

Biokompoziti na osnovi polilaktida

Vrhovec, Klara

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:705761>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-28**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Klara Vrhovec

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Klara Vrhovec

BIOKOMPOZITI NA OSNOVI POLILAKTIDA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof.dr.sc. Emi Govorčin Bajsić, FKIT

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić, FKIT

izv. prof. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula, FKIT

prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković, FKIT

Zagreb, rujan 2022.

SAŽETAK

Sve veća zabrinutost o iscrpljivanju resursa, kao i pojava sve većeg zagađenja usmjerila je mnoge znanstvenike i istraživače u posljednjih nekoliko godina na proizvodnju biokompozita. Sve veća komercijalna dostupnost polilaktidna (PLA) kao i njegova dobra svojstva, uključujući biorazgradljivost učinila su ga jednim od obećavajućih materijala. PLA biokompoziti koji sadrže anorganska punila ili ojačavala na osnovi prirodnih vlakana zauzimaju veliku pozornost zbog svoje biokompatibilnosti. Neke od prednosti korištenja prirodnih vlakana u biokompozitima su niska cijena, specifična svojstva i neabrazivna prerada. Zamjena određenog postotka biopolimera s vlaknima smanjuje cijenu materijala, a takvi bi materijali bili i potpuno biorazgradljivi. Shodno tome, istraživači su ispitivali učinkovitost PLA kompozita ojačanog prirodnim vlaknima kao alternativnog materijala za zamjenu neobnovljivih materijala na bazi nafte.

Ključne riječi: biokompoziti, polilaktid (PLA), biorazgradljivost, prirodna vlakna

ABSTRACT

The growing concern about the depletion of resources, as well as the appearance of increasing pollution, has directed many scientists and researchers in the last few years to the production of biocomposites. The increasing commercial availability of polylactide (PLA) as well as its good properties, including biodegradability, have made it one of the most promising materials. PLA biocomposites containing inorganic fillers or reinforcements based on natural fibers are attracting a lot of attention due to their biocompatibility. Some of the advantages of using natural fibers in biocomposites are low price, specific properties, and non-abrasive processing. Replacing a certain percentage of biopolymers with fibers reduces the cost of the material, and such materials would also be completely biodegradable. Accordingly, researchers investigated the effectiveness of natural fiber reinforced PLA composites as an alternative material to replace petroleum-based non-renewable materials.

Keywords: biocomposites, polylactide (PLA), biodegradability, natural fibers

Zahvaljujem se mentorici prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić na uloženom vremenu i strpljenju, stručnoj pomoći te korisnim savjetima kojima mi je pomogla tijekom izrade ovog završnog rada.

Zahvaljujem se i svojoj obitelji i prijateljima na strpljenju, razumijevanju, ljubavi i potpori koju su mi pružili tijekom ovog preddiplomskog studija.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. Kompoziti	2
2.1.1. Biokompoziti	3
2.1.2. Kompoziti ojačani prirodnim vlaknima	4
2.1.3. Biokompoziti ojačani prirodnim vlaknima	6
2.2. Polilaktidna kiselina	7
2.2.1. Svojstva polilaktidne kiseline	9
2.2.2. Primjena polilaktidne kiseline	11
2.2.3. Prednosti i nedostaci polilaktidne kiseline	11
2.2.4. Biokompoziti na osnovi polilaktidne kiseline (PLA)	13
2.2.4.1. Prijašnja i sadašnja istraživanja PLA – prirodno vlakno kompozita	15
2.2.4.1.1. Nedrvna prirodna vlakna / PLA kompozit	16
2.2.4.1.2. Drvna prirodna vlakna	31
3. PRIMJENA	33
4. ZAKLJUČAK	35
5. LITERATURA	36
6. ŽIVOTOPIS	40

1. UVOD

Živimo u svijetu gdje je naše društvo postiglo ogroman napredak u kvaliteti života zahvaljujući mnogobrojnim otkrićima i dostupnosti plastike iz nafte, odnosno neobnovljivih izvora energije. Međutim, kao i kod svake tehnologije, tako su se i ovdje pojavili neočekivani negativni sekundarni učinci. Postojanje plastike u okolišu, nedostatak prostora za zbrinjavanje plastičnog otpada, zabrinutost oko emisije koja nastaje kao posljedica spaljivanja otpada, opasnost za ljudsko zdravlje, kao i za zdravlje životinja gdje ptice i ribe bivaju zarobljene ili konzumiraju plastični otpad potaknuli su ljude na pronalazak alternativnih materijala koji su ekološki prihvatljiviji. [1]

U proteklom desetljeću brojne istraživačke skupine istraživale su proizvodnju i svojstva biokompozita u kojima polimerna matrica potječe iz obnovljivih izvora. Sve veća komercijalna dostupnost polilaktida (PLA) i interes za korištenje ovog polimera s obzirom na njegova mehanička i ostala svojstva predstavljali su logičan izbor za istraživačku aktivnost. PLA biokompoziti koji sadrže anorganska punila ili ojačavala dobili su veliku pozornost upravo zbog svoje biokompatibilnosti. U ovom završnom radu glavni fokus biti će na PLA koji je ojačan prirodnim vlaknima. Osim dobro poznatih prednosti korištenja prirodnih vlakana u kompozitima kao što su niska cijena, visoka specifična svojstva, te neabrazivna obrada, njihova uporaba u kombinaciji s biopolimerima pruža materijalima poboljšana mehanička svojstva koja u potpunosti proizlaze iz prirode. [2]

Praktična uporaba prirodno vlakno-PLA kompozita trenutno je u vrlo ranom stadiju razvoja. Interes za ovakvu vrstu kompozita danas pronalazimo u mnogobrojnim industrijama, pa tako i u automobilskoj industriji, kao i u proizvodnji prijenosnih računala. [2]

2. OPĆI DIO

2.1. Kompoziti

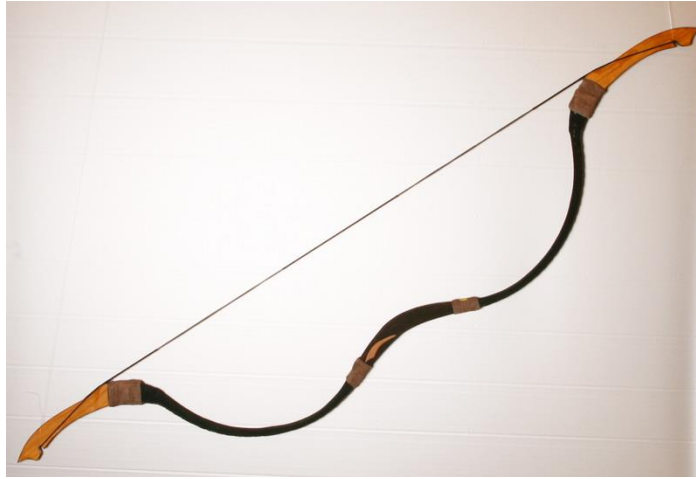
Kompozitni materijali mogu se definirati kao kombinacija dva ili više materijala, koja rezultira boljim svojstvima nego kada se te sastavne komponentne koriste individualno. Za razliku od metalnih legura, svaki korišteni materijal zadržava svoja kemijska, fizikalna i mehanička svojstva. [3]

Dvije komponente koje čine kompozit su matrica i ojačavalo. [3]

Glavne prednosti kompozitnih materijala pronalazimo upravo u njihovoj visokoj čvrstoći i krutosti te u činjenici da je njihovim korištenjem krajnji proizvod znatno manje težine. [3]

Prve upotrebe kompozita datiraju još iz 1500.-tih godina prije Krista kada su rani Egipćani i doseljenici Mezopotamije koristili smjesu blata i slame za izgradnju čvrstih i dugotrajnih građevina. Slama je nastavila pružati pojačanje starim kompozitnim proizvodima uključujući keramiku i čamce. Kasnije, 1200.-tih godina Mongoli su izumili prvi kompozitni luk (slika 1.). Kombinacijom drva, kosti te „životinjskog ljepila” lukovi su bili prešani i motani brezovom korom te napravljeni na taj način predstavljali su izuzetno snažno i precizno oružje. To je bilo najsnažnije oružje na zemlji sve do pojave baruta.

Moderno doba kompozita započelo je tek kada su znanstvenici otkrili plastiku. Do tada, prirodne smole dobivene iz biljaka i životinja predstavljale su jedini izvor ljepila i veziva. U ranim 1900.-tima, polimeri kao vinil, polistiren, fenol i poliester bili su razvijeni te su upravo ovi polimeri nadmašili svojstva smole koja je dobivena iz prirode. Međutim, sami ovi polimeri nisu pružali dovoljnu čvrstoću za strukturne primjene te je bilo potrebno pronaći pogodna ojačavala koja će poboljšati svojstva tih samih polimera. Godine 1935. Owens Corning predstavio je prva staklena vlakna. Stakloplastika, odnosno staklena vlakna, kombinirana sa plastičnim polimerom pružaju nevjerojatno jaku strukturu, koja je ujedino i lagana. To je bio početak vlaknima ojačane plastike, odnosno industrije kakvu danas poznajemo. [4]



Slika 1. Kompozitni mongolski luk [5]

2.1.1. Biokompoziti

Biokompoziti su novi materijali, koji se još uvijek razvijaju, a nastaju ugradnjom prirodnih armirajućih vlakana kao što su lan, konoplja, ramija itd. u biopolimernu matricu koja je napravljena od derivata celuloze, škroba, mliječne kiseline itd. [6]

Sastoje se od biorazgradivog polimera kao matrice materijala i biovlakna kao ojačavajućeg elementa. [6]

Ove vrste materijala imaju širok raspon upotrebe, od biomedicine pa sve do izgradnje građevina.

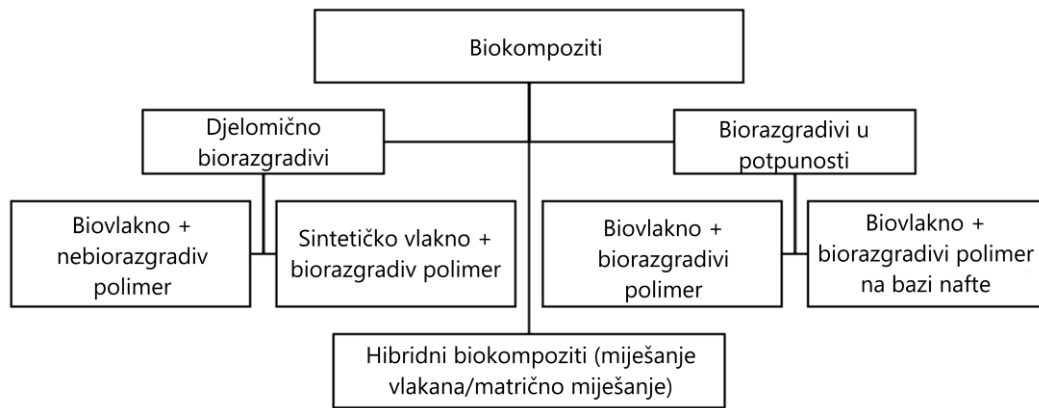
Osnovni princip na kojem se temelji stvaranje ovakvih materijala jest da je svaka komponenta koja ga izgrađuje biokompatibilna.

Ovakve materijale karakterizira to da je matrica (smola) prirodna te shodno tome biorazgradiva, obično tu spadaju staklena vlakna, karbonska vlakna pa čak i talk. Što se tiče vlaknastog dijela, od prirodnih vlakana najčešće se koriste drvena vlakna, konoplja, lan, juta... [7]

Biokompoziti se mogu koristiti samostalno, no mogu se koristiti i kao nadopuna standardnim materijalima kao što su karbonska vlakna te staklo. Zagovornici biokompozita smatraju da njihova uporaba poboljšava zdravlje i sigurnost u njihovoj proizvodnji, lakši su, izgledom slične drvetu te su ekološki superiorniji. Međutim, iako ih karakteriziraju mnoge prednosti,

karakteriziraju ih i određeni nedostaci kao što su hidrofilna priroda, slaba dimenzijska stabilnost te niska otpornost na toplinu i gorenje. [8]

Podjela biokompozita prikazana je na slici 2.



Slika 2. Podjela biokompozita [9]

2.1.2. Kompoziti ojačani prirodnim vlaknima

Promjenjivost u cijeni nafte i njenih resursa, kao i činjenica da se radi o neobnovljivim izvorima energije podigli su svijest ljudi te nas je upravo to dovelo do neizbježne ovisnosti o obnovljivim izvorima. Ovo stoljeće moglo bi se nazvati celuloznim stoljećem upravo zato što se svakim danom otkriva sve više i više obnovljivih biljnih resursa za proizvodnju.

U svijetu postoji na tisuće različitih vlakana, no do danas je istraženo tek nekoliko njih.

Učinkovitost polimernog kompozita ojačanog prirodnim vlaknima ovisi o nekoliko čimbenika, kao što su kemijski sastav vlakna, dimenzije kristalnih stanica, defekti, struktura, fizikalna svojstva, mehanička svojstva, a ovisi i o interakciji vlakna s polimerom. [10]

Prirodna vlakna mogu se klasificirati u dvije glavne kategorije: biljna i životinjska vlakna, a njihova detaljnija podjela prikaza je na slici 3. [11]

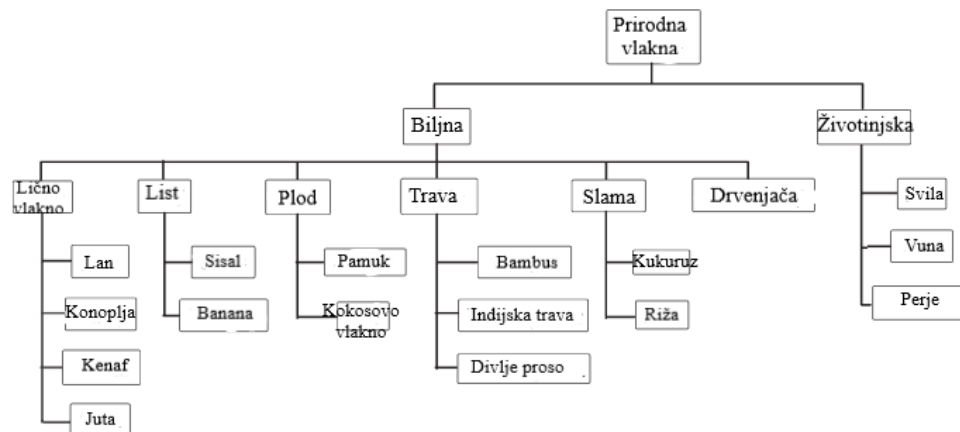
Prirodna vlakna zahtijevaju vrlo malo energije za proizvodnju, a s obzirom da posjeduju vrlo visoku kalorijsku vrijednost imaju mogućnost spaljivanja nakon svog životnog ciklusa za oporavak energije. Sva vlakna biljnog podrijetla iskorištavaju CO₂ kada se uzgajaju te se mogu smatrati CO₂ neutralnima s obzirom da se mogu spaliti na kraju svog životnog vijeka bez da dodatni CO₂ bude otpušten u atmosferu. [12] S druge strane, staklena vlakna nisu CO₂

neutralna te zahtijevaju izgaranje fosilnih goriva kako bi se dobila energija za proizvodnju. Izgaranje proizvoda na bazi fosilnih goriva oslobađa enormne količine CO₂ u atmosferu i smatra se da je taj fenomen glavni uzrok efekta staklenika i klimatskih promjena koje se događaju danas.[13]

Prednosti koje također karakteriziraju prirodna vlakna su nizak trošak, mala težina, dostupnost iz obnovljivih izvora, mala gustoća, visoka specifična svojstva, dobra vlačna čvrstoća, a u nedostatke s kojima se susreću spadaju niska toplinska otpornost, upijanje vlage koje dovodi do bubrenja vlakna, zapaljivost. [14]

S obzirom na prethodno nabrojane prednosti prirodnih vlakana te pozitivan utjecaj na ekološki život, kombinacija prirodnih vlakana sa polimerima pronalazi svoje mjesto u proizvodnji brodova, podova, ograda, zvučnih barijera za autoceste ili željeznice, prozorskih stolarija itd.

Trenutno se kompozit drvo – polietilen najčešće koristi za proizvodnju vanjskih građevnih komponenata, dok kompozit drvo – polipropilen pronalazi svoje mjesto u automobilskoj industriji. Osim korištenja drveta kao prirodnog vlakna, počinju se koristiti i druga prirodna vlakna kao što su lan, juta, sisal,... [15,16]



Slika 3. Klasifikacija prirodnih vlakana [11]

2.1.3. Biokompoziti ojačani prirodnim vlaknima

Veliki broj istraživanja proveden je u području biorazgradivih polimernih kompozita ojačanih prirodnim vlaknima. Najranija istraživanja vezana za biorazgradive polimerne kompozite provedena su na institutu za strukturnu mehaniku njemačkog zrakoplovnog centra u Braunschweigu. [2]

Dodatak biljnih vlakana kao što su lan, konoplja, ramija (celulozna vlakna) u biopolimerne matrice, kao što su derivati celuloze, škroba, šelaka ili biljnih ulja, ojačani vlaknima dobiveni polimeri imaju mogućnost integriranja u prirodan ciklus na ekološki prihvatljiv način. [15, 16]

Razlozi za interes za istraživanje prirodno vlaknastih biokompozita u tome je što dolazi do poboljšanja mehaničkih svojstava u odnosu na čisti polimer, kao i temperaturne stabilnosti, biorazgradivosti, a dolazi i do smanjenja neto troška upravo zbog djelomične zamjene polimera prirodnim vlaknom.

Hermann i suradnici patentirali su biokompozite koji sadrže prirodna vlakna i biorazgradive matrice za primjenu kao građevinski materijal. U ovom patentu materijali sadrže prirodna vlakna (npr. vlakna, konoplja, ramija, sisal ili juta) i biorazgradivu matricu kao što je celulozni diacetat ili derivati škroba.

Iako je ustanovljeno kako biokompoziti ojačani prirodnim vlaknima imaju veliku budućnost u rješavanju ekoloških problema do kojih je jednim dijelom došlo zbog nemogućnosti potpune razgradnje plastike koja je stvorena iz neobnovljivih izvora energije i dalje je prisutan relativan nedostatak u istraživanju istih. Općenito, taj nedostatak u istraživanju biorazgradivih polimera kao kompozitnih matrica pripisuje se upravo njihovoj relativno slabo dostupnosti, a i vrlo visokoj cijeni uspoređujući ih s polimerima koji nisu biorazgradivi.

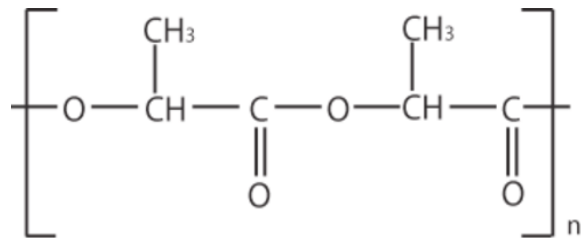
Međutim, određeni biopolimeri bili su istraživani kao matrice za proizvodnju biokompozita ojačanih prirodnim vlaknima. Recimo, Wollerdorfer i Bader pripremili su kompozite na bazi Biopola, poli(hidroksi-butirat-valerat) (PHBV) i mješavine koja sadrži Mater-Bi, termoplastični škrob. Kao ostali primjeri u literaturi, navode se procesi prerade celuloze s poli(hidroksi-butiratom) (PHB), kao i istraživanje učinka različitih ojačavajućih vlakana kao što su pšenična slama, drvo ili ananas na PHB ili na PHBV. [2]

2.2. Polilaktidna kiselina

Polilaktidna kiselina (PLA) (slika 4.) vrlo je svestran, biorazgradiv, alifatski poliester dobiven iz 100% obnovljivih izvora, kao što su kukuruz i šećerna repa. [18]

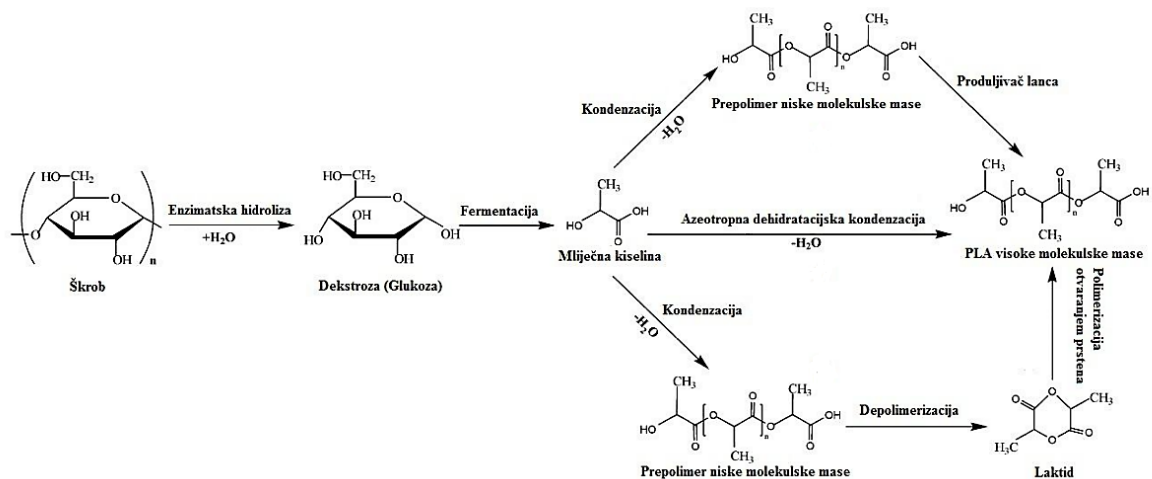
Spada u bezbojne, prozirne termoplastične materijale kada se ohladi iz taline i u mnogim je aspektima slična polistirenu (PS). Ima mogućnost pripreme u obliku vlakana i filmova kao i većina termoplastičnih materijala.

PLA nalazi široku primjenu u robnoj industriji. Unatoč izvrsnim svojstvima, komercijalna proizvodnja PLA ograničena je zbog visokih troškova proizvodnje. PLA se koristi u biomedicinsku primjenu. [18]



Slika 4. Kemijska struktura PLA [17]

PLA visoke molekulske mase može biti sintetiziran na tri različita načina: izravnom kondenzacijskom polimerizacijom, azeotropnom dehidratijskom kondenzacijom i polimerizacijom otvaranjem prstena laktida (slika 5.). Polimerizacija otvaranjem prstena laktida najčešće je korištena metoda, dok je izravna kondenzacijska polimerizacija s ekonomskog stajališta najisplativija metoda. Međutim, izravnom kondenzacijskom polimerizacijom mogu se dobiti samo PLA niske molekulske mase zbog teškog izdvajanja vode iz reakcijske smjese. [20]



Slika 5. Dobivanje PLA [19]

Polikondenzacija je proces dobivanja polimera povezivanjem malih molekula (monomera) zajedno, praćen eliminacijom nusproizvoda (npr. vode i amonijaka). U slučaju PLA, polikondenzacija mliječne kiseline povezivanjem karboksilnih i hidroksilnih skupina istovremeno proizvodi kao nusprodukt vodu. Zbog poteškoća u potpunom uklanjanju nusproizvoda iz visoko viskozne reakcijske smjese, polimer proizveden izravnom polikondenzacijom obično je niske molekulske mase ($<50\,000\text{ g mol}^{-1}$) i niske kvalitete. Kako bi se prevladao ovaj glavni nedostatak, predložene su brojne novorazvijene metode polikondenzacije. Posljednjih godina, koristi se azeotropna polikondenzacija (AP) i polimerizacija u čvrstom stanju (SSP).

Kod azeotropne polikondenzacije voda se učinkovito uklanja odgovarajućim azeotropnim otapalima, pomoću kojih se ostvaruje ravnoteža između monomera i polimera u organskom otapalu kako bi se proizveo polimer s relativno velikom molekulskom masom u jednom koraku. Pored toga, dopušteno je da primijenjena temperatura bude niža od tališta polimera, čime se izbjegavaju nečistoće uzrokovane depolimerizacijom i racemizacijom.

Polimerizacija u čvrstom stanju obično se sastoji od dva koraka: u prvom koraku imamo talinu za proizvodnju oligomera na visokoj temperaturi ($150\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$) i u drugom koraku dolazi do povećanja molekulske mase na temperaturi između staklastog prijelaza i tališta. U drugom koraku, prepolimer je u obliku praha, kuglica ili vlakna, koji se obično usitnjavaju u prah i temeljito suše prije zagrijavanja, relativno niske molekulske mase. Stoga je prijenos i raspodjela topline među suhim česticama vrlo učinkovita i homogena, što rezultira visokom molekulskom masom. Štoviše, budući da su ciklizacija, razgradnja i druge popratne reakcije

ograničene na niskim temperaturama, SSP polimeri obično imaju poboljšana svojstva i čistoću. [21]

Polimerizacija otvaranjem prstena (ROP) analogna je polimerizaciji s rastom lanca, pri čemu terminalni krajevi lanca služe kao inicijator na koji djeluju cikličke monomerne jedinice dovodeći do otvaranja sustava prstena kako bi se stvorio duži polimerni lanac. [22]

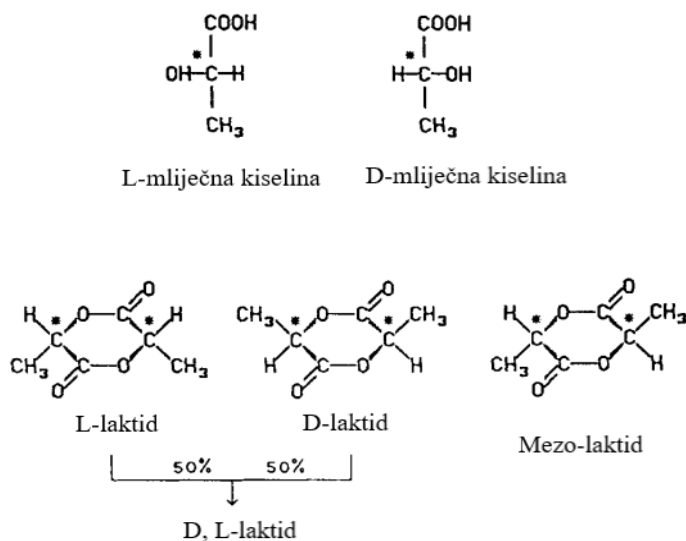
Kao reaktivno središte, terminalni kraj polimera klasificira mehanizam na anionski ROP, kationski ROP i radikalni ROP. Za PLA, ciklički monomer je intermedijer, odnosno laktid, koji je ciklički dimer mliječne kiseline. Konkretno, kontrolirani ROP mogao bi dovesti do polimera sa specifičnim i poželjnim svojstvima, kao što su indeks loma, molekulska masa itd., što ga čini vrlo značajnim u današnjoj sintezi polimera. [21]

2.2.1. Svojstva polilaktidne kiseline

Polilaktidna kiselina, PLA, topiva je u otapalima poput dioksana, vrućeg benzena i tetrahidrofurana. Fizikalna i mehanička svojstva razlikuju se ovisno o točnoj vrsti polimera, u rasponu od amorfno staklastog polimera do polu ili visoko kristalnog polimera sa staklastim prijelazom od 60 do 65 °C, temperaturom taljenja od 130 do 180 °C i modulom rastezanja od 2,7 do 16 GPa. [23]

Mliječna kiselina (2-hidroksipropionska kiselina, LA), sastavna jedinica PLA, s obzirom da je kiralna molekula, odnosno da je molekula gdje se na središnjem ugljikovom atomu nalaze četiri različite funkcionalne skupine ili atoma te shodno tome nema ravninu simetrije i ne može se preklapati sa svojom zrcalnom slikom, može postojati u obliku dva enantiomera.

Laktid karakterizira to što sadrži dvije jedinice mliječne kiseline povezane dvjema esterskim vezama kako bi nastao ciklički monomer. Kao i u slučaju mliječne kiseline, laktid je također kiralna molekula, međutim njega karakteriziraju četiri enantiomera (slika 6.). [24]



Slika 6. Monomeri laktidne kiseline i laktida [24]

Poli-L-laktid (PLLA) je produkt koji nastaje polimerizacijom L-laktida. PLLA ima kristalnost od oko 37%, a temperatura staklastog prijelaza se nalazi između 50 i 80 °C i temperatura taljenja između 173 i 178 °C.

Zbog mikrostrukture stereo regularnog lanca, optički čisti polilaktidi, poli (L-laktid) (PLLA) i poli (D-laktid) (PDLA), su polukristalni. Kristalizacijska sposobnost polilaktida opada sa stereopravilnošću lanca te ispod 43%-tne optičke čistoće kristalizacija više nije moguća.

Naime, bez obzira na različiti laktidni lančani raspored strukturnih jedinica kako bi se pokušala prilagoditi svojstva polilaktida različitim metodama polimerizacije, amorfni i kristalni polilaktidi pokazuju krhkost na sobnoj temperaturi. Kristalizacija polilaktida u obliku stereo kompleksa dovodi do nastajanja krhkog PLLA.

Temperatura taljenja PLLA može se povećati za 40 do 50 °C, a temperatura zagrijavanja se može povećati s približno 60 na 190 °C fizičkim miješanjem polimera s PDLA. Miješavina PLLA i PDLA stvara vrlo pravilan stereo kompleks s povećanom kristalnošću. [23]

2.2.2. Primjena polilaktidne kiseline

Kao termoplastična ambalaža polilaktidna kiselina ispunjava mnoge uvjete te se koristi kao ambalažni materijal. Kada se omekša vlastitim monomerima, PLA postaje sve fleksibilniji tako da kontinuirani niz proizvoda može biti pripremljen tako da mogu oponašati PVC, LDPE, LLDPE, PP i PS.

Razgradnja se povećava s povećanjem omekšavala, a rok trajanja je bolji ukoliko se smanjuje sadržaj omekšavala i/ili orijentacije. S obzirom da je biorazgradiv, može se koristiti i u proizvodnji bioplastike, koristan je za proizvodnju elastične ambalaže, vrećica za kompost, ambalaže za hranu i posuđa za jednokratnu uporabu. Ukoliko je PLA u obliku vlakana i netkanog tekstila može se koristiti u proizvodnji presvlaka, jednokratne odjeće, tendi, proizvoda za žensku higijenu, kao i u proizvodnji pelena. [23]

Kao što je već rečeno polilaktidna kiselina je biorazgradiva te shodno tome pronalazi svoju primjenu u području medicine kao što je inženjerstvo tkiva, regenerativna medicina, kardiovaskularni implatanti, dentalni mostovi, nosači lijekova, oropedске intervencije, terapija raka, zacjeljivanje kože i tetiva te u području proizvodnje medicinskog alata/opreme. PLA je također pokazao instrumentalnu važnost kao trodimenzionalni (3D) biopolimer koji se može ispisati, a i tom svojom ulogom pridonio je globalnoj pandemiji koronavirusne bolesti 2019. (COVID-19). [25]

2.2.3. Prednosti i nedostaci polilaktidne kiseline

Prednosti:

1. 100% biorazgradiv, kompostabilan, ekološki prihvatljiv materijal

Polilaktidna kiselina nova je vrsta biorazgradivog materijala, dobivena od škrobnih sirovina iz obnovljivih izvora, kao što je kukuruz. Sirovine škroba se saharificiraju kako bi se dobila glukoza, koja se zatim fermentira glukozom i određenim sojevima kako bi se dobila mliječna kiselina visoke čistoće, a zatim se kemijskom sintezom sintetizira polilaktidna kiselina određene molekulske mase.

Ima dobru biorazgradivost te se nakon upotrebe može u potpunosti razgraditi u prirodi pomoću mikroorganizama.

Obična plastika još uvijek se obrađuje spaljivanjem što uzrokuje ispuštanje velike količine stakleničkih plinova u zrak, dok se plastika s polilaktidnom kiselinom zakopava u tlo radi razgradnje, a proizvedeni ugljični dioksid izravno ulazi u organsku tvar tla ili se apsorbira pomoću biljaka te se ne ispušta u zrak. Neće izazvati efekt staklenika, a čak i ako se PLA spali, ispuštati će manje dima nego plastika na bazi nafte. [26]

2. Dobra mehanička i fizikalna svojstva

PLA se može oblikovati u proizvode različitih oblika standardnim tehnikama proizvodnje i obrade plastike, kao što su ekstruzija, injekcijsko prešanje, termooblikovanje. [2]

3. Dobra kompatibilnost i razgradivost

Široka primjena u području medicine

4. Dobar sjaj i prozirnost

Fizikalna svojstva polilaktidne kiseline (PLA) i petrokemijske sintetske plastike su slična te shodno tome proizvodi mogu imati široku primjenu. Ima dobar sjaj i prozirnost, a to je usporedivo s filmovima od polistirena (PS), a to ne mogu osigurati drugi biorazgradivi materijali.

5. Izuzetno dobra vlačna čvrstoća i duktilnost

6. Antibakterijska i antigljivična svojstva

Film polilaktidne kiseline (PLA) ima dobru propusnost zraka, kisika i dioksikarbonata, a također ima i sposobnost izolacije mirisa.

Virusi i plijesni lako se zalijepe na površinu biorazgradive plastike, pa postoji zabrinutost oko sigurnosti i higijene. Međutim, polilaktidna kiselina jedina je biorazgradiva plastika s izvrsnim antibakterijskim i antigljivičnim svojstvima.

7. PLA je najbolji izbor za 3D printanje upravo zbog niže točke taljenja od mnogih petrokemijskih plastika, manje energije koja je potrebna za pretvorbu, lakog ispisa i svih već prije navedenih karakteristika.

Nedostatci:

1. PLA je mnogo skuplji od petrokemijske plastike.
2. Brzina kompostiranja nije dovoljno velika, neće poboljšati kvalitetu tla, već će promijeniti pH tla i učiniti ga kiselijim.
3. S obzirom da PLA ima nisku temperaturu taljenja nije prikladan za okruženja s visokim temperaturama, niti se može miješati s drugom plastikom za recikliranje.
4. Vlaga i kisik lako prolaze kroz nju jer ima veću propusnost od drugih plastika te će to dovesti do bržeg kvarenja hrane, pa se ne preporučuje za dugotrajno skladištenje hrane. [26]

2.2.4. Biokompoziti na osnovi polilaktidne kiseline (PLA)

Postoji mnogo razloga zbog kojih bi se trebalo posvetiti istraživanju PLA kao matrice u biokompozitima ojačanim prirodnim vlaknima. Prije svega, PLA je trenutno jedan od najnaprednijih biopolimera u pogledu svoje komercijalizacije. Nadalje, ima vrlo dobra mehanička svojstva slična polistirenu (PS) te se također može obrađivati taljenjem pomoću standardne opreme na temperaturama ispod kojih se prirodna vlakna počinju razgrađivati.

Biokompozite na osnovi PLA možemo podijeliti u dvije kategorije, jedna u kojoj se proizvodi koriste uglavnom u medicinske svrhe te druga gdje su primjene u području strukturne plastike namijenjene drugim uporabama.

PLA biokompoziti koji se koriste u medicinske svrhe vrlo često su ojačani bioaktivnim mineralnim punilima kao što su cirkonij, magnezijev oksid, β -trikalcijev fosfat ili hidroksiapatit, a zabilježena je i upotreba karbonskih vlakana. Upotreba anorganskih punila u polilaktidima također je opisana u raznim izvješćima i znanstvenim radovima. Glavni razlog potencijalne upotrebe takvih kompozita je oponašanje mehaničkih svojstava kosti u kirurškim primjenama. [2]

Jones je pripremio kompozite od PLLA i 10 w/w% (male količine hidroksiapatita, cirkonija, magnezijeva oksida, i β -trikalcijeva fosfata) injekcijskim prešanjem. [27] Najočitija promjena dodatkom punila bila je 30%-tno smanjenje vlačne čvrstoće, kao i značajan porast krutosti. Razgradnja pripremljenih materijala testirana je in vivo, a i in vitro. U drugim istraživanjima, uporaba hidroksiapatita u polilaktidima rezultirala je poboljšavanjem čvrstoće, krutosti i tvrdoće materijala.

U istraživanjima kod kojih su korištena anorganska punila također su provedena na istraživanju PLLA ojačanog vlaknima kalcijeva metafosfata, talkom i glinom.

Youngov modul za PLLA-glina kompozit povećavao se s povećanjem dodatka gline pri sadržaju punila ispod 10 w/w%. Za glinu je također utvrđeno da djeluje kao nukleacijski čimbenik.

Dodatak mineralnog punila (tinjca) u obliku pahuljica u PLLA pokazalo se da utječe na temperaturu razgradnje pri sadržaju punila između 10 i 20 w/w%.

Upotreba mineralnih punila (npr. hidroksiapatit i magnezijev oksid) u polilaktidima usporava autokatalitičku hidrolizu puferskim učinkom. Slična zapažanja o hidrolizi primjećena su i za injekcijsko prešani bioresorptivni kompozit PDLLA – granule prirodnog koralja (40/60 w/w%). [2]

2.2.4.1. Prijašnja i sadašnja istraživanja PLA – prirodno vlakno kompozita

Veliki broj istraživanja proveden je na polilaktidnim (PLA) kompozitima ojačanim prirodnim vlaknima. Danas postoji sve više literature koja prepoznaje važnost kombinacije biorazgradivih polimera s biljnim vlaknima za proizvodnju kompozita. [28]

Temeljno istraživanje Holberya i Houstona [29] podrazumijevalo je primjenu polimernih kompozita ojačanih prirodnim vlaknima u automobilske industriji. Prirodna vlakna, kao što su kenaf, konoplja, lan, juta i sisal, pokazala su mnoge prednosti koje uključuju težinu, cijenu, smanjenje CO₂, manju ovisnost o neobnovljivim izvorima energije te mogućnost recikliranja. Najpopularniji sustav koji se trenutno koristi u automobilske industriji jest termoplastični polipropilen.

U raznim automobilske komponentama korištenje prirodnih vlakana kao ojačanja pokazalo se izvedivim. Nasloni sjedala, obloge vrata te podne ploče rafinirane su od lana, sisala i konoplje. Vlakna kokosa koriste se u proizvodnji sjedala, naslona za glavu i jastuka za leđa, dok se pamuk koristi za zvučnu barijeru, a drvena vlakna se često koriste na stražnjim sjedalima.

Kompoziti od prirodnih vlakana mogu se koristiti kao pouzdani materijali u automobilske industriji samo ukoliko proizvođači mogu riješiti probleme koji su vezani uz vlagu, kompatibilnost, izdržljivost te izvor kontinuiranih vlakana.

U istraživanjima koja su proveli Dunne i suradnici [30], prikazana je održivost i primjena prirodnih vlakana u automobilske industriji. Na temelju dosadašnjih istraživanja postoje mnoge prednosti za čovječanstvo u proizvodnji prirodnih vlakana za industrijsku primjenu. Ovaj trend pripisuje se ne samo povećanoj svijesti o okolišu, već i činjenici da prirodna vlakna imaju izvrsna svojstva.

Trenutno su u tijeku još mnoga istraživanja na prirodnim vlaknima i njihovoj sposobnosti da zamijene proizvode na bazi nafte, a samo će vrijeme pokazati koja opcija je bolja.

Faruk i suradnici [31] istraživali su biokompozite ojačane prirodnim vlaknima. Na fizička, toplinska i mehanička svojstva biokompozita mogu utjecati različiti čimbenici uključujući vrstu vlakna, klimatski uvjeti, proizvodni procesi i modifikacija površine vlakana. Širok raspon tehnika obrade biokompozita i parametara (vlaga, oblik i sadržaj vlage, veziva i njihov učinak na svojstva kompozita) utječe na te procese.

PLA kompoziti ojačani prirodnim vlaknima godinama se istražuju.

Istraživanja Alkbira i suradnika [32] provedeno je na kompozitima ojačanim prirodnim vlaknima, karakteristikama strukturnih vlakana. Istraživanja su pokazala da se materijali, kao što su juta, sisal, lan, kenaf i konoplja, mogu koristiti u raznim industrijskim primjenama zbog svojih izvanrednih mehaničkih svojstava, niske cijene, visoke čvrstoće, ekološke prihvatljivosti i biorazgradljivosti, lakoće obrade te velike krutosti. Ukupna vlačna čvrstoća i čvrstoća na savijanje polimera ojačanih prirodnim vlaknima ovise o njihovoj sposobnosti upijanja vode.

2.2.4.1.1. Nedrvna prirodna vlakna / PLA kompozit

Lišće

Do danas je provedeno nekoliko istraživanja o ojačavanju kompozita na bazi PLA korištenjem prirodnih vlakana lišća uključujući sisal i lisnata vlakna. Iz istraživanja Asaithambija i suradnika [33] na ojačanim PLA kompozitima s banana/sisal vlaknima (BSF), određen je utjecaj površinske obrade benzoil peroksidom (BP) na mehanička svojstva BSF-om ojačanih PLA kompozita.

BSF-om ojačani PLA kompoziti proizvedeni su ekstruzijom u dvopužnom ekstruderu nakon koje je uslijedilo injekcijsko prešanje. Korištenjem univerzalnog ispitnog stroja (UTM), vlačna čvrstoća i snaga savijanja su ocijenjivane. Rezultati istraživanja sugeriraju da je pristup unakrsnog povezivanja dobra alternativa za povećanje kompatibilnosti PLA matrice s BSF-om. Dodatno, proizvodnja pomoću metoda ekstruzije i injekcijskog prešanja BSF/PLA kompozita pokazala je da ima izvrsna mehanička svojstva.

Učinak obrade BSF vlaknima na vlačna svojstva kompozita netaknutog PLA, UT-BSF/PLA i T-BSF/PLA procijenjen je na temelju nalaza iz tablice 1.

Zaključeno je da bi produljena analiza pomogla otvoriti put za prošireni opseg i izgleda za moguću krajnju upotrebu BSF ojačanih PLA kompozita.

Tablica 1. Mehanička svojstva netaknutog PLA i UT-BSF/ PLA kompozita te BP tretiranih BSF ojačanih PLA kompozita [33]

UZORAK	Vlačna svojstva			Svojstva savijanja		Udarna svojstva
	Vlačna čvrstoća (MPa)	Istezanje pri lomu (%)	Vlačni modul (GPa)	Čvrstoća na savijanje (MPa)	Modul savijanja (GPa)	Snaga udarca (kJ/m ²)
Čisti PLA	45	2,5	1,01	79	3,7	45
UT-BSF/PLA kompozit	57	1,8	1,7	91	4,2	31,5
BPT-BSF/PLA kompozit	79	1,09	4,1	125	5,6	47,8

Bajpai i suradnici [34] proučavali su tribologiju PLA kompozita ojačanih prirodnim vlaknima. Rezultati pokazuju da dodatkom prirodnih vlakana u PLA matricu dolazi do značajnog poboljšanja svojstava trošenja polimera.

Lično vlakno (Bast)

Ojačanje PLA kompozita može se postići i dodatkom prirodnih vlakana koja potječu od lišća, kao što su kenaf, konoplja, juta i lan. [28]

Graupner i suradnici [35] istraživali su mehanička svojstva PLA kompozita ojačanih prirodnim i umjetnim celuloznim vlaknima.

Razne vrste PLA kompozita dobivene su dodatkom 40 mas % prirodnih vlakana, na primjer, konoplje, pamuka, kenafa i umjetnih celuloznih vlakana.

PLA/kenaf i PLA/konoplja kompoziti pokazali su obećavajuće rezultate u pogledu vlačne čvrstoće i vrijednosti Young-ovog modula, dok je PLA/pamuk pokazao značajke jake kolizije. U međuvremenu, PLA/liocel (tkanina) kompoziti pokazali su obećavajuće rezultate u sve tri značajke. Rezultati su prikazani u tablici 2. i tablici 3. U suštini, istraživanjem su dobivene različite karakteristike kompozita koje se mogu koristiti za različite primjene, od kojih svaki zadovoljava jedinstvene standarde.

Tablica 2. Karakteristike korištenih vlakana i snopova vlakana (srednje vrijednosti; standardna odstupanja navedena su u zagradama; n = broj ispitivanih elemenata). [35]

Vlakno	Širina vlakna		Snaga jednog elementa		Istezanje pri lomu	Young-ov modul	
	μm	n	N/mm ²	cN/tex	%	N/mm ²	n
Pamuk	15,6 (±4,5)	6439	577,3 (±205,1)	38,5 (±13,7)	9,7 (±2,7)	6409,6 (±3361,3)	88
Konoplja	53,7 (±40,7)	3278	873,0 (±853,1)	61,0 (±58,0)	4,7 (±3,4)	9927,5 (±8933,7)	80
Kenaf	43,3 (±28,6)	4561	623,6 (±415,6)	41,6 (±27,7)	5,7 (±1,8)	10994,7 (±6781,4)	71
Liocel	11,4 (±3,4)	31,517	1019,8 (±256,3)	68,0 (±17,1)	12,5 (±3,9)	8940,9 (±4423,6)	73

Tablica 3. Mehanička svojstva kompozita i čistog PLA uzorka izmjerena vlačnim testom i Charpyjevim testom na udar (srednje vrijednosti; standardna odstupanja navedena su u zagradama; n = broj ispitanih kompozita). [35]

	Orijentacija vlakna	Vlačna čvrstoća		Young-ov modul N/mm ²	Istezanje pri lomu %	Charpyeva udarna čvrstoća	
		n	N/mm ²			n	kJ/m ²
Čisti PLA	-	10	30,1 (±8,00)	3820,2 (±166,3)	0,83 (±0,3)	7	24,4 (±5,6)
PLA-pamuk	MD	6	41,2 (±2,0)	4242,3 (±635,0)	3,07 (±0,5)	6	28,7 (±4,4)
	CD	5	26,1 (±3,3)	3490,0 (±541,0)	1,93 (±0,6)	6	22,9 (±2,9)
PLA-kenaf	MD	9	52,9 (±4,5)	7138,6 (±1329,9)	1,05 (±0,1)	11	9,0 (±2,7)
	CD	5	24,1 (±1,3)	4248,7 (±322,8)	0,76 (±0,1)	11	6,9 (±0,4)
PLA-konoplja	MD	8	57,5 (±3,6)	8064,2 (±1125,4)	1,24 (±0,1)	12	9,5 (±1,3)
	CD	5	28,9 (±1,5)	4238,6 (±523,0)	1,09 (±0,0)	12	7,9 (±0,7)
PLA-liocel	MD	6	81,8 (±6,6)	6783,8 (±522,9)	4,09 (±0,8)	6	39,7 (±2,6)
	CD	5	31,9 (±6,0)	4720,7 (±529,1)	1,25 (±0,4)	6	16,3 (±1,3)

PLA-kenaf/konoplja	MD	6	61,0 (±7,3)	7763,8 (±354,0)	1,22 (±0,2)	12	11,8 (±1,3)
	CD	6	34,4 (±5,8)	4920,8 (±661,5)	0,97 (±0,2)	12	8,5 (±0,8)
PLA-liocel/konoplja	MD	11	71,5 (±8,7)	7034,9 (±1037,0)	1,65 (±0,3)	5	24,7 (±2,8)
	CD	11	41,4 (±9,8)	4642,9 (±711,2)	1,33 (±0,3)	9	22,5 (±1,5)

Provedena su i istraživanja u kojima je korištena juta kao prirodno vlakno za ojačavanje PLA. [28] U radu Jianga i suradnika [36] provedeno je istraživanje hidrotermalnog starenja PLA/juta kompozita. Rezultati rendgenske tomografije su pokazali kako hidrotermalno starenje PLA/juta kompozita uzrokuje smanjenje čvrstoće, vlačnog modula elastičnosti, duktilnosti i mehaničkih svojstava (tablica 4.).

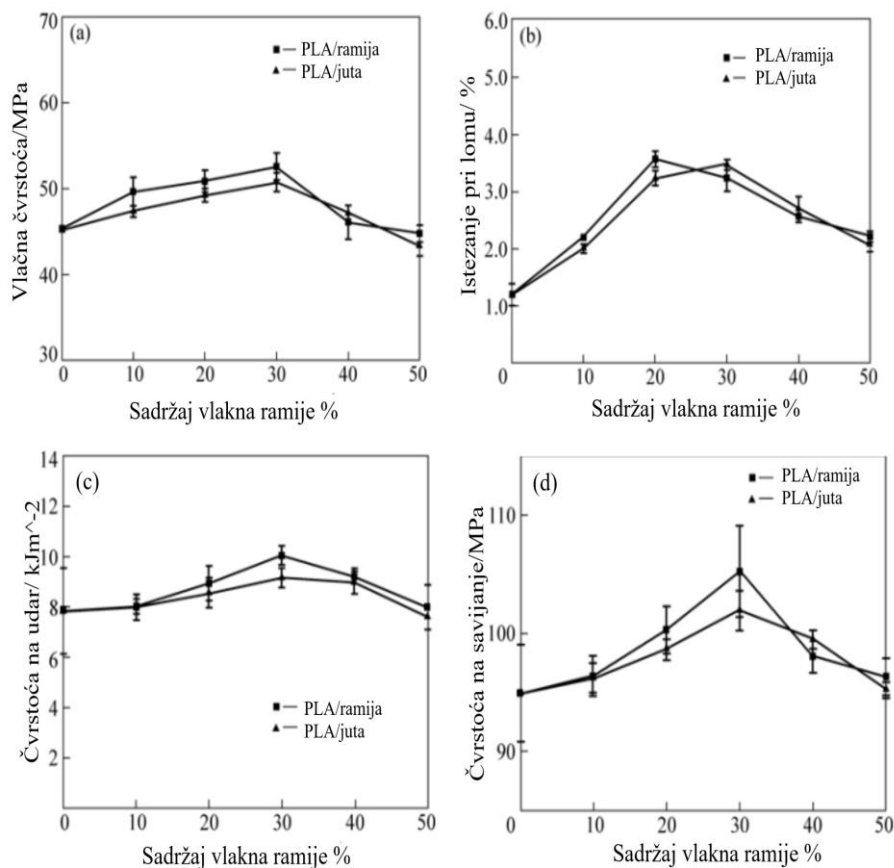
Tablica 4. Poroznost, prosječna vlačna čvrstoća, modul elastičnosti i deformacija do loma PLA/juta kompozita, s vremenom starenja.

Standardna odstupanja (u zagradama) su iz 5 mjerenja mehaničkih svojstava. [36]

Vrijeme starenja (dani)	0	7	21	28
Poroznost (%)	0,05	0,32	1,81	2,45
Vlačna čvrstoća (MPa)	58,12 (2,13)	49,72 (0,25)	30,18 (0,95)	12,60 (1,18)
Modul elastičnosti (GPa)	4,82 (0,09)	4,05 (0,15)	3,61 (0,04)	3,55 (0,5)
Naprezanje do prekida (%)	1,42 (0,02)	2,30 (0,17)	1,75 (0,11)	0,33 (0,06)

U radu Yu-a i suradnika [37] pripremljeni su kompoziti PLA/vlakna ramije i jute te su ispitana mehanička i toplinska svojstva kompozita. Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava su pokazali da su svojstva kompozita bolja od onih za čisti PLA (slika 7.). Kada je sadržaj vlakna iznosio 30 mas%, kompoziti pokazuju najbolja mehanička svojstva. Rezultati dinamičko mehaničke analize pokazuju da se moduli pohrane kompozita PLA/ramija i PLA/juta povećavaju u odnosu na čisti PLA. Vicatova temperatura omekšavanja kompozita znatno je viša nego kod čistog PLA (tablica 5.). Rezultati TG analize pokazuju da se

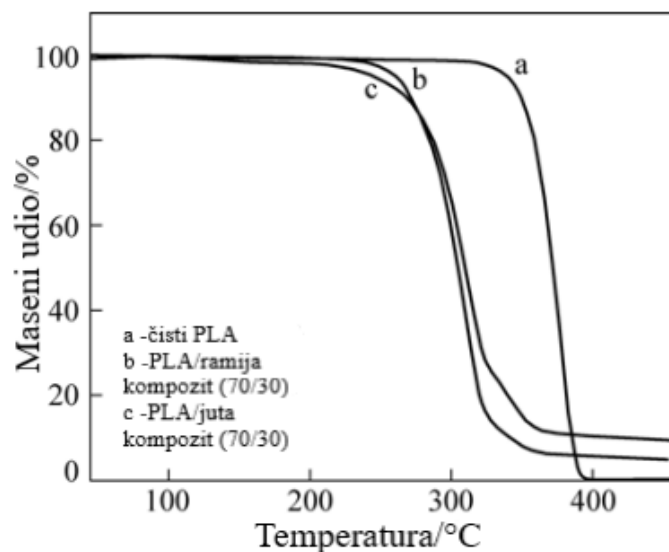
dodatkom vlakana ramije i jute u PLA matricu smanjuje toplinska stabilnost PLA (slika 8.). Također je utvrđeno kako su mehanička svojstva PLA/ramija kompozita bolja nego od PLA/juta kompozita.



Slika 7. a) vlačna čvrstoća, b) istezanje pri lomu, c) čvrstoća na udar te d) čvrstoća na savijanje čistog PLA i kompozita na bazi ramije i jute [37]

Tablica 5. Vicatova temperatura omekšavanja čistog PLA i kompozita na bazi ramije i jute [37]

Uzorak	Vicatova temperatura omekšavanja (°C)
Čisti PLA	60,4 ± 43,4
PLA/ramija (70/30)	103,5 ± 2,5
PLA/juta (70/30)	93,5 ± 1,7

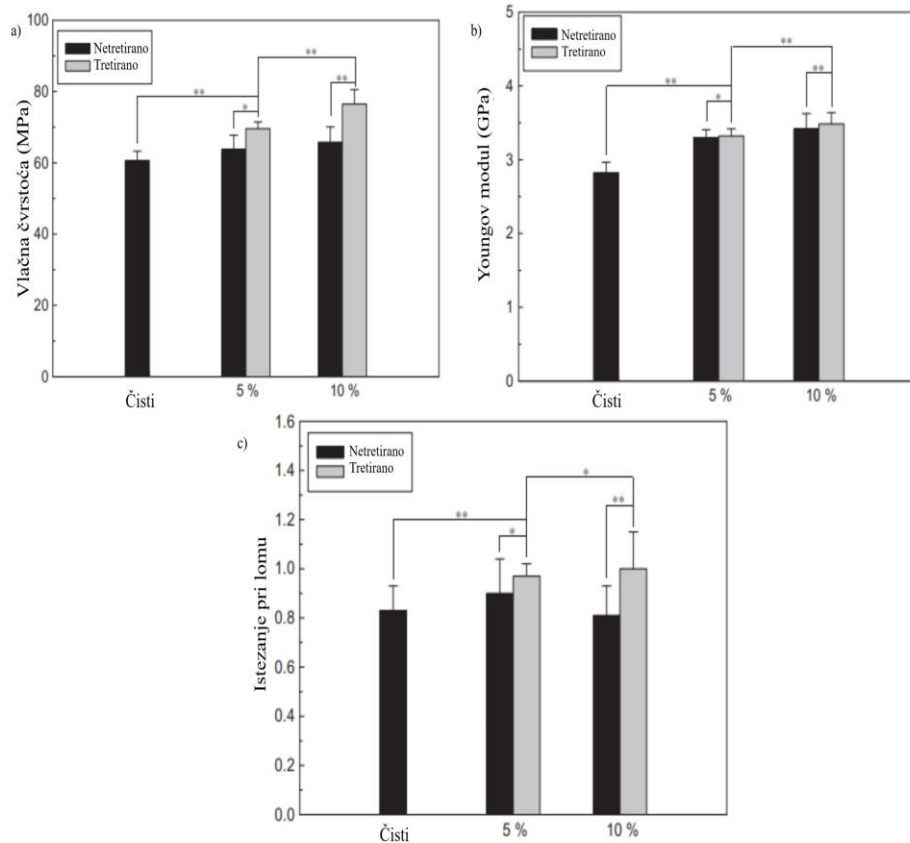


Slika 8. Termogravimetrijske krivulje čistog PLA i kompozita na bazi ramije i jute [37]

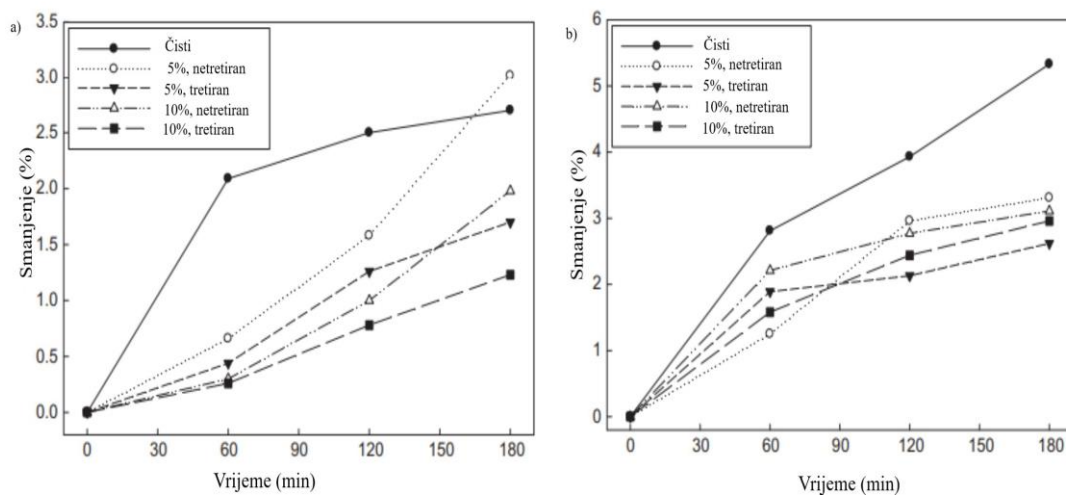
Oksman i Selin [38] istraživali su PLA kompozite ojačane lanom koji se trenutno koriste u automobilskoj industriji. Uz dodatak 30% lanenih vlakana, krutost PLA povećana je s 3,4 GPa na 8,4 GPa. Za razliku od sintetskih vlakana, materijali od prirodnih vlakana u automobilskoj industriji imaju niz prednosti kao što su smanjenje cijene i težine, mogućnost recikliranja, obnovljivost te ekološka prihvatljivost.

Sjeme/plod

U istraživanju koje su proveli Jang i suradnici [39] o zapaljivosti PLA kompozita s kokosovim vlaknima, utvrđeno je mehaničko i termofizičko ponašanje uz pomoć tretmana plazme. Snaga pranja na površinu kokosovih vlakana povećana je obradom plazmom. U većini slučajeva, nakon površinske obrade PLA/kokosovo vlakno kompozita pomoću plazme dolazi do skupljanja kompozita povećanjem težine vlakna. Pri čemu dolazi do većeg skupljanja u uzdužnom nego poprečnom smjeru kompozita. U ovom istraživanju, navedeno je da tretman plazmom može biti važan u optimizaciji mehaničkih i termofizičkih svojstava kompozita ojačanih prirodnim vlaknom. Rezultati istraživanja prikazani su na slikama 9 i 10.

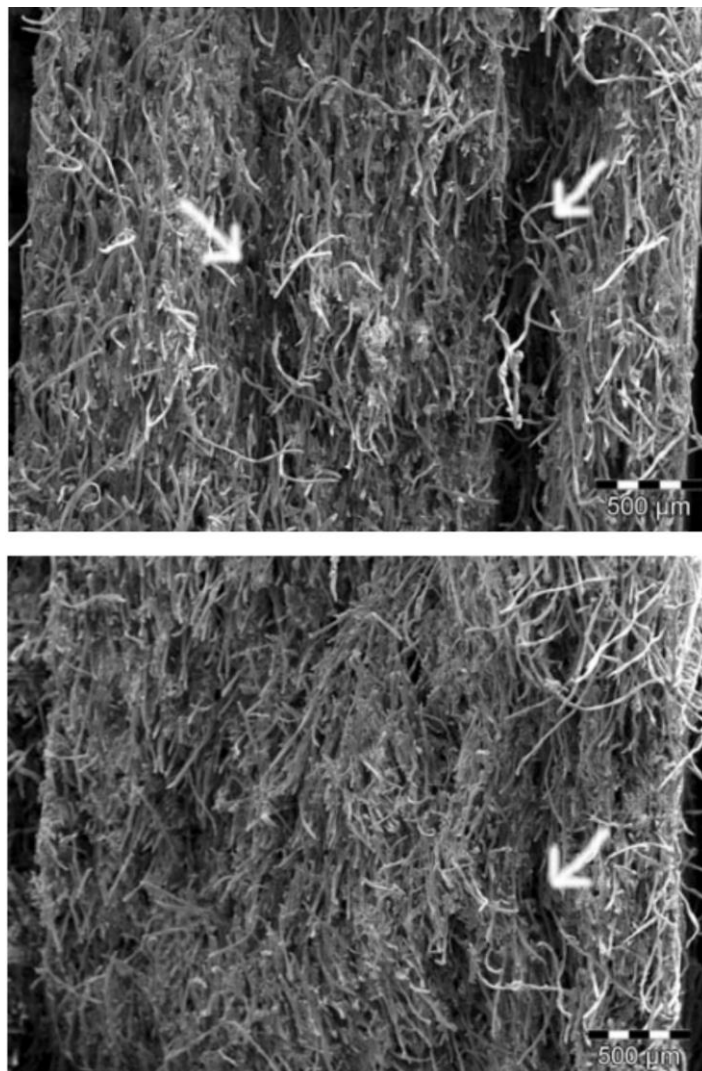


Slika 9. a) vlačna čvrstoća, b) Youngov modul te c) istežanje pri lomu PLA kompozita ojačanog kokosovim vlaknom [39]



Slika 10. Skupljanje PLA kompozita ojačanih kokosovim vlaknom tijekom vremena na 80 °C: a) uzdužni smjer i b) poprečni smjer. [39]

Graupner je predložio korištenje lignina za postizanje bolje adhezije u kompozitima od PLA ojačanih pamučnim vlaknima. Istražen je utjecaj lignina na mehanička svojstva kompozita. SEM mjerenjem određena je morfološka struktura kompozita PLA/pamuk na prijelomnoj površini. Na slici 11 prikazane su SEM mikrografije kompozita PLA/pamuk bez i s dodatkom lignina, dodatkom lignina dolazi do boljih interakcija između pamuka i PLA. [40]

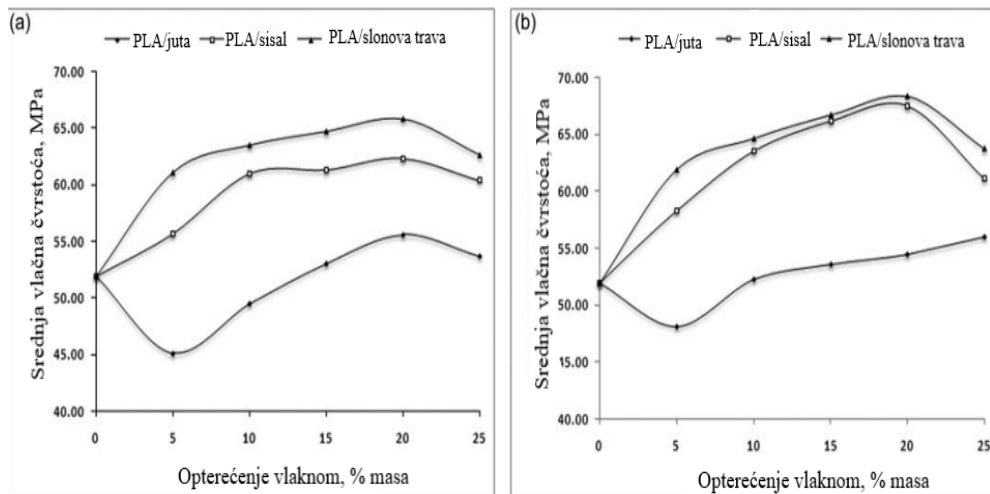


Slika 11. SEM mikrografije PLA/pamuk kompozita bez i s dodatkom lignina [40]

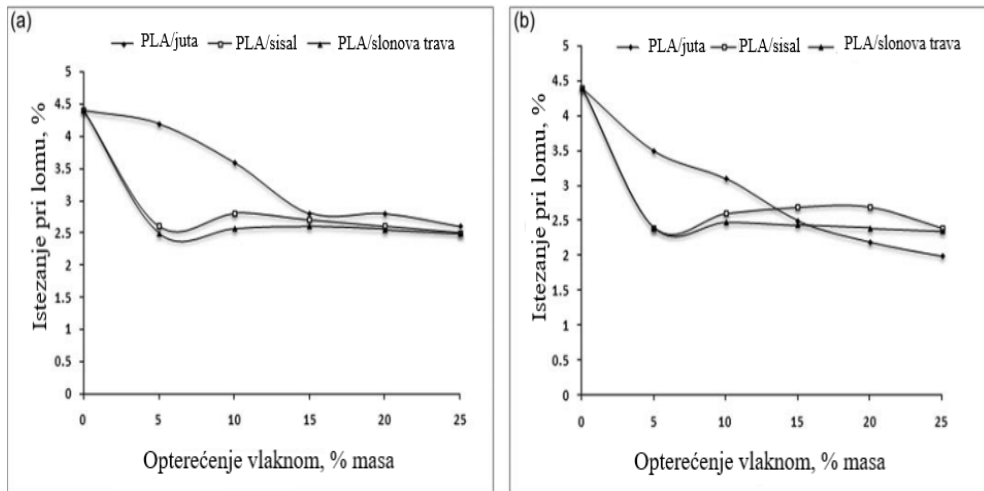
Trava

Kao ojačanje za PLA mogu se koristiti prirodna vlakna dobivena iz trave kao što su bambusova vlakna, slonova trava te divlji proso. [28]

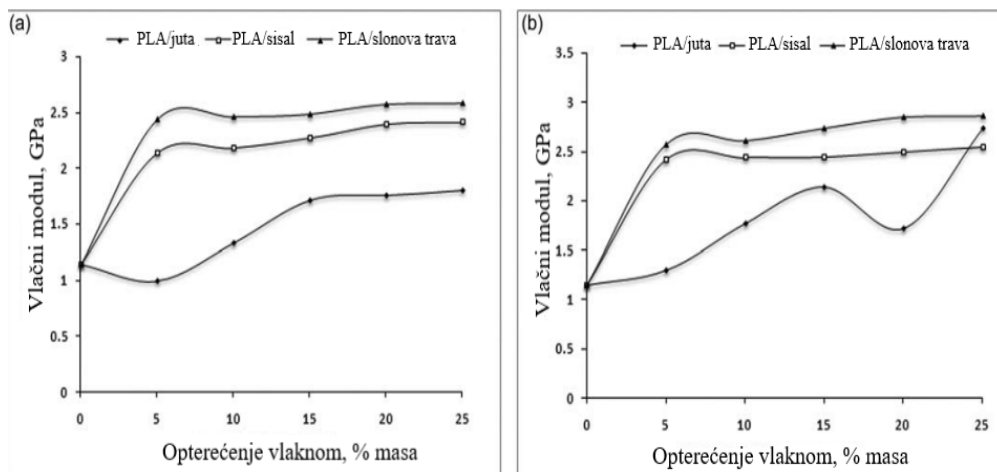
Istraživanje Guntija i suradnika [41] provedeno na kompozitima PLA s dodatkom jute, sisala i slonove trave pokazalo je da su mehanička svojstva kompozita sa slonovom travom bolja u usporedbi s jutom i sisalom. Kompoziti s različitim udjelom neobrađenih i obrađenih vlakana pripremljeni injekcijskim prešanjem. Rezultati dobiveni za različita mehanička svojstva prikazani su na slikama 12-15. Vlačna čvrstoća PLA kompozita s tretiranom slonovom travom bila je 18,14% i 24% veća u odnosu na obrađena vlakna jute PLA/juta kompozit i čistog PLA. Također, dodatkom vlakana u PLA matricu značajno se povećala čvrstoća na savijanje i modul istežanja.



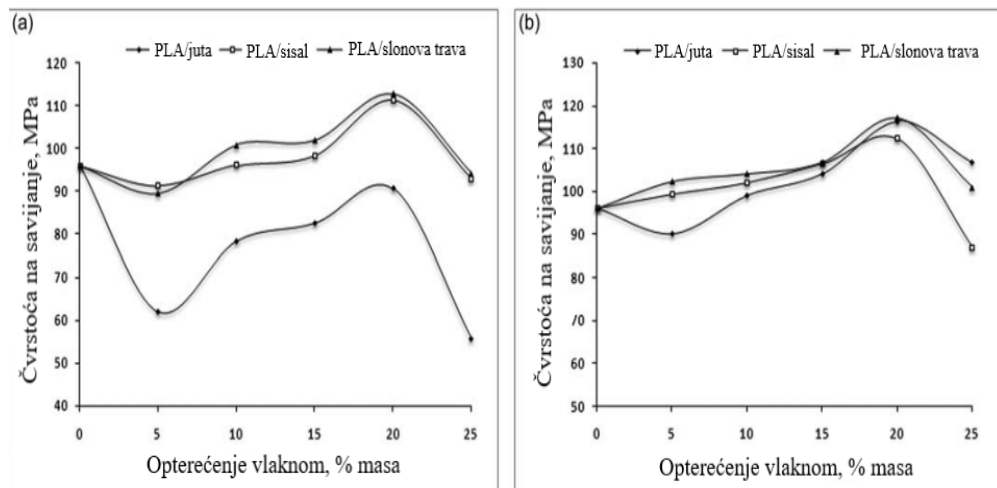
Slika 12. Rezultati vlačne čvrstoće PLA kompozita ojačanih (a) netretiranim vlaknima (b) tretiranim vlaknima. [41]



Slika 13. Rezultati istezanja pri lomu PLA kompozita ojačanih (a) neobrađenim vlaknima (b) obrađenim vlaknima. [41]



Slika 14. Rezultati modula istezanja PLA kompozita ojačanih (a) neobrađenim vlaknima (b) tretiranim vlaknima [41]



Slika 15. Rezultati čvrstoće na savijanje PLA kompozita ojačanih (a) neobrađenim vlaknima (b) tretiranim vlaknima. [41]

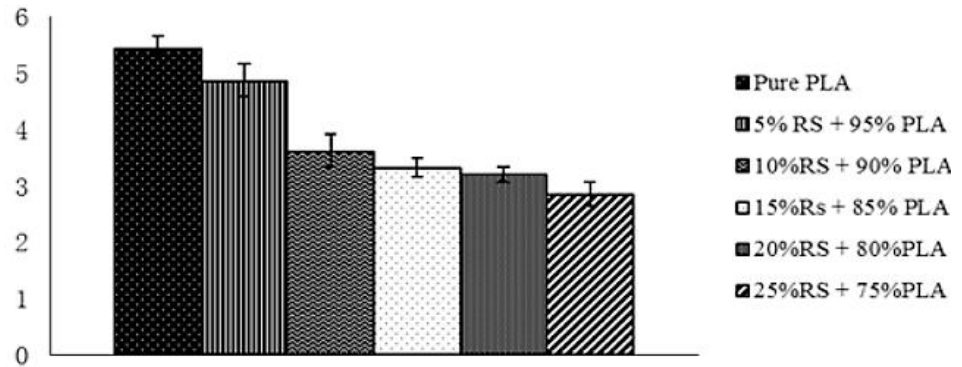
Istraživanje o biokompozitima ojačanima bambusovim vlaknom proveo je Abdul Khalil sa svojim kolegama.

U posljednjih nekoliko godina radi se na razvoju kompozitnih materijala u koje se dodaju bambusova vlakna za proizvodnju biorazgradivih i obnovljivih materijala. [28]

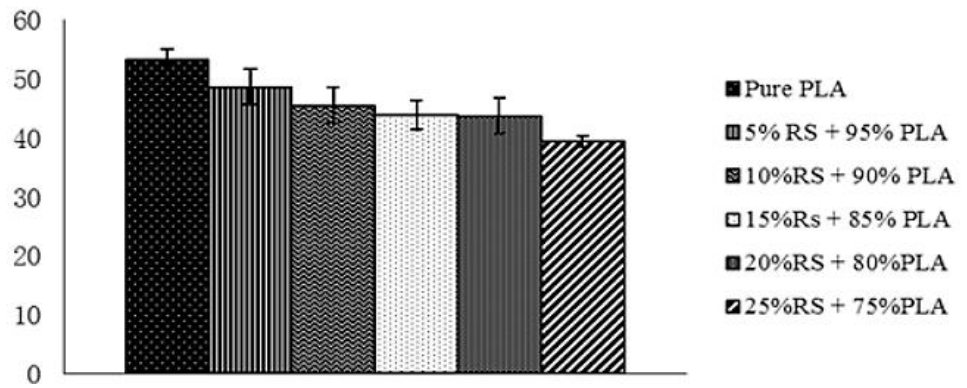
Vlakna slame

Slama je otpad koji nastaje u velikim količinama, jeftin je i održiv. Za ponovnu upotrebu poljoprivrednog otpada vrlo je važno istraživanje kompozitnih materijala s dodatkom slamnatih vlakana. Proizvodnja kompozita iz održivih sirovina značajno se povećala tijekom posljednjih nekoliko godina s obzirom da su ekološki prihvatljivi materijali. Shodno tome, u posljednje vrijeme mnogi istraživači razvijaju kompozitne materijale ojačane vlaknima slame uključujući pšeničnu, rižinu, kukuruznu, sojinu i abutilon slamu. [28]

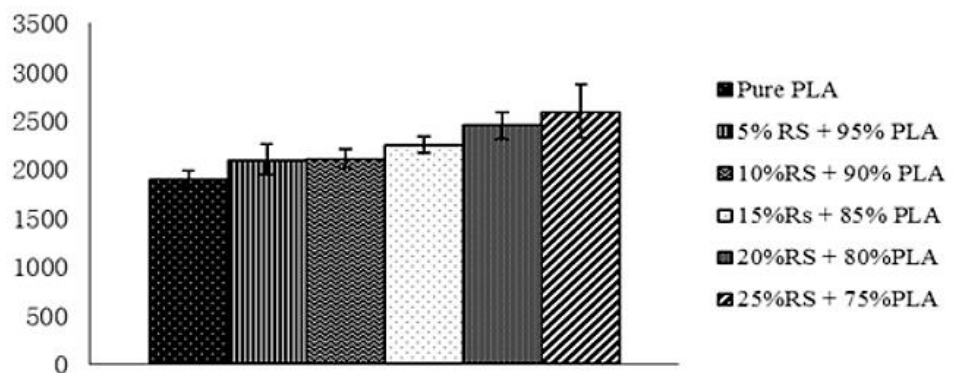
Mat Zubir i suradnici [42] koristili su zagrijani mlin s dva valjka za pripremu PLA/rižina slama (RS) kompozita koristeći različite udjele RS te su potom istraživali mehanička svojstva pripremljenih kompozita. Vlačna čvrstoća i istezanje kompozita opadaju s povećanjem sadržaja vlakana rižine slame od 5% do 25% s povećanjem Youngovog modula (slika 17-19).



Slika 17. Istezanje pri lomu PLA/RS kompozita [42]



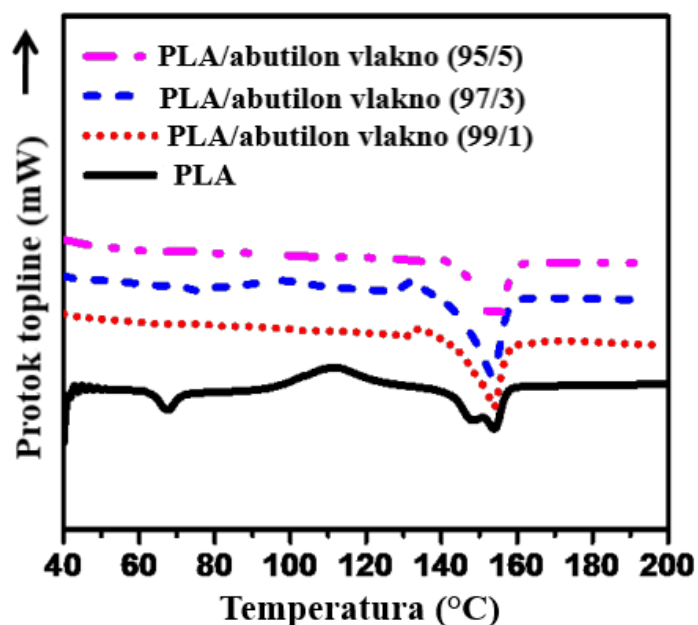
Slika 18. Vlačna čvrstoća PLA/RS kompozita [42]



Slika 19. Youngov modul PLA/RS kompozita [42]

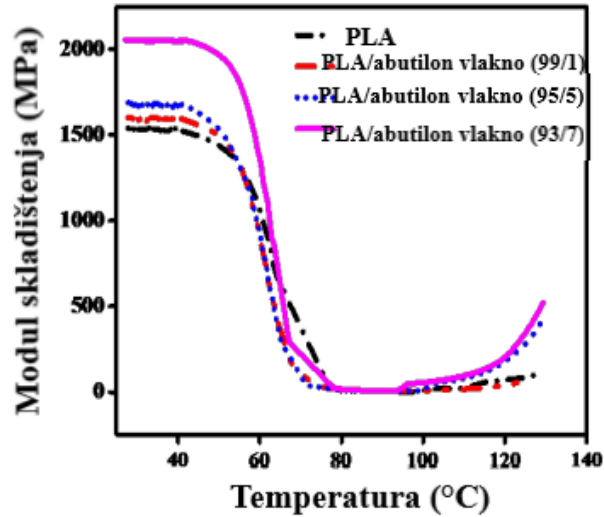
Pradhan i suradnici [43] proučavali su mogućnost kompostiranja i stupanj biorazgradnje kompozita PLA/sojina slama te biokompozita od pšenične slame. Pokazalo se da se PLA kompoziti mogu kompostirati za netretiranu soju i pšeničnu slamu. Razgradnja PLA smanjena je zbog prirodne biomase, što ukazuje na to da se modificirane komponente mogu koristiti u kompozitima.

S druge strane, Ding je pripremio kompozite PLA/vlakna kukuruzne slame postupkom vrućeg prešanja te je ispitan utjecaj vlakana na mehanička svojstva i razgradnju. Rezultati pokazuju kako mehanička svojstva kompozita rastu, a zatim opadaju s porastom udjela vlakna kukuruzne slame (vlačna čvrstoća i istezanje tijekom loma). Pri 10 mas % vlakana kukuruzne slame, omjer izduženja loma bio je 20,3%. Kada je sadržaj vlakana kukuruzne slame bio 13 mas %, vlačna čvrstoća kompozita iznosila je 24,38 MPa. Intenzitet vlakana kukuruzne slame Brzina razgradnje kompozita PLA raste nakon 120 dana razgradnje. PLA kompoziti ojačani abutilon vlaknima proučavani su u radu Wanga i suradnika. PLA/abutilon vlakna biokompoziti pripremljeni su procesom ekstruzije. DSC rezultati pokazali su da vlakna djeluju kao nukleacijski čimbenik, što rezultira porastom stupnja kristalizacije PLA (slika 20.). [44]



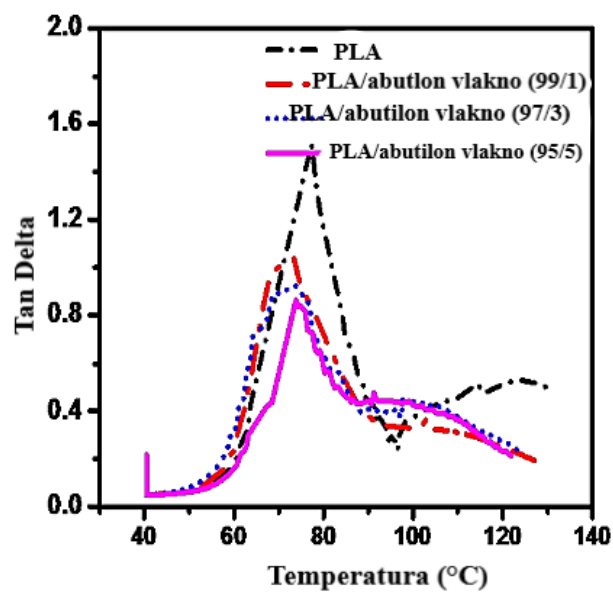
Slika 20. DSC krivulje PLA/abutilonsko vlakno kompozita [44]

Nadalje, TGA rezultati pokazuju da su abutilonska vlakna povećala toplinsku stabilnost PLA. DMA mjerenjem dobivene su veće vrijednosti modula pohrane u odnosu na čisti PLA zbog jake površinske adhezije (slika 21.). [44]



Slika 21. Krivulje modula pohrane za PLA/abutilonsko vlakno kompozite [44]

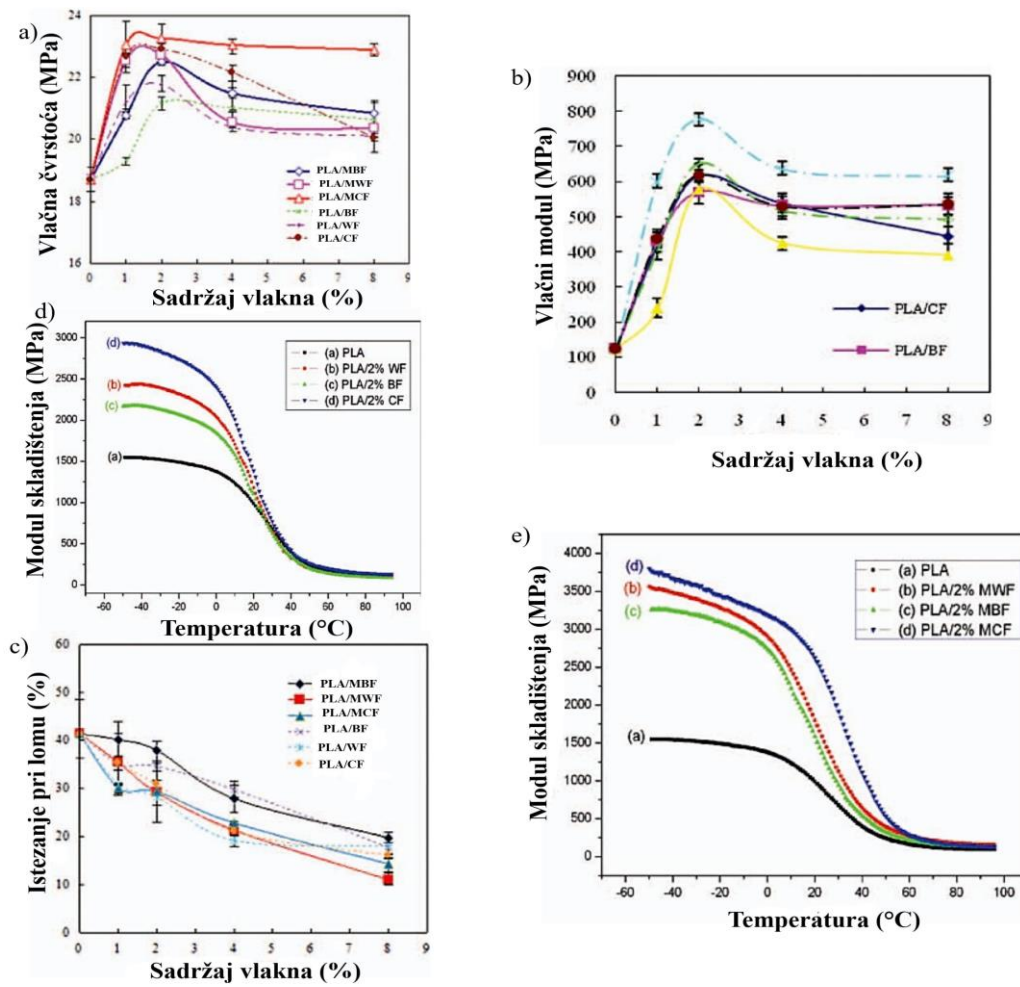
Vrijednosti tan δ također su se smanjile dodatkom abutilon vlakna, a T_g je pomaknut na više vrijednosti povećanjem udjela vlakana što ukazuje na smanjenje pokretljivosti molekule PLA u prisutnosti vlakna (slika 22.). Može se zaključiti da abutilon vlakna imaju veliki potencijal u razvoju zelenih kompozita. [44]



Slika 22. Krivulje modula gubitka za PLA/abutilonsko vlakno kompozite. [44]

2.2.4.1.2. Drvna prirodna vlakna

Zhang i suradnici [45] istraživali su PLA kompozite s modificiranim bambusovim, kokosovim i drvnim vlaknima dobivenim procesom lijevanja. Rezultati su pokazali da dodatkom navedenih vlakana u PLA dolazi do poboljšanja mehaničkih i toplinskih svojstava kompozita (slika 23.). Kompozit PLA s kokosovim vlaknima pokazuje najbolja mehanička i toplinska svojstva.



Slika 23. Utjecaj udjela vlakna na vlačna svojstva PLA/vlakno kompozita: a) vlačna čvrstoća, b) vlačni modul, c) istežanje pri lomu te moduli pohrane različitih biokompozita: d) i e) [45]

3. PRIMJENA

Primjena biokompozita od prirodnih vlakana na bazi PLA kao matrice trenutno je u razvoju. Kompoziti od prirodnih vlakana nalaze primjenu u automobilske industriji za unutarnju i vanjsku upotrebu.

Razlog razvoja kompozitnih materijala s vlaknatim ojačanjem je što oni potječu iz obnovljivih izvora te su male težine.

Primjena u automobilske industriji uključuje krovne obloge, panele vrata, police za pakete i prtljažnike, kao i druge proizvode kao što su lopatice ventilatora.

Kao primjer, tvrtka Toyota istražuje upotrebu biorazgradivih polimera s ciljem poboljšanja toplinskih svojstava za eventualnu primjenu ovih materijala u unutrašnjosti automobila. Dijelovi prototipa izrađeni od biorazgradivih polimera ugrađeni su u automobil Toyota ES3 predstavljeno na sajmovima automobila 2002. godine.

Japanske kompjutorske tvrtke rade na razvoju prijenosnih računala u kojima je kućište na bazi PLA.

Konkretno tvrtka Fujitsu koristi biorazgradivu plastiku na osnovi PLA dobivenog iz škroba kukuruza krumpira i drugih biljaka, s istom čvrstoćom i brzinom skupljanja kao PC/ABS plastika. Primjenom biorazgradive plastike troši oko polovice energije potrebne za proizvodnju konvencionalnih plastičnih komponenti. U Japanu se također razvijaju proizvodi na osnovi PLA u kombinaciji s papirom. [2]

PLA se također koristi i za pakiranje.

Interesantna je mješavina PLA s poli(hidroksibutiratom) (PHB) zbog njihove slične temperature taljenja i visoke kristalnosti koja utječe na bolja mehanička svojstva jer PHB povećava mehaničku otpornost i vodonepropusnost.

PLA-PHB mješavine dobri su kandidati za kontrolirano otpuštanje aktivnih spojeva kod sustava aktivnog pakiranja. Ta mješavina se također pokazala kao vrlo obećavajući kandidat za zamjenu polimera na bazi nafte koji se trenutno koriste za pakiranje hrane.

Osim u industriji automobila, građevinske industriji, prehrambenoj industriji te elektronske industriji, sljedeće područje u kojem PLA i njegovi kopolimeri nalaze svoju primjenu jest područje medicine. U području medicine korišteni su u raznim primjenama za njegu rana,

uključujući kirurške šavove, zacjeljivanje rana nakon vađenja zuba, i izbjegavanje postoperativnih priraslica. Nadalje, PLLA se koristi za bioresorptivne nosače/stentove zbog manje njegove krutosti i čvrstoće u odnosu na metale. Druge primjene PLLA u medicine su kod zarastanja ligamenata i tetiva, kao i u urološkoj kirurgiji.

PLA se također koristi za kontinuirano otpuštanje lijekova, uključujući kontracepciju, narkotičke antagoniste, lokalne anestetike, cjepiva, peptide i proteine tijekom duljeg vremenskog perioda. Erozijska, difuzijska i bubrenje su načini otpuštanja lijeka iz polimera. Mnogi lijekovi, uključujući psihotične lijekove, lijekove za restenozu, hormone, oridonin, dermatoterapiju i proteine, inkapsulirani su pomoću PLA i njegovih kopolimera u obliku mikro- ili nanočestica.

Polimeri imaju prednost u ortopediji (prijelomi koljena, ramena, stopala i gležnja, šake, zgloba, lakta, zdjelice) pred metalnim implantatima jer s vremenom prenose stres na oštećeno područje omogućujući tkivu da zacijeli. Još jedna značajna prednost je izbjegavanje druge kirurške operacije što smanjuje medicinske troškove i regeneraciju funkcije tkiva bez upotrebe enzima ili katalizatora.

PLA također ima široku primjenu u tkivnom inženjerstvu, jednom od vrlo interesantnih interdisciplinarnih i multidisciplinarnih područja istraživanja.

Materijali od PLA kao matrice zauzimaju veliko zanimanje kod transplantaciju te za primjene u inženjerstvu tkiva, zbog svoje izvrsne biokompatibilnosti. Trodimenzionalni porozni PLA nosači za uzgoj različitih vrsta stanica koriste se u staničnoj genskoj terapiji za kardiovaskularne poremećaje, regeneraciju mišićnog tkiva, regeneraciju kostiju i hrskavice i druge tretmane za kardiovaskularna, neurološka i ortopedska stanja. PLA može trebati od 10 mjeseci, pa sve do 4 godine da se razgradi ovisno o strukturnim čimbenicima uključujući kemijski sastav, poroznost i kristalnost, a sve to može utjecati na vlačnu čvrstoću za određene primjene. [28]

4. ZAKLJUČAK

Sve veći zahtjevi za obnovljivim i reciklirajućim materijalima, alarmantna energetska kriza, ekološki propisi te zabrinutost javnosti oko odlagališta plastike i onečišćenja potaknuli su razvoj biorazgradivih kompozita. PLA i prirodna vlakna nude potencijalnu alternativu konvencionalnim vlaknima i sintetskim polimerima, koje je teško reciklirati i nisu održivi. Iz svih proučenih istraživanja može se primjetiti kako PLA kompoziti ojačani prirodnim vlaknima imaju svijetlu budućnost primjene u različitim područjima. Ovi biokompozitni materijali s različitim atraktivnim svojstvima uskoro bi mogli postati dovoljno konkurentni da zamijene postojeće sintetske materijale na bazi fosilnih goriva. Istražujući prirodna vlakna kao što su lan, juta, sisal, kenaf itd. dobiveno je da ona u većini slučajeva do određenog udjela povećavaju mehanička svojstva kao što su vlačna čvrstoća, vlačni modul, modul pohrane, istezanje pri lomu itd., s obzirom da djeluju kao čimbenici za stvaranje jezgri nukleacije u PLA matrici te ubrzavaju kristalizaciju. Važno je napomenuti kako je potrebno provesti još više istraživanja za ekstrakciju, karakterizaciju i modifikaciju svojstava korištenjem različitih tehnika površinske obrade prirodnih vlakana. Također se provode istraživanja za poboljšanje adhezijskih karakteristika matrice i prirodnih vlakana kemijskom obradom vlakana, upotrebom punila i aditiva te tehnikama obrade. Međutim, glavni problem u komercijalizaciji biokompozita je visoka cijena povezana s biopolimerima koji se koriste kao matrica. Budući pokušaji razvoja jeftinijih proizvodnih tehnika PLA bržom i učinkovitijom preradom, modifikacijom bioresursa i naprednim biotehnološkim konceptima, svakako bi bili od pomoći.

5. LITERATURA

1. Mohanty, A. K., Misra, M., Drzal, L. T., Natural Fibers Biopolymers, and Biocomposites, CRC Press, Boca Raton, 2005.
2. Plackett, D., Södergard, A., Polylactide-Based Biocomposites, u: Mohanty, A. K., Misra, M., Drzal, L. T., Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites, 2005.
3. Campbell, F. C., Structural Composite Materials, ASM International, Ohio, 2010.
4. Nagavally, R.R., Composite materials – History, Types, Fabrication techniques, Advantages, and Applications, Kakatiya Institute of Technology & Science, Warangal, 2016.
5. <https://darkoantolkovic.wordpress.com/2018/03/06/povijesna-prica-o-strelicarstvu/> (pristup 15.7.2022.)
6. Mohanty, A. K., Misra, M., Hinrichsen, G., Biofibers, biodegradable polymers and biocomposites: An Overview, 2000.
7. Montesano, G., Biocomposite materials: post from Editorials, 2014.
8. Sengupta, A., Pattnaik, S., Kumar Sutar, M., Biocomposites: an Overview, International Journal of Engineering Technology Science and Research, 2017.
9. Bahrami, M., Abenojar, J., Martinez, M. A., Recent Progress in Hybrid Biocomposites: Mechanical Properties, Water Absorption, and Flame Retardancy, Mechanical Properties of Biocomposites, 2020.
10. Faruk, O. et al., Progress Report on Natural Fiber Reinforced Composites, Macromolecular Materials and Engineering, 2013.
11. Zini, E., Scandola, M., Green Composites: An Overview, Polymer Composites, 2011.
12. Mohanty, A. K., Misra, M., Drzal, L. T., Sustainable Bio-Composites from Renewable Resources: Opportunities and Challenges in the Green Materials World, Journal of Polymers and the Environment, 2002.
13. Wambua, P., Ivens, J., Verpoest, I., Natural Fibers: can they replace glass in fibre reinforced plastics?, Composites Science and Technology, 2003.
14. Stamboulis, A., Baillie, C. A., Peijs, T., Effects of environmental conditions on mechanical and physical properties of flax fibers, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2000.

15. Nickel, J., Riedel, U., Structural Materials Made of Renewable Resources, Germany, 2001.
16. Clemons, C., Wood – Plastics Composites in the United States, Forest Products Journal, 2002.
17. https://www.researchgate.net/figure/Chemical-structure-of-PLA-Polylactic-acid_fig3_48909444 (pristup 15.7.2022.)
18. Drumright, R. E., Grubner, P. R., Henton, D. E., Polylactic Acid Technology, Advanced Materials, 2000.
19. Liu, H., Zhang, J., Research progress in Toughening Modification of Poly(lactic acid), Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2011.
20. Kutz, M., Applied Plastics Engineering Handbook, Processing, Materials, and Applications, Second Edition, Elsevier Inc, 2017.
21. Hu, Y. et al., Newly Developed Techniques on Polycondensation, Ring – Opening Polymerization and Polymer Modification: Focus on Poly(Lactic Acid), Materials, 2016.
22. Dhote, V. K. et al., Fundamentals of Polymers Science Applied in Pharmaceutical Product Development, Basic Fundamentals of Drug Delivery, 2019.
23. Madhavan Nampoothiri, K., Nair, N. R., John, R. P., An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research, Bioresource Technology, 2010.
24. Vert, M., Schwarch, G., Coudane, J., Present and Future of PLA Polymers, Journal of Macromolecular Science, Part A, 1995.
25. DeStefano, V., Khan, S., Tabada, A., Applications of PLA in modern medicine, Engineered Regeneration, 2020.
26. <https://www.linkedin.com/pulse/eight-advantages-four-disadvantages-polylactic-acid-pla-yewtree-zhang> (pristup 15.7.2022.)
27. Jones, N. L., The Development of a Degradable Polymer Composite to be Used as a Clinical Device, Ph. D. Thesis, University of Liverpool, UK, 1996.
28. Ilyas, R. A. et al., Polylactic Acid (PLA) Bicomposite: Processing, Additive Manufacturing and Advanced Applications, Polymers, 2021.
29. Holbery, J., Houston, D., Natural – fiber – reinforced polymer composites in automotive applications, JOM, 2006.

30. Dunne, R. et al., A review of natural fibres, their sustainability and automotive applications, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2016.
31. Faruk, O. et al., Biocomposites reinforced with natural fibers, *Progress in Polymer Science*, 2012.
32. Alkbir, M. F. M., Fibre properties and crashworthiness parameters of natural fibre – reinforced composite structure: A literature review, *Composite Structures*, 2016.
33. Asaithambi, B., Ganesan, G., Amanda Kumar, S., Bio – Composites: Development and Mechanical Characterization of Banana/Sisal Fibre Reinforced Poly Lactic Acid (PLA) Hybrid Composites, *Fibers and Polymers*, 2014.
34. Bajpai, P. K., Singh, I., Madaan, J., Tribological behavior of natural fiber reinforced PLA composites, *Wear*, 2013.
35. Graupner, N., Herrmann, A. S., Hässing, J., Natural and man – made cellulose fibre – reinforced poly(lactic acid) (PLA) composites: An overview about mechanical characteristics and application areas, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2009.
36. Jiang, N., et al., Hygrothermal aging and structural damage of a jute/poly (lactic acid) (PLA) composite observed by X-ray tomography, *Composites Science and Technology*, 2019.
37. YU, T., LI, Y., REN, J., Preparation and properties of short natural fibre reinforced poly (lactic acid) composites, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2009.
38. Oksman, K., Selim, J. F., *Plastics and Composites from Polylactic Acid*, In *Natural Fibers, Plastics and Composites*, USA, 2004.
39. Jang, J.Y. et al., Thermal stability and flammability of coconut fiber reinforced poly (lactic acid) composites, *Composites Part B: Engineering*, 2012.
40. Graupner, N., Application of lignin as natural adhesion promoter in cotton fibre – reinforced poly (lactic acid) (PLA) composites, *Journal of Materials Science*, 2008.
41. Gunti, R., Ratna Prasad, A. V., Gupta, A. V. S. S. K. S., Mechanical and degradation properties of natural fibre – reinforced PLA composites: Jute, sisal and elephant grass, *Polymer Composites*, 2016.
42. Mat Zubir, N. H. et al, Tensile Properties of Rice Straw Fibre Reinforced Poly(Lactic Acid) Biocomposites, *Advanced Materials Research*, 2016.

43. Pradhan, P. et al., Compostability and biodegradation study of PLA – wheat straw and PLA – soy straw based green composites in simulated composting bioreactor, *Bioresource Technology*, 2010.
44. Ding, F. Mechanical properties and degradation characteristics of corn straw fibers/polylactic acid composite materials. *J. Agric. Resour. Environ.*, 2018.
45. Zhang, Q. et al., Study on poly (lactic acid)/ Natural Fibers Composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 2012.

6. ŽIVOTOPIS

Klara Vrhovec [REDACTED] Svoje obrazovanje započinje u Osnovnoj školi „Vladimir Nazor” u Križevcima te ga nastavlja upisom u prirodoslovno-matematički smjer Gimnazije Ivana Zakmardija Dijankovečkoga Križevci. S položenom državnom maturom, 2018. godine upisuje se na preddiplomski studij Kemija i inženjerstvo materijala na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu. Stručnu praksu preddiplomskog studija odradila je na Veterinarskom zavodu u Križevcima.