikličkim eterima

Koriste se samo za proces molekulnog umrežavanja epoksidnih smola.

6) Polimerizacija laktona

Polimerizacija laktona koristi se za dobivanje poliestera najvećih molekulskih masa. Rijetko se koristi komercijalno.

Poliesteri se dijele na zasićene i nezasićene, prema strukturnim svojstvima [4]:

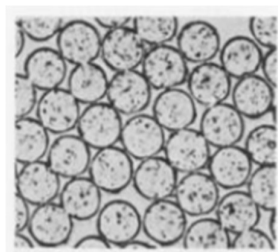
- A. Poliesteri nižih relativnih molekulskih masa, M_n oko 2 000 do 3 000. Dobivaju se od polifunkcionalnih alkohola i nezasićenih kiselina, odnosno njihovih anhidrida. Kopolimeriziraju s vinilnim monomerima, kao što je stiren ili metil-metakrilat, stvarajući umrežene molekulske strukture. Tako nastali nezasićeni poliesteri su termoreaktivni, tj. duromeri.
- B. Poliesteri nižih relativnih molekulskih masa, M_n oko 10 000, dobiveni od dvo-, tro- ili višefunkcionalnih alkohola i alifatskih ili aromatskih zasićenih kiselina su alkidne smole.
- C. Visokomolekularni, linearni poliesteri molekulskih masa, M_n više od 10^4 , imaju termoplastična svojstva. Dobivaju se reakcijama polikondenzacije difunkcionalnih alkohola i dikarbonskih kiselina ili estera. Mogu se dobiti i polimerizacijom laktona.

Ovisno o monomerima koji se koriste za sintezu, dobivaju se različiti polimeri koji se međusobno razlikuju po kemijskoj građi makromolekula [4].

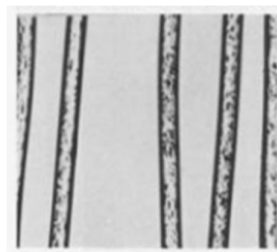
2.2. Poliesterska vlakna od poli(etilen-tereftalata), (PET)

Poli(etilen-tereftalat) je najvažniji polimer poliestera, dobiva se iz tereftalne kiseline, 1,4-dimetiltereftalata i etilen-glikola. Sinteza se odvija u dvije faze. U prvoj fazi se stvara bis(2-hidroksietil-tereftalat). U drugu fazi se bis(2-hidroksietil-tereftalat) polimerizira stupnjevitom polimerizacijom do potrebne veličine makromolekule. Obzirom na korištene monomere razlikuju se i dva postupka sinteze PET polimera: TPA postupak izravne esterifikacije tereftalne kiseline i etilen-glikola i DMT postupak ili postupak preesterifikacije (kao monomerni spojevi, koriste se dimetiltereftalat i etilen-glikol).

Poliesterska vlakna izgrađena su od linearnih makromolekula, gdje se pravilno izmjenjuju dijelovi tereftalne kiseline, kojom se dobiva krutost polimera i etilen-glikola, kojim se dobiva savitljivost polimera, međusobno povezani esterskim vezama. Prosječan stupanj polimerizacije, DP je 75 do 100, a relativna molekulska masa, Mr 20 000 do 30 000. Mr kod tehničkih valakna velike čvrstoće može iznositi 54 000. Ovi polimerni lanci su relativno kruti i u određenim tehnološkim uvjetima slažu se pravilno u prostoru te tako tvore zbijenu strukturu. Poprečno povezivanje susjednih lanaca vodikovim vezama i van der Waals-ovim vezama dolazi orijentacijom makromolekula prema osi vlakna. Vodikove veze nastaju između karbonilnih –CO- i vodika u metilenskim –CH₂- skupinama. Zato su postignute dobre orijentacije strukture vlakna koje imaju veliki udio kristalnih područja (65-85%). Kristalna građa vlakana pripada triklinskom sustavu s dimenzijama kristalne rešetke. Poliesterska vlakna odlikuje glatka površina i kružan poprečni presjek (sl.2) [2,5].



a.



b.

Slika 2. Poliestersko vlakno pod optičkim mikroskopom: a. Poprečni , b. Uzdužni presjek [5]

U tekstilnoj industriji se pretežno upotrebljavaju razni proizvodni tipovi PES vlakna. Poliesterska vlakna od PET polimera proizvode se kao sjajna, poluzagasita i zagasita. Proizvode se u brojnim proizvodnim oblicima, od glatkih i teksturiranih multifilamentnih pređa preko vlasastih vlakana raznih duljina i finoća koje su namijenjene za mješavinu s prirodnim vlaknima, tipova vlakana za izradu tepiha i podnih obloga, te raznih vrsta netkanog tekstila, do monofilamentnih i rovinga za primjenu u tehničkom tekstilu. Izvrsno se prerađuju u svim preradbenim tehnikama stoga je to jedan od razloga njihove široke primjene [2].

Budući da se radi o vlaknu iz sintetskog polimera, svojstva je moguće „dizajnirati“ ovisno o namjeni, primjerice duljinu, finoću, sjaj čvrstoću. Međutim, neka od svojstava treba poboljšati modifikacijom. i sjaj se usklađuju prema namjeni vlakna.

Standardna PES vlakna proizvode se kao vlasasta, duljine i finoće prilagođene duljini i finoći prirodnih vlakana te kao mono- i multi-filamentna vlakna neograničene dužine. Za potrebe pamučne industrije, vunarske industrije, proizvodnju tepiha ili za tehnički tekstil, vlakna imaju točno određen raspon vrijednosti duljine i finoće, ovisno o namjeni.

Sjaj PES vlakna se umanjuje postupkom matiranja, tj. dodatkom TiO_2 u polimernu talinu prije ispredanja vlakna. Ovisno o količini sredstva za matiranje proizvode se vlakna različitog sjaja: sjajna, pumatirana i vlakna bez sjaja. To su čvrsta vlakna, a čvrstoća se gotovo ne smanjuje ni u mokrom stanju. Čvrstoća standardnih tipova vlakna iznosi od 30 do 70 cN/tex, a za tip vlakna velike čvrstoće od 60 do 90 cN/tex. Prekidno istezanje standardnog tipa vlakna iznosi 20-30%, a za tip velike čvrstoće 8-20%. Čvrstoća i istezljivost vlasastih poliesterskih vlakana nastoji se približiti vrijednostima odgovarajućih prirodnih vlakana, kako bi se što uspješnije prerađivala u mješavinama. Filamentna vlakna općenito su čvršća od vlasastih vlakana. U usporedbi s drugim umjetnim vlaknima, npr. poliamidnim vlaknima, PES je krut i otporan na savijanje. Ova svojstva osiguravaju tekstilijama od poliesterskih vlakana dimenzijsku stabilnost, slabu sklonost gužvanju i zadržavanje oblika tijekom uporabe. Otpornija su na habanje od većine drugih umjetnih i prirodnih vlakana te im ovo svojstvo osigurava trajnost u uporabi. Posljedica izvrsnih mehaničkih svojstava je velika sklonost pilingu, osobito odjeće i proizvoda od mješavine pamuk/PES i vuna/PES. Sklonost pilingu nastoji se smanjiti površinskom modifikacijom. Poliesterska vlakna su vrlo kompaktne građe, gustoća im je u rasponu od 1,38 do 1,44 g/cm³, a specifični volumen iznosi oko 0,72 cm³/g. Gustoća u amorfnim područjima poliesterskog vlakna iznosi 1,335 g/cm³, dok u kristalnim područjima iznosi 1,455 – 1,515 g/cm³ [2].

Termička otpornost poliesterskih vlakana je vrlo dobra. Vlakna omekšavaju na temperaturi iznad 230 °C, a tale se u području od 250 do 260 °C. Vlakna i odjeća od poliesterskih vlakana mogu se termofiksirati na temperaturi od 210 do 220 °C te se trajno stabiliziraju u željenom obliku. Temperatura glačanja PES vlakana je 150 °C. Vlakna brzo gore u plamenu i nakon vađenja iz plamena. Ostatak nakon gorenja je tvrda kuglica koja je karakteristična za većinu termoplastičnih sintetskih vlakana. Vrlo su otporna na mikroorganizme, a posebice na djelovanje bakterija. Nisu prikladna podloga ni za razvoj gljivica i plijesni, a ne napadaju ih ni kukci [2].

PES je relativno otporan na UV zračenje, ali tijekom duljeg izlaganja Suncu u vlaknu ipak može doći do degradacijskih procesa uz kemijske promjene pri čemu dolazi do cijepanja makromolekulnih lanaca te umrežavanja strukture [2]. S druge strane, zahvaljujući benzenskim prstenima u molekuli ima mogućnost apsorpcije UV zračenja čime doprinosi UV zaštiti [6].

U kemijskoj građi ne sadrže slobodne aktivne skupine i zbog velikog udjela kristalnosti, poliesterska vlakna vrlo slabo upijaju vodu i vlagu iz zraka. Repriza PES vlakna iznosi svega 0,5%. Stoga se teško bojadišu pa su za bojadisanje razvijeni posebni postupci uz primjenu disperznih bojila. Skupljanje vlakana u hidrotermičkoj obradi je manje od 1 %. Poliesterska vlakna dobro podnose uobičajena sredstva za bijeljenje, što je važno ako želimo obrađivati mješavine koje sadrže PES, jer se materijali od čistog poliestera kemijski ne bijele. Odlično podnose uobičajena sredstva koja se primjenjuju za kemijsko čišćenje, a zahvaljujući slaboj hidrofilnosti lako peru i brzo suše. PES pokazuje veliki električni otpor ($10^{11} - 10^{14} \Omega$) koji se zbog male sposobnosti upijanja vlage bitno ne smanjuje ni pri višim relativnim vlagama zraka. Zbog toga poliesterska vlakna pokazuju veliku sklonost nabijanju statičkim električnošću, što uzrokuje mnoge neugodnosti kako u proizvodnji, tako i u primjeni [2].

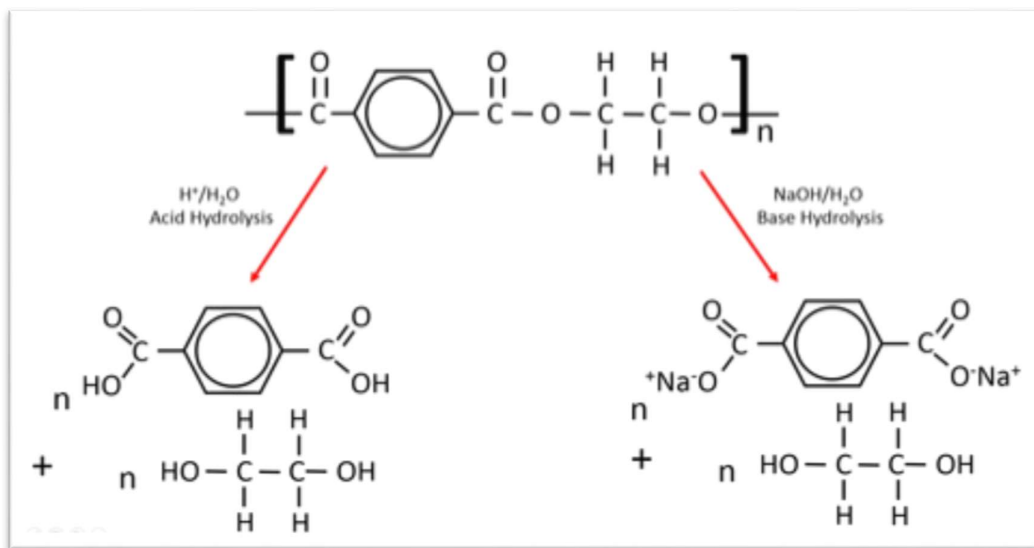
Kemijska otpornost vlakana dobra je prema kiselinama. Vlakna su osjetljivija na alkalije, posebno pri povišenoj temperaturi pri čemu može doći do njihovog površinskog „ljuštenja“.

2.3. Modifikacija poliesterskih vlakana alkalnom hidrolizom

Poznato je da su vlakna poli (etilen-tereftalata) (PET) pri niskim temperaturama stabilna na kemijske reagense kao što su lužine, kiseline i soli. Vlakno ne pokazuje vidljivi gubitak čvrstoće niti kada se nekoliko sati obrađuje razrijeđenim otopinama HCl, H₂SO₄, HNO₃, i NaOH pri sobnoj temperaturi. Do gubitka čvrstoće od 15% dolazi tek postupkom obrade PET-a u 50%-tnoj otopini HNO₃ pri 40°C u vremenskom razdoblju od 72h, dok 70%-tna otopina H₂SO₄ u istim uvjetima ne utječe na vlakno. Povišenje temperature znatno utječe kad su u otopini alkalije, reakcija s vlaknom izaziva topokemijsku razgradnju (razgradnju u kojoj dolazi do kidanja polimernih lanaca na površini vlakna) (sl.3).

Brzine i mehanizmi hidrolize poliesterskih vlakana uglavnom ovise o 2 čimbenika, a to su kiselost ili alkalnost i mogućnost difuzivnosti reagensa u vlakno. U kiselim uvjetima hidroliza uključuje protonizaciju kisikova atoma esterske skupine, kad u prisutnosti molekule vode nastaju spojevi s hidroksilnom i karboksilnom skupinom. U alkalnim uvjetima hidroksilni ion reagira s kisikom u karbonilnoj skupini estera dajući karboksilatnu i hidroksilnu skupinu.

Smanjuje se promjer vlakna i gubi dio mase, a reakcija se zbiva na površini vlakna, jer visoko ionizirani anorganski spojevi poput NaOH teško difundiraju u nepolaro PES vlakno.



Slika 3. Hidroliza poliestera [7]

Dakle, alkalna hidroliza PET-a u otopini NaOH je saponifikacija koja se zbiva hidrolizom iona na karbonilnoj skupini u lancu poliestera. Ta je reakcija klasično bazno katalizirana reakcija koja započinje reakcijom OH^- iona na djelomično pozitivno nabijenom C-atomu karbonilne skupine u lancu. Cijepanjem OR skupine vezanjem protonom iz vodene otopine nastaje alkohol, dok vezanje skupine COO^- s Na iz kupelji daje sol. Reakcija je ireverzibilna, što je vrlo bitno za praksu, jer je u slučaju postignutih prevelikih gubitaka mase popravak je nemoguć, te je neophodno odrediti kinetiku reakcije.

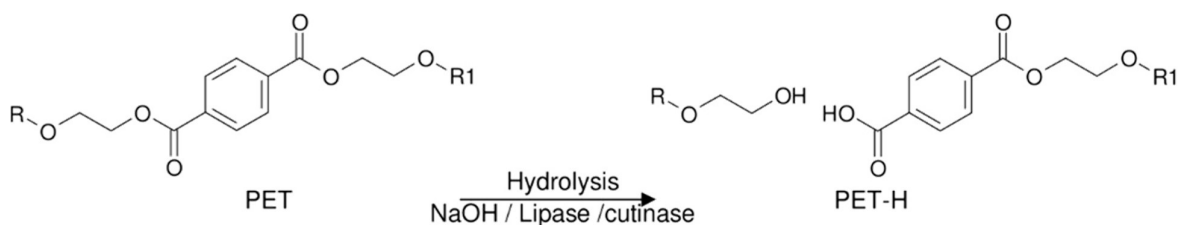
Tehnološki postupci alkalne obrade PES-a uključuju diskontinuirane i kontinuirane postupke. U kupelj za obradu dodaje se NaOH, sredstvo za kvašenje i ponekad kationaktivni tenzid kao akcelerator. U diskontinuiranim postupcima potrebno je primjeniti strojeve koji omogućuju blagu obradu materijala bez napinjanja tkanine, jer bi u suprotnom za vrijeme obrade moglo doći do pucanja iste [8].

Površina takvih vlakana postaje hrapava, vlaknima se smanjuje poprečni presjek te dolazi do gubitka mase. Takva PES vlakna postaju izgledom i opipom slična svili. Pokazalo se, da se izgled i opip materijala od poliestera može uspješno poboljšati alkalnom obradom gotovog materijala, najčešće tkanine. Pri takvoj obradi smanjuje se promjer vlakana i zbog toga se gubi

masa materijala. Obradena površina vlakana više nije glatka, već je hrapava i izbrazdana djelovanjem lužine. U slučaju jačih obrada nastaju i pukotine na materijalu koje umanjuju vrijednosti tekstilno-mehaničkih svojstava zbog kojih materijal više nije upotrebljiv.

Osim tih glavnih učinaka obrade, poboljšala se propusnost zraka, hidrofilnost vlakana, a tim i veće primanje bojila, iako o tome postoje različita mišljenja. Neki autori spominju i smanjenje pojave pilinga, te smanjenje statičkog elektriciteta na alkalno obrađenim poliesterskim materijalima [8].

Većina tekstilnih završnih dorada se odvija u vodenom mediju. Zbog svoje specifične kristaličnosti PET vlakno je vrlo hidrofobno, te kako bi povećali udobnost i hidrofilnost potrebno je modificirati njegovu površinu. Alkalna hidroliza rezultira površini sličnoj svili, poboljšane udobnosti, ali i gubitka na masi, smanjenom promjeru i čvrstoći. Aminoliza u etilendiaminu (EDA) rezultira nastankom amino i karboksilnih funkcionalnih skupina na površini PET-a. Također, rezultira velikom količinom otpadnih tekstilnih voda, pa se zbog toga radi na razvijanju postupaka koji bi reducirali konzumaciju vode, povećali energetske učinkovitost i smanjili emisiju štetnih kemikalija. Budući da primjena lužine ili EDA za hidrolizu značajno opterećuje otpadne vode tekstilne industrije, traže se ekološki i ekonomski prihvatljiviji procesi. Kao potencijal se pokazala enzimatska hidroliza poliestera (sl.4) [9].



Slika 4. Hidroliza PET-a NaOH, lipazama i kutinazama [9]

2.4. Enzimi

Kemijske reakcije u biološkim sustavima se uglavnom događaju uz prisustvo enzima. Enzimi su proteinske molekule koje kataliziraju kemijske reakcije u živom organizmu te ih zbog toga nazivamo biokatalizatorima [10].

Prirodni su polimeri koji nastaju kondezacijom aminokiselina te zbog toga imaju veliku molekularnu masu. Predstavljaju visoko specifične katalizatore i svaki enzim katalizira jednu reakciju ili skupinu srodnih reakcija. Specifičnost za supstrat je najčešće visoka, a katkad i potpuna [11].

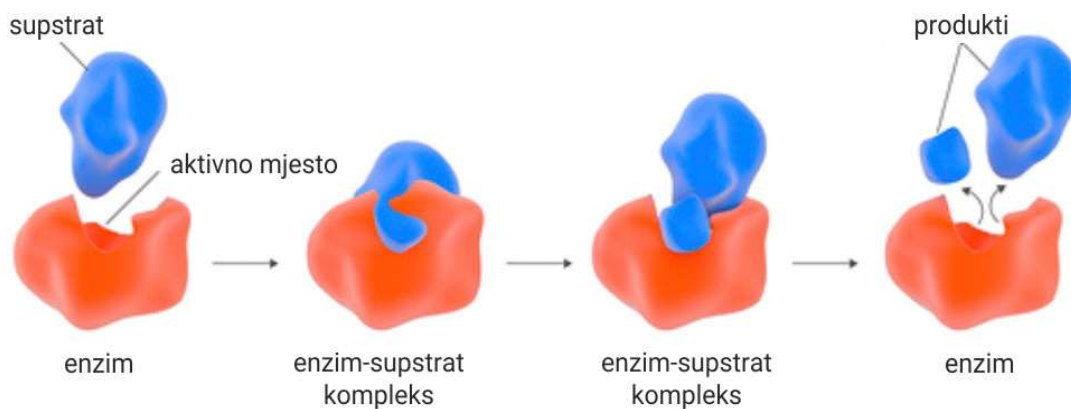
Ubrzavaju kemijske reakcije u blagim uvjetima i tako djeluju katalitički, a da se sami u reakciji trajno kemijski ne promijene. Enzimi sudjeluju i u sintezi i u razgradnji određenih tvari. Djelovanje enzima započinje stvaranjem enzim-supstrat kompleksa koji ima manju energiju aktivacije nego aktivirani intermedijer supstrata bez enzima. Kompleksiranje mora biti brzo i reverzibilno, tako da se odmah nakon reakcije produkt odvaja od enzima i oslobađa ga za daljnje katalitičko djelovanje.

Da bi bili primjenjivi u industriji moraju imati visoku aktivnost i stabilnost te mora postojati mogućnost njihove višekratne uporabe jer u suprotnom nisu isplativi.

Iako imaju brojne prednosti u odnosu na klasične katalizatore, zastupljenost enzima u industriji je još uvijek mala. Osnovni nedostaci enzima kao katalizatora su visoka cijena izolacije enzima, enzimske reakcije su često inhibirane supstratom ili produktom pa se ne može ostvariti, nestabilni su u otopinama organskih otapala i pri povišenim temperaturama, u određenim slučajevima mogu biti toksični (npr. enzimi zmijskog otrova), može doći do deaktivacije uslijed promjene reakcijskih uvjeta.

Enzimi, često nazivani biokatalizatori, su proteini nastali u živoj stanici u kojoj kataliziraju biokemijske reakcije vezane za život [12].

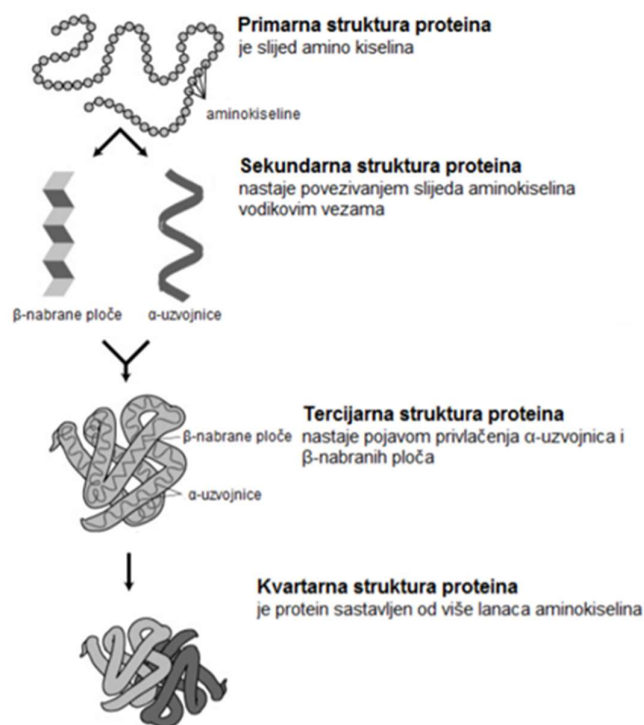
Navedene makromolekule u prošlosti su zvali fermentima te su bili poznati već u Antici (alkoholno vrenje, kiseljenje mlijeka, pravljenje sira). Znanstvena istraživanja o enzimima su počela u prvoj polovini 19. stoljeća. G.S.C. Kirchoff 1811. pokušao je objasniti enzimske reakcije i svojstva enzima. J.J Berzelius je 1838. dao tumačenje fermentacije alkohola kao katalitičkog procesa. Naziv enzim potječe od grčke riječi en-zyme što znači u kvascu, a to je predložio 1878. R. Kuhne. E. Fischer 1897. daje poznatu teoriju "brave i ključa" (sl.5). Godine 1897. E. Buchner otkriva alkoholno vrenje in vitro što daje veliki povod za daljnjim nastavkom istraživanja enzima. Treba spomenuti prvi enzim izoliran u kristalnom obliku, a to je bila ureaza, a izolirao ju je Sumner 1926. Jedan od najbitnijih događaja u biokatalizi se desio 1897. kada su B. Gutte i R. Hirschman izveli prvu sintezu enzima [13].



Slika 5. Djelovanje enzima pod mehanizmom brava-ključ [14]

Danas je broj pronađenih, izoliranih i pročišćenih enzima jako veliki te su se njihova svojstva kako kemijska tako i fizikalna jako dobro istražila. Pretpostavlja se da u prirodi postoji oko 25000 enzima, a poznato ih je preko 3000. Enzimi se mogu pronaći u životinjskom i biljnom svijetu te u vlaknastim gljivama, kvascima i bakterijama. Primjena enzima je vrlo velika. Upotrebljavaju se u farmaceutskoj, tekstilnoj, kožnoj, mesnoj, pekarskoj, papirnoj industriji. Također se koriste za proizvodnju deterdženata, sredstava za čišćenje, šećera, kave, piva, vina, sokova, alkohola, škroba, antibiotika [15].

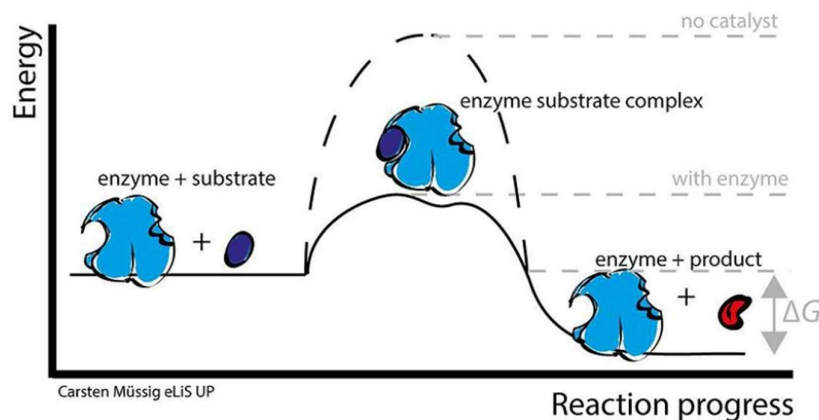
Enzim je protein koji je definiran jedinstvenim slijedom aminokiselina. Taj slijed je definiran DNA kodom organizma unutar stanica (primarna struktura). Promjenom slijeda aminokiselina mijenja se i funkcija enzima. Postoje enzimi molekulskih masa od nekoliko tisuća do nekoliko milijuna, to ovisi o broju aminokiselina. Nastali peptidni lanci međusobno se savijaju u spirale pri čemu dolazi do povezivanja karbonilnih i amidnih skupina vodikovim. Nastanak spiralnih lanaca - uzvojnica naziva se sekundarna struktura. Pod sekundarnom strukturom se podrazumijevaju i nabrane strukture koje nastaju međusobnim nabiranjem peptidnih lanaca u ravnini pri čemu nastaju vodikove veze. Daljnjim povezivanjem uzvojnica 3 kovalentnim vezama nastaje tercijarna struktura. Spajanjem lanaca u veće aglomerate disulfidnim mostovima nastaju globularni proteini te proteini ovakve strukture čine najbolje katalizatore [12,16].



Slika 6. Prikaz strukture proteina/enzima [17]

Struktura enzima određuje njihovu funkciju te se po strukturi dijele na monomerne i oligomerne enzime. Razlika je u broju peptidnih lanaca. Najčešća podjela enzima je prema vrsti reakcije koju kataliziraju [18].

Osnovna svrha enzima je da povećavaju brzinu reakcije bez da utječu na kemijsku ravnotežu. Oni sudjeluju u izmjeni energije između stanice i okoliša u kojem se stanica nalazi. Enzimsko djelovanje se temelji na snižavanju energija aktivacije (E_a) kemijske reakcije (sl.7).



Slika 7. Energija aktivacije enzima[19]

Naime, reakcija je sporija u slučaju kada je energija aktivacije velika jer je potrebna veća uložena energija za prelazak energijske barijere. Smanjivanjem energija aktivacije reakcija se ubrzava. Svrha enzima je ubrzavanje reakcije pri čemu se ne mijenja način odvijanja reakcija. Enzimi izlaze nepromijenjeni iz određene reakcije u kojoj su sudjelovali. Za razliku od mnogih anorganskih katalizatora enzimi pokazuju svojstvo specifičnosti. Ako enzim katalizira samo sa jednim određenim supstratom kaže se da pokazuje apsolutnu specifičnost. U slučaju da katalizira reakciju u kojoj se supstrat pojavljuje sa određenom atomskom skupinom, radi se o skupinnoj specifičnosti [12].

Svi enzimi su podložni inaktivaciji koja ovisi o vrsti enzima i reakcijskim uvjetima. Unutar enzima postoje pet tipova veza (vodikove veze između polarnih aminokiselina, vodikove veze između peptidnih veza, hidrofobne interakcije između nepolarnih aminokiselina, ionske veze između suprotno nabijenih pokrajnjih lanaca te kovalentne veze između molekula cisteina-disulfidni mostovi) koje su osim kovalentne jako slabe. Enzimi s takvim vezama osjetljivi su na promjene pH, temperature, ionske jakosti itd. te s njima treba pažljivo postupati. Pri uvjetima optimalnim za rad aktivna konformacija enzima posjeduje minimalnu slobodnu entalpiju. Stabilnost i aktivnost ispravne konformacije enzima ovisi o uvjetima u okolišu. Često enzime koristimo pri uvjetima različitim od optimalnih zbog njihove stabilnosti i aktivnosti. Međutim, pojava inaktivacije enzima je neizbježna, događa se uvijek, brže ili sporije [20].

2.5. Primjena enzima u tekstilnoj industriji

Enzimi mogu zamijeniti grube i agresivne kemikalije, ubrzati reakciju. Djeluju samo na specifičnim supstratima i u umjerenim uvjetima. Sigurni su te, lako ih se kontrolira i jako važno, biorazgradivi su. Postoji 6 različitih razreda enzima: Oksidoreduktaze, Transferaze, Hidrolaze, Liaze, Izomeraze i Ligaze. Većina enzima korištenih u tekstilnoj industriji pripadaju hidrolazama [21].

2.5.1. Hidrolaze

Hidrolaze su skupina enzima (hidrolitički enzimi) koji kataliziraju hidrolizu kemijskih veza C–O, C–N, C–C i nekih drugih. Ta skupina enzima dalje se dijeli u podskupine prema tipu supstrata na koji djeluju. Tako esteraze kataliziraju hidrolizu karboksilnih estera, tioestera, fosfatnih estera (fosfataze), fosfodiestera i nukleinskih kiselina. Glikozidaze kataliziraju hidrolizu N-glikozidnih i C-glikozidnih veza, peptidaze hidrolizu peptidnih veza itd. Mnoge

hidrolaze imaju vrlo značajnu ulogu u probavi, jer razgrađuju bjelančevine, ugljikohidrate i lipide, no njihova je uloga u staničnome metabolizmu mnogo raznovrsnija i uključuje suptilne biološke procese, od hormonske regulacije do genetičke rekombinacije [22].

Tablica 1. Hidrolaze i njihovi supstrati te njihova primjena [21]

Enzimi	Supstrati	Primjena u industriji
Amilaza	Škrob	Dimenzioniranje pamučne tkanine
Celulaza	Celuloza	Kameno pranje
Pektinaza	Pektin	Biočišćenje
Lakaza	Indigo bojilo	Poboljšanje svojstava denima
Katalaza	Peroksidi	Uklanjanje peroksida u procesima bojadisanja

2.5.2. Esteraze

Esteraze su enzimi koji kataliziraju hidrolizu esterske veze, npr. lipida (lipaze, fosfolipaze), nukleinskih kiselina (nukleaze) i mnogih drugih međuprodukata metabolizma. J. Wu s istraživačkim timom, 2014. godine proveo je istraživanje na temu „Ekološka modifikacija površine na poliesterskim tkaninama esterazom”. U svome radu zaključili su da obrada esterazom, koja je izvediva u blagim uvjetima, može pružiti ekološki prihvatljiv i učinkovit način modifikacije poliestera. Pod optimalnim uvjetima, proces hidrolize poliesterske tkanine imao je linearnu kinetiku. Rezultati rendgenske fotoelektronske spektrometrije (XPS) pokazali su da se hidroksilne i karboksilne skupine nakupljaju samo na površini modificiranih vlakana bez promjene kemijskog sastava i mase. Tako obrađena vlakna pokazuju poboljšano močenje tkanine, kao i značajno poboljšana svojstva uklanjanja masnih mrlja. U usporedbi s oštrom alkalnom hidrolizom, enzim je manje težine i lakše integrira u vlakna. Tehnologija obrade esterazom omogućuje proizvodnju kvalitetnijeg poliesterskog tekstila s proizvodnjom prihvatljivom okolišu [23].

Arilne esteraze i *Ali esteraze* čine dvije glavne skupine esteraza. Ali esteraze mogu razbiti esterske veze alifatskih spojeva kao što je butanoat ili tributrin, dok Arilne esteraze mogu hidrolizirati veze u aromatskim spojevima kao što je polietilen tereftalat. Identifikacija parametra procesa koji utječu na enzimatsku hidrolizu poliesterskog vlakna je bitna kako bi poboljšali kvalitetu i zadržali sve željene karakteristike vlakna [24].

2.5.3. Lipaze

Lipaze skupina enzima koji kataliziraju hidrolizu lipida. Nalaze se u krvi, soku gušterače i masnome tkivu. Lipaze koje izlučuje gušterača razgrađuju lipide iz hrane na masne kiseline i monoacilglicerol, koje potom upije stijenka crijeva.

Lipaze u masnome tkivu kataliziraju potpunu hidrolizu lipida na masne kiseline i glicerol. Njihovu aktivnost regulira adrenalin i srodni mu hormoni, a inhibira inzulin. Fosfolipaze su skupina lipaza koje kataliziraju hidrolizu pojedinih esterskih veza fosfolipida. Neke specifične fosfolipaze sudjeluju u prijenosu hormonskih signala [24-26].

El-Shemy i sur. [25] istražili su utjecaj lipaza na poliestersko vlaknu u svrhu bojadisanja baznim i reaktivnim bojilima. Korištena su dva enzima lipase: Lipolaze 100L-EX (iz otopine *Thermomyces lanoginosus*) i lipaze II (od svinjskog pankreasa), s deklariranom aktivnošću 100000 U/g i 100-500 U/mg, proizvođača Sigma-Aldrich. Poliesterske tkanine su obrađene vodenom otopinom različite koncentracije (0,5%-4,0%) lipolaze 100L-EX ili lipaze tip II u različitim vremenskim razdobljima (15-90 min). Reakcija je provedena na 40 °C uz pH 8 za lipolazu 100L-EX i pH 7,4 za lipazu tip II. Omjer materijala i kupelji bio je 1:40. Podaci o utjecaju ispitivanih lipaza na obojenje prikazani su u tablici 2 [25].

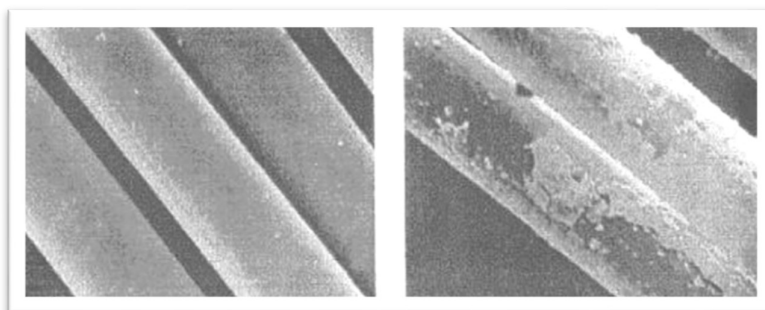
Tablica 2. Utjecaj obrade poliesterske tkanine s dva različita enzima lipaze na dubinu obojenja (K/S)[25]

Koncentracija enzima (%)	K/S			
	Lipolaze 100L-EX		Lipaze tip II	
	Reactive Red 120	Basic Red 18	Reactive Red 120	Basic Red 18
Neobrađeni	2,2	0,1	2,2	0,1
0,5	2,8	1,3	2,9	1,5
1,0	3,7	1,9	3,5	2,0
2,0	3,4	1,6	3,3	1,9
3,0	3,4	1,1	3,4	1,9
4,0	3,4	0,8	3,3	1,8

Obrada poliesterskih tkanina lipazama u širokom koncentracijskom rasponu rezultirala je povećanom dubinom boje (K/S) nakon bojadisanja reaktivnim i baznim bojilima (tab. 2) [25]. Obojenje tkanina povećava se paralelno s povećanjem koncentracije enzima jer obrada s rezultira djelomičnom hidrolizom esterske veze. Hidroliza esterske veze s dva komercijalno proizvedena enzima lipaze stvara nove karboksilne i hidroksilne skupine na površini vlakana. Posljedično, obrađeni uzorci enzimima pokazali su veći afinitet prema reaktivnim bojilima na hidroksilne skupine, a prema baznim kroz stvorene karboksilne skupine. Ovaj rezultat prikazuje

pogodne uvjete za bojadisanje poliesterske tkanine u mješavini s celulozom koja se uobičajeno bojadiše reaktivnim bojilima, poput pamuka i viskoze, ili baznim bojilima kao što su akrilne tkanine. Obrada poliesterske tkanine navedenim enzimima poboljšali su svojstva, poput smanjenog elektrostatičkog naboja, kao i povećana hidrofilnost, a nije došlo do oštećenja [25].

Godinama se provode istraživanja o utjecaju lipaza za biorazgradnju, odnosno hidrolizu poliestera. Dokazano je da lipaze imaju mogućnost poboljšati kvasivost i adsorpciju poliesterske tkanine. Hidroliza je ograničena na površinu poliesterskog vlakna. Prilikom ispredanja vlakana struktura je kompaktnija, odnosno veće uređenosti a samim time je enzimu teže prodrijeti u unutrašnjost vlakna. Smanjenjem promjera vlakna dolazi do povećanja specifične površine, a time i povećanog gubitka na masi tijekom hidrolize. Čvrstoća vlakna se smanjuje između 3,5 i 10 %, a prekidno istežanje između 7 i 25 %, dok se adsorptivnost vlage hidrolizom povećala. Promjena površine PET vlakna prije i nakon hidrolize prikazana je na slici [24-26].



Slika 8. PET prije (lijevo) i nakon (desno) obrade lipazom [24]

2.5.4. Kutinaze

Kutin je glavna komponenta kutikule biljke. Kutikula služi kao zaštitni sloj biljke koja oblaže epidermu lista, izdanke i njene ostale nadzemne dijelove. Sadrži voskove i lipidne polimere kako bi zaštitila biljku od dehidracije i mogućih infekcija. Glavni dio kutikule je netopljivi lipidni poliestar zvan kutin koji se primarno sastoji od hidroksilirane 16- i 18- masne kiseline koje su povezane esterskim vezama. Ovaj se polimer može hidrolizirati enzimima nazvanim kutinaze [27, 28].

Kutinaze su prvobitno pronađene u patogenim gljivicama, kasnije su kutinaze izolirane i okarakterizirane od bakterija, poput *Thermobifida fusca* te iz raznih patogenih i nepatogenih gljivica, uključujući i kvasac *Cryptococcus*. Većina provedenih istraživanja te identifikacije

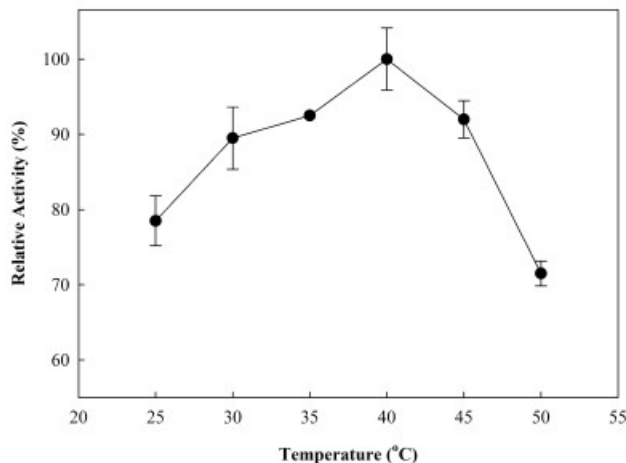
gena kutinaze su temeljena na kutinazama gljivica, dok je identifikacija gena kutinaze iz bakterija i ostalih izvora za sada relativno ograničena. Na temelju provedenih istraživanja možemo zaključiti da postoji razlika u strukturi i funkciji kutinaza iz različitih izvora, te razvojem znanosti i tehnologije u budućnosti se može očekivati razvoj novih i moćnijih kutinaza [28].

Kutinaze su hidrolitički enzimi, najmanje od α/β hidrolaza, koje razgrađuju kutin. Kutikularni polimer je poliestar izgrađen od hidroksi i epoksi masnih kiselina. Sadrže serin u njihovoj aktivnoj strani što je vidljivo iz kristalne strukture. Serin, za razliku od lipaza, nije zatrpan ispod amfipatične petlje. Stoga je dostupan otapalu i supstratu, ako je i odsustvo granične faze. Masne kiseline kutina su uglavnom n-C16 i n-C18 i sadrže jednu do tri hidroksilne skupine. U kutinu prevladavaju esterske veze, iako su pristuni i peroksidni mostovi i eterske veze. Kutin je prekriven premazom kutikularnih voskova obično sastavljenih od kloroform/metanol-topljivih lipida poput ugljikovodika i esterskih voskova [29].

Kutinaze se koriste za modifikaciju površine poliesterskih vlakana pri čemu nastaje povećan broj karboksilnih i hidroksilnih skupina zbog hidrolize esterskih veza. Vlažnost tkanine značajno je povećana s boljim kapilarnih učinkom, kraćim vremenom vlaženja, manjim kontaktnim kutom i većom količinom vlage. Indeksi uklanjanja masnih mrlja i hidrofilnost tkanine su poboljšani boljom vlažnošću. Tehnologija obrade kutinazama industriji pruža izvrsnu priliku za proizvodnju hidrofilnih poliesterskih tkanina s poboljšanom udobnošću, uklanjanjem mrlja i boljim mehaničkim svojstvima, ali bez značajnih oštećenja tkanina. Veliki potencijal za razvoj i ekološki pristup je upravo u ovim modifikacijama [30].

Kutinaza se smatra visoko tolerantnom na organska otapala, što ukazuje na njezin potencijal u biotehnološkoj primjeni, uključujući osnovno područje biokatalize [31].

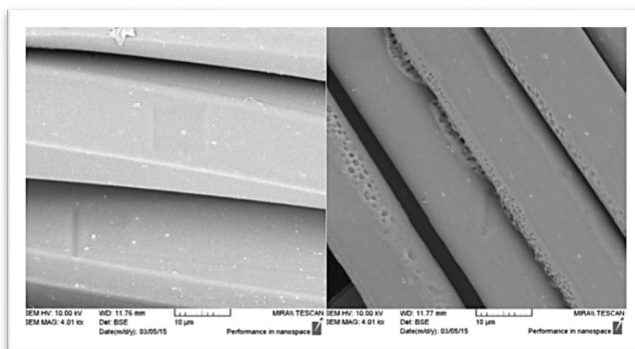
Enzimska hidroliza poliesterske tkanine dovodi do povećanja broja karboksilnih i hidroksilnih skupina na površini PET-a, dok su TPA (tereftalna kiselina) i njeni derivati oslobođeni. Ispitan je učinak temperature u rasponu od 25°C do 50°C pri obradi PET tkanine s 0,94 mg kutinaze u fosfatnom puferu pH 7 (sl.9). Pokazalo se da je iznad 45°C a došlo do smanjenja učinkovitosti zbog slabe termostabilnosti enzima [32].



Slika 9. Utjecaj temperature na aktivnost enzima [32]

Primjena *F. oxysporum* kutinaze za enzimatsku površinsku modifikaciju PET-a pokazala se ekološki prihvatljivom zbog blagih uvjeta (40°C, pH 7), bez utjecaja na mehanička i toplinska svojstva PET tkanina, što je dokazano vlačnim testovima, FT-IR, DSC i TGA analizama. Sposobnost bojadisanja PET tkanina značajno je poboljšana što se utvrđuje povećanjem K/S vrijednosti od 150% i 140% nakon enzimatske obrade i bojadisanja reaktivnim bojilima. Enzimatska obrada uporabom *F. oxysporum* kutinaze je uspješna modifikacija tekstilne površine izrađene od PET-a, bez narušavanja svojstava polimernih tvari [32].

Obradom kutinazom ne mijenja se kemijska struktura, ali se poboljšava njegovu funkciju. To rezultira površnim stvaranjem hidroksilnih i karboksilnih skupina. Za razliku od PET-a obrađenog kutinazom, tijekom alkalne hidrolize dolazi do degradacije na samim krajevima lanca. Formacija jamica na površini tijekom alkalne hidrolize rezultira povećanom adsorpcijom, ali i gubitkom na masi, što vodi ka smanjenju vlačne čvrstoće.



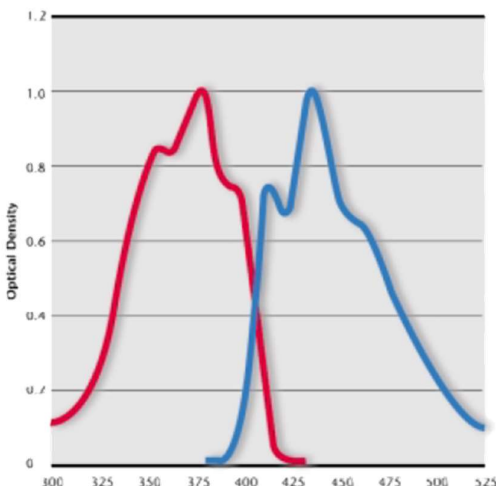
Slika 10. PET prije (lijevo) i nakon obrade kutinazama (desno) [9]

Kutinaze imaju smanjenju aktivnost na 80 °C te na 120 °C bez obzira na primijenjenu koncentraciju, dok na 100 °C imaju povećanu aktivnost te dolazi do male degradacije PET-a. Zbog manje degradacije, dolazi do manjeg gubitka na masi, a veće propusnosti zraka. Optimalnim koncentracijama na 100 °C PET tkanina će imati odličnu čvrstoću, elastičnost, propusnost na zrak te će najviše adsorbirati optičkog bjelila. Razlog veće adsorpcije PET-a čija je površina hidrolizirana alkalijom ili kutinazom je u povećanom broju hidroksilnih i karboksilnih skupina, povećane dostupnosti skupina zbog veće površine, kao i morfološke poroznosti površine [9, 33, 34].

Upotreba PET-a, kao u tekstilnoj pa tako i u ostalim industrijama, uzrokuje velike ekološke probleme. Tradicionalno recikliranje PET-a raznoraznim fizikalnim i/ili kemijskim procesima troši mnogo energetske resurse, a produkt je najčešće štetna tvar. Upotrebom mikroorganizama koji koriste enzime za razgradnju PET-a predstavlja jedan od novijih današnjih ekološko prihvatljivih metoda recikliranja ili biorazgradnje PET-a. Novija istraživanja iz Japana identificirala su bakteriju *Ideonella sakaiensis* pronađenu u PET ambalažno – reciklažnim tvornicama. Ono što zapravo izolira ovu skupinu bakterija je učinkovitost degradacije PET-a na sobnim temperaturama. Daljnja istraživanja provedena u ovom području pokazala su da kutinaze ovih bakterija, uz dodatak kationskih tenzida, bolje degradiraju PET malih i velikih molekularnih masa [35, 36].

2.6. Optičko bijeljenje

Optička bjelila su bezbojni ili slabo obojeni fluorescentni organski spojevi koji apsorbiraju energiju UV zračenja, a zatim je pretvaraju u vidljivo plavo svjetlo koje emitiraju čime se neutralizira žuti ton i postiže briljantnost. Budući da za proces fluorescencije vrijedi i zakon zrcalne simetrije (sl.11), do povećanja ukupne emisije vidljivog svjetla s obrađenog materijala dolazi jer se maksimum apsorpcije nalazi u nevidljivom dijelu spektra, a maksimum emisije u kratkovalnom dijelu vidljivog spektra [37, 38]. Različitim optičkim bjelilima moguće je postići maksimum emisije pri različitim valnim duljinama, pa se mogu dobiti bjeline različitih nijansi [39, 40].



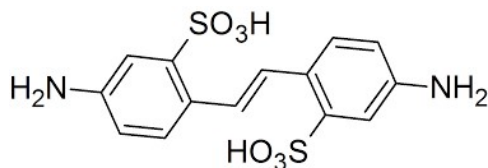
Slika 11. Apsorpcijski ($A_{\max} = 375$ nm) i emisijski ($E_{\max} = 437$ nm) spektar optičkog bijelila [39]

Za dobar učinak optičkog bijeljenja potrebno je najprije materijal dobro kemijski izbijeliti. Primijenjene koncentracije optičkog bijelila strogo su određene jer primjenom većih koncentracija optičkih bjelila može doći do smanjenja intenziteta fluorescencije (poznato kao koncentracijsko gašenje fluorescencije). U kupelji za obradu ne smiju biti prisutna gasila fluorescencije (metalni ioni i sl.), a izvor svjetla mora biti bogat UV zračenjem (350 do 400 nm) [37]. Bolje nijansiranje pri optičkom bijeljenju može se postići i dodatkom plave ili ljubičaste boje u kupelj, što smanjuje ukupnu remisiju sa materijala u odnosu na obradu samo optičkim bjelilom, no povećava osjet bjeline jer se remisija svjetla pomiče više u neutralno bijelo područje [41].

Najveću primjenu optičkih bjelila ima industrija deterdženata, zatim papira, te tekstilna industrija. Razvojem i uspješnom primjenom optičkih bjelila, zahtjevi su postajali sve veći, te se od bijelih tkanina zahtjeva bjelji izgled od idealno bijele površine magnezijeva oksida ili barijeva sulfata. Osim za bijeljenje tkanina, optička bjelila se koriste i u bojadisarstvu za nijansiranje i dobivanje briljantnih tonova koji se teško dobivaju na drugi način [37].

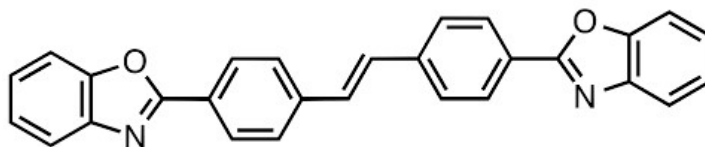
Suprotno složenosti procesa ove pretvorbe energije u molekulama optičkih bjelila, njihova primjena je vrlo jednostavna i gotovo jednaka procesima bojadisanja tekstilnih vlakana. Od brojnih spojeva koji se danas koriste za optičko bijeljenje najpoznatiji su i u najvećoj količini se primjenjuju derivati stilbena, kumarina, benzoksazola i pirazolina [42].

Derivati stilbena (sl.12) imaju dobar afinitet prema celuloznim vlaknima, a pogodni su i za obradu proteinskih te nekih sintetskih vlakna [43].

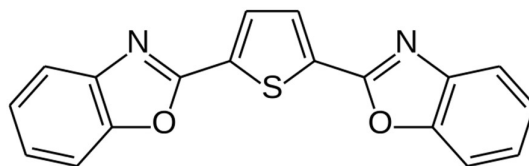


Slika 12. Kemijska struktura 4,4'-diamino-2,2'-stilbenedisulfonske kiseline [37]

Derivati kumarina primjenjuju se za optičko bijeljenje poliesterskih vlakana, te poliakrilonitrilnih vlakana. Derivati pirazolina se primjenjuju za optičko bijeljenje vune, svile, acetata, poliamida. Derivati benzoksazola (sl. 13, 14) se najčešće upotrebljavaju pri optičkom bijeljenju poliestera, ali i acetatnih, triacetatnih i poliamidnih vlakana, dok se za celulozna vlakna isključivo dodaju u sredstva za pranje. Daju visoku postojanost na svjetlo i kemikalije [37].



Slika 13. Optičko bjelilo za poliestar 4,4'-bis(benzoksazolil)stilben [37]



Slika 14. Optičko bjelilo u sastavu deterdženta 2,5-bis(benzoksazol-2-il)tiofen [37]

Funkcionalna odjeća može osigurati poprilično učinkovitu UV zaštitu. Optička bjelila zbog svojstva apsorpcije UV zračenja daju dodatnu vrijednost obrađenom tekstilnom materijalu [6]. U posljednje vrijeme istražuje se potencijal UV zaštite optičkim bjelilima dodanim u deterdžent za široku potrošnju. Provedeno je istraživanje na pamučnom materijalu i mješavini poliestar/pamuk tako da su deterdžentu dodani fluorescentni spojevi, optička bjelila i UV absorberi. Pokazalo se da mala količina optičkog bjelila povećava UV zaštitu, a izvrsna zaštita se postiže već u prvim pranjima dodatkom UV apsorbena. Optička bjelila mogu doprinijeti povećanju UV zaštite materijala nakon pranja, a kombinacijom UV apsorbena i optičkih bjelila već u prvih pet ciklusa pranja povećava se stupanj UV zaštite [43].

Budući da optička bjelila apsorbiraju UV-A zrake ($\lambda = 300\text{-}400\text{ nm}$) i pretvaraju ovo zračenje u plavo svjetlo fluorescencije ($\lambda_{\text{max}} = 440\text{ nm}$), njihova primjena vodi do bolje UV zaštite. UV apsorberi su posebna vrsta optičkih bjelila, koja osim što apsorbiraju UV-A dio spektra, također apsorbiraju UV-B zrake. Apsorbiraju u području $290\text{-}400\text{ nm}$, nakon čega molekule prelaze u pobuđeno stanje i izazivaju pojavu fluorescencije, odnosno emitiraju svjetlo u području $420\text{-}470\text{ nm}$. UV apsorberi kao benzotriazol i fenil-benzotriazol sposobni su vrlo uspješno apsorbirati štetna UV-B zračenja u rasponu valnih duljina $290\text{-}360\text{ nm}$, što ih čini učinkovitijima od uobičajenih optičkih bjelila, jer osim što povećavaju bjelinu materijala, pružaju odličnu zaštitu od štetnih UV-B zračenja. Razvijeni su i UV apsorberi koji imaju svojstvo fluorescencije pa je njihova primjena dvojaka, za povećanje bjeline i UV zaštite. Osim toga, najnovija istraživanja upućuju da se optička bjelila i takvi UV apsorberi mogu primijeniti u postupku pranja i u formulacijama deterdženata [43-47].

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Zadatak rada

Zadatak ovog završnog rada je istraživanje hidrofilnosti hidrolizirane PET tkanine. Hidrofilnost enzimatski hidrolizirane PET tkanine je ispitana adsorpcijom optičkog bjelila Uvitex ERN-P i određivanjem sposobnosti upravljanja vlagom na uređaju za ispitivanje sposobnosti prijenosa vlage (Moisture management tester, MMT), SDL Atlas, prema AATCC TM 195-2017. Rezultati su uspoređeni s neobrađenim uzorkom i referentnim alkalno hidroliziranom PET tkaninom. Iz tog razloga PET tkanina je površinski modificirana na tri načina:

- Alkalnom hidrolizom s NaOH
- Hidrolizom laboratorijski napravljenim enzimima
- Hidrolizom komercijalnim enzimima, mješavinom lipaza, LipomodTM 299P i LipomodTM 29P.

Istražena su sljedeća svojstva PET tkanina nakon modifikacije te optičkog bijeljenja:

- Sposobnost upravljanja vlagom, te
- Spektralne karakteristike tkanine
 - remisija, R
 - stupanj bjeline prema CIE, W_{CIE}
 - Odstupanje tona od idealno bijele, TD

3.2. Materijal i postupci obrade

Poliesterska tkanina

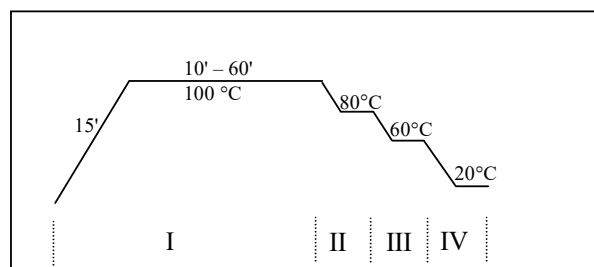
Belira (Incel, Banja Luka) proizvedena od 100 % poli(etilentereftalata), PET, površinske mase 60 g/m² stabilizirana vrućim zrakom, izrađena od teksturirane multifilamentne pređe 50 dtex, 16 f.

Enzimi

U radu je primijenjena mješavina komercijalnih enzima, triglicerid-lipaza tvrtke Biocatalysts (UK) Lipomod™ 299P (*Sus scrofa*) i Lipomod™ 29P (*Candida cylindracea*).

U suradnji s istraživačima Tehnološkog fakulteta u Leskovcu, Srbija pripremljeni su laboratorijski enzimi tipa lipaze od kulture mikroorganizama *Penicillium sp.* OIL 1 izolirane iz zraka prema [48].

Alkalna hidroliza



Slika 15. Shematski prikaz postupka alkalne hidrolize poliestera

Poliesterska tkanina je površinski hidrolizirana s 1,5 mol/l NaOH uz omjer kupelji, OK 1:100, temperaturi 100°C, 60 min uz horizontalno miješanje uz 110 okretaja/min. Shema je prikazana na sl. 15. Nakon obrade tkanina je isprana vrućom destiliranom vodom 40 s, isprana 2x hladnom destiliranom vodom, neutralizirana s 1 % CH₃COOH i isprana do neutralnog.

Optičko bijelilo

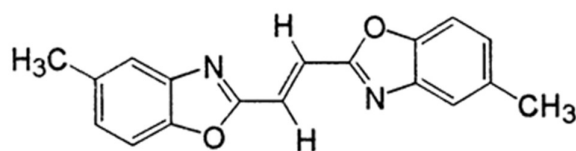
Uvitex ERN-P (Ciba) (sl.16) na bazi benzoksazola primijenjeno je prema [47] u tri konc.:

$$c_1 = 1,2\%$$

$$c_2 = 2,4\%$$

$$c_3 = 4,0\%$$

postupkom iscrpljenja na aparatu Linitest, (Original Hanau) na T = 100°C u vremenu t = 30 min uz OK = 1:50.



Slika 16. Strukturna formula Uvitex ERN-P (Ciba)
C.I.Fluorescent Brightener 135, C.I.45152, derivat benzoksazola,

Tablica 3. Oznake i obrade PET tkanine

Oznaka	Obrada
PET	Neobrađena PET tkanina
PET-AH	Alkalna hidroliza: 1.5 mol/l NaOH <u>Uvjeti obrade:</u> OK 1:100, 60 min na 100°C uz horizontalno miješanje uz 110 okretaja/min. Nakon toga uzorci su isprani u toploj i hladnoj vodi, te neutralizirani u octenoj kiselini, te ponovno ispirani u destiliranoj vodi i osušeni na zraku.
PET-EH	Enzimatska hidroliza laboratorijski pripremljenim enzimima tipa lipaze od kulture mikroorganizama <i>Penicillium sp.</i> OIL 1 izolirane iz zraka prema [48] <u>Uvjeti obrade:</u> OK 1:50, pH 7, 50 ml/l, 240 min na 40 °C uz horizontalno miješanje uz 110 okretaja/min. Nakon toga temperature je povišena na 60 °C u trajanju od 15 min zbog enzimatske degradacije, nakon čega su uzorci ponovno isprani u destiliranoj vodi i osušeni na zraku.
PET-LH	Enzimatska hidroliza mješavinom komercijalnih enzima, triglicerid-lipaza tvrtke Biocatalysts (UK) Lipomod™ 299P i Lipomod™ 29P <u>Uvjeti obrade:</u> OK 1:50, pH 7, 50 ml/l, 240 min na 40 °C uz horizontalno miješanje uz 110 o/min. Nakon toga temperature je povišena na 60 °C u trajanju od 15 min zbog enzimatske degradacije, nakon čega su uzorci ponovno isprani u destiliranoj vodi i osušeni na zraku.
-conc.	Optičko bijeljenje: conc.= koncentracija optičkog bjelila: 0,6%, 1,2% ili 2,4% na m.m. <u>Uvjeti obrade:</u> OK 1:100, pH 7, 60 min na 100°C uz horizontalno miješanje uz 40 o/min na laboratorijskom uređaju Linitest (Orifginal Hanau). Nakon toga uzorci su osušeni na zraku.

3.3. Mjerne metode

3.3.1. Određivanje spektralnih karakteristika

Objektivne metode mjerenja temelje se na mjerenju spektralne remisije pomoću remisijskog spektrofotometra (sl. 17) pri čemu se dobiju se relativne vrijednosti koje predstavljaju omjer energije svjetla reemitiranog s uzorka i energije svjetla reemitiranog od bijelog standarda.



Slika 17. Remisijski spektrofotometar Spectraflash SF 300 (Datacolor)

Na remisijskom spektrofotometru Spectraflash SF 300 tvrtke Datacolor izmjerena je Spektralna remisija, R . Na temelju spektralnih vrijednosti putem matematičkih modela izračunati su bjelina i odstupanje tona.

Za brojčano vrednovanje koriste se različiti matematički modeli temeljeni na remisiji svjetla kod pripadajuće valne duljine ili standardnim vrijednostima svjetla X , Y i Z , kao i vrijednostima koordinata L , a i b . Koordinata L analogna je svjetlini Y iz standardnog sustava, a poprima vrijednosti od 0 (crno) do 100 (idealno bijelo).

Stupanj bjeline

označava se s W (Whiteness = eng. bjelina). Automatski je izračunat prema CIE (W_{CIE}) u skladu s ISO 105-J02:1997 *Textiles - Tests for colour fastness - Part J02: Instrumental assessment of relative whiteness*:

$$W = Y + 800 (x_n - x) - 1700 (y_n - y) \quad (1)$$

gdje su x , y i Y – koordinate boje za izvor svjetla D_{65} standardnog promatrača, x_n i y_n – koordinate kromatičnosti za izvor svjetla.

Odstupanje tona

boje od neutralno bijele bijelog standarda iskazuje se pomoću vrijednosti TD , tint discrepancy koja se automatski izračunava iz spektralne remisije. Međuovisnost između broja odstupanja tona boje, odstupanje tona boje i kolorističkog značenja prema [49] dani su u tab. 4.

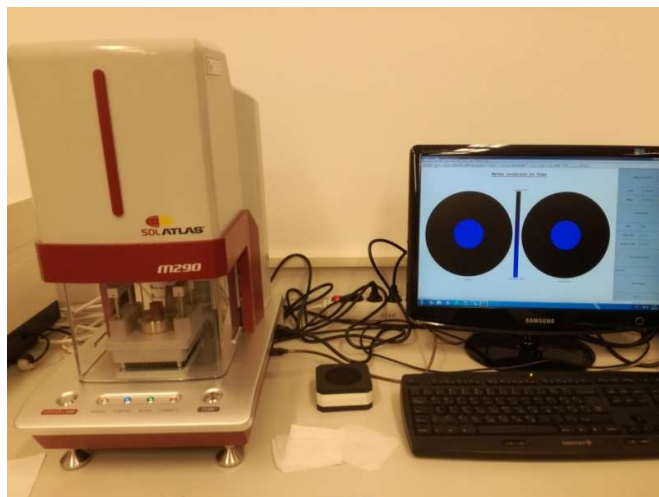
Tablica 4. Međuovisnost između broja odstupanja tona boje, odstupanje tona boje i kolorističkog značenja [49]

Broj odstupanja tona boje, TV	Odstupanje tona boje, TD	Kolorističko značenje	
<-5,5	RR	Obojeno u smjeru crvene	
-5,5 do -4,51	R5	vrlo jako	crvenije u odnosu na bijeli standard
-4,5 do -3,51	R4	jako	
-3,5 do -2,51	R3	jasno	
-2,5 do -1,51	R2	malo	
-1,5 do -0,51	R1	U tragovima	
-0,5 do 0,49		Nikakva znatna odstupanja tona boje od neutralno bijele bijelog standarda	
0,5 do 1,49	G1	u tragovima	zelenije u odnosu na bijeli standard
1,5 do 2,49	G2	malo	
2,5 do 3,49	G3	jasno	
3,5 do 4,49	G4	jako	
4,5 do 5,49	G5	vrlo jako	
>5,5	GG	Obojeno u smjeru zelene	

3.3.2. Sposobnost upravljanja vlagom

Evaluacija i klasifikacija sposobnosti prijenosa vlage, odnosno upravljanja kapljevitom vlagom, nakon hidrolize provedena je prema *AATCC 195-2017 Liquid Moisture Management Properties of Textile Fabrics* na **Uređaju za ispitivanje sposobnosti prijenosa vlage** (Moisture management tester, MMT) tvrtke SDL Atlas (sl.18).

Prema AATCC TM 195-2017 [50] dobiveni rezultati temelje se na vodootpornosti, vodoodbojnosti i apsorptivnosti tekstilija ovisno o strukturi, uključujući geometrijsku, makro i mikro strukturu, kao i kapilarnost vlakana i pređa [50-53].



Slika 18. Uređaj za ispitivanje sposobnosti prijenosa vlage (Moisture management tester, MMT) tvrtke SDL Atlas

Rezultati su prikazani prosječnim vrijednostima uz koeficijent varijacije (CV) za svako mjereno svojstvo: vrijeme vlaženja (Wetting Time, WT), prirast apsorpcije (Absorption rate, AR); maksimalni promjer vlaženja (Maximum wetted radius, MWR), brzina razlijevanja (Spreading speed, SS), sve za gornju (top surface, T) i donju (bottom surface, B) površinu; akumulativna sposobnost jednosmjernog prijenosa (Accumulative One-way Transport Capability, R) i ukupna sposobnost upravljanja (kapljevitom) vlagom (Overall (liquid) Moisture Management Capability, OMMC). Tablica ocjena i formirani tzv. Finger Print sažeto opisuju svojstva upravljanja kapljevitom vlagom ispitivanih tkanina [50-52]. Formule za ove mjerna svojstva su detaljno opisane u AATCC TM 195-2017 [50]. Prema ocjenama MMT može razlikovati sedam glavnih tipova tekstilija kojima se opisuju svojstava (tab.5) [51].

Tablica 5. Glavni tipovi tekstilija i opis svojstava [51, 52]

Tip tekstilije	Svojstvo
Vodonepropusna t. (Water Proof Fabric)	- Vrlo spora apsorpcija - Sporo razlijevanje - Nema jednosmjernog prijenosa, nema prodora vlage
Vodoodbojna t. (Water Repellent Fabric)	- Nema vlaženja - Nema apsorpcije - Nema razlijevanja - Slabi jednosmjern prijenos bez djelovanja vanjske sile
Sporo apsorbirajuća i sporo sušuća t. (Slow Absorbing and Slow Drying Fabric)	- Spora apsorpcija - Sporo razlijevanje - Slabi jednosmjern prijenos
Brzo apsorbirajuća i sporo sušuća t. (Fast Absorbing and Slow Drying Fabric)	- Srednje do brzo vlaženje - Srednja do brza apsorpcija - Malo područje razlijevanja - Sporo razlijevanje - Slabi jednosmjern prijenos
Brzo apsorbirajuća i brzo sušuća t. (Fast Absorbing and Quick Drying Fabric)	- Srednje do brzo vlaženje - Srednja do brza apsorpcija - Veliko područje razlijevanja - Brzo razlijevanje - Slabi jednosmjern prijenos
T. sa sposobnošću prodiranja vode (Water Penetration Fabric)	- Malo područje razlijevanja - Izvrstan jednosmjern prijenos
T. sa sposobnošću upravljanja vlagom (Moisture Management Fabric)	- Srednje do brzo vlaženje - Srednja do brza apsorpcija - Veliko područje razlijevanja po donjoj površini - Brzo razlijevanje po donjoj površini - Dobar do izvrstan jednosmjern prijenos

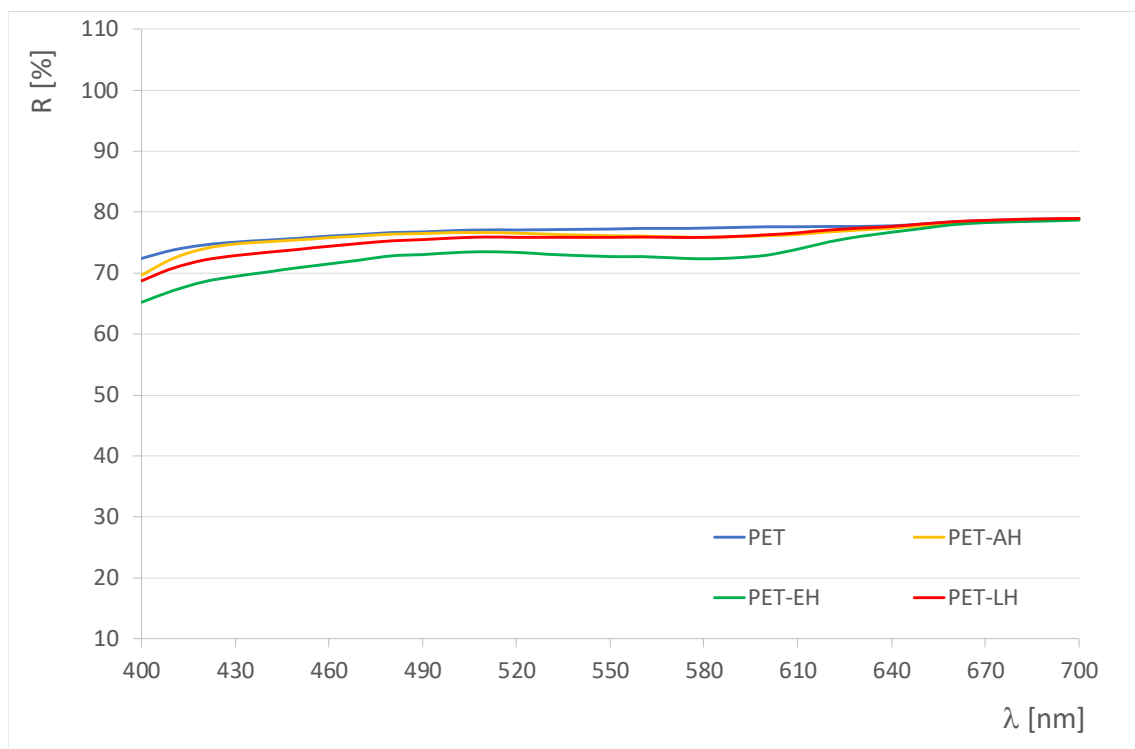
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

U ovom završnom radu istražena je hidrofilnost enzimatski hidrolizirane PET tkanine. U tu svrhu PET tkanina je površinski modificirana – hidrolizirana alkalno s NaOH, laboratorijski napravljenim enzimima, te komercijalnim enzimima, mješavinom lipaza, Lipomod™ 299P i Lipomod™ 29P. Na tako hidroliziranim PET tkaninama ispitana je adsorpcija optičkog bjelila Uvitex ERN-P i određena sposobnost upravljanja vlagom. Rezultati enzimatske hidrolize su uspoređeni s neobrađenim uzorkom i referentnom alkalno hidroliziranom PET tkaninom.

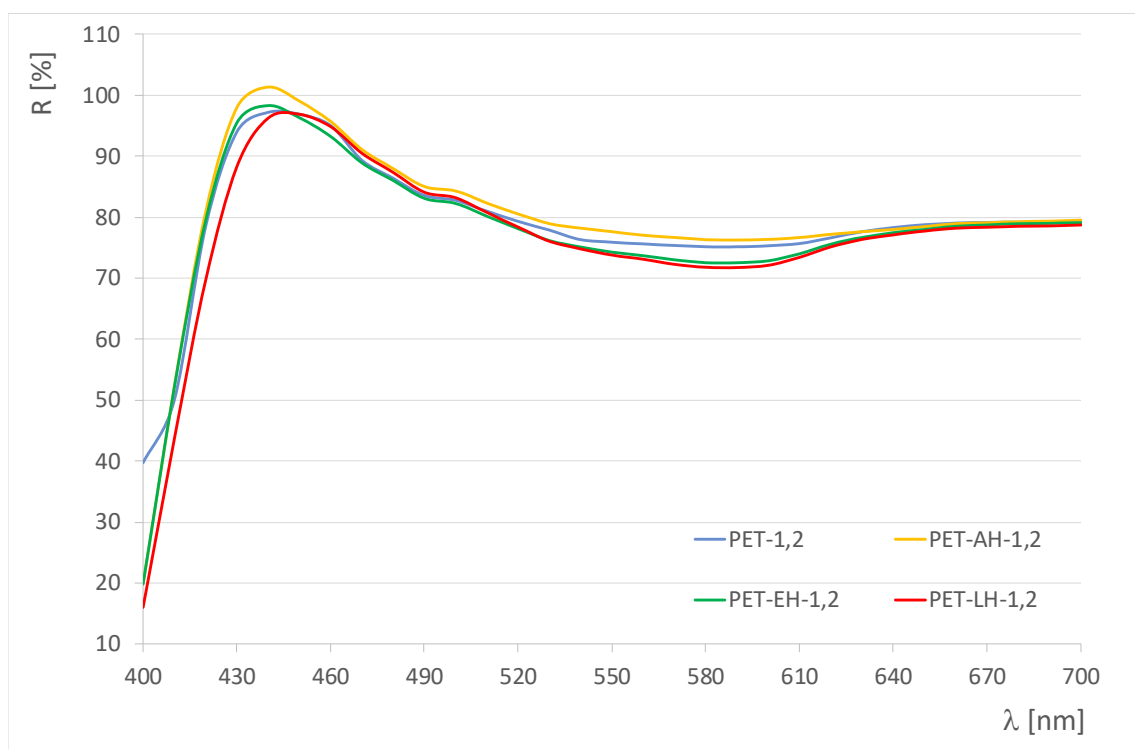
Spektralne karakteristike tkanine iskazane su kroz remisiju, R [%]; koordinate boje, stupanj bjeline prema CIE, W_{CIE} , odstupanje tona od idealno bijele, TD; uz prikaz u dijagramu kromatičnosti. Rezultati su prikazani u tab. 6-8, te na sl. 19-24.

Tablica 6. Spektralne vrijednosti / koordinate boje poliesterske tkanine nakon hidrolize i bijeljenja optičkim bjelilom Uvitex ERN-P

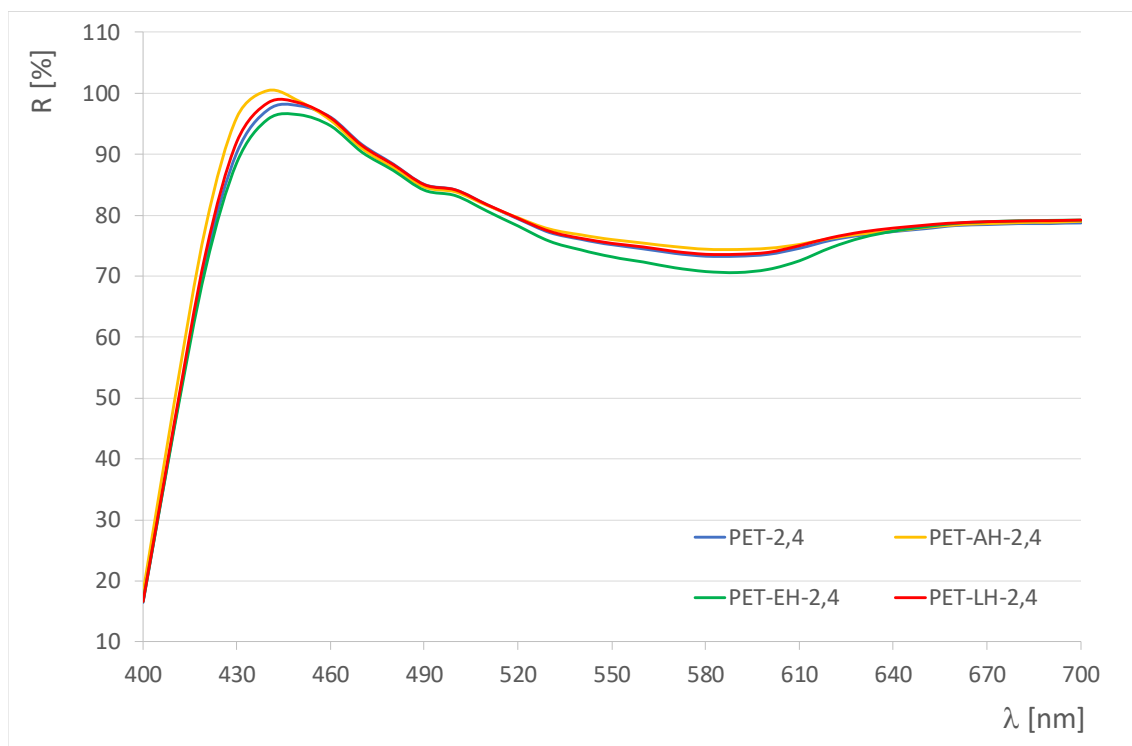
Tkanina	L*	a*	b*	C*	h
PET	90,41	-0,15	1,17	1,18	97,25
PET-AH	89,97	-0,27	0,72	0,77	110,68
PET-EH	88,48	-0,09	1,84	1,85	92,88
PET-LH	89,83	-0,14	1,68	1,69	94,84
PET-1,2	90,10	2,70	-9,04	9,37	279,76
PET-AH-1,2	91,47	1,35	-9,79	9,88	277,87
PET-EH-1,2	90,15	1,61	-10,33	10,46	278,85
PET-LH-1,2	90,08	0,42	-9,52	9,53	272,50
PET-2,4	90,62	0,43	-9,55	9,56	272,60
PET-AH-2,4	90,87	1,22	-10,21	10,28	276,79
PET-EH-2,4	89,80	0,38	-9,93	9,94	272,21
PET-LH-2,4	90,68	0,76	-9,74	9,77	274,49
PET-4,0	90,52	-0,99	-8,18	8,24	263,09
PET-AH-4,0	90,80	0,11	-8,44	8,44	270,72
PET-EH-4,0	88,91	-0,71	-8,65	8,68	265,32
PET-LH-4,0	90,37	-0,29	-8,51	8,52	268,05



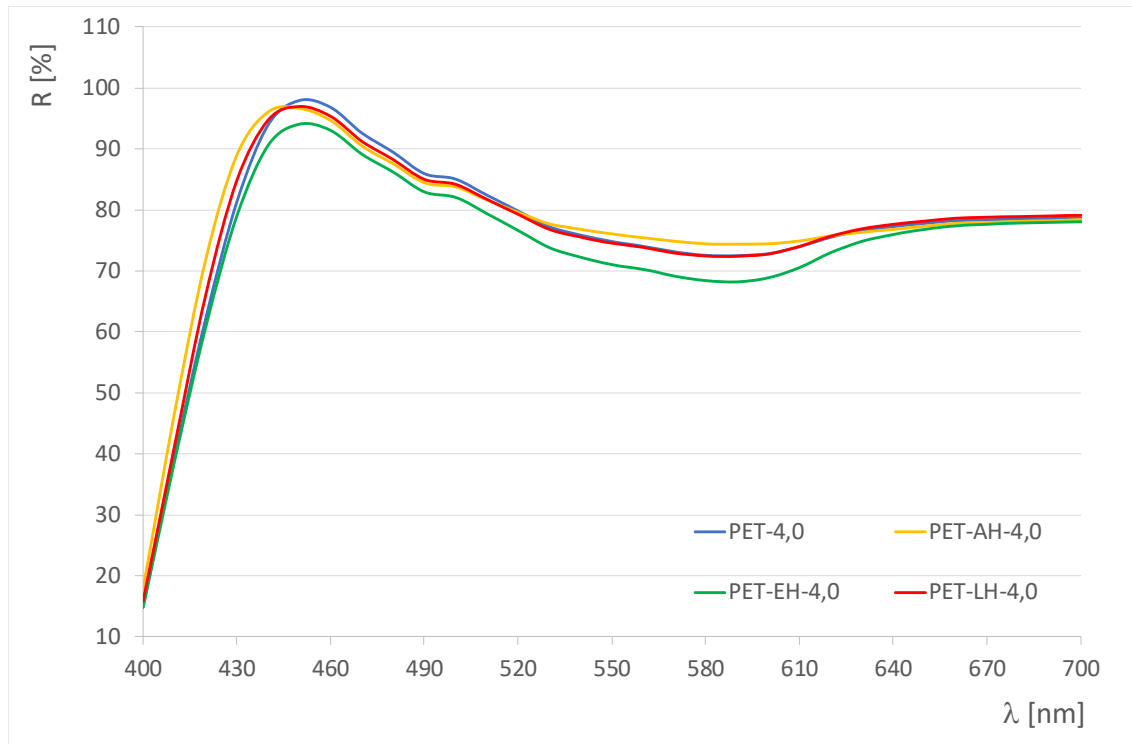
Slika 19. Remisijske krivulje poliesterske tkanine nakon hidrolize



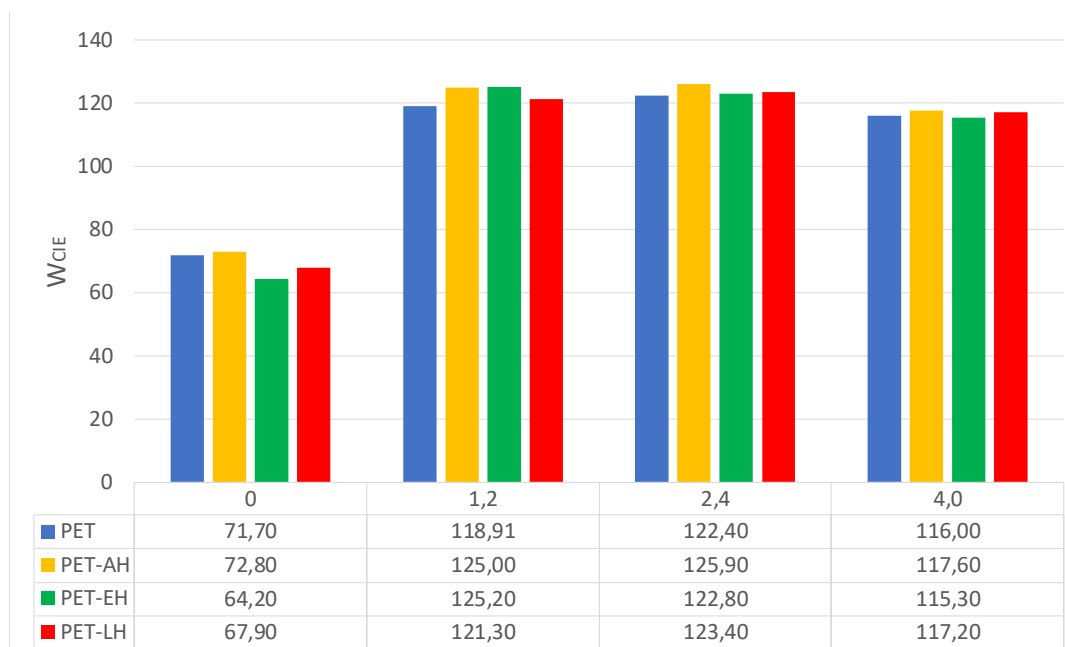
Slika 20. Remisijske krivulje poliesterske tkanine nakon hidrolize i bijeljenja optičkim bjelilom Uvitex ERN-P koncentracije 1,2 %



Slika 21. Remisijske krivulje poliesterske tkanine nakon hidrolize i bijeljenja optičkim bjelilom Uvitex ERN-P koncentracije 2,4 %



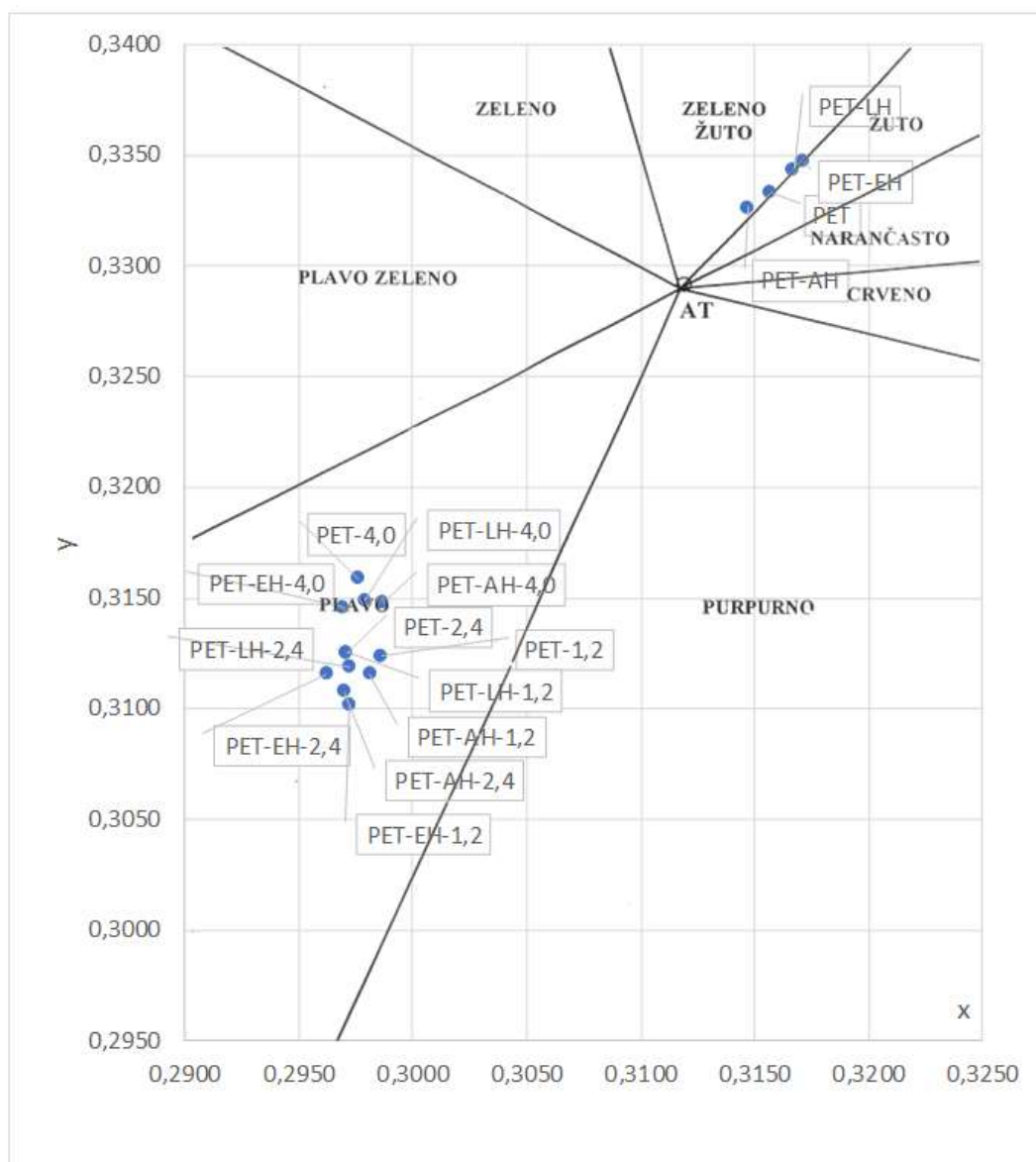
Slika 22. Remisijske krivulje poliesterske tkanine nakon hidrolize i bijeljenja optičkim bjelilom Uvitex ERN-P koncentracije 4,0 %



Slika 23. Stupanj bjeline (W) prema CIE poliesterske tkanine nakon hidrolize i bijeljenja optičkim bjelilom Uvitex ERN-P

Tablica 7. Vrijednosti maksimalne remisije i valne duljine pri kojoj je postignuta, te odstupanje tona boje od neutralno bijelog standarda poliesterske tkanine nakon hidrolize i bijeljenja optičkim bjelilom Uvitex ERN-P

	$\lambda_{\max}$	$R_{\max}$	TV	TD	Odstupanje tona boje od neutralno bijelog standarda [49]
PET	700	78,94	-0,20		Nikakva znatna odstupanja tona boje od neutralno bijele bijelog standarda
PET-AH	700	78,95	0,20		Nikakva znatna odstupanja tona boje od neutralno bijele bijelog standarda
PET-EH	700	78,66	-0,60	R1	U tragovima crvenije od bijelog standarda
PET-LH	700	79,01	-0,40		Nikakva znatna odstupanja tona boje od neutralno bijele bijelog standarda
PET-1,2	440	97,23	1,10	G1	U tragovima zelenije od bijelog standarda
PET-AH-1,2	440	101,39	1,60	G2	Malo zelenije od bijelog standarda
PET-EH-1,2	440	98,24	1,40	G1	U tragovima zelenije od bijelog standarda
PET-LH-1,2	440	96,91	3,00	G3	Jasno zelenije od bijelog standarda
PET-2,4	450	98,00	3,00	G3	Jasno zelenije od bijelog standarda
PET-AH-2,4	440	100,47	2,00	G2	Malo zelenije od bijelog standarda
PET-EH-2,4	450	96,41	3,30	G3	Jasno zelenije od bijelog standarda
PET-LH-2,4	440	98,40	2,50	G3	Jasno zelenije od bijelog standarda
PET-4,0	450	97,96	4,80	G5	Vrlo jako zelenije od bijelog standarda
PET-AH-4,0	450	96,61	3,10	G3	Jasno zelenije od bijelog standarda
PET-EH-4,0	450	94,05	4,60	G5	Vrlo jako zelenije od bijelog standarda
PET-LH-4,0	450	96,96	3,80	G4	Jako zelenije od bijelog standarda



Slika 24. Isječak dijagrama kromatičnosti, postignute vrijednosti x i y poliesterske tkanine nakon hidrolize i bijeljenja optičkim bjelilom Uvitex ERN-P; AT-akromatska točka

Iz rezultata spektralnih karakteristika vidljivo je da neobrađena PET tkanina ima remisiju 78,98 pri 700 nm, svjetlinu $L^*=90,41$ i stupanj bjeline 71,7 bez primjetnog odstupanja tona od bijelog standarda. Iz remisijske krivulje vidljivo je da su sve valne duljine podjednako zastupljene. Hidrolizom dolazi do čišćenja površine ali ovisno kojim sredstvom je hidroliza provedena učinci se razlikuju.

Alkalna hidroliza (PET-AH) povećava bjelinu na 72,8; no nije došlo do porasta svjetline, niti remisije. Razlog povećanju je promjena tona h, a iz dijagrama kromatičnosti uočljiv je pomak prema akromatskoj točki (AT).

Enzimatski hidrolizirane PET tkanine pokazuju sličnu remisiju, no bjelina je neznatno niža $W(\text{PET-EH})=64,20$, $W(\text{PET-LH})=67,90$. Evidentno je da enzimatskim obradama nije došlo do jednakog čišćenja površine kao lužinom. Nešto bolji rezultati, sličniji alkalnoj hidrolizi, postignuti su s komercijalnim lipazama (PET-LH). Do pomaka tona došlo je prema plavo-zelenom području, što je vidljivo i iz remisijskih krivulja jer se smanjila remisija pri 590 nm.

Mogućnost adsorpcije vode, boja ili optičkog bjelila ovisi o broju dostupnih skupina. Kako bi se odredila adsorpcijska sposobnost PET tkanina nakon hidrolize optičko bjelilo primijenjeno je u tri koncentracije predložene u literaturi za Fluorescent Brightener 135 (Ciba) primjenom metode iscrpljivanja [47]. Iz svih remisijskih krivulja jasno je vidljiv karakterističan pik za fluorescenciju na 440 nm, odnosno na 450 nm kod viših koncentracija.

Pokazalo se da se već primjenom najmanje koncentracije optičkog bjelila od 1,2% postižu vrlo visoke bjeline. Početna PET tkanina obrađena s 1,2% optičkog bjelila ima stupanj bjeline $W=118,9$. Hidrolizom se gubi na masi [47] no vidljivo je da se bjelina svejedno značajno povećala sa stupnja bjeline 70 na 125. Svjetlina je porasla na $L^*>100$. U dijagramu kromatičnosti vidi se značajan pomak u plavo područje, što potvrđuju vrijednosti tona h oko 275. Iz tog razloga bilježi se i odstupanje tona boje od neutralno bijelog standarda – malo zelenije.

Modifikacijom površine vlakana povećava se površina adsorpcije radi povećanja broja površinski aktivnih skupina. Iz tog razloga su hidrolizirane površine adsorbirale su veću količinu optičkog bjelila što je dovelo do bolje bjeline tkanine. PET tkanina obrađena s 2,4% optičkog bjelila ima $W = 122,4$. Alkalno hidroliziran PET tkanina, PET-AH, i dalje ima veći stupanj od 125,9, što ukazuje na bolju adsorpciju. Uspoređujući enzimatski obrađene PET s nemodificiranom i alkalno hidroliziranom, vidljivo je da se postiže sličan stupanj bjeline kao kod alkalne hidrolize, ali ova modifikacija je mnogo ekološki prihvatljivija. Osim toga vidljivo je da je stupanj bjeline nakon enzimatske hidrolize manji, te postizanje sličnog stupnja kasnije ukazuje na bolje iscrpljenje jer su 4-5 stupnjeva bjeline razlike nadoknađena. Budući da je iscrpljenje veće dolazi do jačeg odstupanja tona boje od neutralno bijelog standarda – jasno zelenije.

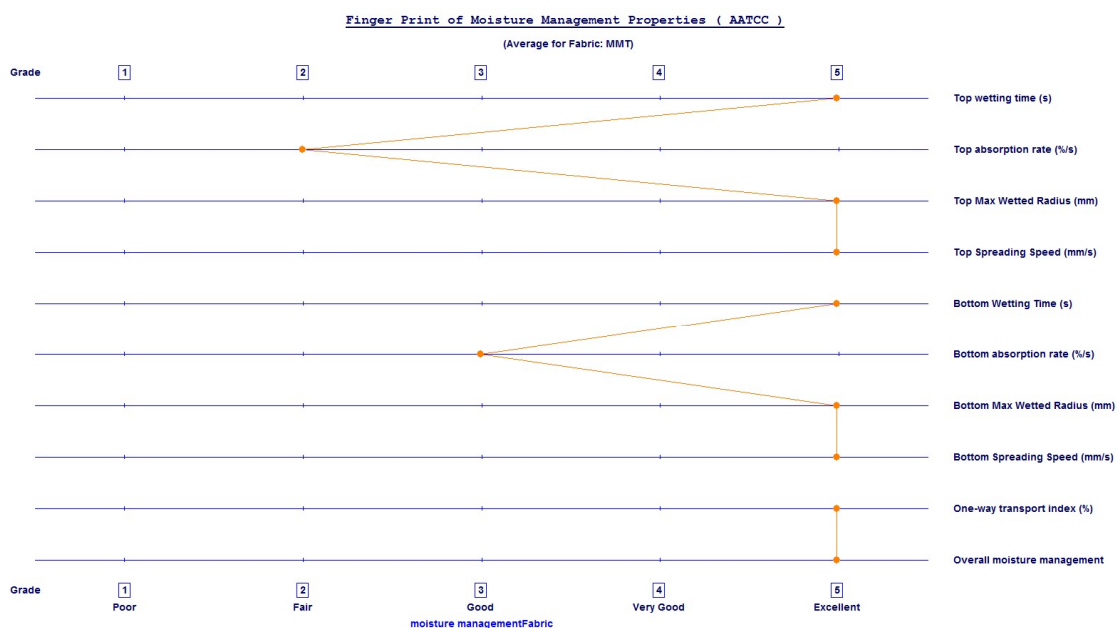
S povećanjem koncentracije optičkog bjelila povećala se i spektralna remisija, no prekoračenjem koncentracije od tzv. optimalne, spektralna remisija se smanjuje. Obradom s najnižom koncentracijom optičkog bjelila Uvitex ERN-P 1,2% postiže se najveći stupanj bjeline zbog fluorescentne remisije pri 440 nm. Već obradom pri koncentraciji 2,4% dolazi do vidljivog odstupanja nijanse od bijelog standarda; tkanine postaju jasno zelenije. S povećanjem koncentracije promjena tona je još jača, tako da 4% dovodi do vrlo jako zelenijeg tona. U dijagramu kromatičnosti vidi se značajan pomak prema plavo-zelenom području. Tu pojavu prati i pomak maksimuma remisije s 440 nm na 450 nm. Sve tkanine bilježe isto ponašanje, te je za preporučiti primjenu nižih koncentracija optičkog bjelila jer je nastupila pojava koncentracijskog gašenja fluorescencije. Naime, povećanje koncentracije optičkih bjelila ne znači i povećanje stupnja bjeline, naprotiv, postoji granična koncentracija do koje se postiže povećanje bjeline, ali prekoračenjem granične koncentracije bjelina se smanjuje, te materijali poprimaju drugu nijansu. Granična koncentracija koja se preporuča pri optičkom bijeljenju je karakteristična za svako optičko bjelilo, a ovisi i o vrsti materijala na kojem se primjenjuje [37]. Tri glavna uzroka zbog kojih dolazi do smanjena stupnja bjeline pri uporabi prevelikih koncentracija su djelomična apsorpcija vidljivog svjetla, pomak spektra fluorescencije prema većim valnim duljinama, te koncentracijsko gašenje fluorescencije.

Prema rezultatima, vidljivo je povećanjem koncentracije optičkog bjelila povećava se i spektralna remisija, no prekoračenjem koncentracije od optimalne, spektralna remisija se smanjuje. Kod primjene 4% optičkog bjelila Uvitex ERN-P uočava se koncentracijsko gašenje fluorescencije (smanjenje bjeline i remisije, pomak prema zelenom). To se može objasniti prevelikom koncentracijom molekula optičkog bjelila na tkanini. Naslojavanjem molekula optičkog bjelila ne mogu se pobuditi svi slojevi te zbog toga nema fluorescencije koja direktno utječe na smanjenje bjeline. Dodatno, molekule optičkih bjelila pri velikim koncentracijama grade dimere koji nemaju sposobnost fluoresciranja.

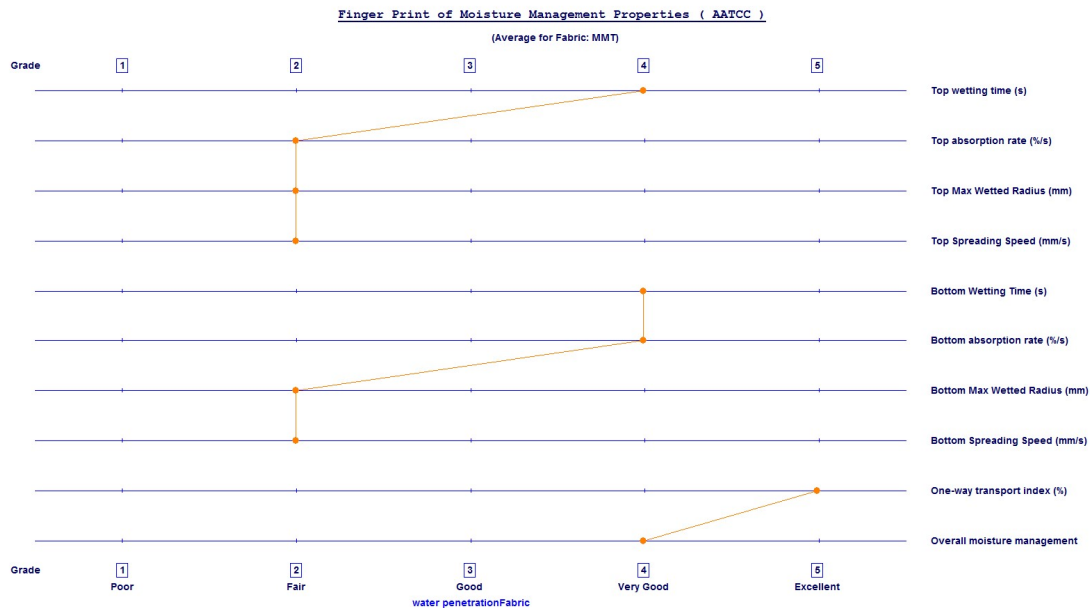
Sposobnost upravljanja kapljevitom vlagom PET tkanina nakon hidrolize određena je prema *AATCC 195-2017 Liquid Moisture Management Properties of Textile Fabrics* na Uređaju za ispitivanje sposobnosti prijenosa vlage (MMT). Rezultati su prikazani u tab. 8 i na sl. 25-28.

Uzorak	WT		AR		MWR		SS		R (%)	OMMC
	T (s)	B (s)	T (%/s)	B (%/s)	T (mm)	B (mm)	T (mm/sec)	B (mm/sec)		
PET	0,187	0,187	16,7555	32,7435	23,333	26,666	20,698	20,8239	430,3915	0,8132
cv	0	0	0,0592	0,1472	0,1237	0,1083	0,0078	0,0138	0,0685	0,0165
PET-AH	3,931	4,118	32,1663	55,7119	10	10	1,364	1,3123	693,9188	0,653
cv	0,9781	0,9084	0,5654	0,3768	0	0	1,5049	1,5091	0,1459	0,0725
PET-EH	2,0277	2,7453	9,1243	60,1022	13,333	21,666	9,1707	4,5363	687,175	0,8584
cv	0,8787	0,0788	0,0839	0,033	0,2165	0,3525	0,8629	0,3312	0,0149	0,0658
PET-LH	1,0293	0,9983	11,7122	49,7325	25	26,666	14,6025	12,6273	558,574	0,8604
cv	0,7101	0,7038	0,2335	0,1241	0,2	0,1083	0,3058	0,5085	0,0928	0,0199

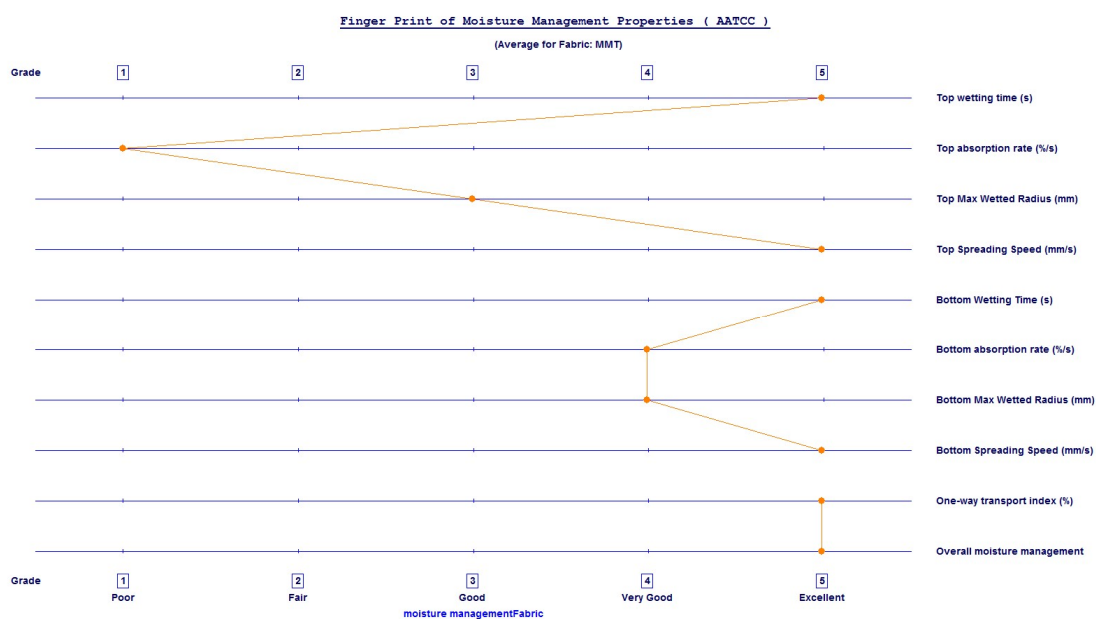
Tablica 8. Sposobnost upravljanja (kapljevito) vlagom poliesterskih tkanina prema AATCC TM 195-2017. Vrijednosti izmjerene na MMT pri čemu su: koeficijent varijacije (CV); vrijeme vlaženja (Wetting Time, WT), prirast apsorpcije (Absorption rate, AR); maksimalni promjer vlaženja (Maximum wetted radius, MWR), brzina razlijevanja (Spreading speed, SS), sve za gornju (top surface, T) i donju (bottom surface, B) površinu; akumulativna sposobnost jednosmjernog prijenosa (Accumulative One-way Transport Capability, R); ukupna sposobnost upravljanja (kapljevito) vlagom (Overall



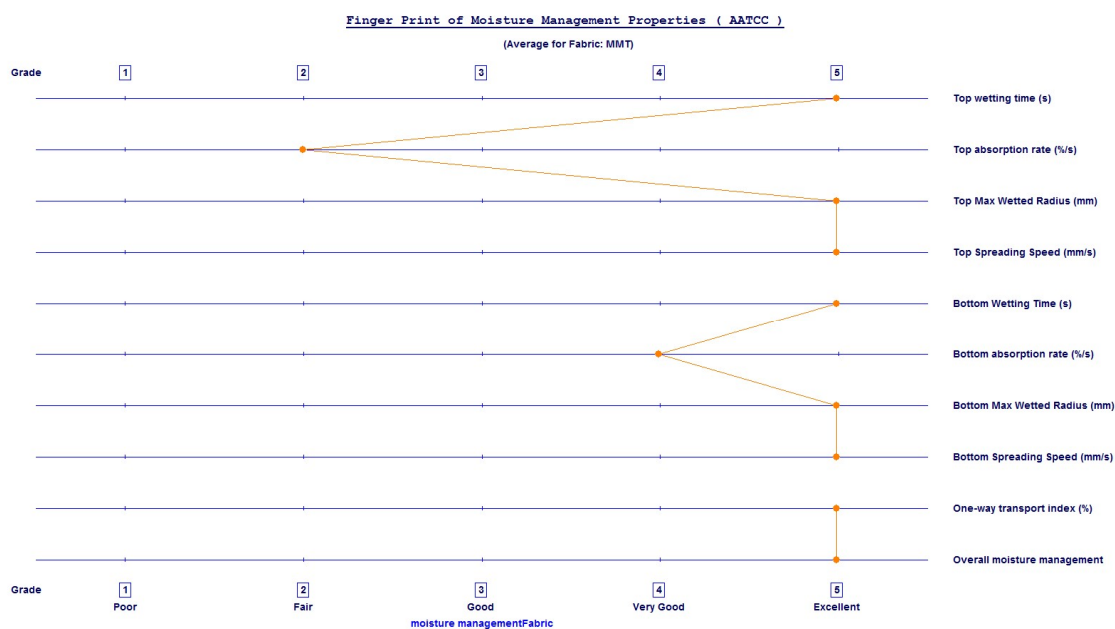
Slika 25. “Fingerprint” neobrađene poliesterske tkanine (PET)



Slika 26. “Fingerprint” poliesterske tkanine nakon alkalne hidrolize (PET-AH)



Slika 27. “Fingerprint” poliesterske tkanine nakon hidrolize enzimima pripremljenim u laboratoriju (PET-EH)



Slika 28. “Fingerprint” poliesterske tkanine nakon hidrolize komercijalnim lipazama (PET-LH)

Vrijeme vlaženja izmjereno na MMT-u je vremensko razdoblje u kojem gornja i donja površina tkanine tek počinju vlažiti [51]. Iz tablice 8 se vidi da neobrađena tkanina ima izuzetno kratko vrijeme vlaženja, WT i velik radijus vlaženja koji ukazuje na hidrofobnu površinu velike kapilarnosti. Očekivalo bi se da hidrofobni PET nema vremena vlaženja. Međutim, ovdje se želi ukazati na glavnu razliku između PET filma i PET tkanine: u slučaju da je površina filma homogena, tkanina s pištoljem ima heterogenu površinu zbog poroznosti unutar i između pređe [53, 54]. U slučaju hidroliziranih PET tkanina, vrijeme vlaženja je 4 s za alkalnu i 2 s za enzimatski hidroliziranu tkaninu. Razlog je promjena površine i bolja apsorpcija, tako da se mala količina vode veže za nove površinske skupine PET vlakna. Stoga je donja brzina apsorpcije PET značajno veća za hidrolizirane PET tkanine. Brzina apsorpcije predstavlja prosječnu brzinu upijanja kapljevite vlage za gornju i donju površinu uzorka tijekom početne promjene sadržaja vode tijekom ispitivanja.

Brzina širenja, koja predstavlja akumuliranu brzinu površinskog vlaženja iz središta uzorka na kojem se ispusna otopina spusti do najvećeg vlažnog radijusa, na hidrofobnoj površini neobrađenog PET-a (20,7 mm/s) je brža nego na hidroliziranom PET-u (AH 1,3 mm/s, EH 9 mm/s i LH14 mm/s), što sugerira veću kapilarnost neobrađenog PET-a, ali istovremeno i bolju apsorpciju hidroliziranih PET tkanina.

Akumulativna jednosmjerna transportna sposobnost (R) predstavlja razliku između područja krivulja sadržaja kapljevite vlage gornje i donje površine uzorka s obzirom na vrijeme. Ako je sadržaj vode na gornjoj površini mnogo veći nego na donjoj, apsorpcija je veća. Za neobrađenu PET tkaninu R iznosi 430 %, a za hidrolizirane AH 693 %, EH 687 % i LH 558 %. Dakle, hidrolizirane PET tkanine imaju veći R i bolji apsorpcijski učinak od neobrađenog.

Ukupna sposobnost (kapljevite) upravljanja vlagom (OMMC) izračunava se kombiniranjem tri mjerena svojstva: brzina apsorpcije kapljevine na donjoj površini, jednosmjerna sposobnost prijenosa kapljevine i najveća brzina širenja vlage na donjoj površini. Predstavlja indeks ukupne sposobnosti tkanine za transport kapljevite vlage. Na temelju rezultata MMT razvrstava tkanine [51]. Za neobrađenu PET tkaninu OMMC je izvrstan što sugerira tkaninu za upravljanje vlagom, dok je za alkalno hidroliziranu vrlo dobar, što ukazuje na tkaninu za prodor vode. Međutim, enzimatski hidrolizirane tkanine zadržavaju ovo svojstvo, te izvrstan OMMC što sugerira tkaninu za upravljanje vlagom.

§ 5. ZAKLJUČAK

Budući da mogućnost adsorpcije vode, boja ili optičkog bjelila ovisi o broju dostupnih skupina u ovom radu istraženi su učinci enzimatske hidroliza PET tkanine. Poznato je da se alkalnom hidrolizom (AH) poboljšava estetski izgled i udobnost (bolja hidrofilnost) PET tkanine, no ova obrada nije ekološki prihvatljiva. Prednosti enzima pred konvencionalnim kemikalijama: ne zagađuju okoliš jer su biorazgradivi, nisu toksični, imaju specifično djelovanje razgrađujući samo, određenu supstancu, ne oštećuju vlakno, zamjenjuju agresivne spojeve, smanjuju vrijeme obrade i štede energiju, poboljšavaju obojenost materijala, relativno su jeftiniji zbog sve masovnije proizvodnje. U radu si primijenjeni enzimi – laboratorijske (EH) i komercijalne (LH) lipaze. Kako bi se odredila adsorpcijska sposobnost PET tkanina nakon hidrolize primijenjeno je optičko bjelilo u tri koncentracije postupkom iscrpljenja iz kupelji, te je određena bjelina i sposobnost upravljanja kapljevitom vlagom na MMT. Pokazalo se da enzimatski hidrolizirane tkanine postižu neznatno slabije učinke od alkalne hidrolize, ali znatno bolje od neobrađene PET tkanine.

§ 6. LITERATURA

- [1] Lee, S.H., Song, W.S.: Surface Modification of Polyester Fabrics by Enzyme Treatment, *Fibers and Polymers* 11 (2010) 1, pp. 54-59
- [2] Čunko R., Andrassy M.: *Vlakna*, Zrinski d.d., Čakovec, 2005., ISBN 953-155-089-1
- [3] Čunko, R., Raffaelli, D., Šmit, I.: *Vlakna*; u knjizi: *Tehnička enciklopedija*: sv. 13, Štefanović, D. (ur.). Zagreb: Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 1997. str. 500-527
- [4] Janović, Z.: *Polimerizacije i polimeri*, HDKI, Zagreb (1997.)
- [5] Khan, A.N., Abir, N., Rakib, M.A.N., Bhuiyan, E.M.S., Howlader, M.R.: A review paper on textile fiber identification, *IOSR Journal of Polymer and Textile Engineering* 4 (2017) 2, pp. 14-20
- [6] Tarbuk, A., Grancarić, A.M., Šitum, M.: Skin Cancer and UV Protection, *Autex Research Journal*, 16 (2016) 1, pp. 19-28
- [7] ...TES: Selection of A Level OCR Organic Resources (chapter 6) for new 2015 spec; dostupno na: <https://www.tes.com/teaching-resource/a-level-ocr-organic-resources-chapter-6-for-new-2015-spec-11430530>, pristupljeno: 1. 6. 2020.
- [8] Grancarić, A.M., Pušić, T., Kallay, N.: Modifikacija poliesterskog vlakna alkalnom hidrolizom, *Polimeri* 12 (1991), pp. 141-146
- [9] Tarbuk, A., Grancarić, A.M., Čorak, I.: Cutinase Hydrolysis of Poly(ethylene-terephthalate) Fabric, u knjizi: *Book of Proceedings of the 8th Central European Conference on Fiber-grade Polymers, Chemical Fibers and Special Textiles*; Dekanić, T.; Tarbuk, A. (ur.). 97-102, ISBN 978-953- 7105-63-1, Zagreb, University of Zagreb, Faculty of Textile Technology, (2015.), str. 97-102
- [10] Duraković, S: *Opća mikrobiologija*, Zagreb, Prehrambeno-tehnoloski inženjering, (1996.)
- [11] Stryer, L.: *Biokemija*, hrvatsko izdanje, (1991.)
- [12] Copeland, R.A.: *Enzymes: Practical Introduction to Structure, Mechanism, and Data Analysis*; 2nd Ed, Wiley-VCH (2000)
- [13] Karlson, P.: *Biokemija*; Školska knjiga, Zagreb (1984.)

-
- [14] ...: Kemija 2, poglavlje 3.2. Čimbenici koji utječu na brzinu kemijske reakcije, dostupno na: <https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/3a78e1cd-1710-4359-a37e-bf5c03cf6890/kemija-2/m03/j02/index.html>, pristupljeno: 1. 6. 2020.
- [15] Godfrey, T., West, S.: Industrial Enzymology; Stockton Press, New York (1996)
- [16] Blanch, H.W., Clark, D.C.: Biochemical Engineering; Taylor & Francis (1997)
- [17] Martz, E.: Practical Protein 3D Structure & Structural Bioinformatics Workshops, (2009)
- [18] Louglin, W.A.: Biotransformation in organic synthesis; Bioresource Technology 74 (2000) 49-62
- [19] ...: Induced Fit Enzyme Model: Definition & Theory, dostupno na: <https://study.com/academy/lesson/induced-fit-enzyme-model-definition-theory-quiz.html>, pristupljeno: 1. 6. 2020.
- [20] Kragl, U., Vasić-Rački, Đ., Wandrey, C.: Continuous processes with soluble enzymes; Indian Journal of Chemistry B, 32 (1993), pp. 103-107
- [21] Doshi R., Shelke, V.: Enzymes in textile industry- An environment-friendly approach, Indian Journal of Fibre & Textile Research 26 (2001) 3-6, pp. 202-205
- [22] ...hidrolaze. Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2020. Dostupno na: <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=25417> Pristupljeno 1. 6. 2020.
- [23] Wu, J., Cai, G., Liu, J., Ge, H., Wang, J.: Eco-friendly surface modification on polyester fabrics by esterase treatment. Applied Surface Science, 295 (2014) 150–157
- [24] Vigneswaran, C.; Ananthasubramanian, M.; Kandhavadiu, P.: Bioprocessing of Textiles – Fundamentals for Applications and Research Perspective, ISBN: 978-93-80308-42-5, Woodhead Publishing, New Delhi, (2014.)
- [25] El-Shemy, N.S., El-Hawary, N.S., El-Sayed, H.: Basic and Reactive-Dyeable Polyester Fabrics Using Lipase Enzymes. J Chem Eng Process Technol 7 (2016) 1, 1000271, p.5. doi:10.4172/2157-7048.1000271
- [26] ...lipaze. Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2020. Dostupno na: <https://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=36697>, Pristupljeno 1. 6. 2020.
- [27] Chen S. et al.: Biochemical characterization of the cutinases from Thermobifida fusca, Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic 63 (2010), pp. 121-127

-
- [28] Chen, S., Su, L., Chen, J., Wu, J.: Cutinase: Characteristics, preparation, and application, *Biotechnology Advances*, 31 (2013), pp. 1754 – 1767
- [29] Dutta, K., Sen, S., Veeranki, V.D.: Production, characterization and applications of microbial cutinases, *Process Biochemistry* 44 (2009), pp. 127-134
- [30] Wu, J., Cai, G., Liu, J., Ge, H., Wang, J.: Eco-friendly surface modification on polyester fabrics by esterase treatment, *Applied Surface Science*, 295 (2014) 3, pp. 150-157
- [31] Speranza, P., Macedo, G.A.: Biochemical characterization of highly organic solvent-tolerant cutinase from *Fusarium oxysporum*, *Biocatal. Agric. Biotechnol.* 2 (2013), pp. 372–376
- [32] Kanelli, M.; Vasilakos, S.; Nikolaivits, E.; Ladas, S.; Christakopoulos, P.; Topakas, E.: Surface modification of poly(ethylene terephthalate) (PET) fibers by a cutinase from *Fusarium oxysporum*, *Process Biochemistry* 50 (2015) 11, pp. 1885-1892
- [33] Čorak, I.; Dekanić, T.; Botteri, L.; Tarbuk, A.: The influence of polyester surface modification by cutinase to its adsorption and UV protection, in: *Proceedings of 13th symposium „Novel technologies and economic development“*, Lazić, M. (ur.). Leskovac: Faculty of Technology, 2019. str. 119-127
- [34] Tarbuk, A., Grancarić, A.M., Đorđević, D., Demirović, O., Majcen Le Marechal, A.: Eco Surface Modifications of PET Fabric, *Book of Proceedings of the 7th International Textile, Clothing & Design Conference*, Dragčević, Z., Hursa Šajatović, A., Vujasinović, E. (ur.). Zagreb, University of Zagreb, Faculty of Textile Technology, 2014, 250-255, ISSN 1847-7275
- [35] Liu, B.; He, L.; Wang, L. et al.: Protein Crystallography and Site-Direct Mutagenesis Analysis of the Poly(ethylene terephthalate) Hydrolase PETase from *Ideonella sakaiensis*, *ChemBioChem*, 19 (2018) 14, pp. 1471 – 1475.
- [36] Furukawa, M.; Kawakami, N.; Tomizawa, A., Miyamoto, K.: Efficient Degradation of Poly(ethylene terephthalate) with *Thermobifida fusca* Cutinase Exhibiting Improved Catalytic Activity Generated using Mutagenesis and Additive-based Approaches, *Scientific Reports* 9 (2019), 16038. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-52379-z>
- [37] Soljačić, I.: O optičkim bjelilima, *Tekstil* 21 (1972) 5, str. 377-398
- [38] Grancarić, A. M., Tarbuk, A.: Quenching of Fluorescence in World of Whiteness; *Book of Papers of 11th AIC 2009*, Sydney, Australia, The Colour Society of Australia, 2009. pp. 395-401

-
- [39] Discover Uvitex World – The Handbook of Fluorescent Whitening of Textiles, Ciba Specialty Chemicals, 1999.
- [40] Botteri L., Hendija, M.; Doležal, K.; Tarbuk A.: Modeliranje ženske bluze za izradu iz pamuka različite bjeline, Zbornik radova 11. znanstveno–stručnog savjetovanja Tekstilna znanost i gospodarstvo / Ercegović Ražić, S.; Glogar, M. I. ; Novak, I. (ur.). Zagreb, Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet, 2018. str. 68-74
- [41] Soljačić I., Grancarić A.M.: Vježbe iz procesa oplemenjivanja tekstila, Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet, Zagreb, 1995
- [42] Tiki, A., Amin, A., Kanwal, A.: Chemistry of optical brighteners and uses in textile industries, Pakistan Textile Journal, 50 (2010) 7, pp. 42-43
- [43] Dekanić, T., Pušić, T., Soljačić, I.: Postaju li deterdženti učinkovita sredstva za zaštitu od UV zračenja? Zbornik radova 6. međunarodni stručno-znanstveni skup Zaštita na radu i zaštita zdravlja; Kirin, S. (ur.). Karlovac: Veleučilište u Karlovcu, 2016. str. 895-901
- [44] Tarbuk A., Grancarić A. M., Šitum M., Martinis M.: UV Clothing and Skin Cancer, Collegium Antropologicum. 34 (2010) S2, pp. 179-183
- [45] Grancarić A. M., A. Tarbuk, D. McCall: Modifikacija površine poliesterske tkanine nanočesticama tribomehanički aktiviranog prirodnog zeolita (TMAZ), Polimeri 28 (2007) 4, pp. 219-224
- [46] Dekanić T., Tarbuk, A., Pušić, T., A. M. Grancarić, A.M., Soljačić, I.: Light Conversion for UV Protection by Textile Finishing and Care, in Sunscreens: Properties, Role in Skin Cancer Prevention and Health Effects (Ed. S. H. Sharp), New York, Nova Science Publishers, 2015, pp. 143-172, ISBN 978-1-63482-160-5
- [47] Tarbuk, A.; Grancarić, A. M.; Jančijev, I.; Sharma S.: Zaštita od ultraljubičastog zračenja površinski modificiranom poliesterskom tkaninom; Tekstil 55 (2006) 8, str. 383-394
- [48] Đorđević D., Petronijević Ž., Dimitrijević S., Đorđević S.: Primjena komercijalnog i laboratorijskog enzimskog preparata lipaze u obradi poliesterske tkanine radi poboljšanja sorpcijskih i bojadiarskih svojstava, Tekstil 55 (2006) 8, str. 410-418
- [49] Griesser, R. Assessment of whiteness and tint of fluorescent substrates with good inter-instrument correlation; Color Res. Appl. 19 (1994), 6, pp. 446-460
- [50] AATCC 195-2017: Liquid Moisture Management Properties of Textile Fabrics. American Association of Textile Chemists and Colorists, 2018

-
- [51] M290 Moisture Management Tester. Instruction Manual, Rev. 1.4 (06/18), www.sdlatlas.com
- [52] Dekanić T., Tarbuk A., Flinčec Grgac S.: Sposobnost prijenosa vlage kroz vodoodbojne pamučne tkanine kondenzirane pri niskoj temperaturi, Tekstil 67 (2018) 7-8; str. 176-188
- [53] Tarbuk A., Flinčec Grgac S., Dekanić T.: Wetting and Wicking of Hospital Protective Textiles. Advanced technologies 8 (2019) 2, pp. 5-15
- [54] Grancarić, A.M.; Chibowski, E.; Tarbuk, A.: Slobodna površinska energija tekstila, Tekstil 57 (2008) 1-2; str. 29-39