

Možnosti průmyslového využití biodegradabilního materiálu na bázi cukru (PLA)

INDUSTRIAL USE POSSIBILITIES OF BIODEGRADABLE SUGAR-BASED MATERIAL (PLA)

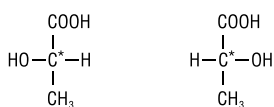
Jana Dvořáková – Fakulta Agronomická, Mendelova univerzita Brno
Karel Dvořák – Katedra technických studií, Vysoká škola polytechnická Jihlava

Výroba PLA

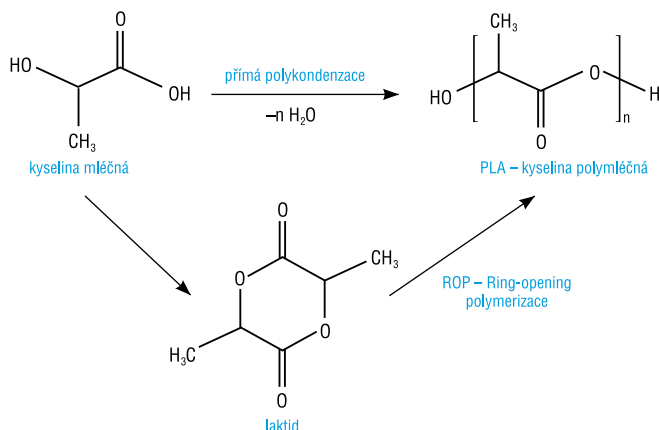
V článku bude představena výroba a průmyslové využití materiálu PLA, tj. kyseliny polymléčné, získávané ze suroviny vzniklé jako vedlejší produkt při výrobě cukru – melasy. Tu lze kromě jiného (např. jako obohacení krmiva hospodářských zvířat) s výhodou využít i jako výchozí surovinu k výrobě PLA. Název materiálu, PLA, polylaktid, vznikl jako zkratka anglického Polylactic acid (kyselina polymléčná).

Zdrojem kyseliny polymléčné je zde zbytkový sacharid ve formě glukosy a sacharosy. Pro přípravu PLA jsou často využívány i jiné plodiny, např. kukuřice či brambory, u nichž je hydrolyzou škrobu získávána glukosa (1). Výhodné je pro výrobu PLA i využití levné a obnovitelné biomasy (2), jejíž produkce je u cukrové řepy z hlediska množství z našich plodin nejvýznamnější (3). Nepotravinářské využití cukrové řepy roste a do budoucna lze očekávat její rostoucí význam při produkci biodegradabilních plastů (4). S dalším rozvojem chemie polymerů porostou také možnosti uplatnění PLA (5, 6).

Obr. 1. L-kyselina mléčná (vlevo) a D-kyselina mléčná (vpravo) kde C* je chirální (tj. asymetrický) atom uhlíku (1)



Obr. 2. Polymerizace kyseliny mléčné (7)



Kyselina mléčná může být vyráběna chemickou syntézou či biotechnologickou fermentací, která je v současné době preferována a využívá se u výroby PLA z 90 % (1). Spočívá ve fermentaci, tedy kvašení sacharidů, obsažených ve výchozím polotovaru, za určité teploty a pH prostředí pomocí anaerobních bakterií, jejichž druh je volen v závislosti na druhu zpracovávaného sacharidu a požadované formě kyseliny mléčné (2).

Kyselina mléčná se přirozeně vyskytuje ve formě dvou izomerů, a to jako L-kyselina mléčná a D-kyselina mléčná (obr. 1.), lišících se vzájemně schopností stáčet rovinu polarizovaného světla. Pro využití v potravinářském a farmaceutickém průmyslu je volena L-kyselina mléčná, kterou lidský organismus dobře vstřebává. D-kyselina mléčná je pro tyto účely nevhodná kvůli škodlivým účinkům zvýšené hladiny D-izomeru na lidský organismus (1, 2).

Získaná kyselina mléčná je následně polymerizací zpracována na kyselinu polymléčnou. Polymerizace se provádí přímou kondenzací anebo tzv. Ring-opening polymerizací (ROP), při níž z cyklického dimeru kyseliny mléčné, laktidu, otevíráním kruhů vzniká polylaktid. Nejjednodušší metodou je přímá polykondenzace, kdy po odstranění vody z roztoku kyseliny mléčné a vytvoření prepolymerů (dimerů a trimerů), dochází k polykondenzaci v tavenině za vzniku výsledné kyseliny polymléčné. Tato metoda je sice nejjednodušší, ale její úskalí tkví v problematickém postupném odebírání vody z taveniny, v riziku vedlejších reakcí negativně ovlivňujících vlastnosti polymeru a v nízké molekulové hmotnosti výsledného produktu. Naopak

Obr. 3. Rám obličejového štítu



Ring-opening polymerizace je v průmyslu upřednostňována, neboť vede k výrobě PLA s vysokou molekulovou hmotností (7). Obě možnosti jsou znázorněny na obr. 2., kde v horní řadě je zobrazena přímá polykondenzace a v dolní části cesta přes meziproduct, laktid.

Kyselina polymléčná byla poprvé syntetizována Wallacem Carotherem již v roce 1932 v laboratořích DuPont (8). Význam PLA postupně rostl a rozšiřovalo se spektrum použití. V roce 1966 byla vydána první zpráva o biokompatibilitě PLA v živých organismech včetně biologické rozložitelnosti (9).

Vlastnosti PLA a možnosti jejich zlepšování

Velkou předností materiálu PLA je průhlednost s vysokou propustností viditelného světla a zejména biologická odbouratelnost. Nevýhodou limitující masové využití PLA namísto běžných polymerů je vyšší cena (10). Tato situace se však postupně mění a s dotační politikou EU, se zvyšujícími se cenami fosilních zdrojů či jejich přísnější regulací se tento rozdíl bude pravděpodobně snižovat.

PLA je polymerem, který je svými mechanickými vlastnostmi (tuhost, pevnost v tahu) srovnatelný se syntetickými polymery, jako je například polypropylen (PP), polyethylen (PE) či polyethylentereftalát (PET) (10). Na rozdíl od těchto syntetických polymerů však nezatěžuje PLA životní prostředí po tak dlouhou dobu. V době, kdy výrobci čelí tlaku na snižování spotřeby polymerů vyrobených z ropy (11) a z toho plynoucímu tlaku na eliminaci plastových obalů, stoupá využití alternativních obalových materiálů, ale i náhrada běžných plastových výrobků produkty z PLA. Zároveň se řeší vyčerpátnost fosilních zdrojů, závazky na snižování emisí oxidu uhličitého (4), což opět vede k tlaku na výzkum využití obnovitelných zdrojů s vysokou recyklovatelností. Zde se také naskytá prostor pro PLA (12, 13). Výhodou oproti běžným polymerům ropného původu je u bioplastů až o 65 % nižší energetická náročnost výroby a zároveň zdravotní nezávadnost, neboť do jejich výroby nevstupuje ropa ani jiné chemické přídavné látky s negativními účinky na lidský organismus (2).

Problém s křehkostí materiálu lze snížit mícháním PLA s flexibilními polymery. Pevného a houževnatého materiálu na bázi PLA lze docílit smícháním s polybutylen sukcinátem (PBS) při současném vyztužení mikro-fibrilovanou celulosou (14). Vlastnosti PLA lze ovlivnit i vyztužením nanocelulosovými vlákny cukrové palmy (lontar vějířovitý – *Borassus flabellifer*) (15–17).

Přes tyto pokroky v oblasti zlepšování vlastností materiálů na bázi PLA prostřednictvím přísad (18) je však stále snahou hledat snadný a cenově dostupný způsob, jak zlepšit pevnost, houževnatost a tažnost samotné kyseliny polymléčné. Jednou z cest je příprava tohoto materiálu tlakově řízeným průtokovým procesem, při němž větší počet částic PLA ve formě prášku o velikosti pod 500 µm

s heterogenní distribucí velikosti podstupuje rovnoměrnou plastickou deformaci během tlakově řízeného proudění. Tím je dosaženo většího a nepřímocarého rozhraní mezi částicemi v prášku a větší pevnosti částic. Vzniká těsně naskládaná krystalická struktura tvořená hustě uspořádanými nanokrystaly vyznačující se lepšími mechanickými vlastnostmi. Přínosem je i zvýšení tepelné odolnosti (19).

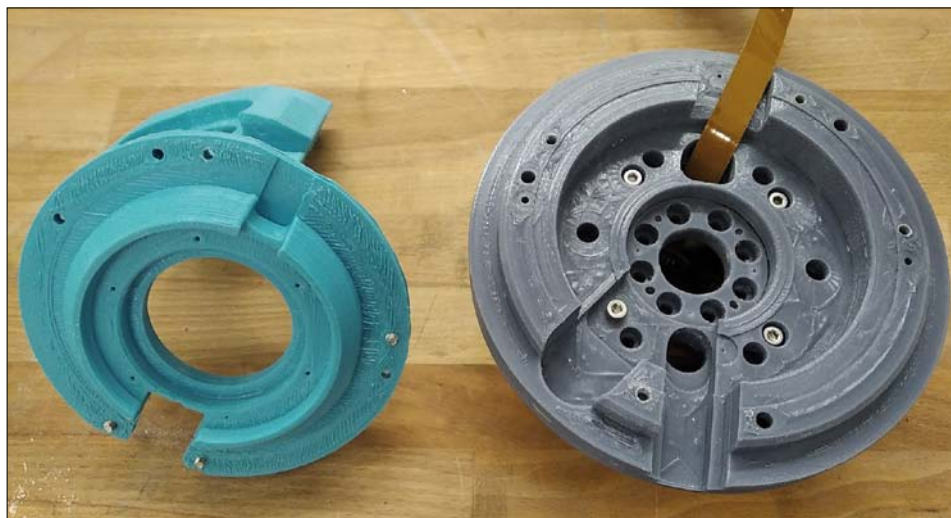
Biologická rozložitelnost PLA

Rozložitelnost PLA se udává v řádech měsíců až let. Naproti tomu levný polysacharid ze zemědělských rostlin, škrob, je náchylný k oxidačnímu i biologickému rozkladu. Obohacení polymerů o škroby jako jejich plnivo vede k rychlejší biologické odbouratelnosti (20). U využití směsí s PLA však vede vyšší množství škrobů nad 45 %, ale i pod tuto optimální hodnotu, ke zhoršení mechanických vlastností (10). PLA je spolehlivě biologicky odbouratelná za podmínek průmyslového kompostování. Žádoucí biodegradabilitu PLA výrazně urychlí i malé množství cukru. Výzkumy uvádí, že po přidání 3 % jednotek cukerného polymeru (po kopolymeraci L-laktidu s cyklickým xantátovým monomerem odvozeným od tri-O-acetyl-D-glukalu) do PLA došlo v průběhu šesti hodin po vystavení UV záření k 40% degradaci biopolymeru. Tento objev je založen na skutečnosti, že velmi dlouhé polymerní řetězce PLA se mimo podmínky průmyslového kompostování nesnadno štěpí a jejich rozklad trvá i několik let. Pokud se ale do polymerních řetězců přidá cukr a vše dohromady se spojí vazbami, které lze štěpit pomocí UV záření, umožní toto světelné záření rozrušení vazeb a rozložení na kratší řetězce, které se již pak vodou snáze rozkládají (6).

Využití PLA

Jde o materiál hojně využívaný v potravinářství a v průmyslových aplikacích (21), jeho vlastnosti umožňují uplatnění v medicíně, automobilovém průmyslu i v elektronice (22). PLA nachází využití v biomedicínských aplikacích (23), obalové technice, textilním průmyslu, v automobilovém průmyslu, ve stavebnictví apod. (24). PLA se využívá i pro netkané textilie,

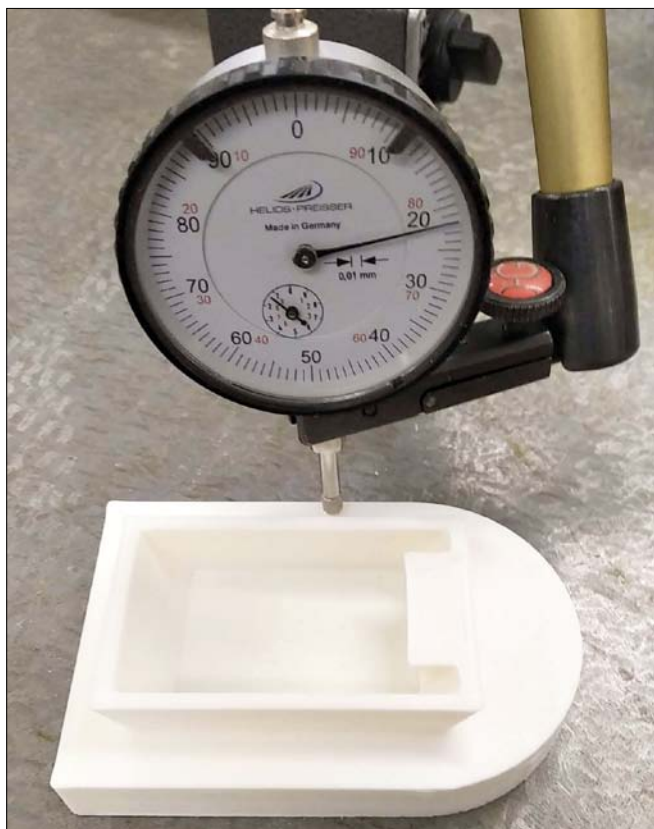
Obr. 4. Prototypy vyrobené 3D tiskem PLA



Obr. 5. Povrch 3D tištěných dílů z PLA



Obr. 6. Kontrola dílu vytisknutého z PLA



vláknové výplně měkkých hraček, průhledné obaly, bezdrátové telefony, psací pera, dětské pleny, kryty náhradních kol v autě, ale i kryty mobilních telefonů apod. (25).

Využití v medicíně (26), zejména jako dočasná výztuž poškozené kosti, je založeno na schopnosti PLA rozložit se na kyselinu

mléčnou, která je nezávadná (27). Jako perspektivní materiál se PLA jeví i u regenerativní medicíny, v tkáňovém inženýrství, u kardiovaskulárních a zubních implantátů, ale i při hojení kůže a šlach a v neposlední řadě i pro lékařské nástroje (8). Již od 70. let minulého století je PLA využívána pro výrobu bioresorbovatelných chirurgických šicích materiálů. Možnosti úpravy PLA vedly k jejímu využití jako nosiče léčiv s delším uvolňováním (9). V nedávné době zvýšené potřeby ochranných pomůcek byla PLA využívána prostřednictvím 3D tisku, kdy bylo možno operativně vytvářet modifikace ventilátorů, ale i tisknout ochranné osobní pomůcky (obr. 3.), při jejich kritické nedostupnosti (8).

V obalovém průmyslu je tento materiál předurčen k využití u jednorázových misek, příborů, ale i k balení potravin s krátkou dobou expirace. PLA lze také využít pro vytvoření voděodolného potahu kelímků na kávu či jednorázových polévkových misek (27). Tím ovšem využití PLA v potahování obalových materiálů využívaných v potravinářském průmyslu nekončí. Byla publikována informace o nově vyvinuté fólii PLA uvolňující páry allyl isothiokyanátu (AIT) s antimikrobiálními vlastnostmi, jejíž aplikace byla určena pro prodloužení trvanlivosti různých potravinářských produktů podléhajících zkáze (28).

Zpracování PLA

PLA je možné zpracovávat prostřednictvím různých konvenčních technologií, jako je vstřikování, vytlačování fólie, vřukování, tvarování za tepla apod. (25, 26).

Běžně používanou metodou aditivní výroby pro polymerní materiály včetně PLA je FDM (Fused Deposition Modeling). Jde o dostupný a velmi oblíbený způsob zpracování PLA, se kterým se v praxi běžně setkáváme. Je dostupný širokému okruhu i menších výrobců bez nároku na náročné investice do technologií. Výhodou je relativně nízká cena této metody 3D tisku (11) a vysoká dostupnost 3D tiskáren pro tuto technologii. PLA je vhodná pro rychlou výrobu prototypů (obr. 4.) a efektivní výrobu aditivně vyráběných konstrukcí (8).

Nevýhodou použití produktů z PLA zpracovaných formou aditivních technologií limitující masové využití v průmyslu je mimo jiné poréznost ve struktuře. Problematická je také snížená kvalita povrchu dosažená touto metodou tisku (obr. 5.). Tyto problémy však nejsou neřešitelné (obr. 6.), skutečnou porozitu je možno zjistit pomocí nedestruktivního testování defektoskopii a kvalitu vytisknutého povrchu lze dále zlepšit následným zpracováním konvenčními technologiemi (11).

Využití materiálu pro 3D tisk uvedenou metodou FDM představuje aktuálně progresivní vývoj v souvislosti s dostupností dané technologie. Lze předpokládat zvýšenou poptávku po PLA pro přípravu 3D tiskových filamentů – strun, použitých ve 3D tiskárně. Snadno dostupné průmyslové i zájmové využití materiálu PLA vede k jeho rozšíření napříč širokým spektrem procesních aktivit. Výhodou materiálu PLA pro 3D tisk je aktuálně relativně nízká cena při zachování akceptovatelných mechanických charakteristik, v porovnání s dalšími polymerními materiály pro přípravu 3D tiskových filamentů. Dobré charakteristiky materiálu PLA v průběhu 3D tisku dovolují výrobu prototypů s dobrými funkčními i estetickým vlastnostmi. Lze tak s vysokou mírou efektivity tvořit prototypy designových návrhů i reálných součástí, což je významné z hlediska zrychlení procesu vývoje nových výrobků.

Souhrn

Článek je zaměřen na možnost nepotravinářského využití vedlejšího produktu při výrobě cukru – melasy, prostřednictvím průmyslového využití biodegradabilního materiálu na bázi cukru, kyseliny polylactické (PLA). Tento perspektivní materiál je využíván v medicínských aplikacích, v textilním průmyslu, v automobilovém průmyslu, v obalové technice i potravinářství. S rozvojem chemie polymerů a s tlakem na snižování používání plastů na bázi fosilních zdrojů význam tohoto materiálu velmi pravděpodobně nadále poroste. Limitujícím faktorem pro ještě širší využití je zatím vyšší cena a limitované mechanické vlastnosti, které lze ale zlepšovat pomocí různých aditiv. Materiál lze dále zpracovávat pomocí konvenčních technologií, rozšiřují se ale současně i možnosti zpracování PLA prostřednictvím aditivních technologií, které umožňují snadnou prototypovou výrobu, nekladou výrazné nároky na technologické vybavení a jsou tak výrazně dostupnější i v masovém měřítku.

Klíčová slova: PLA, kyselina polylactická, 3D tisk, biodegradabilní plast, biomasa, melasa.

Literatura

- VIJAYAKUMAR, J.; ARAVINDAN, R.; VIRUTHAGIRI T.: Recent trends in the production, purification and application of lactic acid. *Chem. and biochem. eng. quarterly*, 22, 2008, s. 245–264.
- KIM, J. ET AL.: Lactic Acid for Green Chemical Industry: Recent Advances in and Future Prospects for Production Technology, Recovery, and Applications. *Fermentation*, 8, 2022 (11), s. 609; [online] <https://www.mdpi.com/2311-5637/8/11/609>.
- CHOCHOLA, J.: Cukrová řepa a životní prostředí. *Listy cukrov. řepář.*, 2021, s. 238–239.
- PULKRÁBEK, J.; BEČKOVÁ, L.; ŠVACHULA, V.: Uhlíková stopa při pěstování cukrové řepy. *Listy cukrov. řepář.*, 2020, s. 146–151.
- MURARIU, M.; DUBOIS, P.: PLA composites: From production to properties. *Advanced drug delivery reviews*, 2016, s. 17–46.
- HARDY, C.; KOCIOK-KÖHN, G.; BUCHARD, A.: UV degradation of poly (lactic acid) materials through copolymerisation with a sugar-derived cyclic xanthate. *Chem. Commun.*, 58, 2022, (36), s. 5463–5466.
- SINGHA, S.; HEDENQVIST, M. S.: A review on barrier properties of poly (lactic acid)/clay nanocomposites. *Polymers*, 12, 2020 (5), s. 1095.
- DE STEFANO, V.; KHAN, S.; TABADA, A.: Applications of PLA in modern medicine. *Engineered Regeneration*, 2020 (1), s. 76–87.
- BLASI, P.: Poly (lactic acid)/poly (lactic-co-glycolic acid)-based microparticles: an overview. *J. Pharm. Investig.*, 49, 2019 (4), s. 337–46.
- WANG, H.; SUN, X.; SEIB, P.: Mechanical properties of poly (lactic acid) and wheat starch blends with methylenediphenyl diisocyanate. *J. Appl. Polym. Sci.*, 94, 2002 (6), s. 1257–1262.
- BATISTA, M. ET AL.: State of the art of the fused deposition modeling using PLA: improving the performance. *Additive and subtractive manufacturing*, Berlin, Boston, 2019; s. 59–112.
- AHMED, T. ET AL.: Biodegradation of plastics: current scenario and future prospects for environmental safety. *Environ. Sci. and pollution research*, 25, 2018 (8), s. 7287–7298.
- LIU, L. ET AL.: Selective enzymatic degradations of poly (L-lactide) and poly (epsilon-caprolactone) blend films. *Biomacromolecules*, 1, 2000 (3), s. 350–359.
- HE, L. ET AL.: Toward strong and super-toughened PLA via incorporating a novel fully bio-based copolyester containing cyclic sugar. *Compos. B. Eng.*, 2021, 207:108558.
- NAZRIN, A.; SAPUAN, S. M.; ZUHRI, M. Y. M.: Mechanical, physical and thermal properties of sugar palm nanocellulose reinforced thermoplastic starch (TPS)/poly (lactic acid)(PLA) blend bionanocomposites. *Polymers (Basel)*, 12, 2020 (10), s. 2216.
- SHERWANI, S. F. K. ET AL.: Physical, mechanical and morphological properties of sugar palm fiber reinforced polylactic acid composites. *Fibers and Polymers*, 22, 2021 (11), s. 3095–3105.
- NASIR, M. H. M. ET AL.: Effect of Chemical Treatment of Sugar Palm Fibre on Rheological and Thermal Properties of the PLA Composites Filament for FDM 3D Printing. *Materials*, 15, 2022 (22), s. 8082.
- RANAKOTI, L. ET AL.: Critical review on polylactic acid: Properties, structure, processing, biocomposites, and nanocomposites. *Materials*, 15, 2022 (12), s. 4312.
- KUANG, T. ET AL.: A Simple, Low-Cost, and Green Method for Preparing Strong, Tough, and Ductile Poly (lactic acid) Materials with Good Transparency and Heat Resistance. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 49, 2022 (10), s. 16389–16398.
- PRANAMUDA, H.; TOKIWA, Y.; TANAKA, H.: Physical properties and biodegradability of blends containing poly (epsilon-caprolactone) and tropical starches. *J. Environ. Polym. Degrad.*, 4, 1996 (1), s. 1–7.
- DAITA, R. ET AL.: Technological and economic potential of poly (lactic acid) and lactic acid derivatives. *FEMS Microbiol. Rev.*, 16, 1995 (2–3), s. 221–231.
- SANDANAMSAMY, L. ET AL.: A comprehensive review on fused deposition modelling of polylactic acid. *Progress in Additive Manufacturing*, 2022; s. 1–25.
- EBRAHIMI, F.; RAMEZANI DANA, H.: Poly lactic acid (PLA) polymers: From properties to biomedical applications. *Int. J. of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 2021, s. 1–14.
- AVÉROUS, L.; KALIA, S.: *Biodegradable and Biobased Polymers for Environmental and Biomedical Applications*. John Wiley & Sons, 2016, 493 s.
- SIN, L. T.; TUEEN, B. S.: *Polylactic acid: a practical guide for the processing, manufacturing, and applications of PLA*. William Andrew, 2019, 403 s.
- FARAH, S.; ANDERSON, D. G.; LANGER, R.: Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications: A comprehensive rev. *Adv. Drug. Deliv. Rev.*, 107, 2016, s. 367–392.
- Více o PLA. *Good Gastro*. 2019, [online] <https://www.goodgastro.cz/rubriky/co-jsou-bioplasty/o-pla/>, cit. 13. 1. 2023.
- GAO, H. ET AL.: Physicochemical properties and food application of antimicrobial PLA film. *Food Control*, 73, 2017, s. 1522–1531.

Dvořáková J., Dvořák K.: Industrial Use Possibilities of Biodegradable Sugar-Based Material (PLA)

The article focuses on the possibility of non-food use of the by-product of sugar production – molasses, through the industrial use of biodegradable sugar-based material, polylactic acid (PLA). This promising material is used in medical applications, the textile industry, the automotive industry, packaging technology, and the food industry. With the development of polymer chemistry and the pressure to reduce the use of fossil-based plastics, the importance of this material is likely to continue to grow. The limiting factor for even broader use is the higher price and the limited mechanical properties, which can be improved by various additives. The material can be further processed using conventional technologies, but at the same time the possibilities of processing PLA through additive technologies are expanding, which allow easy prototype production, do not place significant demands on technological equipment and are thus significantly more affordable even on a mass scale.

Key words: PLA, polylactic acid, 3D printing, biodegradable plastic, biomass, molasses.

Kontaktní adresa – Contact address:

Ing. Bc. Jana Dvořáková, Mendelova univerzita, Agronomická fakulta, Ústav techniky a automobilové dopravy, Zemědělská 1, 613 00, Brno, Česká republika, e-mail: xdvora15@node.mendelu.cz , dvora160@vspj.cz