

SVEUČILIŠTE U SPLITU
FAKULTET ELEKTROTEHNIKE, STROJARSTVA I
BRODOGRADNJE

POSLIJEDIPLOMSKI STUDIJ STROJARSTVA

KVALIFIKACIJSKI DOKTORSKI ISPIT

EKSTRUZIJA BIOKOMPOZITNIH
FILAMENATA KORIŠTENIH U FDM
POSTUPKU

Karla Antunović

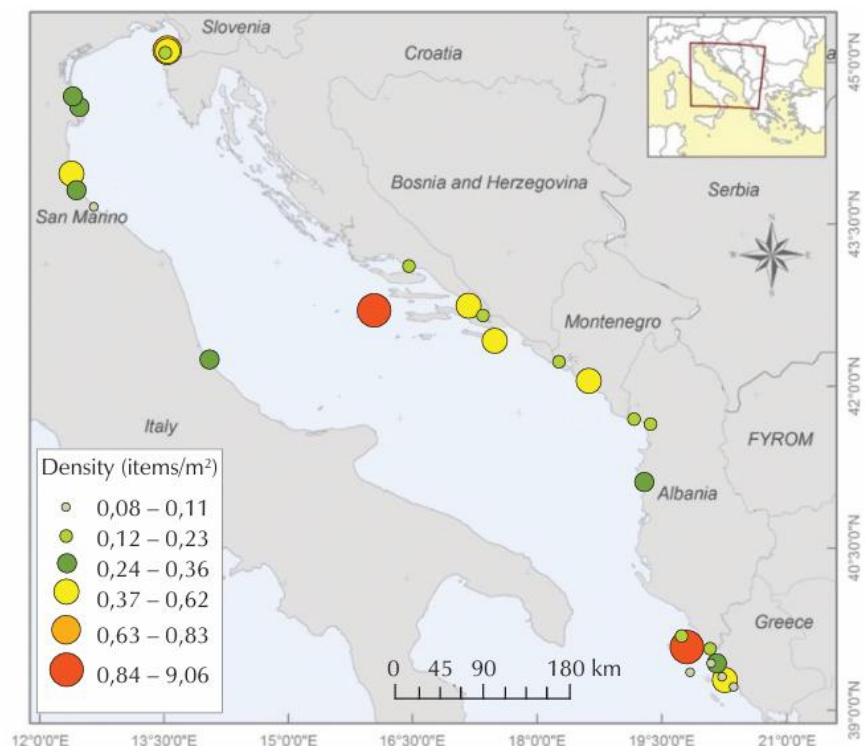
Split, srpanj 2025.

Sadržaj

1. UVOD	1
2. BIORAZGRADLJIVI POLIMERI	5
2.1. Polilaktidna kiselina	12
2.1.1. Sinteza PLA.....	13
2.1.2. Svojstva PLA.....	16
2.1.3. Razgradnja PLA	21
3. BIOKOMPOZITNI FILAMENTI.....	23
3.1. Biljna vlakna.....	23
3.2. PLA ojačan biljnim vlaknima	27
4. EKSTRUZIJA FILAMENATA	39
4.1. Usporedba PLA i drugih komercijalno dostupnih polimera za proizvodnju filamenata za 3D printanje	42
ZAKLJUČAK.....	45
LITERATURA	47
SAŽETAK.....	54
POPIS OZNAKA I KRATICA	55

1. UVOD

Proizvodnja velikih razmjera i komercijalna upotreba polimernih materijala, opće poznatih kao plastike, počela je 1950.-ih godina. 2023. godine u svijetu je proizvedeno 413.8 milijuna tona polimernih materijala, a samo u Europi 54 milijuna tona, [1]. Najveće potrebe za polimerima su za proizvodnju ambalaža, zatim u građevinskom i automobilskom sektoru, te u elektronici, [2]. Prema istraživačima sa švedskog istraživačkog instituta u Gothenburgu, čak 66% tekstilnih vlakana su sintetička plastična vlakna, od čega je najviše zastupljen poliester. Porast u proizvodnji polimernih predmeta doveo je i do porasta polimernog otpada. Polimerni otpad može se reciklirati i postati sekundarna plastika, ali recikliranje samo odgađa proces konačnog odlaganja polimernog otpada. Polimerni materijali se mogu oporabiti spaljivanjem, uz posebnu kontrolu emisija plinova izgaranja i stroge mjere zaštite okoliša, [3]. Proizvodnja polimernih materijala i njihovo spaljivanje rezultira s 400 milijuna tona CO₂ godišnje, [2]. Trenutno koristimo 30% od ukupne količine proizvedenih polimernih materijala, ili 2500 milijuna tona. Od početaka proizvodnje polimernih materijala do danas, generirano je 6300 milijuna tona polimernog otpada od čega je oko 4900 milijuna tona polimernog otpada na odlagalištima i u okolišu. 12 % ukupno generiranog polimernog otpada se dosada spalilo, a samo 9% recikliralo, [3]. U Europi svake godine nastane oko 25.8 milijuna tona polimernog otpada, [2]. Samo 30 % polimernog otpada prikupi se za recikliranje, a ostatak otpada se često izvozi u treće zemlje u kojima se primjenjuju drugačije odredbe o odlaganju polimernog otpada ili završi na odlagalištima i/ili u vodenim ekosustavima, [2]. Prema novijim istraživanjima, polimerni otpad se u Sredozemnom moru akumulira u gustoći poput one u područjima najveće akumulacije polimernog otpada u oceanima, [2]. Posebno uznemiruje podatak da je Jadransko more, prema količini i brojnosti polimernog otpada, najonečišćenije more u Europi nakon sjeveroistočnog dijela Sredozemnog mora i Keltskog mora, Slika 1.1., [4]. Iako je vrijeme razgradnje polimera u okolišu dugo (može trajati i preko 450 godina) , djelovanjem okolišnih utjecaja gube svojstva, postaju krtije i pucaju. Njihovim usitnjavanjem nastaje mikroplastika, odnosno polimerni materijali manji od 5 mm. 2014. godine utvrđena je prisutnost mikroplastike u 95 % riba vrste list (*lat. Solea Solea*) uzorkovanih u sjevernom i središnjem Jadranu,[4]. Istraživanjima je također utvrđena prisutnost mikroplastike i u zraku, pitkoj vodi, medu i soli, [2]. Utjecaj mikroplastike na zdravlje ljudi još nije utvrđen.



Slika 1.1. Mjesta uzorkovanja i gustoća akumulirane mikroplastike u Jadranskom moru, [4]

Utjecaj polimernih materijala i polimernog otpada je toliko velik i značajan da je predložen kao geološki pokazatelj Antropocena (geološko razdoblje u kojem je čovjekovo djelovanje glavna sila koja oblikuje planet), [3], kao što su fosili dinosaura geološki pokazatelji mezozoika. Europska unija je u posljednjim godinama donijela mnoge odredbe kojima su utvrđeni ciljevi i direktive o proizvodnji polimera i o gospodarenju polimernim otpadom, npr. Europska strategija za plastiku u kružnom gospodarstvu (2018.), Direktiva o plastici za jednokratnu uporabu (2019.), Zeleni plan za Europu (2019.), Direktiva o otpadu (revidirana 2018.), Inicijativa za smanjenje mikroplastike (2021.). Prema Europskom parlamentu, kružno gospodarstvo definira se kao „*model proizvodnje i potrošnje koji uključuje dijeljenje, posudbu, ponovno korištenje, popravljanje, obnavljanje i reciklažu postojećih proizvoda i materijala što je dulje moguće*“. Glavne strategije EU za polimerne materijale u kružnom gospodarstvu uključuju:

- (i) Dizajn za recikliranje i ponovnu upotrebu (do 2030. sva plastična ambalaža na europskom tržištu treba biti ponovno upotrebljena ili ekonomično oporabljena),
- (ii) Povećanje stope recikliranja (do 2030. više od 50% plastičnog otpada treba se reciklirati),
- (iii) Proširenje i modernizacija kapaciteta EU-a za recikliranje plastike,
- (iv) Smanjenje izvoza plastičnog otpada
- (v) Regulacija namjerno dodane mikroplastike (često dodane u kozmetiku, deterdžente i boje) i razvoj mjera za smanjenje ukupne količine mikroplastika
- (vi) Razvoj zakonodavnog okvira za biorazgradljive i kompostabilne plastike

- (vii) Ulaganje u inovacije u području razvoja alternativnih materijala i metoda recikliranja, te razvoja održivih poslovnih modela

Europska unija osigurala je u okviru programa Obzor Europa 2020. godine 250 milijuna eura za financiranje istraživanja u područjima koja mogu doprinijeti ostvarenju ciljeva Strategije. Polovica sredstava iskorištena je za razvoj alternativnih sirovina, [2].

Jedan od alternativnih izvora za proizvodnju polimera je biomasa. Više od 50% biomase iz poljoprivredne industrije ostaje neiskorišteno, [5]. Biomasa, čijom razgradnjom u okolišu mogu nastati štetni plinovi (npr. metan ili amonijak), može se iskoristiti za sintezu polimera ili proizvodnju prirodnih vlakana. Ovaj način proizvodnje polimera omogućuje diversifikaciju izvora sirovina i podržava kružnu ekonomiju. Nastali polimeri mogu biti i biorazgradljivi čime se dalje promiče održivost, smanjuje količina polimernog otpada u okolišu, te smanjuje potreba za spaljivanjem plastičnog otpada. Među takvim polimerima ističe se PLA ili polilaktidna kiselina. PLA se može proizvesti bakterijskom fermentacijom škroba i šećera ili kemijskom sintezom, biorazgradljiva je u industrijskim kompostnim uvjetima, a svojstva PLA su usporediva sa široko primjenjivim polimerima petrokemijskog podrijetla. Prema tvrtki za istraživanje tržišta *MarketsandMarkets*, globalno tržište PLA procijenjeno je na 1.3 milijarde USD u 2023. godini, te se prema Jemovom zakonu predviđa da će do 2028. doseći vrijednost od 3.3 milijardi USD. Jemov zakon tvrdi da se globalna potražnja za PLA udvostruči svake 3 ili 4 godine, [6].

Daljnje unaprjeđenje može se postići ojačavanjem PLA prirodnim vlaknima (biljnim ili životinjskim), čime se proizvode tzv. *Zeleni kompoziti*. Tako izrađen materijal je biorazgradljiv, a posjeduje bolja svojstva od čistog PLA. Moguća primjena u strojarstvu uglavnom se temelji na zamjeni polimernih dijelova kraćeg životnog vijeka izloženih manjem dinamičkom i toplinskom opterećenju (npr. navlake za sjedala, kontrolni paneli, kućišta, izolacijski elementi, itd.). PLA ojačan biljnim vlaknima primjenjuje se i u prehrambenoj industriji za proizvodnju ambalaže, poljoprivrednoj industriji za proizvodnju alata i pomagala, za izradu sportske opreme, itd., [7].

Iako se ovakvi kompoziti mogu proizvoditi raznim postupcima (npr. brizganjem, komprimirajućim prešanjem, termoformiranjem, i sl.), raste interes za proizvodnjom biokompozitnih filamenata za korištenje u postupku taloženja rastaljenog materijala ili FDM (*Fused Deposition Modelling*). Talozjenje rastaljenog materijala jedan je od najrašireniji postupaka aditivne proizvodnje. Temeljno načelo postupka taloženja rastaljenog materijala je ekstruzija rastaljenog filamenta koji se postupno nanosi na podlogu kao gradivni materijala tako stvarajući trodimenzionalne predmete.

Obzirom da je složenost FDM uređaja mala i da ne zahtijevaju velik i odvojeni radni prostor, može se reći kako je velika prednost postupka njegova pristupačnost, jednostavnost i lakoća upotrebe, [8]. Investicija u sam uređaj i troškovi održavanja uređaja su niski, a utrošak energije manji u odnosu na druge metode aditivne proizvodnje, što dovodi i do niže cijene proizvodnje, [8-9]. Materijali koji se primjenjuju u postupku neotrovni su, a postupak dozvoljava izradu složenih geometrija uz pomoć podupornih struktura koje se lako uklanjaju, [9-10]. Trajanje izrade dijela FDM postupkom je relativno kratko zahvaljujući brzom taloženju slojeva, čime se personalizirani proizvodi mogu u kratko vremena isporučiti naručitelju.

Cilj ovog rada bio je istražiti mogućnost proizvodnje biokompozitnog filameta za primjenu u FDM postupku čija je matrica od PLA ojačana biljnim vlaknima. Ovakvi materijali ispunjavaju smjernice Europske unije za smanjenje polimernog otpada ne samo zbog svoje biorazgradljivosti, već i zbog odabranog procesa izrade. FDM procesom praktički ne nastaje otpad. Proizvod se ispisuje prema CAD modelu, a mogući podupori mogu se reciklirati i koristiti za ponovnu izradu filameta. U radu je opisana ekstruzija PLA i utjecaj procesnih parametara. Detaljno je prikazana podjela polimera, te načini razgradnje biorazgradljivih polimera. Zatim je opisana sinteza PLA, njena svojstva i načini razgradnje. Također je prikazana usporedba PLA i drugih komercijalno dostupnih polimera za proizvodnju filamenata. U konačnici su prikazane i vrste prirodnih vlakana, te su prikaza najčešće korištena biljna vlakna. Na kraju rada je tablično sistematiziran pregled istraživanja PLA kompozita ojačanih različitim biljnim vlaknima.

2. BIORAZGRADLJIVI POLIMERI

Prema definiciji, polimeri su kondenzirani sustavi makromolekula, [11]. Postoje u čvrstom ili kapljevitom agregatnom stanju. Makromolekule nisu samo molekule s velikim brojem atoma, već je riječ o molekuli unutar koje je velik broj atoma organiziran na način da čine velik broj ponavljajućih strukturnih jedinica koje se nazivaju *ponavljajuće jedinice ili meri*. U jednoj makromolekuli postoji mali broj različitih ponavljajućih jedinica, većinom samo jedna ili dvije. U usporedbi s „običnim“ molekulama, tj. niskomolekulnim spojevima, koje su sustavi atoma bez ponavljajućih jedinica, makromolekule imaju znatno veću molekulnu masu. Masa ponavljajućih jedinica u makromolekulama može se usporediti s masom „običnih“ molekula. Organska molekula je izgrađena od samo jedne ponavljajuće jedinice, velikog broja monomera. Polimerne molekule nastaju procesom polimerizacije, spajanjem monomera u makromolekule. Sinteza polimera može se odvijati lančanom ili stupnjevitom reakcijom, a osnovna razlika ovih reakcija je u načinu dodavanja monomera u polimerni lanac. Stupanj polimerizacije ovisi izravno o broju ponavljajućih jedinica u polimernoj molekuli. Molekulna masa polimerne molekule M_n izračunava se kao umnožak molekulne mase ponavljajuće jedinice i stupnja polimerizacije. Polimerima se nazivaju one molekule čiji je stupanj polimerizacije visok, a minimalni broj mera u molekuli, tj. stupanj polimerizacije nije definiran, [11].

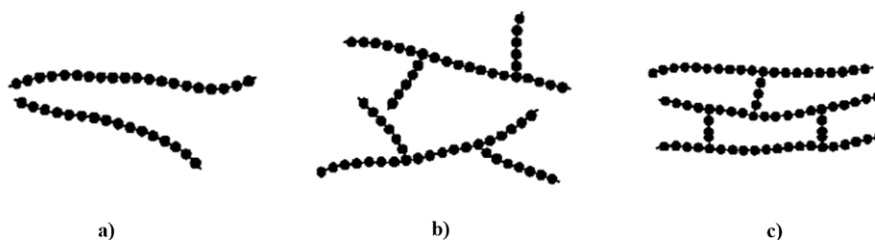
Prema kemijskom sastavu, polimeri su uglavnom organski spojevi. Kod organskih polimera ugljik je glavna komponenta temeljnog lanca, a u bočnim skupinama nalaze se najčešće vodik, dušik, kisik. Često su takve bočne skupine funkcionalne grupe poput -OH, -NH₂, -COOH, itd. Anorganski polimeri ne sadrže ugljik u svom temeljnom lancu. Građeni su od makromolekula koje sadrže anorganske temeljne lance koji sadržavaju atome silicija, bora, fosfora i sl. Anorgansko-organski polimeri kombiniraju organske i anorganske elemente unutar temeljnog lanca i bočnih skupina, [11].

Ovisno o broju tipova ponavljajućih jedinica u makromolekuli postoje homopolimeri koje izgrađuju ponavljajuće jedinice samo jednog tipa i kopolimeri koji su izgrađeni od različitih tipova ponavljajućih jedinica. Ovisno o redoslijedu ponavljanja ponavljajućih jedinica u lancu, kopolimeri mogu biti statistički, alternirajući, cijepljeni, tj. graft kopolimeri i blok kopolimeri, slika 2.1.

a)	$\sim A-B-A-A-B-B-A-B-B-B-A-A-B-A-B \sim$
b)	$\sim A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B \sim$
c)	$\sim A-A-A-A-B-B-B-B-A-A-A-A-B-B-B-B \sim$
d)	$ \begin{array}{c} B-B-B-B-B-B \sim \\ \\ \sim A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A \sim \\ \\ B-B-B-B \sim \end{array} $

Slika 2.1 Shematski prikaz redoslijeda povezivanja ponavljajućih jedinica kod a) Statističkih kopolimera, b) Alternirajućih kopolimera, c) Blok kopolimera, d) Cijepljenih kopolimera, [11]

Prema strukturi, polimeri mogu biti linearni, razgranati i umreženi, slika 2.2. Struktura polimera se u ovom kontekstu smatra kao način povezivanja ponavljajućih jedinica u polimerni lanac. Kod linearnih polimera, ponavljajuće jedinice se povezuju u lanac u neprekidnom nizu, a svaka ponavljajuća jedinica povezana je sa samo dvije susjedne ponavljajuće jedinice. Kod razgranatih polimera, za neke ponavljane jedinice u glavnom polimernom lancu vezani su bočni lanci koji su manjeg stupnja polimerizacije. Raspored tih bočnih lanaca i njihova veličina bitno utječu na svojstva makromolekule. Postoji mogućnost ispreplitanja ovih bočnih lanaca. Grananje se odvija po modelu češlja, modelu zvijezde ili modelu dendrida. Kod umreženih polimera, bočni lanci su međusobno povezani kovalentnim vezama, te se na taj način tvori trodimenzionalna mreža makromolekula, [11]. Struktura polimera utječe na njegova svojstva. Linearni polimeri imaju veći stupanj kristalnosti i veću gustoću u odnosu na razgranate polimere izgrađene od istovjetnih ponavljajućih jedinica, dok su umreženi polimeri istovjetnih ponavljajućih jedinica toplinski stabilniji.



Slika 2.2. Shematski prikaz a) linearnog polimera, b) razgranatog polimera, c) umreženog polimera, [11]

Prema nadmolekulnoj strukturi polimera, oni mogu biti amorfni, kristalni i kristalasti. Nadmolekulna struktura je ona struktura koja opisuje uređenje i prostorni raspored molekula uslijed povezivanja međumolekulnim privlačnim silama. Potpuno amorfnu strukturu karakterizira odsutnost pravilnog poretka molekula. Polimeri kristalne nadmolekulne strukture sadrže molekulne lance strogo uređene u kristalne domene, dok se kod kristalastih polimera pojavljuju i amorfna i kristalna područja. Volumni ili maseni omjer kristalne i amorfne faze predstavlja stupanj kristalnosti, a iznosi od 5 do 95%. Gustoća, tvrdoća, čvrstoća i postojanost prema otapalima rastu s porastom udjela kristalne faze, a povećanjem amorfne faze povećava se elastičnost i poboljšava prerađivost materijala, [11].

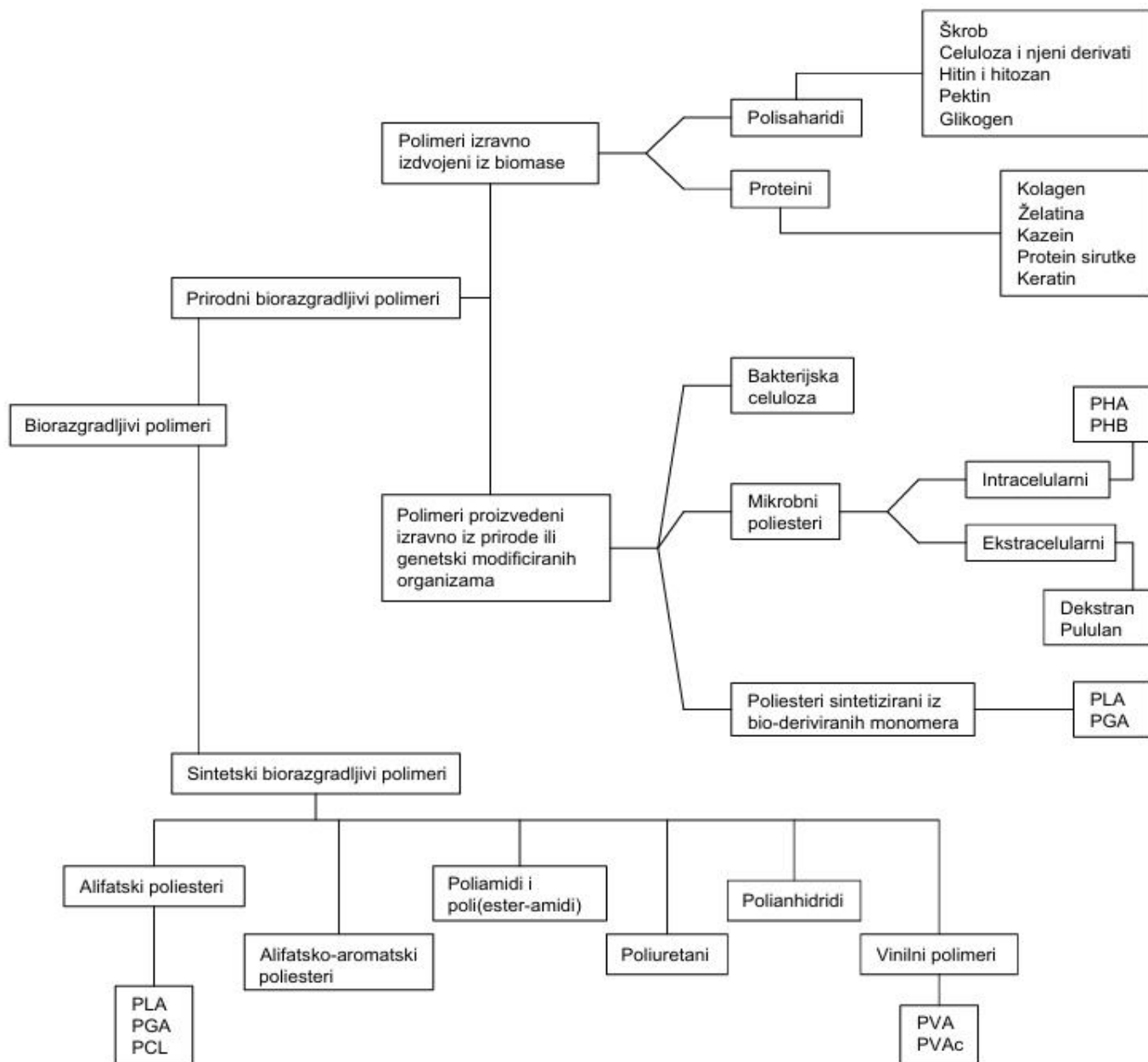
Prema fizikalnim svojstvima, polimere dijelimo na plastomere, duromere i elastomere. Plastomeri omekšavaju grijanjem, a hlađenjem se ponovno vraćaju u čvrsto stanje. Ciklus zagrijavanja i hlađenja može se ponavljati dokle god ne dođe do promjene strukture uslijed zagrijavanja. Plastomeri su uglavnom linearni polimeri. Molekule su povezane slabim međumolekulnim silama (van der Waalsovima vezama) ili jačim vodikovim vezama. Ovakve kemijske veze omogućavaju pokretljivost lanaca, odnosno omekšavanje plastomera. Duromeri ne omekšavaju zagrijavanjem. Imaju umreženu strukturu unutar koje su molekule povezane jakim kovalentnim vezama. Prilikom umrežavanja smola dolazi do kemijskih reakcija pri čemu nastaju očvršnuti duromeri koje nije moguće ponovno zagrijavati niti preoblikovati. Elastomeri su istezljivi polimeri koji se na sobnoj temperaturi mogu istegnuti za najmanje 100% bez plastične deformacije. Makromolekulni lanci u elastomeru su povezani van der Waalsovima ili vodikovim vezama, a makromolekule nalikuju opruzi. Kombinacija ovih veza daje elastomerima elastičnost. Fizičke veze omogućavaju deformaciju prilikom djelovanja opterećenja, dok kemijske veze sprječavaju potpunu pokretljivost lanaca, pa se elastomeri ne mogu ponovno oblikovati ni taliti. Umrežavanje elastomera može biti djelovanjem sumpora kod elastomernih makromolekula s dvostrukim vezama (vulkanizacija) ili u prisustvu inicijatora (npr. organski peroksidi) kod zasićenih elastomernih makromolekula (reakcija slobodnih radikala), [11]. Elastoplastomeri su posebna skupina materijala. Pri povišenim temperaturama pokazuju ponašanje karakteristično za plastomere što omogućava njihovu preradu, dok se pri nižim temperaturama ponašaju kao elastomeri, [12].

Prema biološkoj razgradivosti, odnosno sposobnosti razgradnje u prirodi uz pomoć enzima, mikroorganizama ili drugih bioloških procesa, polimeri se dijele na biorazgradljive i ne-biorazgradljive. Često se pogrešno nazivaju biopolimerima oni polimeri koji su biorazgradljivi. Naziv biopolimer odnosi se isključivo na prirodne polimere, odnosno na polimere koji su dobiveni iz biomase i bakterijski sintetizirane polimere. Podjela biorazgradljivih polimera prikazana je na slici 2.3.

Prema porijeklu, biorazgradljivi polimeri mogu biti prirodni i sintetski. Biorazgradljivi polimeri mogu se dobiti izravnim izdvajanjem iz biomase, pomoću mikroorganizama, te kemijskom sintezom. Izdvajanje iz biomase postiže se fizikalnim, kemijskim i fizikalno-kemijskim metodama. Fizikalne metode uključuju mehaničko djelovanje (mljevenje), mikrovalno ili gama zračenje i procese sonifikacije (ultrazvučna ekstrakcija), [13-14]. Kemijske metode koriste različita otapala (lužine, kiseline, organska otapala). Fizikalno-kemijske metode koje se često koriste za izravno izdvajanje iz biomase su eksplozija pare, eksplozija ugljičnog dioksida, eksplozija amonijevih vlakana, oksidacija mokrim zrakom i tekuća vruća voda, [14]. Fermentacijom i biološkom pretvorbom (metabolizam) mikroorganizmi proizvode polimere. Tako proizvedeni

polimeri mogu biti ekstracelularni ili izvanstanični i intracelularni ili unutarstanični. Mikroorganizmi tijekom fermentacije izlučuju izvanstanične polimere, koji se zatim ekstrahiraju i pročišćavaju, [15-16]. Ukoliko mikroorganizmi sintetiziraju i skladište polimere unutar svojih stanica, tada nastaju unutarstanični polimeri koji se nakon fermentacije ekstrahiraju mehaničkom ili kemijskom metodom, [16-17]. Sintetski biorazgradljivi polimeri su oni polimeri koji su petrokemijskog porijekla ili koji nastaju kemijskom sintezom u industrijskim uvjetima.

Prirodni biorazgradljivi polimeri mogu se, prema kemijskom sastavu, podijeliti na polisaharide, proteine, polinukleotide (DNK, RNK) i polifenole (lignin, tanin). Sintetski biorazgradljivi polimeri se prema kemijskom sastavu dijele na alifatske poliestere, alifatsko-aromatske kopoliestere, poliamide i poli(ester-amide), poliuretane, polianhidride i vinilne polimere, [18].



Slika 2.3. Shematski prikaz podjele biorazgradljivih polimera prema porijeklu, postupku proizvodnje i kemijskom sastavu

Ukoliko, kemijskim, fizičkim ili fizikalno-kemijskim djelovanjem, dođe do promjena u molekularnoj i nadmolekularnoj strukturi polimera, tada kažemo da je došlo do razgradnje. Osnovni mehanizmi razgradnje su:

1. Cijepanje glavnog lanca

Može se odvijati kao statističko, odnosno nasumično cijepanje lanca na fragmente manjeg stupnja polimerizacije (oligomere ili dimere) ili kroz proces depolimerizacije, odnosno

uzastopnim odvajanjem monomera s kraja lanca. Reakcije cijepanja uključuju inicijaciju, depropagaciju i terminaciju, [11, 19].

2. Cijepanje bočnih skupina
3. Ionski katalizirane reakcije bočnih skupina

Ovisno o utjecaju koji je doveo do razgradnje, postoji više tipova razgradnje, [11]:

- Toplinska razgradnja

Toplinska razgradnja nastaje kada se energija toplinskog gibanja makromolekule koncentrira u jednoj od njezinih kemijskih veza. Kod većine polimera ta energija je dovoljna za pucanje veze pri temperaturama od 200 do 300 °C. Pri pirolizi, koja se odvija na temperaturama iznad 400 °C, razgradnja polimera odvija se vrlo brzo i u potpunosti unutar nekoliko minuta. Proces razgradnje na nižim temperaturama, obično ispod 200 °C, može se spriječiti primjenom toplinskih stabilizatora. To je osobito važno tijekom prerade polimera, budući da temperatura potrebna za prijelaz u viskofluidno stanje u kojem se polimer oblikuje može biti dovoljno visoka da pokrene razgradnju materijala. Produkti razgradnje koji nastaju dodatno ubrzavaju razgradnju polimernih materijala.

- Oksidacijska razgradnja

Djelovanje kisika u najvećoj mjeri ovisi o zasićenosti makromolekula prisutnosti dvostrukih veza u strukturi polimera. Nezasićeni polimeri oksidiraju već pri sobnoj temperaturi, a zasićeni polimeri značajnije oksidiraju tek pri povišenim temperaturama ili pod utjecajem ultraljubičastog zračenja. Oksidacijska razgradnja polimera odvija se mehanizmom slobodnih radikala, kao autooksidacijski proces. U fazi inicijacije nastaju slobodni radikali kao posljedica djelovanja topline, UV zračenja, katalitičkim djelovanjem molekulskog kisika, ozona ili hidroperoksida koji nastaju tijekom sinteze ili prerade polimera. Zatim, u fazi propagacije, dolazi do reakcije slobodnih radikala s kisikom, te posljedično cijepanja polimernog lanca. U fazi terminacije nastaju stabilni oksidirani spojevi (alkoholi, ketoni, peroksidi, kiseline).

- Ozonizacijska razgradnja

Proces ozonizacije razlikuje se od oksidacijske razgradnje jer nije autokatalitički. Reakcija se odvija isključivo na površini polimera i prestaje čim se prekine dovod ozona. Prvi znak razgradnje je pojava mikropukotina okomitih na smjer naprezanja, poznatih kao ozonske napukline (*engl. ozone cracking*). Zasićeni polimeri pokazuju visoku otpornost na ozon, a proces ozonizacije najučinkovitiji je u potpunom mraku, budući da sunčeva svjetlost ne djeluje katalitički na ovu reakciju.

- Fotokemijska razgradnja

Fotokemijska razgradnja nastaje djelovanjem svjetlosti, posebice elektromagnetskog zračenja valne duljine kraće od 400 nm. Stupanj razgradnje ovisi o intenzitetu upadne svjetlosti. Ova vrsta razgradnje dovodi do promjene boje materijala, pojave mikropukotina na površini te slabljenja njegovih mehaničkih i električnih svojstava. Da bi došlo do inicijacije fotokemijske razgradnje, molekula mora apsorbirati svjetlosnu energiju, što zahtijeva prisutnost kemijskih struktura koje apsorbiraju svjetlost u tom spektralnom području, poput karbonilnih skupina i dvostrukih veza.

Kisik dodatno ubrzava fotokemijske reakcije, pri čemu nastaju fotooksidacijske reakcije od velike praktične važnosti. Čak i polimeri otporni na oksidaciju lako podliježu fotooksidaciji. Posljedica ovih reakcija je cijepanje polimernih lanaca i smanjenje njihove molekulne mase. Jednom kada započne, ova reakcija postaje autokatalitička i nastavlja se čak i u odsutnosti svjetlosti.

- Ionizacijska razgradnja

Zračenje gama zrakama i X-zrakama, te čestično zračenje (α i β čestice, elektroni, neutroni) uzrokuju ionizaciju izbacivanjem elektrona iz nekih molekula čvrste tvari. Ovime su te molekule prevedene u ekscitirano stanje, te predaju svoju energiju okolnim molekulama u obliku topline ili emisijom fotona. Ponekad se energija ekscitacije lokalizira na neku kemijsku vezu, što dovodi do njenog pucanja, odnosno radiolize. Daljnjim reakcijama dolazi do umreženja polimernih lanaca, povećanja molekulne mase i povećanja toplinske stabilnosti. Osjetljivost polimera na ionizacijsko zračenje izražava se kemijskim prinosom G koji predstavlja broj radiolitičkih reakcija nastalih apsorpcijom 100 eV zračenja. Ako je $G(u)$ značajno manji od $G(c)$, polimer će se razgraditi pod utjecajem zračenja, gdje $G(u)$ predstavlja vrijednosti G za umreženje, a $G(c)$ vrijednosti G za cijepanje lanca.

- Kemijska razgradnja

Kemijska razgradnja polimera prvenstveno ovisi o njihovoj kemijskoj strukturi. U nekim slučajevima, kemijske reakcije između polimera i određenih kemijskih agensa koriste se za modifikaciju svojstava materijala. Među najvažnijim agensima kemijske razgradnje nalaze se onečišćivači iz okoliša, posebice plinovi SO_2 i NO_2 , aerosoli te kisele kiše. Ovi spojevi, a posebno visoko reaktivni SO_2 i NO_2 , mogu značajno oštetiti polimere izravnim napadom na osjetljiva mjesta u polimernom lancu, poput dvostrukih veza i tercijarnih ugljikovih atoma.

Hidroliza je reakcija organskog spoja s vodom, pri čemu dolazi do pucanja kemijske veze unutar molekule, dok se istovremeno molekula vode razlaže na $[\text{H}^+]$ i $[\text{OH}^-]$ ione. Voda cijepa organsku molekulu na dva dijela: jedan dio veže $[\text{H}^+]$ ion, dok drugi dio veže $[\text{OH}^-]$ ion. Hidrolitičke reakcije općenito se kataliziraju kiselim ili bazičnim katalizatorima, [20].

- Mehanička razgradnja

Mehanička razgradnja polimera nastaje uslijed mehaničkih naprezanja tijekom prerade ili uporabe materijala. Ova naprezanja mogu uzrokovati promjene u nadmolekulnoj strukturi i pucanje kemijskih veza, što dovodi do smanjenja kristalnosti, promjene topljivosti, snižavanja molekulne mase, gubitka umreženosti i smanjenja vlačne čvrstoće. Pod utjecajem aktivnih kemijskih tvari iz okoliša, polimeri mogu podlijeći mehanokemijskoj razgradnji na dva načina. Prvi način uključuje naprezanjem inducirano pucanje i koroziju (*engl. environmental stress cracking*), gdje kemijski mediji, poput otapala ili detergenata, uzrokuju spori krhki lom materijala. Drugi način je nastanak mikropukotina (*engl. crazes*), koje neznatno utječu na čvrstoću, ali narušavaju izgled materijala i mogu prethoditi stvaranju većih napuklina. Ove pojave su karakteristične za amorfne polimere.

- Starenje

Često se naziva i atmosfersko starenje (*engl. weathering*). Odnosi se na razgradnju polimera prilikom izlaganja atmosferskim utjecajima (sunčevo zračenje, toplina, kisik, ozon, vlaga, rosa, kiša, vjetar i atmosfersko onečišćenje). Oksidacijski procesi, uslijed spore difuzije kisika u polimer, obično su ograničeni na površinski sloj debljine oko 200 μm . Ovi procesi uzrokuju smanjenje van

der Waalsovih sila među susjednim makromolekulama i promjene u volumenu, što dovodi do hrapavosti površine, gubitka sjaja i ponekad do promjena u boji materijala. Starenje je dugotrajan proces, a ključan je trenutak kada naprezanje premaši čvrstoću materijala čime se ostvaruje mehanička razgradnja. Daljnjim izlaganjem atmosferi, polimerni materijal nastavlja se trošiti i lomiti u sve manje dijelove.

- Biorazgradnja

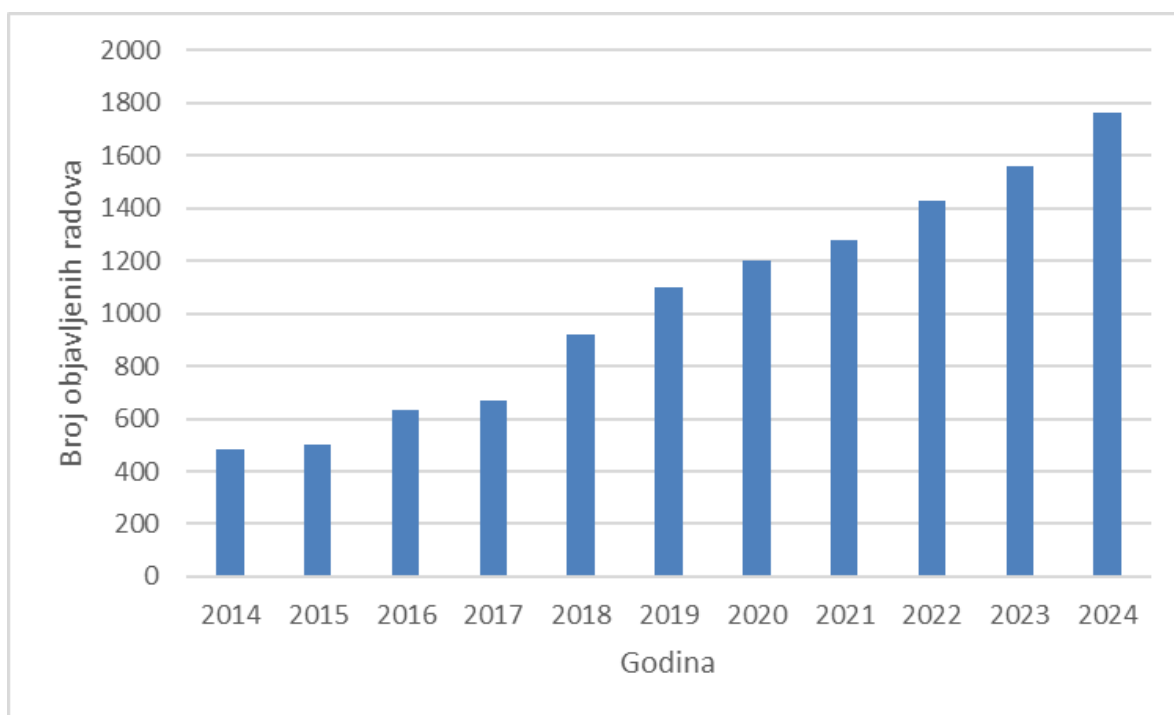
Biorazgradnja podrazumijeva razgradnju uslijed enzimatskog djelovanja mikroorganizama, gljivica i bakterija. Utjecajni faktori na brzinu biorazgradnje su molekularna i nadmolekularna struktura, funkcionalnost, topljivost i molekularna masa. Također ovisi i o mogućnosti enzima da prođu u strukturu polimera i otpočne biokemijske reakcije. Većina biorazgradljivih polimera razgradi se mikrobiološkim djelovanjem tijekom 60 do 180 dana.

Često se u praksi pojavljuje kombinacija više tipova razgradnje. Režimi razgradnje uključuju heterogenu, površinsku razgradnju (erozija) i homogenu, unutarnju razgradnju (*engl. bulk erosion*). Razni su utjecajni faktori na razgradnju polimera. Više temperature mogu ubrzati proces razgradnje polimera, odnosno niže temperature isti proces mogu usporiti. Polimeri su obično stabilni pri nižim temperaturama, pa će povećanje temperature uzrokovati cijepanje kemijskih veza u polimernom lancu, ubrzati hidrolizu i oksidaciju, [21]. Izlaganje polimera promjeni pH vrijednosti okoline može potaknuti proces razgradnje smanjujući kemijsku stabilnost polimernog lanca. Vлага također utječe na brzinu i intenzitet razgradnje, direktno obzirom da je prisutnost vode neophodna za reakcije hidrolize, ali i indirektno jer visoka vlažnost potiče mikrobiološku aktivnost, [22]. Izlaganje UV zračenju, odnosno sunčevu zračenju, također ubrzava proces razgradnje polimera. Osim navedenih atmosferskih čimbenika, bitno je naglasiti kako će kemijski sastav i struktura polimera, molekularna masa, kristalnost polimera, prisutnost punila, ojačala i stabilizatora, te prethodne prerade utjecati na razgradnju polimera. Razgradnji su podložniji polimeri sa slabijim kemijskim vezama i nezasićenim skupinama, [23]. Polimeri razgranatih lanaca podložniji su razgradnji u odnosu na umrežene polimere. S porastom molekularne mase smanjuje se brzina, odnosno intenzitet razgradnje, [24]. Također, veći udio amorfne faze dovodi do brže razgradnje.[25]. Anorganska punila mogu zaštititi polimernu matricu od djelovanja vlage i kisika. Antioksidansi, stabilizatori UV zračenja i toplinski stabilizatori mogu neutralizirati nepovoljne atmosferske utjecaje. Povijest prerade polimernog materijala može utjecati na brzinu njegove razgradnje ukoliko je tijekom prerade došlo do promjene u kristalnosti i strukturi polimera. I konačno, fizički oblik u kojem se polimerni materijal nalazi jednako je bitan utjecaj na razgradnju. Polimeri u tanjim oblicima poput filmova i vlakana, čiji je omjer površine i volumena velik, brže se razgrađuju obzirom da su izloženiji atmosferskom djelovanju.

2.1. Polilaktidna kiselina

Dobro je poznato kako su polimerni materijali jedni od najvećih zagađivača okoliša uslijed neprikladnog odlaganja, ali i nemogućnosti recikliranja. Kako bi se smanjilo daljnje onečišćenje okoliša i vodenih medija, potrebno je potražiti rješenje u biorazgradljivim polimerima. Biorazgradljivi polimeri posjeduju slabija mehanička svojstva u usporedbi sa široko primjenjivim polimerima petrokemijskog porijekla, pa se često taj nedostatak kompenzira raznim dodacima (punila, stabilizatori, omekšavala, itd.) u matricu biorazgradljivog polimera. Dosada su istražene

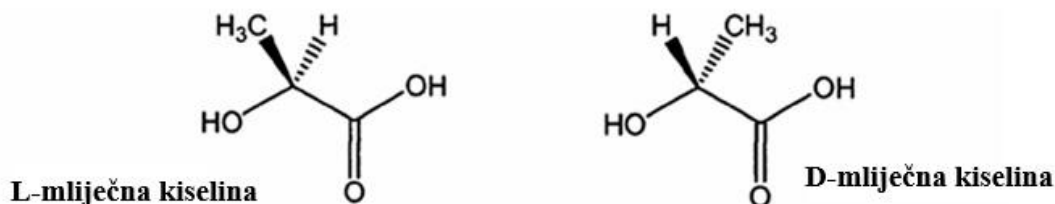
razne vrste biorazgradljivih polimera u kombinaciji s raznim punilima, ali polilaktidna kiselina (PLA) najčešće je korišten biorazgradljivi polimer za proizvodnju biokompozita zbog dobre kompatibilnosti s mnogim punilima, [26]. Prema podacima preuzetima iz baze podataka *Web of Science* za razdoblje od 2014. godine do kraja 2024. godine, primjetan je porast u publikacijama na temu PLA kompozita, slika 2.4.



Slika 2.4. Broj objavljenih radova na temu PLA kompoziti za razdoblje 2014.-2024- godine

2.1.1. Sinteza PLA

Sinteza PLA otpočinje proizvodnjom mliječne kiseline. Mliječna kiselina (*engl. Lactic acid (LA)*), 2-hidroksipropionska kiselina ili alfa-hidroksikarboksilna kiselina, ima dva oblika optički aktivnih konfiguracija, L(+) i D(-) stereoizomere, odnosno enantiomere (Slika 2.5.), [27]. Enantiomeri su podskupina stereoizomera (izomeri koji imaju istu molekulsku formulu i atome međusobno povezane na isti način, ali različitog prostornog rasporeda). Svaki enantiomer zakreće ravninu polarizirane svjetlosti za isti iznos, ali u suprotnom smjeru. D(+) stereoizomer zakreće ravninu polarizirane svjetlosti u desno (*od lat. Dexter: desni*), a L(-) stereoizomer u lijevo (*od lat. Laevus: lijevi*), [28]. Racemična smjesa je ona koja sadrži jednake količine dvaju enantiomera i ona je optički neaktivna. L(+) enantiomer proizvode ljudi i ostali sisavci, a bakterije sintetiziraju oba enantiomera, [29].



Slika 2.5. Enantiomeri mliječne kiseline, [27]

Mliječna kiselina najčešće se proizvodi bakterijskom fermentacijom uglavnom škroba i šećera, [29], a može se proizvesti i kemijskom sintezom reakcijom acetaldehida s cijanovodikom i hidrolizom nastalog laktonitrila, [30].

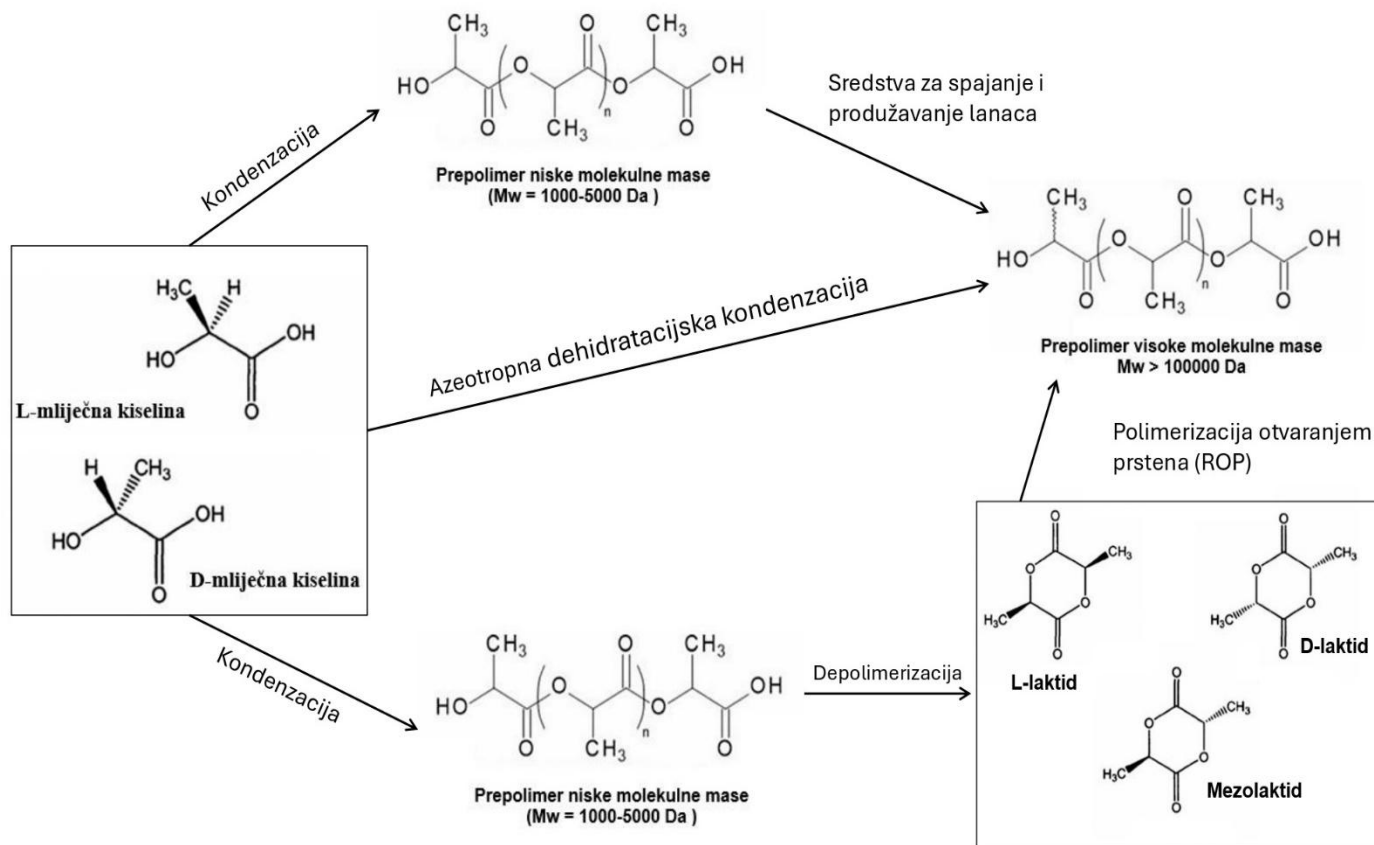
Ovisno o vrstama *Lactobacillus* bakterija korištenih u procesu fermentacije, proces može biti homofermentativan ili heterofermentativan. Heterofermentativnim procesom fermentacije nastaju mliječna kiselina i veće količine drugih metabolita (octene kiseline, glicerola, etanola, manitola i ugljičnog dioksida) u odnosu na homofermentativni proces. Homofermentativna fermentacija proizvodi više mliječne kiseline uz manje nusprodukata, pa je zato ovaj proces češće primijenjen u industriji, [31]. Kemijska sinteza skuplja je u odnosu na fermentaciju, oslanja se na petrokemijske sirovine koje mogu rezultirati nusproduktima štetnima za okoliš, zahtjeva veća energetska ulaganja, a dodatno je ograničena proizvodnjom isključivo racemične smjese mliječne kiseline, [32-34].

Utjecajni čimbenici na proces fermentacije su:

- Mikroorganizmi korišteni u procesu – Odabirom mikroorganizama u procesu fermentacije može se utjecati na razvoj enantiomera. Sojevi *Lactobacilli amylophilus*, *L. bavaricus*, *L. casei*, *L. maltaromicus*, i *L. salivarius* proizvode L(+) enantiomer mliječne kiseline, a sojevi *L. delbrueckii*, *L. jensenii*, *L. acidophilus*, *E. coli*, *Lactobacillus coryniformis* proizvode D(-) enantiomer ili racemične smjese, [35-37].
- pH vrijednost – pH vrijednost utječe na rast bakterija i time na produktivnost procesa. Optimalne pH vrijednosti kreću se između vrijednosti 4 do 6, [33].
- Nutrijenti – Proteini sirutke, aminokiseline, oligosaharidi, lipidi i minerali potrebni su u procesu fermentacije kako bi se potaknuo rast mikroorganizama i povećala produktivost procesa, [33].
- Koncentracija substrata i konačnog produkta fermentacije – Visoke koncentracije supstrata, tvari koju mikroorganizmi koriste kao izvor energije i ugljika, mogu usporiti proizvodnju mliječne kiseline, te tako smanjiti produktivnost procesa. Visoke koncentracije proizvedene mliječne kiseline akumulirane tijekom fermentacije smanjuju pH vrijednost sustava čime se smanjuje produktivnost procesa, [33].
- Temperatura – Temperaturu u procesu potrebno je birati prema korištenom mikroorganizmu, obzirom da mikroorganizmi rastu na temperaturama svojstvenima vlastitom soju, [33].

Krajnji korak u procesu fermentacije je pročišćavanje i odvajanje mliječne kiseline iz fermentirane šarže (*engl. batch*).

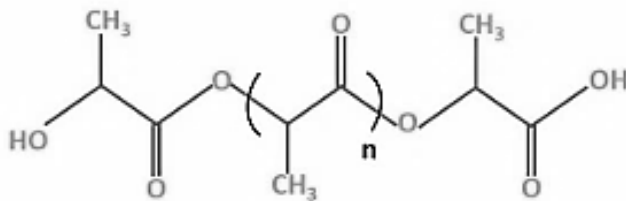
Polimerizacija mliječne kiseline (LA) u polilaktidnu kiselinu (PLA) može se odvijati na nekoliko različitih načina (Slika 2.6.). Jedan od načina dobivanja PLA je kondenzacijom mliječne kiseline. Kondenzacija je proces polimerizacije mliječne kiseline u prisutnosti katalizatora pod sniženim tlakom, [36]. Dugotrajan je proces (20-30 h) koji se odvija na visokim temperaturama (180-200 °C) kako bi se izdvojila voda, ali može se ubrzati mikrovalnim zračenjem, [30]. Ekonomski je najpovoljniji proces sinteze PLA, [38]. Najčešće korišteni katalizatori su katalizatori poput SnCl_2 , ZnO , $\text{Ti}(\text{OBu})_4$, sumporna kiselina (H_2SO_4), P-toluensulfonska kiselina (PTSA), enzimski katalizatori poput *Candida Rugosa* lipaze, i slični [30]. PLA koji nastaje ovim postupkom je pretpolimer niske molekularne mase (manje od 5000 Da) i slabih mehaničkih svojstava, [36]. Kako bi se ova ograničenja nadvladala, PLA niske gustoće prolazi kroz daljnje procese koji koriste sredstva za spajanje lanaca (*engl. coupling agents*) ili produživanje lanaca (*chain extenders*) ili se PLA depolimerizira kako bi se provela polimerizacija otvaranjem prstenova (*engl. Ring Opening Polymerization (ROP)*). Azeotropna dehidratacijska kondenzacija proizvodi PLA visoke molekularne mase bez upotrebe sredstava za produživanje lanca, [35]. U ovom postupku mliječna kiselina destilira se 2 do 3 sata pri sniženom tlaku i temperaturi od 130 °C, zatim se dodaje azeotropna smjesa (smjesa kapljevina koje u točno određenom omjeru vriju pri stalnoj temperaturi, čime nastaju pare ili destilat čiji je sastav jednak sastavu smjese kapljevina) koja zajedno s vodom isparava, [36]. Najčešće korišteni postupak proizvodnje, odnosno sinteze PLA je ROP postupak. ROP postupkom proizvodi se PLA visoke molekularne mase (više od 100 000 Da) čija se molekularna masa i stereoregularnost može regulirati, te tako utjecati na toplinska i mehanička svojstva, ali i razgradnju. Ipak, potrebno je pročišćavanje što komplicira ovaj postupak i povećava cijenu konačnog polimera, [36]. Pretpolimer PLA niske gustoće koji nastaje kondenzacijom, daljnjim zagrijavanjem i pri niskom tlaku, depolimerizira se tako da se dvije molekule mliječne kiseline povezuju u laktid (ciklički dimer mliječne kiseline). Mogu se stvoriti tri stereoizomera laktida: L-, D- i (D, L)- laktid ili mezolaktid. Laktid se zatim zagrijava u prisutnosti katalizatora čime se otvara prstenasta struktura laktida i oslobađaju reaktivne skupine. One se povezuju u dugi polimerni lanac stvarajući PLA. Najčešće su korišteni metalni katalizatori. Temperatura i vrijeme polimerizacije, omjer monomera i katalizatora, vrsta katalizatora i čistoća laktida utječu na ishod postupka, [30].



Slika 2.6. Sinteza PLA od mliječne kiseline.[38]

2.1.2. Svojstva PLA

Molekulska formula PLA glasi $(C_3H_4O_2)_n$, a kemijska struktura PLA prikazana je na slici 2.7. Pojavljuje se kao poli(L-laktidna kiselina) (PLLA), poli(D-laktidna kiselina) (PDLA) ili kao poli(DL-laktidna kiselina) (PDLLA). Svojstva PLA izravno ovise o strukturi polimera, a time i omjeru L-LA enantiomera prema D-LA enantiomerima. Za svaki postotak D-LA enantiomera temperatura taljenja polimera smanjit će se za 5%, [39].



Slika 2.7. Kemijska struktura PLA

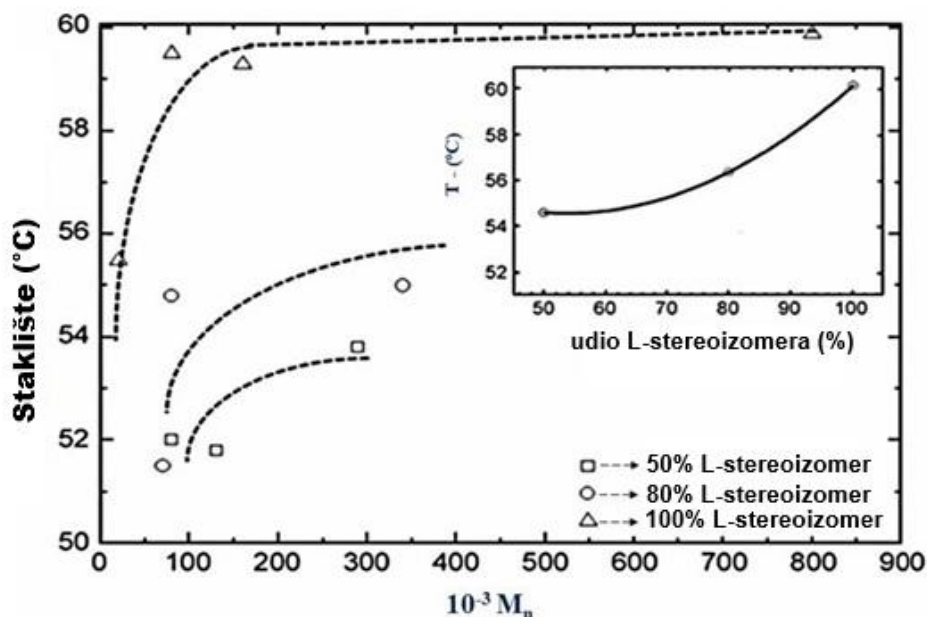
PLA se pojavljuje u jako velikom rasponu molekulnih masa. Polimeri veće molekulske mase uglavnom su čvršći i viskozni. Optimalna molekulska masa PLA za obradu ekstruzijom je u rasponu od 50 000 do 140 000 g mol⁻¹, [40]. PLLA i PDLA su kristalasti polimeri, dok je PDLA uglavnom amorfan, [35]. Veći stupanj kristalnosti povećava tvrdoću, čvrstoću i žilavost, [41]. S porastom stupnja kristalnosti rastu i toplinska stabilnost, te temperature tališta i staklišta, [39]. PLA kristalizira u različitim kristalnim oblicima: α -PLA, β -PLA, γ -PLA, α' -PLA, α'' -PLA. β , γ kristalni oblici PLA skloni su prelasku u α oblik PLA tijekom zagrijavanja, što sugerira da je α oblik najstabilniji. On se razvija tijekom taljenja ili hladne kristalizacije na višim temperaturama (iznad 120 °C). α' oblik nastaje kada PLA kristalizira ispod 120°C, sličan je α -PLA, ali s manjim stupnjem uređenja. α'' kristali nastaju kristalizacijom na temperaturi od 0 do 30 °C i pod visokim tlakom ugljikovog dioksida, a najlošije su uređeni. β oblik nastaje istezanjem α kristala pri visokoj temperaturi, te je za razliku od α kristala piezoelektričan. γ kristal se razvija na supstratu heksametilbenzena, [39, 42-43]. Ekstruzijom i injekcijskim prešanjem može se utjecati na orijentaciju polimernih lanaca što može izmijeniti mehanička svojstva. PLA je bijele boje kada je kristalast, odnosno proziran ako je amorfan, gustoće u rasponu od 1,21 do 1,26 g cm⁻³, [27, 44-47].

Mehanička svojstva PLA ovise o njegovoj molekularnoj masi, stupnju kristalnosti i stereokemijskom sastavu. Povećanjem molekulske mase i stupnja kristalnosti PLA se značajno poboljšavaju vlačna čvrstoća, modul elastičnosti, savojna čvrstoća i udarna žilavost, [44]. PLA je prirodno krta materijal s malim produljenjem (elongacijom) i udarnom žilavošću, no njegova svojstva mogu se poboljšati dodavanjem omekšavala ili miješanjem s drugim polimerima ili punilima. PLA s većim udjelom L-laktida pokazuje veću vlačnu čvrstoću i tvrdoću u usporedbi s racemičnim smjesama, [29]. Rasponi vrijednosti unutar kojih se najčešće pronalaze vrijednosti za određena mehanička svojstva PLA prikazani su u Tablici 2.1.

Tablica 2.1. Raspon tipičnih vrijednosti za mehanička svojstva PLA

Svojstvo	Mjerna jedinica	Raspon vrijednosti	Literatura
Vlačna čvrstoća (σ_m)	MPa	21-60	[6, 27, 35, 38, 41, 45-48]
Elongacija (δ)	%	2.5-9	[6, 27, 35-36, 41, 44-45, 47-50]
Modul elastičnosti (E)	GPa	0.35-3.5	[6, 27, 35-36, 41, 45-50]
Savojna čvrstoća (σ_f)	MPa	70-110	[6, 36, 44-45, 49-50]
Modul savijanja (E_f)	GPa	3.4-3.8	[6, 44-45, 49]
Udarne žilavost (po Izodu)	J/m	18-26	[29]
Tvrdoća po Rockwellu	-	82-88	[29]

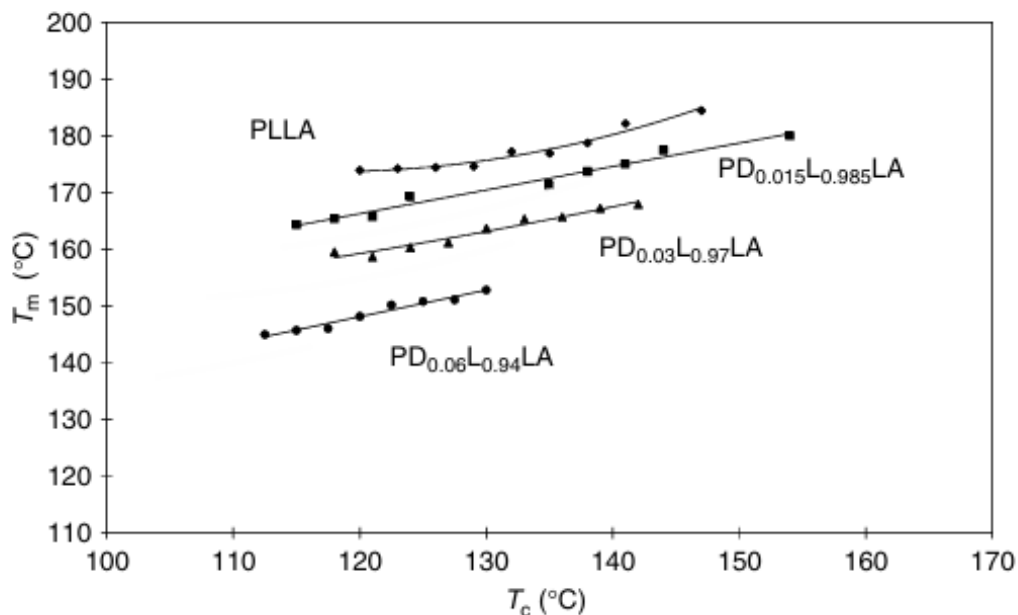
Najbitnije toplinske značajke, tj. fazni prijelazi, koji definiraju toplinska svojstva PLA su staklište i talište. Staklište je ona temperatura pri kojoj polimer prelazi iz krutog, staklastog u žilavo, tj. viskoelastično stanje. Staklište ovisi najviše o strukturi monomera koji izgrađuju polimerni lanac, ali također i o obujmu praznina u polimernoj masi, veličini međumolekularnih sila, stupnju kristalnosti, molekularnoj masi i razgranatosti makromolekula. Kod polimera čije su makromolekule povezane jakim vezama temperatura staklišta je viša zbog veće potrebne energije za gibanje segmenata. Staklište raste s povećanjem molekularne mase i kod veće razgranatosti lanca, [11]. Talište predstavlja temperaturu pri kojoj dolazi do taljenja kristalne faze. Obzirom da kod kristalastih polimera postoje i amorfnja područja čija su relaksacijska vremena različita od relaksacijskih vremena kristalnih područja, talište je predstavljeno prijelaznim područjem, a ne točnom temperaturom prijelaza. Talište je više što je veći stupanj kristalnosti polimera, [11]. Temperatura do koje je PLA uporabljiv određena je samo staklištem kod amorfni PLA, dok je ta temperatura za kristalaste PLA određena staklištem i talištem, [45]. PLA s visokim udjelom L-LA enantiomera pokazuje više vrijednosti staklišta u odnosu na PLA s jednakim sadržajem D-LA enantiomera, Slika 2.8., a smanjenjem udjela L-LA enantiomera smanjit će se, osim stupnja kristalnosti, talište i staklište, [27]. Općenito govoreći, porastom stupnja kristalnosti, molekularne mase i udjela L-LA enantiomera rasti će vrijednosti staklišta, [27], [45].



Slika 2.8. Ovisnost temperature staklišta o udjelu L enantiomera i prosječne molekularne mase, [36]

Osim staklišta i tališta, iznimno važna je i temperatura kristalizacije PLA, entalpija taljenja, entalpija kristalizacije i temperatura početka razgradnje, Slika 2.9. Temperatura na kojoj se polimerne molekule organiziraju u uređenu kristalnu strukturu naziva se temperatura kristalizacije, a entalpija kristalizacije predstavlja onu količinu energije koja se oslobodi kristalizacijom. Isto

tako, entalpija taljenja predstavlja količinu energije koju je potrebno uložiti kako bi se polimer rastalio. Moguća je pojava hladne kristalizacije prilikom zagrijavanja PLA.



Slika 2.9. Ovisnost tališta o temperaturi kristalizacije i udjelu L-LA enantiomera, [45]

Ispitivanjem toplinske stabilnosti, tj. Razgradnje na termogravimetru, uočava se samo jedan stupanj gubitka mase PLA iznad 300 °C, [48]. TGA koristi se primarno za određivanje temperature početka razgradnje polimera. DSC je metoda ispitivanja kojom je moguće odrediti staklište i talište polimera, temperaturu kristalizacije, specifični toplinski kapacitet, entalpiju kristalizacije (ΔH_c) i entalpiju taljenja (ΔH_m). Koristeći dobivene podatke, moguće je izračunati stupanj kristalnosti (X_c) polimera koristeći sljedeću jednadžbu:

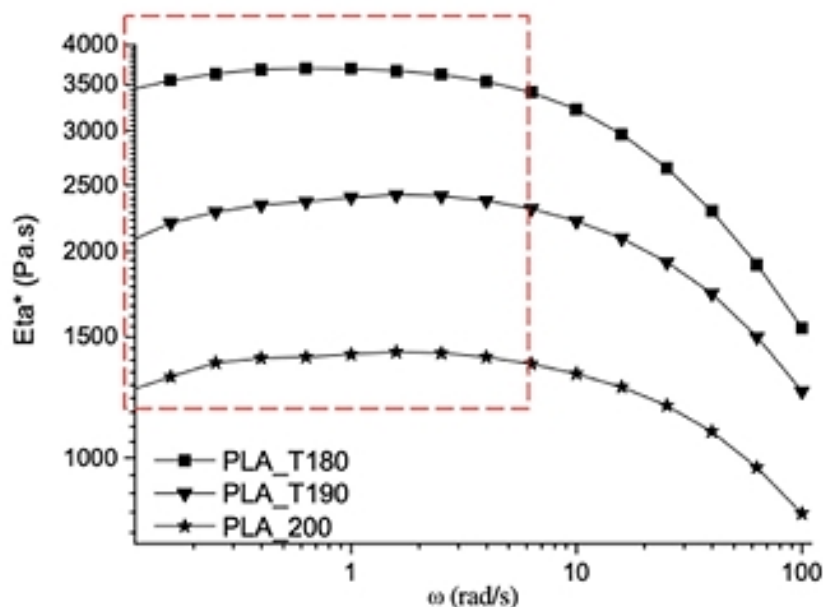
$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_m^0} * 100 \quad (2.1.)$$

gdje stupanj kristalizacije izražen u postotcima (%), a ΔH_m^0 odnosi se na entalpiju taljenja potpuno kristalnog PLA, koja iznosi 93.1 J/g, [36]. U tablici 2.2. prikazani su rasponi vrijednosti staklišta, tališta i temperature kristalizacija PLA.

Tablica 2.2. Rasponi vrijednosti staklišta, tališta i temperature kristalizacije PLA

Svojstvo	Mjerna jedinica	Raspon vrijednosti	Literatura
Staklište (T_g)	$^{\circ}\text{C}$	45-65	[6, 27, 31, 38, 41, 44-45, 47-49]
Talište (T_m)	$^{\circ}\text{C}$	140-180	[6, 27, 36, 41, 44, 46-50]
Temperatura kristalizacije (T_c)	$^{\circ}\text{C}$	98-100	[44]

Reološka svojstva PLA ovise o brzini smicanja, temperaturi i nadmolekularnoj strukturi. Pri niskim brzinama smicanja ($< 10 \text{ s}^{-1}$), PLA pokazuje Newtonovsko ponašanje (Slika 2.10.). Pri većim brzinama smicanja ($> 10 \text{ s}^{-1}$), PLA pokazuje ne-Newtonovsko ponašanje pri čemu dolazi do smanjenja viskoznosti, [36]. Također, s porastom temperature dolazi do smanjenja viskoznosti PLA uslijed smanjenja međumolekularnih sila, [35]. Povećanjem stupnja kristalnosti povećava se viskoznost, što znači da će se povećanjem udjela L-LA enantiomera također povećavati viskoznost PLA, [27, 35]. Ispitivanje reoloških svojstava PLA može se provesti različitim tehnikama reološke karakterizacije, kao što su kapilarni i rotacijski reometri, [35].



Slika 2.10. Reološko ponašanje PLA pri različitim temperaturama u inertnoj atmosferi, [35]

Propusnost PLA na plinove i vodenu para je općenito slaba, a povećava se s većim stupnjem kristalnosti. Propusnost PLA za kisik je od 38–42 cc·mil (100 in²·dan·atm)⁻¹, propusnost CO₂ od 183–200 cc·mil (100 in²·dan·atm)⁻¹ i propusnost vodene pare od 18–22 g·mil (100 in²·dan)⁻¹, [6]. Topljivost PLA ovisi o stupnju kristalnosti. Amorfni PLA topljiv je u otapalima kao što su aceton i acetonitril, metil-klorid. Kristalasti PLA otapa se u diklormetanu i benzenu pri povišenim temperaturama, [38]. Općenito, PLA nije topljiv u vodi i alkoholima, [47].

2.1.3. Razgradnja PLA

Razgradnja PLA može se odviti kroz nekoliko mehanizama uključujući hidrolizu, oksidacijsku razgradnju, toplinsku razgradnju, mehaničku razgradnju, fotodegradaciju, te biorazgradnju. Često su ovi mehanizmi razgradnje isprepleteni i simultani u raznim okolišima.

Primarni mehanizam razgradnje PLA je hidroliza ili hidrolitička razgradnja PLA. Voda prodire u polimernu matricu čime otpočinje autokatalitično cijepanje lanca cijepanjem esterskih veza, [45]. Krajnji produkti hidrolitičke razgradnje PLA su monomeri mliječne kiseline, [51]. Hidroliza se može odvijati u oba režima razgradnje ovisno o brzini difuzije vode u polimernu matricu. Ako je brzina odvijanja hidrolitičkih reakcija veća od brzine difuzije vode u polimernu matricu nastupit će erozija površine polimera. U suprotnom, hidroliza se odvija po režimu homogene razgradnje, [47]. Na brzinu hidrolize, među ostalim, utječu temperatura, relativna vlažnost i pH vrijednost. Hidroliza je brža na temperaturama iznad staklišta, pri većoj relativnoj vlažnosti (više od 60%), u jako kiselim i lužnatim okruženjima (hidroliza je najsporija pri pH vrijednosti 5). PLA veće molekulne mase, i većeg stupnja kristalnosti sporije se razgrađuje, [36].

Oksidacijska razgradnja PLA obično se uočava na temperaturama iznad 100 °C u zraku i odvija se mehanizam cijepanja lanca. Od posebnog je značaja termo-oksidativna razgradnja koja nastupa na temperaturama iznad 200 °C u prisutnosti kisika i dovodi do smanjenja molekulne mase, viskoznosti i elastičnosti taline, [41, 51].

PLA podliježe razgradnji na temperaturama iznad 200 °C, što se očituje lako uočljivom promjenom boje (postaje blago žut), [29]. Općenito, PLA se toplinski razgrađuje već na temperaturama 10 °C iznad njegovog tališta. Toplinska razgradnja najlakše se uočava kroz smanjenje molekulne mase. Odvija se kroz reakcije hidrolize, reformaciju laktida, oksidativno cijepanje lanca i intermolekulne ili intramolekulne transesterifikacije (kemijska reakcija zamjene organske skupine estera s organskom skupinom alkohola, a može se odvijati između dvije različite molekule ili unutar iste molekule), a nusprodukti toplinske razgradnje su oligomeri PLA ili laktidi, [41]. Djelovanjem mehaničkih sila, PLA se također razgrađuje. U tom slučaju primjećuje se smanjenje molekulne mase i promjena, odnosno slabljenje, mehaničkih svojstava. Potrebno je obratiti posebnu pažnju na termo-mehaničku razgradnju prilikom procesa ekstruzije, [41].

Fotokemijska razgradnja PLA posljedica je izlaganja UV zračenju. Načelo fotokemijske razgradnje je Norrishov tip fotocijepanja koje se odvija fotoionizacijom polimera putem Norrishove reakcije tipa I, praćeno s Norrishovom reakcijom tipa II, odnosno kidanjem lanca. Valna duljina svjetlosti koju apsorbira karbonilna skupina je između 220 i 280 nm. UV zračenjem povećava se hidrofilnost PLA što ga čini podložnijim hidrolizi. Fotokemijskom razgradnjom se smanjuju vlačna čvrstoća i molekulna masa, a PLA postaje krtiji. Fotokemijska razgradnja je

najbrža u početku izlaganja UV zračenju, a nakon određenog vremena se usporava. Fotokemijska razgradnja se odvija po režimu homogene razgradnje, [51].

Biorazgradnja odvija se putem enzimatske i mikrobne razgradnje. Često joj prethodi abiotička hidrolitična razgradnja. Mikroorganizmi probavljaju PLA lučenjem izvanstaničnih enzima PLA depolimeraze, [36]. Enzimatska razgradnja odvija se po režimu erozije površine zbog nemogućnosti difuzije enzima u polimernu matricu, [47]. Neki od enzima koji mogu razgraditi PLA su lipaze, serin proteaze, esteraze, kutinaze i K proteinaze, [36]. PLA je otporniji na mikrobnu razgradnju u usporedbi s ostalim sintetičkim polimerima. Biorazgradnja se može provesti u tlu, u vodenim okolišima i kompostiranjem. PLA se industrijskim kompostiranjem razgrađuje unutar 45-60 dana pri temperaturama između 50 i 60 °C. Razgradnja u tlu je sporija u odnosu na kompost zbog nižih temperatura i manje relativne vlažnosti, [51].

3. BIOKOMPOZITNI FILAMENTI

Općenito govoreći, svaki materijal koji se sastoji od dvije ili više komponenti različitih svojstava i jasne granice između komponenti može se nazivati kompozitnim materijalom. Riječ kompozit znači „sastavljen od različitih dijelova ili tvari“. Kompozitni materijali sastoje se od osnovnog materijala (matrice) i dodatnog materijala (punila).

Matrica je kontinuirana faza koja okružuje druge, disperzirane faze, a može biti metalna, keramička ili polimerna. Prema obliku punila, kompozite dijelimo na kompozite punjene česticama, kompozite punjene vlaknima i strukturne kompozite (slojeviti kompoziti ili laminati i sendvič konstrukcije).

Vlakna se prema podrijetlu dijele na sintetska (staklena, ugljična i sl.) i prirodna. Nadalje, prirodna vlakna mogu biti mineralnog, životinjskog ili biljnog podrijetla. Najpoznatiji primjeri vlakana mineralnog podrijetla su azbestna i bazaltna vlakna, a obzirom na njihovu karcinogenost nisu često u primjeni, [52]. Vlakna životinjskog podrijetla (svila, životinjska dlaka) u slabijoj su upotrebi u odnosu na vlakna biljnog podrijetla (konoplja, lan) jer imaju niže vrijednosti vlačne čvrstoće i tvrdoće, zahtijevaju niže temperature obrade, razgrađuju se pri nižim temperaturama, slabija im je adhezija s polimernom matricom, teže su dostupna i često skuplja, [53-56].

3.1. Biljna vlakna

Dok su vlakna životinjskog podrijetla sastavljena od proteina, biljna vlakna su u najvećoj mjeri sačinjena od celuloze, hemiceluloza i lignina. Udio pojedine komponente ovisi o starosti biljke, uvjetima ekstrakcije, te dijelu biljke koji se ekstrahira, [57]. Celuloza je polisaharid molekulske formule $(C_6H_{10}O_5)_n$, gdje je n stupanj polimerizacije. Dugog je, linearnog i nerazgranatog lanca kojeg izgrađuju molekule glukoze, povezane u mikrofibrile. Hemiceluloze su heterogene skupine polisaharida koje tvore molekule različitih šećera, primjerice ksiloza, manosa, arabinoza i glukoza. Polimerni lanac im je kraći i razgranat. Lignin je neugljikohidratni polifenolni polimer, hidrofoban je i amorfan. Povezuje mikrofibrile celuloze i hemiceluloza, odnosno doprinosi povećanju čvrstoće vlakna, [52, 58-60]. Kako bi se pospješila adhezija biljnih vlakana i polimerne matrice, vlakna se često kemijski modificiraju prije ugradnje u matricu, [60]. Predtretman lužinama ili mercerizacija jedan je od najčešće korištenih postupaka kemijske obrade prirodnih vlakana, [59]. Vlakna se tretiraju natrijevim hidroksidom (NaOH) čime se djelomično uklanjaju lignin i hemiceluloze, a u potpunosti se uklanjaju pektin, vosak, ulja i ostali organski spojevi s površine vlakana, [61]. Ovime se postiže povećanje hrapavosti površine vlakna čime je moguće postići bolju adheziju. Prianjanje je dodatno poboljšano smanjenjem hidrofilnosti vlakna, [62]. Mercirizacijom se može povećati vlačna čvrstoća vlakna, ali je potrebno kontrolirati koncentraciju lužine, vrijeme obrade i temperaturu, [59]. Izbjeljivanjem vlakana vodikovim peroksidom moguće je ukloniti lignin bez oksidativnog oštećenja vlakana, a vlakno je nakon tretmana glatke površine, [61]. Vlakna je moguće modificirati taloženjem silana (zasićenih silicijevih hidrida) na površini vlakana kako bi se povećala hidrofobnost površine i pospješila povezanost s matricom. U literaturi, [58], se navode još i postupci modifikacije vlakana acetiliranjem, esterifikacijom, benzoilacijom.

U tablici 3.1. se nalaze kemijski sastavi najčešće spominjanih biljnih vlakana u literaturi, dok su u tablici 3.2. prikazana svojstva nekih biljnih vlakana u usporedbi sa staklenim, aramidnim i ugljičnim vlaknima, [58-59, 62-64].

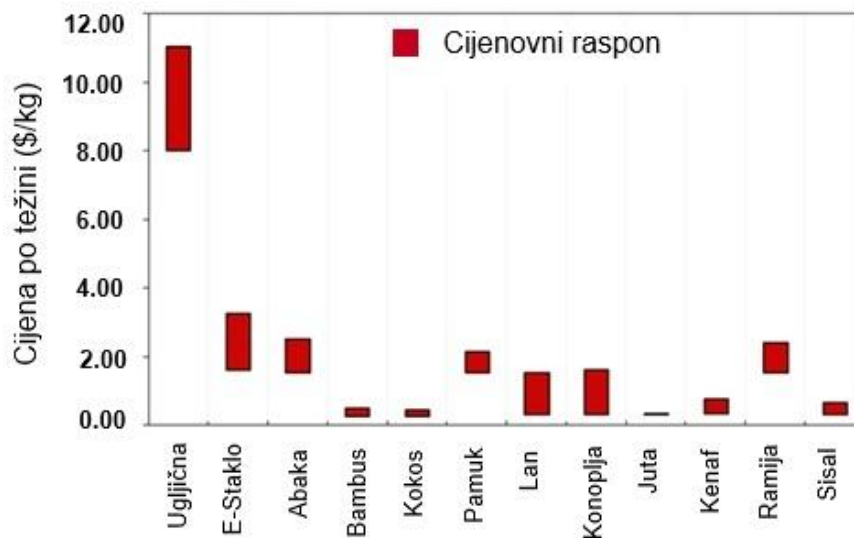
Tablica 3.1. Kemijski sastav nekih prirodnih vlakana

Izvor vlakna	Vrsta vlakna	Celuloza mas. %	Lignin mas. %	Hemiceluloza mas. %	Vosak mas. %	Udio vlage mas. %
Floem (Stabljika)	Konoplja	67 - 76	3 - 10	12 – 22,4	0,8	6,2 - 12
	Lan	71 – 78,5	2,2	18,6 – 20,6	1.7	8 – 12
	Juta	61 - 72	12 - 13	13,6 – 20,4	0,5	12,5 – 13,7
	Kenaf	37 - 57	8 - 21	18 - 24	-	-
	Ramija	68,6 – 76,2	0,6 – 0,7	13,1 – 16,7	0,3	7,5 -17
List	Sisal	65 - 73	5 – 9,9	9 - 12	0.9-2	10-12
	Abaka	56 – 73,81	7 – 15,1	20 - 25	3	5 - 10
Sjeme	Pamuk	85 - 93	-	3 – 5,7	-	10 – 12

Tablica 3.2. Usporedba svojstava nekih prirodnih vlakana sa široko primjenjivim sintetskim vlaknima

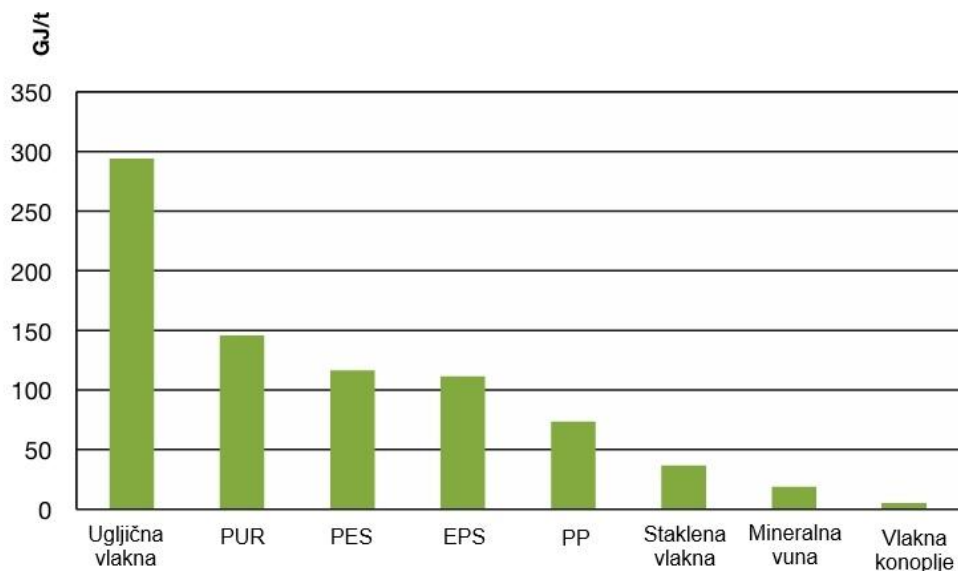
Vlakno	Gustoća g cm ⁻³	Youngov modul GPa	Vlačna čvrstoća MPa	Elongacija (Relativno produljenje) %
Konoplja	1,4 – 1,48	70	550 - 900	1,6
Lan	1,4 – 1,5	27,6 - 80	345 - 1500	1,2 – 3,2
Juta	1,3 – 1,46	10 - 30	393 – 800	1,16 – 1,8
Ramija	1 – 1,5	44 - 128	220 - 938	1,2 – 3,8
Sisal	1,33 – 1,5	9 - 38	468 - 700	2 – 14
Abaka	1,5	41	410 - 857	1,1 – 1,6
Pamuk	1,5 – 1,6	5,5 – 12,6	287 - 800	3 – 10
E - staklo	2,5 – 2,6	70 - 73	2000 - 3500	2,5 - 3
S - staklo	2,5	86	4570	2,8
Aramidna	1,4	63 - 67	3000 - 3150	2,5 – 3,7
Ugljična	1,4 – 1,8	230 - 400	3500 - 5000	1,4 – 1,8

Biokompoziti dosada nisu definirani nijednim standardom, ali se smatra da je biokompozit onaj kompozit čija je barem jedna komponenta biološkog, tj. prirodnog, podrijetla. Točnije, dijelom ekološki prihvatljivi biokompoziti su oni čija je matrica ili punilo prirodnog podrijetla, dok se ekološki prihvatljivima smatraju tzv. „*zeleni kompoziti*“, odnosno oni kompoziti čije su obje komponente prirodnog podrijetla, [65]. Korištenjem biljnih vlakana kao punila i matricu od polilaktidne kiseline, promiče se održivost i smanjuje količina plastičnog otpada. Biljna vlakna široko su dostupna i znatno jeftinija u usporedbi sa sintetičkim vlaknima, što se može primijetiti i na slici 3.1., [66-67].



Slika 3.1. Usporedba cijene sintetičkih i prirodnih vlakana, [67]

Biljna vlakna dolaze iz obnovljivih izvora, biorazgradljiva su i ekološki prihvatljiva stoga se njihovom upotrebom može doprinijeti smanjenju emisija stakleničkih plinova, ali i utroška energije tijekom procesa proizvodnje, [68]. Prema bazi podataka Ecoinvent 3 koja sadrži podatke o utjecajima proizvoda i procesa na okoliš tijekom cijelog životnog ciklusa, a koja se primjenjuje u procjeni održivosti i analizi životnog ciklusa, proizvodnja jedne tone staklenih vlakana emitira 1,7-2,2 tone CO₂, dok se proizvodnjom iste količine prirodnih vlakana emitira 0,5 – 0,7 tona CO₂. Primjenom prirodnih vlakana u proizvodnji kompozita moguće je postići smanjenje ukupnih emisija štetnih plinova za 10-50%, odnosno čak 30-70% ukoliko se uzme u obzir i njihovo skladištenje ugljika. Slika 3.2. prikazuje utrošak energije za proizvodnju jedne tone različitih vlakana. Proizvodnja jedne tone staklenih vlakana zahtjeva sedam puta veći utrošak energije u odnosu na proizvodnju jedne tone vlakana konoplje, [7].



Slika 3.2. Energija potrebna za proizvodnju različitih vlakana, [7]

Obzirom da su biljna vlakna niže gustoće u odnosu na staklena vlakna, moguće je postići smanjenje mase kompozita. Također, biljna vlakna posjeduju dobra električna, akustična i toplinska izolacijska svojstva, [52]. Jako je bitno napomenuti i neabrazivnost biljnih vlakana koja omogućuje manje trošenje alata tijekom obrade i proizvodnje, [68]. Ipak, biljna vlakna predstavljaju izazov zbog svoje hidrofilnosti i osjetljivosti na vlagu. Ovo može otežati povezivanje s hidrofobnim polimernim matricama. Hidrofilnost vlakana moguće je smanjiti modifikacijom vlakana, najčešće kemijskim tretmanima, što povećava cijenu proizvodnje, [58]. Biljna vlakna imaju nisku toplinsku postojanost, trajnost i vatrootpornost. Biljna vlakna počinju se razgrađivati, odnosno gubiti svoja svojstva već pri 170-200 °C, [69]. Još jedan nedostatak biljnih vlakana je varijabilnost u kvaliteti vlakna koja ovisi o uvjetima razvoja biljke i procesnih parametara, [36].

Zeleni kompoziti prikladni su za primjenu u vozilima kod proizvoda nižeg zahtjeva sigurnosti i pouzdanosti, u proizvodnji sportske opreme, dječjih igračaka, medicinskih uređaja i implantata, mobilne elektronike i općenito kod proizvoda kraćeg vijeka trajanja i kraćeg izlaganja težim okolišnim uvjetima, [69]. Također su primjenjivi za pakiranje hrane, kućanske aparate, građevinske ploče i sl., [64].

3.2. PLA ojačan biljnim vlaknima

U tablici 3.3. dan je pregled nekoliko radova koji se bave ekstrudiranim kompozitima na bazi PLA ojačanim biljnim vlaknima. U tablici se nalaze i podaci o kemijskoj modifikaciji vlakana, odnosno jesu li i kako su modificirana vlakna prije dodavanja u PLA matricu. Također, prikazane su veličine vlakana i njihovi maseni udjeli u matrici, te procesni parametri korišteni u postupku izrade filamenata. Dvopužni ekstruderi (*engl. Twin Screw Extruder*) označeni su u tablici kraticom TSE,

dok su jednopusni ekstruderi (*engl. Single Screw Extruder*) označeni kraticom SSE. U konačnici su navedene ključne promjene svojstava kompozita, matrice i/ili vlakana. Slika 3.3. prikazuje SEM slike kompozita s 10, 20 i 30 mas.% vlakana konoplje. Povećanjem masenog udjela vlakana vidljivo se smanjuje adhezija vlakana i matrice. Slikom 3.4. prikazane su SEM slike kompozita čija su vlakna konoplje prije ugradnje u matricu različito tretirana, odnosno kemijski modificirana. Tretmani poboljšavaju adheziju vlakana i matrice, a primjećuje se kako se najbolja adhezija ostvaruje kada su vlakna nakon alkalne modifikacije silanizirana.

Tablica 3.3. Sažetak znanstvenih radova na temu ekstrudiranih kompozita s matricom PLA ojačanom prirodnim vlaknima

PLA	Vlakno	Kemijska modifikacija	Veličina vlakana (d – promjer l – duljina)	Udio vlakana (mas.%)	Procesni parametri	Vrsta ekstrudera	Promjene u odnosu na čisti PLA	Ref.
PLA 3052D (Nature Works, SAD)	Konoplja	Alkalna (NaOH)	$d = 28,3 \pm 8,3 \mu\text{m}$	10 20 30	152 - 183 °C kroz 5 zona miješanja	TSE	Opadanje vlačne čvrstoće i povećanje Youngovog modula s povećanjem udjela vlakana. Porast vrijednosti vlačne čvrstoće i modula elastičnosti uz dodatak 10 mas.%. Vlakana.	[70]
PLA REVODE 190 (Zhejiang Hisun Biomaterials, Kina)	Kokos	Netretirana vlakna	$d = 0,438 \text{ mm}$ $l = 1\text{-}2 \text{ cm}$	30 40 50 60	180 °C	SSE	Povećavanjem masenog udjela vlakna raste modul savijanja (do 65%) i tvrdoća (do 6%), ali opada savojna čvrstoća (do 20%). Najveće povećanje udarne žilavosti primjećuje se za 40 mas.% kokosovih vlakana (2,46 puta).	[71]

PLLA LACEA H-100J (Mitsui Chemical s, Japan)	Bambus	Netretirana vlakna Alkalna (NaOH)	d = 39,2 μm ; l/d = 7,5 d= 18,8 μm ; l/d = 65	40	180 °C	TSE	Smanjenje molekulne mase PLA (skoro 60%) i povećanje stupnja kristalnosti (24%, tj. 16%). Promjena veličine vlakana (promjer se smanjio za 45,7%, odnosno 3,7 %. Omjer l/d smanjio se za 24,odnosno za 82,3%). Nema promjene udarne žilavosti	[72]
/ (Nature Works LLC Ingeo)	Bambus	Netretirana vlakna	B1: l = 3,24 mm, d = 0,26 mm B2: l = 2,12 mm, d = 0,20 mm B3: l = 1,29 mm, d = 0,16 mm B4: l = 0,49 mm, d = 0,08 mm	20 40	190 °C u zoni taljenja i 165 °C u zoni miješanja 100 min ⁻¹ 150 min ⁻¹ 225 min ⁻¹ 300 min ⁻¹	TSE	Smanjenje veličine vlakana (najznačajnije je smanjenje duljine, posebno kod B1 vlakana). Dulja vlakna povećavaju savojnu čvrstoću, kraća vlakna promiču kristalizaciju PLA pri manjim masenim udjelima. Smanjenje vlačne čvrstoće zbog loše adhezije ojačavala i matrice. Vlakana bogatija celulozom posjeduju bolja mehanička svojstva. Niske brzine okretaja ekstrudera dovele su do nehomogenog miješanja komponentata, dok je toplinska deformacija bila veća kod većih vrijednosti broja okretaja.	[73]

PLA Lacty9030 (Shimadzu Co., Japan)	Kenaf	Netretirana vlakna	C-kenaf: l = 3 mm L-kenaf: l = 5 mm	20	184 ± 5 °C	TSE SSE	Povećana brzina kristalizacije PLA dodatkom kenaf vlakana. Zabilježeno je smanjenje molekulne mase PLA i veličine vlakana, što je dovelo do smanjenja savojne čvrstoće (veći pad bilježi se kod mrvljenog C-kenafa). Dolazi do porasta modula savijanja od 70% u slučaju C-kenafa, odnosno 60% kod L-kenafa. Primijećen je porast vrijednosti udarne žilavosti prilikom ekstruzije jednopužnim ekstruderom kod L-kenafa.	[74]
Biomer L9000 (Biomer, Njemačka)	Kenaf	Netretirana vlakna	d _{avg} = 70 - 250 µm	20	170 - 190 °C kroz 4 zone miješanja 40 min ⁻¹	TSE	Modul savijanja povećan je za 32,4%, dok je savojna čvrstoća smanjena za 18,2%, a udarna žilavost za 8%. Dodatak vlakana smanjio je toplinsku stabilnost i temperaturu početka razgradnje čistog PLA. Brzina razgradnje je također povećana dodatkom kenaf vlakana.	[75]
PLA 3051D (Nature Works, SAD)	Abaka	Netretirana vlakna	d = 150 ± 50 µm	30	190 °C 20-30 min ⁻¹	TSE	Vlačna čvrstoća veća je 1,2 puta, modul elastičnosti 2,24 puta, a udarna žilavost 2,3 puta u odnosu na čisti PLA.	[76]

PLA 3001D (Nature Works, SAD)	Sisal	Netretirana vlakna Alkalna (NaOH) Izbjeljivanje	-	5 10 15 20 25	190 - 210 °C	-	Elongacija se smanjuje do 15 mas.% vlakna, nakon čega vrijednosti elongacije stagniraju. Vlačna čvrstoća i savojna čvrstoća povećavaju se do 20 mas.%, a kompoziti s tretiranim vlaknima postižu 8,3% veće vrijednosti vlačne čvrstoće. Netretirani kompoziti pokazuju povećanje udarne žilavosti od 111,5%. Tretiranje vlakana dovodi do smanjenja apsorpcije vode i sporije razgradnje .	[61]
PLA 3260HP (Nature Works, SAD)	Sisal	Netretirana vlakna	l = 3 mm l = 8 mm	30	185 °C 60 min ⁻¹	SSE	Primijećeno je oštećenje vlakana u vidu skraćanja duljine, posebno kod duljih vlakana. Kraća vlakna imaju bolju disperziju u matrici, postižu veće vrijednosti vlačne čvrstoće i savojne čvrstoće, te niže vrijednosti udarne žilavosti u odnosu na dulja vlakna.	[77]

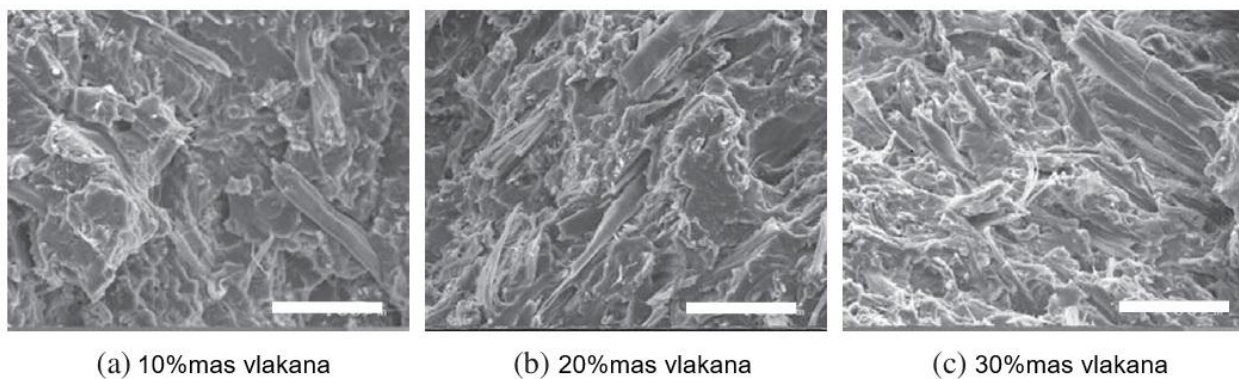
PLA 6060D (Nature Works, SAD)	Lan	Netretirana vlakna Alkalna (NaOH) Graftiranje maleinskim anhidridom (MF) Silanizacija (SF)	$d_{avg} = 10 - 20$ μm $l = 5 \text{ mm}$	-	170-175 °C 150 min ⁻¹	TSE	Vlačna čvrstoća se nije znatno promijenila dodatkom tretiranih vlakana, dok se modul elastičnosti povećao (osobito dodatkom netretiranih vlakana). Udarne žilavost blago se povećala dodatkom vlakana, a elongacija znatno (najviše kod silaniziranih vlakana). Iako je alkalni tretman povećao hrapavost površine vlakana, adhezija je veća kod MF i SF vlakana.	[78]
---	-----	---	--	---	---	-----	--	------

PLA 3001D (Nature Works, SAD)	Juta	Netretirana vlakna Alkalna (NaOH) Alkalna (NaOH) i silanizacija	d = 40-46 μm l = 2,3-2,6 mm	30	60 - 200 °C kroz 9 zona miješanja	TSE	Dodatak jutenih vlakana nije utjecao na staklište i talište, ali se povećao stupanj kristalizacije u odnosu na čisti PLA (najviše kod alkalnog tretmana praćenog silanizacijom). Adhezija vlakana i matrice bolja je nakon alkalnog tretmana, a najbolja nakon alkalnog tretmana praćenog silanizacijom. Vlačna čvrstoća, modul elastičnosti i udarna žilavost povećali su se, a elongacija se smanjila dodatkom vlakana. Najveća promjena svojstava primjećuje se kod vlakana tretiranih NaOH i zatim silaniziranih (41,4 % veća vlačna čvrstoća, 31,8% veći modul elastičnosti, 55,6% veća udarna žilavost, 37,2% manja elongacija u odnosu na čisti PLA).	[79]
---	------	--	---	----	---	-----	---	------

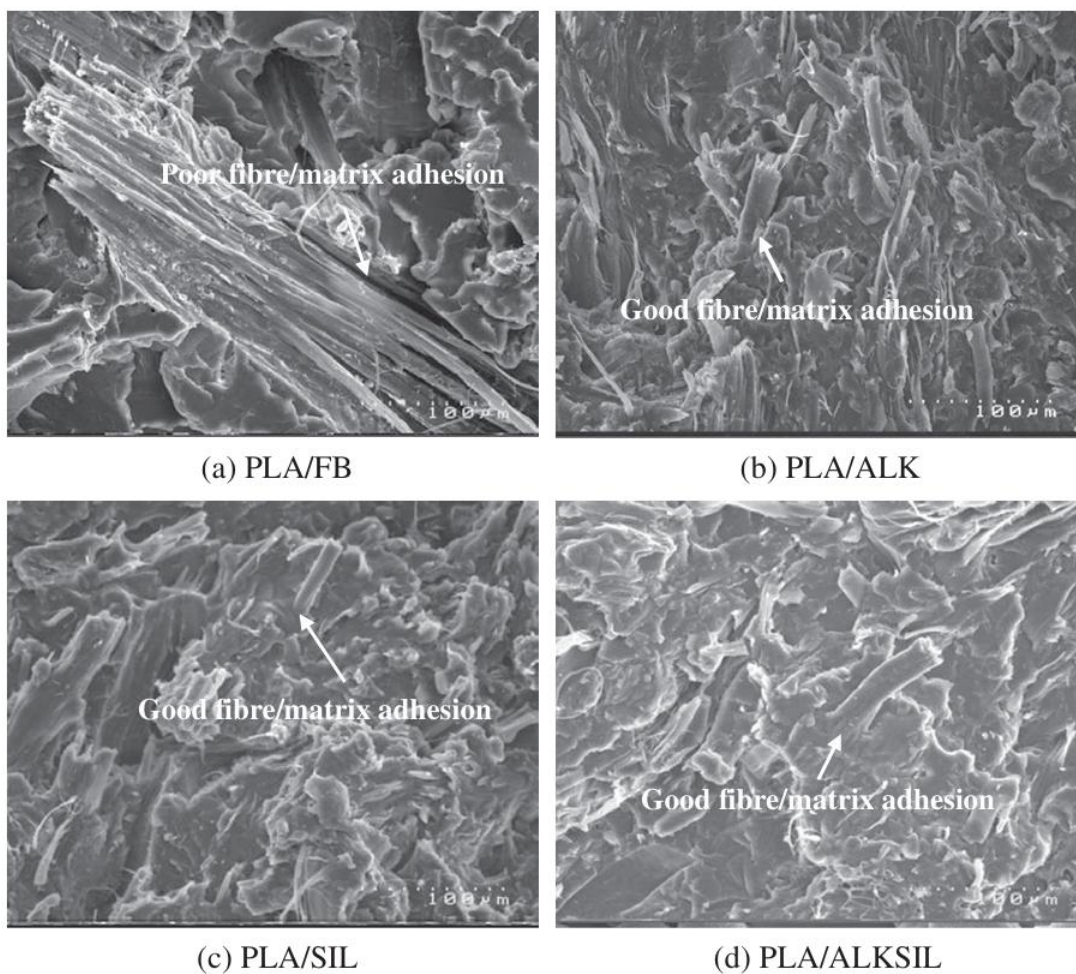
PLA 2003D (Nature Works, SAD)	Juta	Netretirana vlakna Alkalna (NaOH) Graftiranje maleinskim anhidridom Gamma zračenje	$d_{avg} = 48,08 \pm 7,6 \mu m$ $l_{avg} = 1,15 \pm 0,32 mm$	5 10	180 °C u zoni dobave materijala i 190 °C u zoni miješanja 40 min ⁻¹	SSE	Povećanjem masenog udjela vlakana dolazi do minimalnog smanjenja toplinske stabilnosti. Svi uzorci pokazali su pad vlačne čvrstoće koji je posebno primjetan za 5 mas.% jutenih vlakana, te niže vrijednosti elongacije (smanjenje od 77,8%). Modul elastičnosti povećao se samo kod uzoraka s 10 mas.% jutenih vlakana, najviše kod onih tretiranih gamma zračenjem s 50 kGy (povećanje od 47,8%). SEM slikama uzoraka potvrđena je loša adhezija vlakana i matrice, osim kod uzorka s 10 mas.% vlakana tretiranih gamma zračenjem s 50 kGy.	[80]
---	------	---	---	---------	---	-----	--	------

POLLAI T (Fortum, Finska)	Lan	/	/	30 40	170 - 200 °C kroz 11 zona miješanja 250 min ⁻¹	TSE	Povećanjem masenog udjela vlakana smanjuje se vlačna čvrstoća (30 mas.% vlakana povećava vlačnu čvrstoću za samo 6%, dok se za 40 mas.% smanjuje za 12%). Modul elastičnosti veći je 2,44 puta u odnosu na modul elastičnosti čistog PLA, ali se povećanjem mas.% vlakana smanjuje. Nije došlo do razgradnje matrice prilikom ekstruzije, vlakna su dobro raspršena u matrici ali je SEM mikroskopijom uočena loša adhezija matrice i vlakana. Omekšavalo triacetin negativno je utjecao na svojstva kompozita (povećao je krhkost vlakana).	[81]
------------------------------------	-----	---	---	----------	--	-----	--	------

PLA 4042D (Nature Works, SAD)	Abaka	/	d = 10-30 μm	30	200°C 100 min ⁻¹ 180 °C 20 min ⁻¹	TSE SSE	Dodatkom abaka vlakana rastu vrijednosti vlačne i savojne čvrstoće (za 17,5%, odnosno 13,8%), te se primjećuje znatan rast modula elastičnosti (2,4 puta veći) i savijanja (2,1 puta veći). Udarne žilavost veća je 2,4 puta pri 23 °C, odnosno 1,9 puta pri -30 °C. SEM mikrofotografijom pokazana je relativno dobra adhezija vlakana s PLA matricom zahvaljujući većoj površinskoj hrapavosti vlakana Oštećenje vlakana (smanjenje duljine) je značajno nakon ekstruzije u jednopužnom ekstruderu.	[82]
PLA 4042D (Nature Works, SAD)	Konoplja	Netretirana vlakna Alkalna (NaOH) Silanizacija	l = 4,9 mm	10 20 30	/	TSE	Povećanjem masenog udjela vlakana povećava se vlačna čvrstoća, modul elastičnosti i udarna žilavost, najviše kod vlakana s alkalnom modifikacijom (vlačna čvrstoća je 10,5% veća, modul elastičnosti 8,2% veći, a udarna žilavost 12% veća u odnosu na kompozit s netretiranim vlaknima jednakog masenog udjela). Najbolja adhezija vlakana i matrice postiže se alkalnim tretmanom.	[83]



Slika 3.3 SEM slike površine vlačnog loma kompozita PLA i netretiranih konopljinih vlakana pri različitim masenim udjelima vlakana, [83]



Slika 3.4. SEM slike površine vlačnog loma kompozita PLA i a) netretiranih, b) alkaliziranih, c) silaniziranih, d) alkaliziranih i potom silaniziranih vlakana konoplje, [83]

4. EKSTRUZIJA FILAMENATA

Ekstruzija je postupak u kojem se rastaljeni materijal istiskuje iz komore kroz alat određenog oblika, tako proizvodeći predmete traženog poprečnog presjeka. Ekstruzija polimera jedan je od primarnih načina proizvodnje polimernih predmeta, [84]. Radi se o postupku često korištenom u maloserijskoj i velikoserijskoj proizvodnji. Iako se ekstruzijom najčešće izrađuju filamenti za 3D ispis, ovim postupkom se, između ostalog, izrađuju još i polimerne cijevi, profili, filmovi, itd., [85].

Ekstruderi se obzirom na broj vijaka mogu podijeliti na jednopužne, dvopužne i višepužne. Jednopužni ekstruderi mogu imati glatki ili užljebljeni cilindar (*engl. barrel*) kako bi se pospješilo miješanje, [84]. Dvopužni ekstruderi dijele se na ko-rotirajuće (*engl. Co-rotating*) i kontra-rotirajuće (*engl. Counter-rotating*) ovisno o smjeru zakretanja vijaka, odnosno na one koji su međusobno u zahvatu (*engl. Intermeshing*) i one koji nisu u zahvatu (*engl. Non-intermeshing*). Vijci dvopužnog ekstrudera mogu biti cilindričnog ili koničnog oblika, jednake ili različite duljine, [86]. Kada je riječ o višepužnim ekstruderima, mogu se podijeliti na one kod kojih se rotira središnje vratilo ili one kod kojih je središnje vratilo statično, [87].

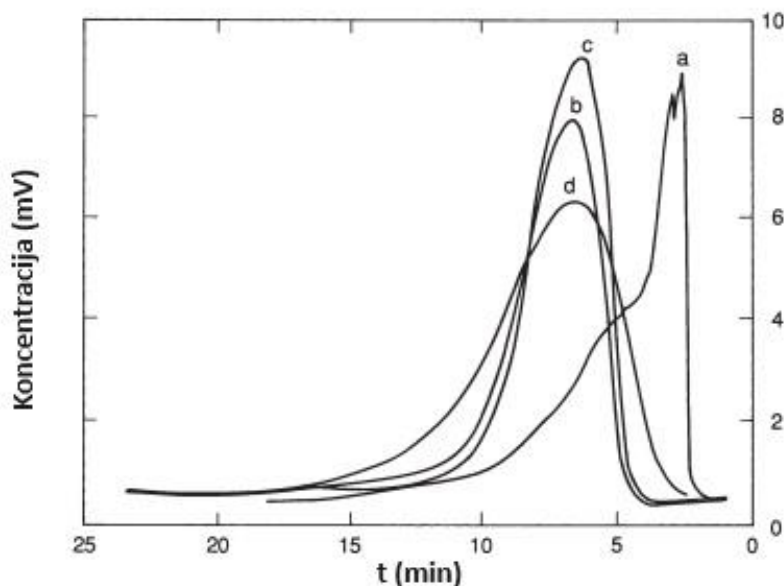
Miješanje taline je slabije kod jednopužnih ekstrudera u odnosu na miješanje kod dvopužnih ekstrudera, a taljenje je sporije. Senanayake i Clarke zaključili su, uspoređujući jednopužni i dvopužni ekstruder, kako su jednopužni ekstruderi jednostavnije konstruirani, ali je vjerojatnije da će se prilikom obrade materijala pojaviti začepljenje unutar cilindra, tj. komore, [88]. White i Kim navode kako će dvopužni ekstruder imati 3 puta veću količinu izlaznog materijala od jednopužnog ekstrudera slične veličine i brzine vijka (*engl. Screw speed*), [89]. Ekstruderi se uglavnom pune krutim polimerima u obliku praha ili granula, iako je moguće puniti ih i rastaljenim polimerima. Dobava materijala u komoru za ekstruziju se kod jednopužnih ekstrudera odvija gravitacijskim dopremanjem (*engl. Flood-feeding*), dok se kod dvopužnih ekstrudera dobava materijala odvija doziranjem materijala „u obrocima“ (*engl. Starve-feeding*), [84].

Tijek materijala u procesu može se podijeliti u 4 segmenta: (i) dobava materijala, (ii) transport materijala, (iii) istiskivanje kroz alat, tj. matricu, (iv) izlaz iz alata. Općenito govoreći, ekstruzijski kanal dijeli se na zonu punjenja, prijelaznu zonu i zonu miješanja taline, [90].

Svojstva ekstrudiranog proizvoda prvenstveno ovise o vrsti ekstrudera korištenog u proizvodnom procesu, te o vrsti korištenog materijala. Različiti polimeri imaju različite viskoznosti, temperature taljenja i druge karakteristike koje utječu na ekstruziju, a dodatak stabilizatora, boja i punila, dodatno utječe na konačna svojstva i kvalitetu proizvoda. Duljina cilindra utječe na vrijeme zadržavanja i učinkovitost miješanja i taljenja polimera, dok različite geometrije vijaka (npr. promjer, duljina, odnos duljine prema promjeru) značajno utječu na učinkovitost miješanja, taljenja i transporta polimera. Korištenjem vijka manjeg promjera ostvaruju se bolje karakteristike prijenosa topline. Parametri procesa kojima se najčešće manipulira, neovisno o prethodno navedenim utjecajnim parametrima, su temperatura ekstruzije, brzina okretaja vijaka (*engl. Screw speed*), brzina dobave materijala (*engl. Feed rate*) i distribucija vremena zadržavanja (*engl. Residence Time Distribution, RTD*), [90]. Preniska temperatura ekstruzije može dovesti do djelomične nerastaljenosti materijala u cilindru što može uzrokovati povećanje tlakova u ekstruderu i nedovoljno homogeniziran materijal na izlazu iz alata. Ipak, previsoke temperature mogu dovesti do toplinske razgradnje čime će svojstva polimera biti značajno izmijenjena. Kod odabira brzine vrtnje vijaka potrebno je imati na umu kako će visoke brzine okretaja za posljedicu

imati mehaničku razgradnju polimera. Međutim, veće brzine vrtnje će dovesti do povećanja protoka materijala kroz ekstruder i time skratiti vrijeme procesa. Predugo vrijeme zadržavanja također može dovesti do termo-mehaničke razgradnje, dok prekratko vrijeme zadržavanja može imati utjecaja na homogenost ekstrudiranog materijala.

Sakai i suradnici uspoređivali su raspodjelu vremena zadržavanja u dvopužnim ekstruderima s ko-rotacijskim vijcima i s kontra-rotacijskim vijcima, te pokazali kako je potrebno vrijeme zadržavanja kraće kod ekstrudera s kontra-rotacijskim vijcima, [91]. Shon i suradnici također navode kako je vrijeme zadržavanja kraće kod dvopužnih ekstrudera s kontra-rotirajućim vijcima koji su međusobno u zahvatu, [92]. Slika 4.1. prikazuje raspodjelu vremena zadržavanja ovisno o vrsti ekstrudera, gdje su prikazane krivulje za (a) jednopužni ekstruder, (b) dvopužni ekstruder s vijcima koji nisu međusobno u zahvatu, (c) dvopužni ekstruder s kontra-rotirajućim vijcima koji su međusobno u zahvatu i (d) dvopužni ekstruder s ko-rotirajućim vijcima koji su međusobno u zahvatu.



Slika 4.1. Raspodjela vremena zadržavanja ovisno o vrsti ekstrudera, [89]

Singhanian i suradnici kao kritične parametre za utvrđivanje promjene svojstva polimera, među ostalim, navode staklište, talište i temperaturu početka razgradnje, [93]. Metode kojima se ova svojstva mogu odrediti su diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC), termo-mehanička analiza (TMA) i termogravimetrijska analiza (TGA), ali je od iznimne važnosti povezati promjenu svojstava s promjenom strukture polimera pri čemu se često koristi infracrvena spektroskopija (IR, *engl. Infrared spectroscopy*).

Diferencijalni pretražni kalorimetar (DSC) je uređaj za toplinsku analizu koji mjeri temperaturu i toplinski tok koji su povezani s temperaturnim prijelazima materijala u funkciji vremena i temperature. Tijekom procesa zagrijavanja ili hlađenja, DSC određuje koliko topline

uzorak emitira ili apsorbira, uspoređujući temperaturne razlike između uzorka i referentnog materijala, [94]. Termogravimetrijska analiza (TGA) mjeri promjenu mase uzorka s promjenom temperature zbog fizikalnih procesa ili kemijskih reakcija (npr. isparavanje, razgradnja, oksidacija), [95]. Osnovni dio termogravimetra je termovaga kroz koju protječe inertni ili reaktivni plin. Rezultati termogravimetrije mogu se prikazati u obliku TG (termogravimetrijske) ili DTG (derivirane termogravimetrijske) krivulje. TG krivulja prikazuje gubitak mase u ovisnosti o temperaturi ili vremenu. DTG krivulja prikazuje brzinu gubitka mase u ovisnosti o temperaturi ili vremenu, [11]. Infracrvena spektroskopija (IR) je metoda koja proučava interakciju infracrvenog zračenja s tvari, dajući uvid u kemijsku prirodu i molekulsku strukturu te tvari. Analizom položaja i intenziteta vrpce u IR spektru moguće je detaljno razjasniti strukturu molekula. Spektri se najčešće dobivaju mjerenjem apsorpcije IR zračenja, iako se koriste i metode emisije i refleksije, [96]. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) je napredna tehnika infracrvene spektroskopije koja koristi Fourierovu transformaciju za obradu podataka. Za razliku od tradicionalnih metoda infracrvene spektroskopije, gdje se apsorpcija mjeri jednu po jednu frekvenciju, FTIR omogućuje mjerenje svih frekvencija infracrvenog spektra istovremeno, [97].

Mysiukiewicz i suradnici ispitivali su utjecaj procesnih parametara ekstruzije (temperatura i brzina okretaja vijaka ekstrudera) na strukturu i svojstva različitih vrsta PLA. Pokazali su kako će najlošiji utjecaj na svojstva polimera imati kombinacija niske brzine vrtnje vijaka i visoke temperature ekstruzije, te da su manje viskozne vrste PLA manje osjetljive na promjenu procesnih parametara. FTIR analiza pokazala je kako promjena procesnih parametara nije dovela do pojave novih vibracijskih vrpce, ali je dovela do promjene u njihovom intenzitetu. Sve vibracijske vrpce obrađenih uzoraka bile su usporedive sa FTIR spektrom granulata. Najizraženije promjene zabilježene su na vrpce pri 1750 cm^{-1} , koji odgovara istezanju karbonilne skupine. TGA je pokazala kako su najznačajnije promjene u temperaturi početka razgradnje pokazale vrste amornog PLA s niskim indeksom tečenja taline, MFI (*engl. Melt Flow Index*), [98]. Galvez i suradnici ispitivali su utjecaj temperature ekstruzije i brzine okretaja vijaka na termo-mehanička svojstva PLA omekšanog acetil tributil citratom (ATBC). Vlačni test pokazao je kako će omekšavalo ATBC poboljšati sposobnost deformacije i žilavost PLA, a najbolja mehanička svojstva postignuta su u mješavine PLA-ATBC s 20mas.% ATBC pri 60 min^{-1} . FTIR analizom pokazano je kako će vibracijske vrpce pri 2995 i 2950 cm^{-1} , koje odgovaraju C-H alifatskom simetričnom i asimetričnom istezanju, povećavati s većom količinom ATBC. Pri 1750 cm^{-1} pojavljuje se karbonilna vrpca istezanja, pokazujući porast intenziteta zbog prisutnosti ATBC u PLA. Ne javljaju se nove vibracijske vrpce, već se promjenom procesnih parametara mijenja intenzitet postojećih, što može ukazivati na narušavanje toplinske postojanosti materijala. TG pokazuje kako se toplinska postojanost uzoraka smanjivala s povećanjem udjela omekšala pri 60 i 150 min^{-1} , [99]. De Melo i suradnici istraživali su ovisnost vremena zadržavanja o broju gnjetućih elemenata vijaka, brzini okretaja vijaka i brzini dobave materijala. Pokazali su kako je brzina dobave materijala najutjecajniji parametar, zatim broj gnjetućih elemenata vijaka i brzina okretaja vijaka. Vrijeme zadržavanja opada s povećanjem brzine dobave materijala, a smanjuje se s povećanjem brzine okretaja vijaka i s povećanjem gnjetućih elemenata vijaka, [100]. Aldhafeeri i suradnici istražili su učinak dvopužnog i četveropužnog vijka na razgradnju PLA. Pokazano je kako se molekulna masa PLA smanjuje linearno s povećanjem vremena zadržavanja, a povećanjem brzine dobave materijala u četveropužni ekstruder smanjeno je vrijeme zadržavanja, a time i razgradnja PLA. FTIR je potvrdio da je glavni mehanizam razgradnje cijepanje glavnog lanca, te da se s većim vremenom zadržavanja došlo i do većeg stupnja razgradnje, [101]. Plavec i suradnici ispitali su učinak višestruke obrade mješavine PLA i poli(hidroksi-butirata) (PHB), te pokazali kako će se

ispitivani materijal razgraditi tijekom miješanja i višestruke obrade ali bez značajne promjene u termo-fizikalnim svojstvima ili negativnog utjecaja na čvrstoću uzoraka, [102]. Kosmalska i suradnici ispitali su utjecaj temperature ekstruzije, dizajna i broja okretaja vijaka dvopužnog ekstrudera na razgradnju PLA. Reološka mjerenja pokazala su kako će pri visokim temperaturama ekstruzije (250 °C) i velikog broja okretaja vijaka (600 min⁻¹) s 4 zone miješanja doći do termo-mehaničke razgradnje PLA. Na pogoršanje svojstava najveći utjecaj ima pogrešno izabran dizajn vijaka u odnosu na temperaturu ekstruzije i broj okretaja vijaka, odnosno pokazano je kako je manje štetna ekstruzija s vijcima s dvije zone miješanja pri temperaturi 210 °C i brzini od 200 min⁻¹, [103]. Gunning i suradnici ispitivali su utjecaj dizajna vijaka i različitih duljina zona miješanja s različitim temperaturnim profilima na mehanička svojstva PLA s dodacima vlakana konoplje, jute ili liocela. Kompoziti proizvedeni korištenjem različitih temperaturnih profila imaju različita mehanička svojstva, a najbolja svojstva postižu se korištenjem niskotemperaturnog profila proizvodnje, [104].

4.1. Usporedba PLA i drugih komercijalno dostupnih polimera za proizvodnju filamenata za 3D printanje

Prema izvješću globalne konzultantske tvrtke *Mordor Intelligence* iz 2023. godine, najzastupljeniji polimeri korišteni u proizvodnji filamenata su poli(etilen-tereftalat) (PET), polilaktidna kiselina (PLA), akrilonitril-butadien-stiren (ABS) i poliamid (PA). Daljnjim pregledom literature, [105-107], uz navedene polimere, spominju se još polipropilen (PP), polikarbonat (PC) i poli(eter-eter-keton) (PEEK) kao često korišteni polimeri u proizvodnji filamenata. U Tablici 4.3. prikazana je usporedba prosječnih vrijednosti svojstava navedenih polimera prema *MatWeb* bazi podataka, ali i cijena već izrađenog filamenata za 3D printanje.

Tablica 4.1. Svojstva najčešće korištenih polimera u izradi filamenata za 3D printanje

Svojstvo \ Materijal		ABS	PET	PLA	Nylon 6 (PA)	PP	PC	PEEK
Gustoća	g cm^{-3}	1,07	1,36	1,3	1,15	0,931	1,2	1,34
Talište	$^{\circ}\text{C}$	260	246	154	220	160	282	340
Staklište	$^{\circ}\text{C}$	108	75,4	57,1	40,5	/	/	147
Elongacija	%	48,4	67,3	69,4	41,1	159	88,6	25,8
Modul elastičnosti	GPa	2,04	3,25	2,35	2,96	1,69	2,31	3,88
Vlačna čvrstoća	MPa	38,6	63,1	57,3	75,8	29,5	65,9	98,9
Tvrdoća	Rockwell R	106	114	105	113	94,6	119	121
Udar na žilavost Charpy bez zarez	J cm^{-2}	15,4	5,8	2,56	5	7,51	7	8,47
MFI	g/10 min	6,37	43	12,8	/	28,9	8,79	29,1
Toplinska vodljivost	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	0,171	0,266	0,0439	0,271	/	0,199	0,299
Linearni koeficijent toplinskog širenja	$\mu\text{m m}^{-1} \text{C}^{-1}$	82,8	65,3	114	85,9	114	64,9	52,9
Temperatura FDM ispisa	$^{\circ}\text{C}$	169	219	184	/	209	288	290
Srednja cijena filameta promjera 1,75 mm (3Djake)	€/kg	30	55	33	78	65	70	450*
*prema 3D4Makers								

U usporedbi s ostalim polimerima navedenim u Tablici 4.3., PLA je jedini biorazgradljiv. Zbog niskih vrijednosti tališta, tijekom FDM postupka, PLA filament ispisuje se pri nižim temperaturama čime je PLA lako primjenjiv i iskoristiv u širokom spektru primjena. ABS i PLA ispisuju se na sličnim temperaturama i približno su istih cijena, ali PLA ima veću vlačnu čvrstoću, elastičniji je i viskozniji. Više vrijednosti toplinske vodljivosti idu u korist većoj brzini hlađenja i boljem prianjanju slojeva tijekom ispisa, a PLA ima najveće vrijednosti toplinske vodljivosti među navedenim polimerima. Općenito, promatrajući Tablicu 4.3. može se zaključiti kako je za širu primjenu najpovoljniji izbor PLA kojim se uz manje uložene energije mogu postići dobra svojstva ispisanog proizvoda. Ipak, PLA, uz PP, ima najveći linearni koeficijent toplinskog širenja što može dovesti do deformacija prilikom FDM ispisa. Također, PLA ima najmanju udarnu žilavost od svih gore navedenih polimera, pa se javlja zahtjev za poboljšanjem njegovih svojstava. Poboljšanje svojstava PLA kao što su žilavost, vlačna čvrstoća, elongacija i toplinska stabilnost postiže se dodavanjem raznih dodataka (npr. omekšavala, punila) ili miješanjem s drugim polimerima, [41], [44]. Poboljšanje svojstava PLA često ide u smjeru dodavanja ojačavala, npr. staklenih, ugljičnih ili prirodnih vlakana. Svaki dodatak koji i sam nije biorazgradljiv, može smanjiti ili onemogućiti biorazgradljivost PLA.

ZAKLJUČAK

Otkako se komercijalno proizvode polimerni materijali, odnosno u posljednjih 70 godina, reciklirano je 570 milijuna tona polimernog otpada ili samo 9% ukupno proizvedenih polimera. Polimerni otpad se teško razgrađuje u okolišu, što je dovelo do pojave mikroplastike svuda oko nas, pa čak i u nama. Zbrinjavanje polimernog otpada goruća je tema vodećih svjetskih sila posljednjih godina. Europska unija vidi razvoj alternativnih materijala kao moguće rješenje trenutnog i budućih problema polimernog otpada.

U ovom radu dan je pregled literature o ekstruziji biokompozitnih filamenata s matricom od polilaktidne kiseline ojačane biljnim vlaknima za primjenu u FDM postupku aditivne proizvodnje. PLA je biorazgradljiv materijal koji se dobiva iz prirodnih izvora i može se industrijski kompostirati. Ima nisko talište, postiže dobru adheziju slojeva tijekom 3D ispisa, ima dobre vrijednosti vlačne čvrstoće, modula elastičnosti i savojne čvrstoće u usporedbi s drugim polimerima korištenima u FDM postupku. Jako je jednostavan za primjenu u FDM postupku, lako dostupan i nije skup. Zbog niske udarne žilavosti, istraživanja su usmjerena na dodatak raznih punila u PLA matricu. Kombinacija FDM tehnologije i biokompozitnih filamenata s PLA matricom i biljnim vlaknima predstavlja tehnološki, ekološki i ekonomski povoljno rješenje za održivu proizvodnju i prelazak na kružnu ekonomiju.

Dodavanjem biljnih vlakana u PLA matricu moguće je izmijeniti mehanička, toplinska i fizikalna svojstva čistog PLA. Promjena svojstava ovisi o vrsti dodanih vlakana, masenom udjelu, veličini i obliku vlakana, te potencijalno primijenjenoj kemijskoj modifikaciji vlakana. Vlakna bogatija celulozom dovode to većih vrijednosti vlačne i savojne čvrstoće, te modula elastičnosti. Dodatkom vlakana se općenito smanjuje elongacija kompozita, a toplinska stabilnost se ne mijenja značajno. Kemijske modifikacije vlakana mogu dovesti do poboljšanja adhezije punila i matrice, a alkalna modifikacija se posebno ističe u promicanju dobre adhezije matrice i punila. Izbor vrste ekstrudera i procesnih parametara vrlo je značajan. Dvopužnim ekstruderima postiže se bolja homogenizacija. Previsoke temperature ekstruzije i prevelike brzine okretaja vijaka mogu dovesti do razgradnje PLA matrice i skraćanja duljine vlakana, što nije povoljno. S druge strane, preniskim temperaturama i premalim brzinama okretaja vijaka ne postiže se dobra homogenizacija. Biljna vlakna su ekonomski i energetski povoljnija od sintetskih, te ne narušavaju biorazgradljivost PLA matrice. Osim već spomenutog utjecaja temperature i brzine okretaja vijaka ekstrudera, potrebno je tijekom procesa izrade filamenta pravilno podesiti vrijeme zadržavanja taline u cilindru ekstrudera. Što se talina duže zadržava u ekstruderu, veća je mogućnost da dođe do termo-mehaničke razgradnje polimerne matrice.

Ekstruzija biokompozitnih filamenata s PLA matricom i biljnim vlaknima nosi niz izazova, npr. loša adhezija matrice i vlakana zbog hidrofobnosti PLA matrice i hidrofilne prirode vlakana, stvaranje aglomeracija vlakana u matrici uslijed nedovoljne homogenizacije smjese i termo-mehanička razgradnja polimerne matrice tijekom ekstruzije. Ovi izazovi mogu se premostiti istraživanjem utjecaja kemijskih modifikacija na adheziju matrice i punila, optimizacijom procesnih parametara tijekom ekstruzije (temperatura ekstruzije, brzina okretaja vijaka, vrijeme zadržavanja u cilindru ekstrudera), pravilnim odabirom vrste ekstrudera i

geometrije njegovih vijaka, odabirom najpovoljnijih biljnih vlakana, te optimizacijom masenog udjela vlakana u matrici.

Daljnjim istraživanjima ovog područja, proizvodnjom i upotrebom biokompozitnih filamenata moguće je ostvariti pozitivne rezultate u smanjenju polimernog otpada, prelasku na kružno gospodarstvo i diversifikaciji izvora sirovina za proizvodnju polimernih materijala.

LITERATURA

- [1] Plastics Europe: „Plastics – the fast Facts 2024“, s Interneta, <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-fast-facts-2024/>, 02.06.2025.
- [2] Europska komisija: „Europska strategija za plastiku u kružnom gospodarstvu“, Komunikacija komisije europskom parlamentu, vijeću, europskom gospodarskom i socijalnom odboru i odboru regija, Europska komisija, Strasbourg, 16.01.2018.
- [3] Geyer, R.; Jambeck, J. R.; Lavender Law, K.: „Production, use, and fate of all plastics ever made“, *Sci Adv.*, 3 (7), e1700782, 2017.
- [4] Bule, K. i dr.: „Mikroplastika u morskom okolišu Jadrana“, *Kemija u industriji*, 69 (5-6), str. 303.-310., 2020.
- [5] Jovičić, N. i dr.: „Biokompoziti kao proizvodi u biogospodarstvu“, *Zbornik radova 55. hrvatskog i 15. međunarodnog simpozija agronoma*, Vodice, Hrvatska, 16.-21. veljače 2020., Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, Hrvatska, str. 563.-568.
- [6] Jim Jem, K.; Tan, B.: „The development and challenges of poly (lactic acid) and poly (glycolic acid)“, *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 3 (2), str. 60.-70., 2020.
- [7] Barth, M.; Carus, M.: „Carbon Footprint and Sustainability of Different Natural Fibres for Biocomposites and Insulation Material“, *Renewable Carbon*, nova-Institut GmbH, 2015.
- [8] G. Cukor: „Aditivna proizvodnja“, Rijeka, 2011.
- [9] Lee, C. H. i dr.: „Potential for Natural Fiber Reinforcement in PLA Polymer Filaments for Fused Deposition Modeling (FDM) Additive Manufacturing: A Review“, *Polymers*, 13 (9), 1407, 2021.
- [10] Godec, D.; Šercer, M.: „Aditivna proizvodnja“, *Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu*, Zagreb, 2015.
- [11] Kovačić, T.: „Struktura i svojstva polimera“, *Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu*, Split, 2010.
- [12] Rogić, A.; Čatić, I.; Godec, D.: „Polimeri i polimerne tvorevine“, *Društvo za plastiku i gumu*, Zagreb, 2008.
- [13] Mariod, A. A.: „Extraction, Purification, and Modification of Natural Polymers“, *Natural Polymers: Industry Techniques and Applications*, 1. izd., Olatunji, O., str. 63–91., Springer Cham, 2016.
- [14] Vale, A. C. i dr.: „Extraction of Natural-Based Raw Materials Towards the Production of Sustainable Man-Made Organic Fibres“, *Polymers*, 16 (24), 3602, 2024.
- [15] Huang, L. i dr.: „A Review of the Role of Extracellular Polymeric Substances (EPS) in Wastewater Treatment Systems“, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 19 (19), 12191, 2022.

- [16] Ghosh, S. i dr.: „Bacterial Biopolymer: Its Role in Pathogenesis to Effective Biomaterials“, *Polymers*, 13 (8), 1242, 2021.
- [17] Vigneswari, S. i dr.: „Recent advances in the biosynthesis of polyhydroxyalkanoates from lignocellulosic feedstocks“, *Life*, 11 (8), 807, 2021.
- [18] Vroman, I.; Tighzert, L.: „Biodegradable polymers“, *Materials*, 2 (2), str. 307.-344., 2009.
- [19] Kulkarni, A.; Dasari, H.: „Current Status of Methods Used In Degradation of Polymers: A Review“, *MATEC Web of Conferences*, 144, 02023, 2018.
- [20] Basu, P.: „Hydrothermal Gasification of Biomass“, u *Biomass Gasification Design Handbook*, str. 229.-267., Elsevier, 2010.
- [21] Zhang, Y. i dr.: „Marine biodegradation of plastic films by *Alcanivorax* under various ambient temperatures: Bacterial enrichment, morphology alteration, and release of degradation products“, *Science of The Total Environment*, 917, 170527, 2024.
- [22] Christ, N. i dr.: „Characterization and Simulation of the Interface between a Continuous and Discontinuous Carbon Fiber Reinforced Thermoplastic by Using the Climbing Drum Peel Test Considering Humidity“, *Polymers*, 16 (7), 976, 2024.
- [23] Wang, J. i dr.: „Mechanical Acceleration of Ester Bond Hydrolysis in Polymers“, *Macromolecules*, 55 (22), 10145-10152, 2022.
- [24] Kumar, A. A.; Karthick, K.: „Properties of Biodegradable Polymers and Degradation for Sustainable Development“, *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 2 (3), str. 164.-167., 2011.
- [25] Zhang, X. i dr.: „Degradation of Polymer Materials in the Environment and Its Impact on the Health of Experimental Animals: A Review“, *Polymers*, 16 (19), 2807, 2024.
- [26] Ranakoti, L. i dr.: „Critical Review on Polylactic Acid: Properties, Structure, Processing, Biocomposites, and Nanocomposites“, *Materials*, 15 (12), 4312, 2022.
- [27] Naser, A. Z.; Deiab, I.; Darras, B. M.: „Poly(lactic acid) (PLA) and polyhydroxyalkanoates (PHAs), green alternatives to petroleum-based plastics: a review“, *RSC Advances*, 11 (19), 11557-11577, 2021.
- [28] Hrvatska enciklopedija: „Stereokemija“, s Interneta, <https://www.enciklopedija.hr/clanak/stereokemija>, 18. veljača 2025.
- [29] Garlotta, D.: „A Literature Review of Poly(Lactic Acid)“, *Journal of Environmental Polymer Degradation*, 9 (2), str. 114-153, 2001.
- [30] Balla, E. i dr.: „Poly(lactic acid): A versatile biobased polymer for the future with multifunctional properties-from monomer synthesis, polymerization techniques and molecular weight increase to PLA applications“, *Polymers*, 13 (11), 1822, 2021.
- [31] Khouri, N. G. i dr.: „Polylactic acid (PLA): Properties, synthesis, and biomedical applications - A review of the literature“, *Journal of Molecular Structure*, 1325, 138243, 2024.

- [32] Komesu, A. i dr.: „Lactic acid production to purification: A review“, *Bioresources*, 12 (2), str. 4364.-4383., 2017.
- [33] Kacaribu, A. A.; Darwin: „Biotechnological lactic acid production from low-cost renewable sources via anaerobic microbial processes“, *BioTechnologia*, 105 (2), str. 108.-120., 2024.
- [34] Huang, Y. i dr.: „Microbial Fermentation Processes of Lactic Acid: Challenges, Solutions, and Future Prospects“, *Foods*, 12 (12), 2311, 2023.
- [35] Ramezani Dana, H.; Ebrahimi, F.: „Synthesis, properties, and applications of polylactic acid-based polymers“, *Polymer Engineering & Science*, 63 (1), str. 92.-108., 2023.
- [36] Shekhar, N.; Mondal, A.: „Synthesis, properties, environmental degradation, processing, and applications of Polylactic Acid (PLA): an overview“, *Journal of Polymer Research*, 31 (8), 357, 2024.
- [37] Abedi, E.; Hashemi, S. M. B.: „Lactic acid production - producing microorganisms and substrates sources-state of art“, *Heliyon*, 6 (10), e04974, 2020.
- [38] Li, G. i dr.: „Synthesis and Biological Application of Polylactic Acid“, *Molecules*, 25 (21), 5023, 2020.
- [39] Saeidlou, S. i dr.: „Poly(lactic acid) crystallization“, *Progress in Polymer Science*, 37 (12), str. 1657.-1677., 2012.
- [40] Wu, L. i dr.: „Optimization of the fused deposition modeling-based fabrication process for polylactic acid microneedles“, *Microsystems & Nanoengineering*, 7 (1), 58, 2021.
- [41] Farah, S.; Anderson, D. G.; Langer, R.: „Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications - A comprehensive review“, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 107, str. 367.-392., 2016.
- [42] Echeverría, C. i dr.: „Development of highly crystalline polylactic acid with β -crystalline phase from the induced alignment of electrospun fibers“, *Polymers*, 13 (17), 2860, 2021.
- [43] Hsieh, Y. T. i dr.: „Crystal polymorphism of polylactide and its composites by X-ray diffraction study“, *Polymer Journal*, 52 (7), str. 755.-763., 2020.
- [44] Freeland, B. i dr.: „A Review of Polylactic Acid as a Replacement Material for Single-Use Laboratory Components“, *Materials*, 15 (9), 2989, 2022.
- [45] Henton, D. i dr.: „Polylactic Acid Technology“, u *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*, CRC Press, Boca Raton, 2005.
- [46] Jamshidian, M. i dr.: „Poly-Lactic Acid: Production, applications, nanocomposites, and release studies“, *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 9 (5), str. 552.-571., 2010.
- [47] Casalini, T. i dr.: „A Perspective on Polylactic Acid-Based Polymers Use for Nanoparticles Synthesis and Applications“, *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 7, 259, 2019.
- [48] Samir, A. i dr.: „Recent advances in biodegradable polymers for sustainable applications“, *npj Materials Degradation*, 6, 68, 2022.

- [49] Bijarimi, M.; Ahmad, S.; Rasid, R.: „Mechanical, Thermal and Morphological Properties of PLA/PP Melt Blends“, International Conference on Agriculture, Chemical and Environmental Sciences (ICACES'2012), Dubai (UAE), 06.-07. listopada, 2012, ICACES'2012, str. 115.-117.
- [50] Ranakoti, L. i dr.: „Critical Review on Polylactic Acid: Properties, Structure, Processing, Biocomposites, and Nanocomposites“, Materials, 15 (12), 4312, 2022.
- [51] Teixeira, S. i dr.: „Towards Controlled Degradation of Poly(lactic) Acid in Technical Applications“, C, 7 (2), 42, 2021.
- [52] Rajeshkumar, G. i dr.: „Environment friendly, renewable and sustainable poly lactic acid (PLA) based natural fiber reinforced composites - A comprehensive review“, Journal of Cleaner Production, 313, 127483, 2021.
- [53] Peças, P. i dr.: „Natural Fibre Composites and Their Applications: A Review“, Journal of Composites Science, 2 (4), 66, 2018.
- [54] Mann, G. S. i dr.: „Green Composites Based on Animal Fiber and Their Applications for a Sustainable Future“, Polymers, 15 (3), 601, 2023.
- [55] Thyavihalli Girijappa, Y. G. i dr.: „Natural Fibers as Sustainable and Renewable Resource for Development of Eco-Friendly Composites: A Comprehensive Review“, Frontiers in Materials, 6, 481024, 2019.
- [56] Ghalme, S.; Hayat, M.; Harne, M.: „A Comprehensive Review of Natural Fibers: Bio-Based Constituents for Advancing Sustainable Materials Technology“, Journal of Renewable Materials, 13 (2), str. 273.-295., 2025.
- [57] Pereira, P. H. F. i dr.: „Vegetal Fibers in Polymeric Composites: A Review“, Polímeros, 25 (1), str. 9.-22., 2015.
- [58] Siakeng, R. i dr.: „Natural fiber reinforced polylactic acid composites: A review“, Polymer Composites, 40 (2), str. 446.-463., 2019.
- [59] Sanivada, U. K. i dr.: „PLA composites reinforced with flax and jute fibers - a review of recent trends, processing parameters and mechanical properties“, Polymers, 12 (10), 2373, 2020.
- [60] Soriano-Cuadrado, B. i dr.: „Mechanical, Thermal and Morphological Study of Bio-Based PLA Composites Reinforced with Lignin-Rich Agri-Food Wastes for Their Valorization in Industry“, Polymers, 16 (17), 2462, 2024.
- [61] Gunti, R.; Ratna Prasad, A. V.; Gupta, A. V. S. K. S.: „Mechanical and degradation properties of natural fiber-reinforced PLA composites: Jute, sisal, and elephant grass“, Polymer Composites, 39 (4), str. 1125.-1136., 2016.
- [62] Ilyas, R. A. i dr.: „Natural Fiber-Reinforced Polylactic Acid, Polylactic Acid Blends and Their Composites for Advanced Applications“, Polymers, 14 (1), 202, 2022.
- [63] Vale, A. C. i dr.: „Extraction of Natural-Based Raw Materials Towards the Production of Sustainable Man-Made Organic Fibres“, Polymers, 16 (24), 3602, 2024.

- [64] Asrofi, M. i dr.: „Mechanical properties of biocomposite from polylactic acid and natural fiber and its application: A Review study“, *Mechanical Engineering for Society and Industry*, 5 (1), str. 52.-61., Universitas Muhammadiyah Magelang, 2025.
- [65] Mohanty, A. K.; Misra, M.; Drzal, L. T.: „Natural fibers, biopolymers, and biocomposites“, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2005.
- [66] Zhang, Q. i dr.: „Study on poly(lactic acid)/natural fibers composites“, *Journal of Applied Polymer Science*, 125 (S2), str. E526.-E533., 2012.
- [67] Lotfi, A. i dr.: „Natural fiber–reinforced composites: A review on material, manufacturing, and machinability“, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 34 (2), str. 238.-284., 2019.
- [68] Bismarck, A. i dr.: „Surface characterization of flax, hemp and cellulose fibers; Surface properties and the water uptake behavior“, *Polymer Composites*, 23 (5), str. 872.-894., 2002.
- [69] Dicker, M. P. M. i dr.: „Green composites: A review of material attributes and complementary applications“, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 56, str. 280.-289., 2014.
- [70] Stoof, D.; Pickering, K.; Zhang, Y.: „Fused deposition modelling of natural fibre/polylactic acid composites“, *Journal of Composites Science*, 1 (1), 8, 2017.
- [71] Na, H. i dr.: „Structure and Properties of PLA Composite Enhanced with Biomass Fillers from Herbaceous Plants“, *Journal of Renewable Materials*, 11 (2), str. 491.-503., 2023.
- [72] Tokoro, R. i dr.: „How to improve mechanical properties of polylactic acid with bamboo fibers“, *Journal of Materials Science*, 43, str. 775.-787., 2008.
- [73] Gamon, G.; Evon, P.; Rigal, L.: „Twin-screw extrusion impact on natural fibre morphology and material properties in poly(lactic acid) based biocomposites“, *Industrial Crops and Products*, 46, str. 173.-185., 2013.
- [74] Serizawa, S.; Inoue, K.; Iji, M.: „Kenaf-fiber-reinforced poly(lactic acid) used for electronic products“, *Journal of Applied Polymer Science*, 100 (1), str. 618.-624., 2006.
- [75] Yussuf, A. A.; Massoumi, I.; Hassan, A.: „Comparison of polylactic acid/kenaf and polylactic acid/rise husk composites: The influence of the natural fibers on the mechanical, thermal and biodegradability properties“, *Journal of Polymers and the Environment*, 18, str. 422.-429., 2010.
- [76] Jaszkiwicz, A.; Bledzki, A. K.; Franciszczak, P.: „Improving the mechanical performance of PLA composites with natural, man-made cellulose and glass fibers - A comparison to PP counterparts“, *Polimery*, 58 (6), str. 435.-442, 2013.
- [77] Chaitanya, S.; Singh, I.: „Processing of PLA/sisal fiber biocomposites using direct- and extrusion-injection molding“, *Materials and Manufacturing Processes*, 32 (5), str. 468.-474., 2016.
- [78] Xia, X. i dr.: „Modification of flax fiber surface and its compatibilization in polylactic acid/flax composites“, *Iranian Polymer Journal*, 25 (1), str. 25.-35., 2016.
- [79] Zafar, M. T.; Maiti, S. N.; Ghosh, A. K.: „Effect of surface treatments of jute fibers on the microstructural and mechanical responses of poly(lactic acid)/jute fiber biocomposites“, *RSC Advances*, 6, 73373.-73382., 2016.

- [80] Burrola-Núñez, H. i dr.: „Production of Biocomposites Using Different Pre-treated Cut Jute Fibre and Polylactic Acid Matrix and Their Properties“, *Journal of Natural Fibers*, 18 (11), str. 1604.-1617., 2021.
- [81] Oksman, K.; Skrifvars, M.; Selin, J. F.: „Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites“, *Composites Science and Technology*, 63 (9), str. 1317.-1324., 2003.
- [82] Bledzki, A. K.; Jaszkiwicz, A.; Scherzer, D.: „Mechanical properties of PLA composites with man-made cellulose and abaca fibres“, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 40 (4), str. 404.-412., 2009.
- [83] Sawpan, M. A.; Pickering, K. L.; Fernyhough, A.: „Improvement of mechanical performance of industrial hemp fibre reinforced polylactide biocomposites“, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42 (3), str. 310.-319., 2011.
- [84] Lewandowski, A.; Wilczyński, K.: „Modeling of Twin Screw Extrusion of Polymeric Materials“, *Polymers*, 14 (2), 274, 2022.
- [85] Thyashan, N. i dr.: „Investigation of the effect of materials and processing conditions in twin-screw extrusion“, *International Journal of Lightweight Materials and Manufacture*, 7 (3), str. 353.-361., 2024.
- [86] Rauwendaal, C. J.: „Analysis and Experimental Evaluation of Twin Screw Extruders“, *Polymer Engineering & Science*, 21 (16), str. 1092.-1100., 1981.
- [87] Sakai, T.: „Screw extrusion technology - past, present and future“, *Polimery*, 58 (11-12), str. 847.-857., 2013.
- [88] Senanayake, S. A. M. A. N. S.; Clarke, B.: „A simplified twin screw co-rotating food extruder: design, fabrication and testing“, *Journal of Food Engineering*, 40 (1-2), str. 129.-137., 1999.
- [89] White, J. L.; Kim, E. K.: „Experimental Studies of Intermeshing Counter-Rotating Twin Screw Extruders“, u *Twin screw extrusion: technology and principles*, Hanser Publications, München, 2010.
- [90] Hyvärinen, M.; Jabeen, R.; Kärki, T.: „The modelling of extrusion processes for polymers - A review“, *Polymers*, 12 (6), 1306, 2020.
- [91] Sakai, T.; Hashimoto, N.; Kobayashi, N.: „Experimental comparison between counter-rotation and co-rotation on the twin screw extrusion performance“, *Annual Technical Conference - Society of Plastics Engineers*, Los Angeles, svibanj 1987, str. 4.-7.
- [92] Shon, K.; Chang, D.; White, J. L.: „A Comparative Study of Residence Time Distributions in a Kneader, Continuous Mixer, and Modular Intermeshing Co-Rotating and Counter-Rotating Twin Screw Extruders“, *International Polymer Processing*, 14 (1), str. 44.-50., 1999.
- [93] Singhanian, A. P. i dr.: „Current progress in hot-melt extrusion of natural polymers for drug delivery“, *International Journal Of Modern Pharmaceutical Research*, 5(3), str. 74.-88., 2021.
- [94] Gill, P.; Moghadam, T. T.; Ranjbar, B.: „Differential scanning calorimetry techniques: applications in biology and nanoscience“, *Journal of Biomolecular Techniques*, 21 (4), str. 167.-193., 2010.

- [95] Hrvatska enciklopedija: „Termička analiza“, s Interneta, <https://www.enciklopedija.hr/clanak/termicka-analiza>, 31. srpanj 2024.
- [96] Jozić, D.; Perinović Jozić, S.: „Infracrvena spektroskopija (IR)“, u: Autorizirana predavanja, Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, Split, 2024.
- [97] Griffiths, P. R.; de Haseth, J. A.: „Fourier Transform Infrared Spectrometry“, Wiley-Interscience, Hoboken, 2007.
- [98] Mysiukiewicz, O. i dr.: „Correlation between processing parameters and degradation of different polylactide grades during twin-screw extrusion“, *Polymers*, 12 (6), 1333, 2020.
- [99] Gálvez, J. i dr.: „Effect of extrusion screw speed and plasticizer proportions on the rheological, thermal, mechanical, morphological and superficial properties of PLA“, *Polymers*, 12 (9), 2111, 2020.
- [100] de Mélo, T. J. A.; Pinheiro, L. A.; Canevarolo, S. V.: „Factorial Design to Quantify the Influence of Extrusion Parameters in the Mean Residence Time“, *Polímeros*, vol. 20 (4), str. 322.-326., 2010.
- [101] Aldhafeeri, T.; Alotaibi, M.; Barry, C. F.: „Impact of Melt Processing Conditions on the Degradation of Polylactic Acid“, *Polymers*, 14 (14), 2790, 2022.
- [102] Plavec, R. i dr.: „Influence of Multiple Thermomechanical Processing of 3D Filaments Based on Polylactic Acid and Polyhydroxybutyrate on Their Rheological and Utility Properties“, *Polymers*, 14 (10), 1947, 2022.
- [103] Kosmalska, D. i dr.: „Polylactide as a Substitute for Conventional Polymers-Biopolymer Processing under Varying Extrusion Conditions“, *Environments*, 9 (5), 57, 2022.
- [104] Gunning, M. A. i dr.: „The effect of processing conditions for polylactic acid based fibre composites via twin-screw extrusion“, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 33 (7), str. 648.-662., 2014.
- [105] Dey, A.; Eagle, I. N. R.; Yodo, N.: „A review on filament materials for fused filament fabrication“, *Journal of Manufacturing and Materials Processing*, 5 (3), 69, 2021.
- [106] D. Fico i dr.: „A Review of Polymer-Based Materials for Fused Filament Fabrication (FFF): Focus on Sustainability and Recycled Materials“, *Polymers*, 14 (3), 456, 2022.
- [107] Al-Zaidi, A. A. M. A.; Al Gawhari, F. J.: „Types of Polymers Using in 3D Printing and Their Applications: A Brief Review“, *European Journal of Theoretical and Applied Sciences*, 1 (16), str. 978.-985., 2023.

SAŽETAK

Gomilanje polimernog otpada u okolišu dovelo je do stvaranja mikroplastike. Iako još nije utvrđen utjecaj mikroplastike na zdravlje ljudi, poznato je da uzrokuje razne smetnje u normalnom radu organizma. Ovaj globalni problem razlog je sve brojnijim istraživanjima biorazgradljivih polimera, a posebno zelenih kompozita. U ovom radu dan je pregled literature o ekstruziji biokompozitnih filamenata s PLA matricom u koju se dodaju biljna vlakna. Kroz rad je prikazana podjela polimera s naglaskom na biorazgradljive polimere. Opisani su različiti mehanizmi i tipovi razgradnje polimera. Prikazani su načini sinteze PLA, njegova fizikalna, mehanička i toplinska svojstva, te njegova razgradnja. PLA se ističe među ostalim komercijalno dostupnim polimerima koji se koriste u proizvodnji filamenata. FDM je jednostavan i praktičan postupak aditivne proizvodnje koji se sve više primjenjuje jer koristi neotrovne materijale, a može se koristiti i za izradu složenih oblika bez stvaranja nepotrebnog otpadnog materijala. Zbog kombinacije dobrih svojstava 3D ispisanog proizvoda, jednostavnog procesa 3D ispisa i niže potrošnje energije, PLA je često korišten u FDM postupku, ali i kao materijal matrice biokompozitnih filamenata. Razmotrene su različite vrste prirodnih vlakana, a detaljnije su obrađena svojstva i sastav biljnih vlakana, njihova kompatibilnost s PLA matricom i utjecaj kemijskih modifikacija na postizanje zadovoljavajuće adhezije matrice i punila. Tablično je prikazana analiza znanstvenih radova u kojoj su navedene vrste PLA korištene u istraživanju, vrste, veličine i maseni udjeli biljnih vlakana, korišteni ekstruderi i procesni parametri. Analizirani su i parametri procesa ekstruzije filamenata, s naglaskom na utjecaj temperature, brzine vrtnje, vrste ekstrudera i distribucije vlakana na kvalitetu dobivenog filameta.

Ključne riječi: Zeleni kompoziti, PLA, Biljna vlakna, Filament, Ekstruzija

POPIS OZNAKA I KRATICA

ABS	<i>Acrylonitrile Butadiene Styrene</i>	Akrlonitril-butadien-stiren
ATBC	<i>Acetyl Tributyl Citrate</i>	Acetil tributil citrat
d		Promjer
d_{avg}		Prosječan promjer
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>	Diferencijalna skrenirajuća kalorimetrija
δ		Elongacija
ΔH_c	<i>Enthalpy of crystallization</i>	Entalpija kristalizacije
ΔH_m	<i>Enthalpy of melting</i>	Entalpija taljenja
ΔH_m°		Entalpija taljenja za potpuno kristalni homopolimer PLA
E		Modul elastičnosti
E_f		Modul savijanja
EPS	<i>Expanded Polystyrene</i>	Pjenasti polistiren
FDM	<i>Fused Deposition Modelling</i>	Taloženje rastaljenog materijala
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>	Fourierova transformirana infracrvena spektroskopija
G		Kemijski prinos zračenja
$G(c)$		Kemijski prinos cijepanja lanca
$G(u)$		Kemijski prinos umreženja
IR	<i>Infrared Spectroscopy</i>	Infracrvena spektroskopija
l		Duljina
l_{avg}		Prosječna duljina
LA	<i>Lactic Acid</i>	Mliječna kiselina

MFI	<i>Melt Flow Index</i>	Indeks tečenja taljevine
M_n	<i>Number Average Molecular Weight</i>	Brojčano srednja molekulna masa
M_w	<i>Weight Average Molecular Weight</i>	Masena srednja molekulna masa
ω	-	Kutna brzina
PA	<i>Polyamide</i>	Poliamid
PC	<i>Polycarbonate</i>	Polikarbonat
PE	<i>Polyethylene</i>	Polietilen
PEEK	<i>Polyether Ether Ketone</i>	Poli(eter-eter-keton)
PES	<i>Polyethersulfone</i>	Poli(eter-sulfon)
PET	<i>Polyethylene Terephthalate</i>	Poli(etilen-tereftalat)
PHB	<i>Poly(hydroxybutyrate)</i>	Poli(hidroksi-butirat)
PGA	<i>Polyglycolic Acid</i>	Poliglikolna kiselina
PLA	<i>Polylactic Acid</i>	Polilaktidna kiselina
PCL	<i>Polycaprolactone</i>	Polikaprolakton
PDLA	<i>Poly(D-lactic acid)</i>	Poli(D-laktidna kiselina)
PDLLA	<i>Poly(DL-lactic acid)</i>	Poli(DL-laktidna kiselina)
PLLA	<i>Poly(L-lactic acid)</i>	Poli(L-laktidna kiselina)
PHA	<i>Polyhydroxyalkanoate</i>	Poli(hidroksi-alkanoat)
PTSA	<i>Para-Toluene Sulfonic Acid</i>	P-toluensulfonska kiselina
PUR	<i>Polyurethane</i>	Poliuretan
PVA _c	<i>Polyvinyl Acetate</i>	Polivinil-acetat
PVA	<i>Polyvinyl Alcohol</i>	Polivinil-alkohol
ROP	<i>Ring Opening Polymerization</i>	Polimerizacija otvaranjem prstena

RTD	<i>Residence Time Distribution</i>	Distribucija vremena zadržavanja
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i>	Skenirajuća elektronska mikroskopija
SSE	<i>Single Screw Extruder</i>	Jednopusni ekstruder
T_c	<i>Crystallization Temperature</i>	Temperatura kristalizacije
T_g	<i>Glass Transition Temperature</i>	Temperatura staklišta
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i>	Termogravimetrijska analiza
T_m	<i>Melting Temperature</i>	Temperatura taljenja
TMA	<i>Thermomechanical Analysis</i>	Termomehanička analiza
TSE	<i>Twin Screw Extruder</i>	Dvopusni ekstruder
X_c		Stupanj kristalnosti
σ_f		Savojna čvrstoća
σ_m		Vlačna čvrstoća