

Proizvodni postupci obrade, svojstava i primjene poli (mliječne kiseline) (PLA)

Jelaković, Andrea

Master's thesis / Diplomski rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University North / Sveučilište Sjever**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:122:474056>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-23**



Repository / Repozitorij:

[University North Digital Repository](#)





**Sveučilište
Sjever**

Diplomski rad br. 36/ARZO/2022

**Proizvodni postupci obrade, svojstva i primjena
poli(mliječne kiseline) (PLA)**

Andrea Jelaković, 0336008390

Koprivnica, rujan 2022. godine



Sveučilište Sjever

Odjel za Ambalažu, recikliranje i zaštitu okoliša

Diplomski rad br. 36/ARZO/2022

Proizvodni postupci obrade, svojstva i primjena poli(mliječne kiseline) (PLA)

Student

Andrea Jelaković, 0336008390

Mentor

Prof. dr. sc. Božo Smoljan

Komentor

Izv. prof. dr. sc. Krunoslav Hajdek

Prijava diplomskog rada

Definiranje teme diplomskog rada i povjerenstva

ODJEL Odjel za ambalažu, recikliranje i zaštitu okoliša

STUDIJ diplomski sveučilišni studij Ambalaža, recikliranje i zaštita okoliša

PRISTUPNIK Andrea Jelaković

MATIČNI BROJ 0336008390

DATUM 17.05.2022.

KOLEGIJ Ambalaža i tehnologija pakiranja

NASLOV RADA Proizvodni postupci obrade, svojstva i primjena poli(mliječne kiseline) (PLA)

NASLOV RADA NA ENGL. JEZIKU Manufacturing processes, properties, and applications of poly (lactic acid) (PLA)

MENTOR dr.sc. Božo Smoljan

ZVANJE redoviti profesor u tr. zv.

ČLANOVI POVJERENSTVA

- Izv. prof. dr. sc. Dean Valdec, predsjednik
- Izv. prof. dr. sc. Bojan Šarkanj
- Izv. prof. dr. sc. Mile Matijević
- Prof. dr. sc. Božo Smoljan
- Izv. pro.dr. sc. Krunoslav Hajdek - komentor
- Doc.art. Robert Geček - zamjenski član

Zadatak diplomskog rada

BROJ 36/ARZO/2022

OPIS

Zahtjevi u pogledu ekološke prihvatljivosti materijala povećali su nužnost razvoja polimera na biološkoj bazi poput poli(mliječne kiseline), PLA. PLA polimeri su prepoznati kao prikladna alternativa polimernim materijalima na bazi fosilnih izvora. PLA polimeri manje utječu na okoliš od klasične plastike.

PLA je alifatski poliester, obično proizveden industrijskom polikondenzacijom mliječne kiseline ili polimerizacijom laktida otvaranjem prstena. PLA se proizvodi od biomase i spada u biorazgradive materijale. Po mehaničkim svojstvima i mogućnosti prerade sličan je klasičnim poliesterima dobivenim iz fosilnih goriva.

Prerada polimerne taljevine je je polazna tehnika koja se koristi u proizvodnji PLA proizvoda u ambalažnoj, medicinskoj, tekstilnoj industriji, itd. Današnje tehnologije obrade PLA, prije ostalog uključuju injekcijsko prešanje, vruće prešanje, pređenje, puhanje, proizvodnju pjena, elektropredenje, 3D tisak, itd. Razvoj novih postupaka prerade PLA polimera važan je preduvjet za pronalaženje novih mogućnosti primjene PLA polimera.

U redu je potrebno:

- Opisati fizikalna i mehanička svojstva i ponašanje PLA polimera u proizvodnji i primjeni.
- Opisati osnovne postupke proizvodnje i prerade PLA polimera.

ZADATAK URUČEN

26.5.2022.

POTPIS MENTORA

SVEUČILIŠTE
SJEVER



Zahvala

Zahvaljujem mentoru prof. dr. sc. Boži Smoljanu i komentoru izv. prof. dr. sc. Krunoslavu Hajdeku na pomoći oko odabira teme, kao i na usmjeravanju i savjetima, te stručnoj pomoći prilikom pisanja Diplomskog rada.

Također, veliko hvala roditeljima, Franju i Marti Jelaković, koji su mi cijeli život nesebično velika podrška, a posebice prilikom petogodišnjeg obrazovanja na Sveučilištu Sjever Koprivnica.

Veliko hvala prijateljima, rodbini i kolegama.

Sažetak

Zahtjevi u pogledu ekološke prihvatljivosti materijala povećali su nužnost razvoja polimera na biološkoj bazi poput poli(mliječne kiseline), odnosno PLA. PLA polimeri su prepoznati prikladnom alternativom, polimernim materijalima na bazi fosilnih izvora. Također imaju manji utjecaj na okoliš od konvencionalne plastike. PLA je alifatski poliestar, obično proizveden industrijskom polikondenzacijom mliječne kiseline ili polimerizacijom laktida otvaranjem prstena. Proizvodi se od biomase i spada u biorazgradive materijale. Po mehaničkim svojstvima i mogućnostima prerade sličan je klasičnim poliestarima dobivenim iz fosilnih goriva. Prerada polimerne taljevine je osnovna tehnika koja se koristi u proizvodnji PLA proizvoda, odnosno ambalaže u ambalažnoj, medicinskoj, tekstilnoj, te ostalim industrijskim granama. Današnje tehnologije obrade PLA, prije ostalog uključuju injekcijsko prešanje, vruće prešanje, pređenje, puhanje, proizvodnju pjena, elektropređenje, 3D tisak i ostale tehnologije. Razvoj postupaka prerade PLA polimera važan je preduvjet za širenje mogućnosti primjene PLA polimera.

Ključne riječi: *PLA, Poli(mliječna kiselina), poliestar, polimer, ambalaža, ambalažna industrija*

Abstract

Requirements regarding the ecological acceptability of the material have increased the necessity of the development of biologically based polymers such as poly(lactic acid) or PLA. PLA polymers are recognized as a suitable alternative, polymeric materials based on fossil sources. They also have less impact on the environment than conventional plastics. PLA is an aliphatic polyester, usually produced by industrial polycondensation of lactic acid or polymerization of lactide by ring opening. It is made of biomass and belongs to biodegradable materials. In terms of mechanical properties and processing possibilities, it is similar to classic polyesters obtained from fossil fuels. Polymer melt processing is a basic technique used in the production of PLA products, packaging in the packaging, medical, textile industry, etc. Today's PLA processing technologies include injection molding, hot pressing, spinning, blowing, foam production, electrospinning, 3D printing, etc. The development of PLA polymer processing procedures is an important prerequisite for expanding the application possibilities of PLA polymers.

Keywords: *PLA, Poly(lactic acid), polyester, polymer, packaging, packaging industry*

Popis korištenih kratica

PLA	Poly(lactic acid) Poli(laktidna kiselina)/ Poli(mliječna kiselina)
3D	Trodimenzionalni prikaz
ABS	Acrylonitrile butadiene styrene (Akronitril butadien stiren)
PGA	Polyglycolide (Poliglikolid)
PDA	Polydioxanone (Poliiodioksanon)
PP	Polypropylene (Polipropilen)
PE	Polyethylene (Polietilen)
PTT	Polytrimethylene terephthalate (Politrimetilen tereftalat)
PET	Polyethylene terephthalate (Polietilen tereftalat)
PA	Polyamide (Poliamid)
PHA	Polyhydroxyalkanoates (Polihidroksialkanoat)
PBS	Polybutylene succinate (Polibutilen sukcinat)
PBAT	Polybutylene adipate terephthalate (Polibutilen adipat tereftalat)
PCL	Polycaprolactone (Polikaprolakton)
PS	Polystyrene (Polistiren)
PUR	Polyurethane (Poliuretan)

PE – LD Low - density polyethylene
(Polietilen niske gustoće)

PE – HD High - density polyethylene
(Polietilen visoke gustoće)

PCR Post consumer recycle
(Recikliranje nakon kupnje)

Sadržaj

1.	Uvod	1
2.	Ambalaža	3
2. 1.	Podjela ambalaže prema osnovnoj funkciji	4
3.	Biorazgradivi poliester PLA	6
4.	Svrha i primjena ambalaže od biorazgradivog poliestera PLA	11
5.	Postupci proizvodnje i prerade biorazgradivog poliestera PLA	13
6.	Fizikalna i mehanička svojstva PLA u proizvodnji i primjeni	16
7.	Plastične vrećice	17
8.	Postupak prerade PLA	24
9.	Razvoj postupka prerade PLA	31
10.	Trendovi primjene PLA	32
11.	Utjecaj biorazgradive ambalaže na okoliš	34
12.	Recikliranje ambalaže	35
13.	Prednosti i nedostaci PLA vrećica	37
14.	Postupak proizvodnje PLA vrećica i mogućnost primjene.....	39
15.	Zaključak	44
16.	Literatura	46
	Popis slika	48
	Popis tablica	50

1. Uvod

Moderno doba omogućava suvremeniji pristup, kao i napredak tehnologije za izradu biorazgradive ambalaže. Kako bi se smanjila postojeća upotreba nerazgradive plastike, odnosno smanjio štetan utjecaj na okoliš, proizvođači ambalaže posežu za biorazgradivim, ekološki prihvatljivijim materijalima poput PLA poli(laktidne kiseline), biorazgradivog alifatskog poliestera, odnosno termoplastičnog polimera dobivenog polikondenzacijskim putem ili polimerizacijom laktida, otvaranjem kemijskog prstena. Prema mehaničkim svojstvima i mogućnostima prerade, PLA ima slična svojstva poput klasičnih polimera, koji su dobiveni iz fosilnih goriva. Razlika je u tome što se PLA poli(laktidna kiselina) dobiva iz obnovljivih, zelenih izvora poput; celuloze, škroba, šećerne trske i kukuruza. Bakterije kroz proces fermentacije razgrađuju škrobno povrće, te proizvode mliječnu kiselinu. PLA poli(laktidna kiselina) je jedan od najzastupljenijih biorazgradivih materijala današnjice, čija izrada na biološkoj bazi poli(mliječne kiseline) napreduje već desetljećima. PLA je biokompostabilna sirovina jer potječe od prirodne sirovine. U usporedbi s polimerima dobivenima iz nafte, PLA ima veću čvrstoću, visok modul elastičnosti, termoplastično ponašanje, te dobru sposobnost lijevanja. Enzimi koji nisu prisutni u prirodnom okolišu hidrolizom razgrađuju PLA. „Što se tiče biorazgradivosti PLA, PLA dolazi od prirodnih sirovina pa je kompostabilno podložan razgradnji pod kontroliranim uvjetima kompostiranja poput temperature, pH, vlage, aerobnih i anaerobnih uvjeta. Stoga se PLA može razgraditi u navedenim uvjetima kompostiranja unutar trideset do sto osamdeset dana po standardima ASTM D6400, ISO 17088 i EN 13432 [1].“ PLA se može reciklirati, no obzirom na različiti kemijski sastav i strukturu od teže razgradive, konvencionalne plastike, PLA se ne smije bacati u spremnike za plastični ili mješoviti otpad, već se mora zasebno prikupljati, sortirati te držati u industrijskoj okolini za kompostiranje.

PLA se koristi u gotovo svim granama ambalažne industrije za izradu lakih posuda za pakiranje hrane, skupljajućih omotača i folija, laminiranih premaza i višeslojnih materijala (laminata) za pakiranje proizvoda. Koristi se i u farmaceutskoj, kao i u elektroničkoj industriji za izradu kućišta elektroničkih uređaja, stacionarnih uređaja, kao i u kozmetičkoj industriji. PLA je ekološki prihvatljiviji od teže razgradivih polimera, primjerice ABS (Acrylonitrile Butadiene Styrene, termoplastičnog polimera), koji se proizvodi postupcima polimerizacije; emulzijom i suspenzijom, a sastoji se od tri monomera; akrilonitrila, butadiena i stirena, te se primjenjuje u automobilskoj industriji i za kućišta pojedinih kućanskih aparata.

Cilj rada je istražiti proizvodnju, prednosti i nedostatke PLA vrećica, putem navedenih literatura, te pomoću promatranja. Kroz 2. poglavlje i potpoglavlje 2. 1 objasniti značenje i svrhu

ambalaže, te podjelu iste, obzirom na materijale od kojih je izrađena. Pomoću 3. poglavlja istražiti biorazgradivi alifatski poliester PLA, kao i postupke prerade PLA. Poglavlje 4. bavi se svrhom i primjenom ambalaže od biorazgradivog polimera PLA, dok su u 5. poglavlju objašnjeni postupci proizvodnje i prerade PLA. Cilj 6. poglavlja je istražiti fizikalna i mehanička svojstva PLA u proizvodnji i primjeni. U 7. poglavlju opisana su svojstva plastičnih vrećica. Kroz poglavlje 8, istražuje se postupak prerade PLA, dok je 9. bazirano na razvoju postupka prerade PLA. Cilj 10. poglavlja je istražiti trendove primjene PLA biorazgradivog poliestera. Poglavlje jedanaest bavi se utjecajem biorazgradive ambalaže na okoliš. U poglavlju 12. objašnjen je sustav recikliranja ambalaže, dok su u 13. poglavlju navedene prednosti i nedostaci PLA vrećica, dobiveni istraživačkim putem. Cilj 14. poglavlja je opis postupka proizvodnje PLA vrećica i mogućnost primjene. U poglavlju 15. nalazi se zaključak koji se odnosi na cjelokupno istraživanje prerade PLA, kao i na prednosti, te nedostataka PLA vrećica. U 16. poglavlju navedena je sva korištena literatura tijekom izrade rada.

2. Ambalaža

U suvremenije doba ambalaža nema samo zaštitnu i skladišnu ulogu u procesu transporta, već prodajnu, marketinšku, odnosno informativnu i reklamnu svrhu, kao i za isticanje brenda (pomoću boja i dizajna) na policama trgovačkih lanaca. Ambalaža i dalje služi kako bi se smanjila mogućnost oštećenja proizvoda prilikom transporta (od mjesta proizvodnje ili isporuke do krajnjeg kupca). Uglavnom, ambalaža je sredstvo, koje služi u zaštiti proizvoda. Nakon izvršenja isporuke i korištenja proizvoda, potrošač odbacuje ambalažu, koja nadalje nije nužno iskoristiva ni oporabiva. Kako bi se smanjila količina otpada na izvoru od potrošača se očekuje odgovorno ponašanje, dok proizvođači posežu za ekološki prihvatljivijim materijalima. *Slika 2. 1 Ambalaža od različitih materijala* prikazuje mogućnost raznolikosti materijala za izradu ambalaže, kao i mogućnost odabira najprihvatljivijeg materijala obzirom na cijenu i kvalitetu proizvoda kojeg sadrži. „Danas se za razvoj i komercijalnu proizvodnju biorazgradive ambalaže, osim papira, koriste i materijali iz drugih obnovljivih izvora biljnog porijekla. Daljnji razvoj tržišta biorazgradivih polimernih materijala ovisi o sigurnosti stalnog, pouzdanog i jeftinog izvora sirovina. Biorazgradiva ambalaža, osim minimalne kontaminacije okoliša mora održati kakvoću i svježinu prehrambenog proizvoda. U borbi za svoj dio tržišta biopolimeri imaju jake adute poput proizvodnje iz održivih izvora i biorazgradivosti. U borbi za svoj dio tržišta biopolimeri uživaju veliku potporu politike i zakonodavstva, naročito u Europi [2].“



Slika 2. 1 Ambalaža od različitih materijala

(Izvor: <https://ambalaza.eu>)

2. 1. Podjela ambalaže prema osnovnoj funkciji

Prema osnovnoj funkciji ambalaža se dijeli na; prodajnu (ambalaža u kojoj se prodaje proizvod), skupnu (koja sadrži više proizvoda u jednom pakiranju), transportnu/ skladišnu (ambalaža u kojoj se vrši transport proizvoda, odnosno ona u kojoj se proizvod skladišti, npr. višeslojna kartonska ambalaža). Ambalaža se kao takva može podijeliti na; povratnu (PET (Polietilen tereftalat) boce, limenke...) ili nepovratnu, kao i na odvojivu i neodvojivu ambalažu (može biti izrađena od jednoslojnih ili višeslojnih, kao i kombiniranih materijala, tzv. laminata).

Podjela ambalaže prema materijalu od kojeg je izrađena;

- Plastična ambalaža
- Staklena ambalaža
- Drvena ambalaža
- Tekstilna ambalaža
- Papirna i kartonska ambalaža
- Metalna ambalaža (bijeli i crni željezni lim)

Razvojem tehnologije i napretkom svijeta, raste potražnja za sve kompleksnijom ambalažom. Posebice se stavlja naglasak na biorazgradivu ambalažu, što prikazuje *Slika 2. 2 Biorazgradiva ambalaža od šećerne trske* prikazuje netoksičnu ambalažu na biološkoj bazi.



Slika 2. 2 Biorazgradiva ambalaža od šećerne trske

(Izvor: <https://www.ambalazain.com>)

Pametna ambalaža potrošača obavještava putem senzora ili indikatora o svježini proizvoda. *Slika 2. 3 Freshcode (indikator svježine)* sadrži “inteligentnu“ naljepnicu, koja kad ispuni krug crnom bojom sugerira da proizvod više nije prikladan za konzumaciju.



Slika 2. 3 Freshcode (indikator svježine)

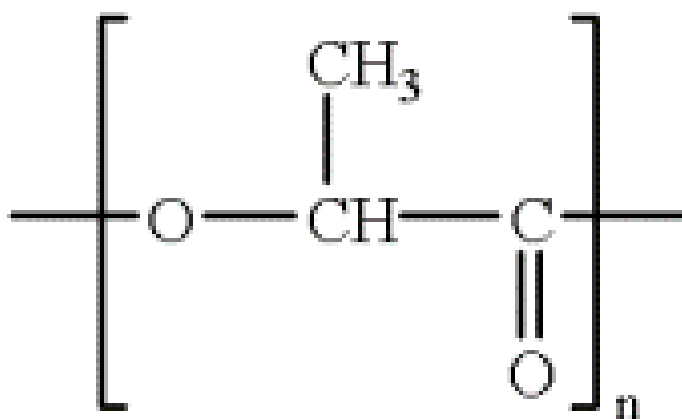
(Izvor: <http://www.actinpak.eu>)

3. Biorazgradivi poliester PLA

U posljednje vrijeme intenzivno jača svijest o očuvanju prirode. Sintetska vlakna za izradu sirovina od kojih se izrađuje ambalaža, dobivaju se iz fosilnih goriva kao osnovne sirovine, čije se zalihe intenzivno smanjuju, te se iz tog razloga razvijaju druge na biološkoj bazi; jedna od njih je PLA, poli(laktidna kiselina), biorazgradivi alifatski poliester, čiju kemijsku strukturu prikazuje *Slika 3. 1 Kemijska struktura PLA, poli(laktidne kiseline)*. „Pod pojmom biorazgradiva vlakna podrazumijevamo vlaknaste polimerne materijale koji se mogu razgraditi djelovanjem mikroorganizama, prvenstveno bakterija i gljivica [3].“

Polimerizacijom otvaranja prstena (ROP metodom) započinje industrijska proizvodnja PLA, a 1990. godina (nakon što je uspješno proizvedena PLA s visoko molekularnom masom) počinje se masovno koristiti. PLA je isplativa isključivo kada se zasebno prikuplja i kompostira u industrijskim uvjetima jer je kemijski i strukturno različita od konvencionalnih polimera.

Očekuje se da će PLA u skoroj budućnosti u potpunosti zamijeniti konvencionalne materijale za izradu ambalaže. „Laktidi iz kojih se proizvodi PLA mogu se dobiti mikrobiološkom fermentacijom poljoprivrednih nusproizvoda, uglavnom iz tvari koje su bogate ugljikovodicima. PLA u svojoj strukturi ima polimernu spiralu s ortorombskom ćelijom, a postoji u tri stereokemijska oblika (postojanje više kristalnih struktura materijala u čvrstom stanju identičnog kemijskog sastava): poli (L - laktid) (PLLA), poli (D - laktid) (PDLA) i poli (DL - laktid) (PDLLA) [4].“



Slika 3. 1 Kemijska struktura PLA, poli(laktidne kiseline)

(Izvor: <https://zir.nsk.hr>)

Polilaktidna kiselina, polilaktid ili skraćeno PLA je termoplastični, biorazgradivi poliestar, koji svojom kvalitetom može konkurirati biološki nerazgradivim polimerima. Polilaktidna kiselina, PLA ima dobru čvrstoću, nisku rastezljivost, visok modul elastičnosti (oko 4. 8 GPa), te je iz tog razloga vrlo siguran i pogodan materijal za izradu ambalaže, koja služi za pakiranje hrane s kojom smije doći u direktan doticaj, bez neželjenih indikacija (primjerice; vrećice za hranu, posude, čaše, pribor za jelo, blister pakiranja, kao i za medicinska i farmaceutska pomagala). „Laktidna, mliječna kiselina ili 2 - hidroksipropionska kiselina, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$, organska je kiselina, iz skupine hidroksikarbonskih kiselina. Jedna je od najmanjih optički aktivnih molekula, može biti ili L (+) ili D (-) stereoisomer. Dobiva se iz biljaka djelovanjem mikroorganizama, te iz životinjskih proizvoda djelovanjem anaerobnih bakterija (nalazimo je u kiselom mlijeku, kiselom zelju, siru, te svim živim organizmima). Također se može dobiti iz intermedijara koji potječu od obnovljivih izvora energije (acetaldehid, etanol), iz kemijskih derivata dobivenih iz ugljena (acetilen) ili iz ulja (etilen) [4].“ U biorazgradive polimere ubrajaju se i; PGA (poliglikolid) i PDA (polidioksanon).

Biodegradacija PLA je složen industrijski proces, koji traje od trideset do sto osamdeset dana, te uključuje prikupljanje otpada, mogućnost razdvajanja, te razbijanje esterskih veza, odnosno difuziju topljivih oligomera, te razgradnju fragmenata. Industrijsko kompostiranje se bazira na procesu kojim mikroorganizmi biodegradacijom razgrađuju polučvrstu ili čvrstu tvar, kako bi proizveli stabilan humus. „Kemijska uporaba PLA uglavnom uključuje dva oblika hidrolize i alkoholize. Obzirom na karakteristike topljivosti PLA, hidroliza općenito zahtijeva visoku temperaturu i/ ili jake kiselinsko/ bazne uvjete. Prema molekularnoj masi i veličini, temperaturi i pH vrijednosti hidroliznog sustava, hidroliza PLA može se podijeliti na cjelokupno jetkanje i površinsko jetkanje. Cjelokupnim jetkanjem PLA može ravnomjerno izgubiti kvalitetu i molekularnu masu uzorka, dok površinsko jetkanje uključuje samo razgradnju na površini molekularne mase. Hidrolizat PLA mliječne kiseline može formirati niz visokih proizvoda nakon oksidacije, esterifikacije, dehidracije i dimerizacije [5].“ Također, upotrebom metanola, postupkom alkoholize može se proizvesti metil laktat. Umnoškom alkoholize pomoću etalona nastaje etil laktat. Tijekom kontroliranog postupka pod određenom temperaturom, dodaje se mala količina katalizatora (H_2SO_4 , ZnCl_2 , 4 - pyrrolidinepyridine, TBD). Metil i etil laktat zbog svoje dobre biorazgradivosti i niske toksičnosti, mogu poslužiti kao “zelena“, ekološki prihvatljiva otapala.

„Biodegradaciju možemo definirati kao djelovanje mikroorganizama na materijal i njegovu razgradnju na ugljikov dioksid i vodu. Niz faktora utječe na brzinu degradacije poput medija u kojemu se razgradnja odvija, temperature, vlažnosti, molekularne mase, dimenzije, kao i odnos između amornog i kristalnog. Stopa biodegradacije se najčešće mjeri tako da se izmjeri količina CO_2 u određenom vremenskom periodu, te se u isto vrijeme promatraju strukturna, toplinska i

morfološka svojstva uzorka. Općenito, degradacija započinje kada neka otopina prodre u strukturu polimera. U amorfnim područjima polimera dolazi do raspadanja molekulskih lanaca. Taj proces se očituje kao smanjenje molekularne mase, a prate ga i fizikalne promjene. Za primjenu PLA u medicini provedena su brojna “in vivo“ i “in vitro“ istraživanja na temu njegove biorazgradivosti. Tijekom “in vitro“ ispitivanja dokazano je da pH vrijednost otopine ima bitnu ulogu u brzini razgradnje. To saznanje može se iskoristiti za predviđanje stupnja razgradnje u “in vivo“ ispitivanjima. Razgradnja se u ljudskom tijelu odvija procesom hidrolize [6].“ *Tablica 3. 1 Podjela konvencionalne plastike i bioplastike prikazuje podjelu plastike na nerazgradivu i biorazgradivu.*

Tablica 3. 1 Podjela konvencionalne plastike i bioplastike

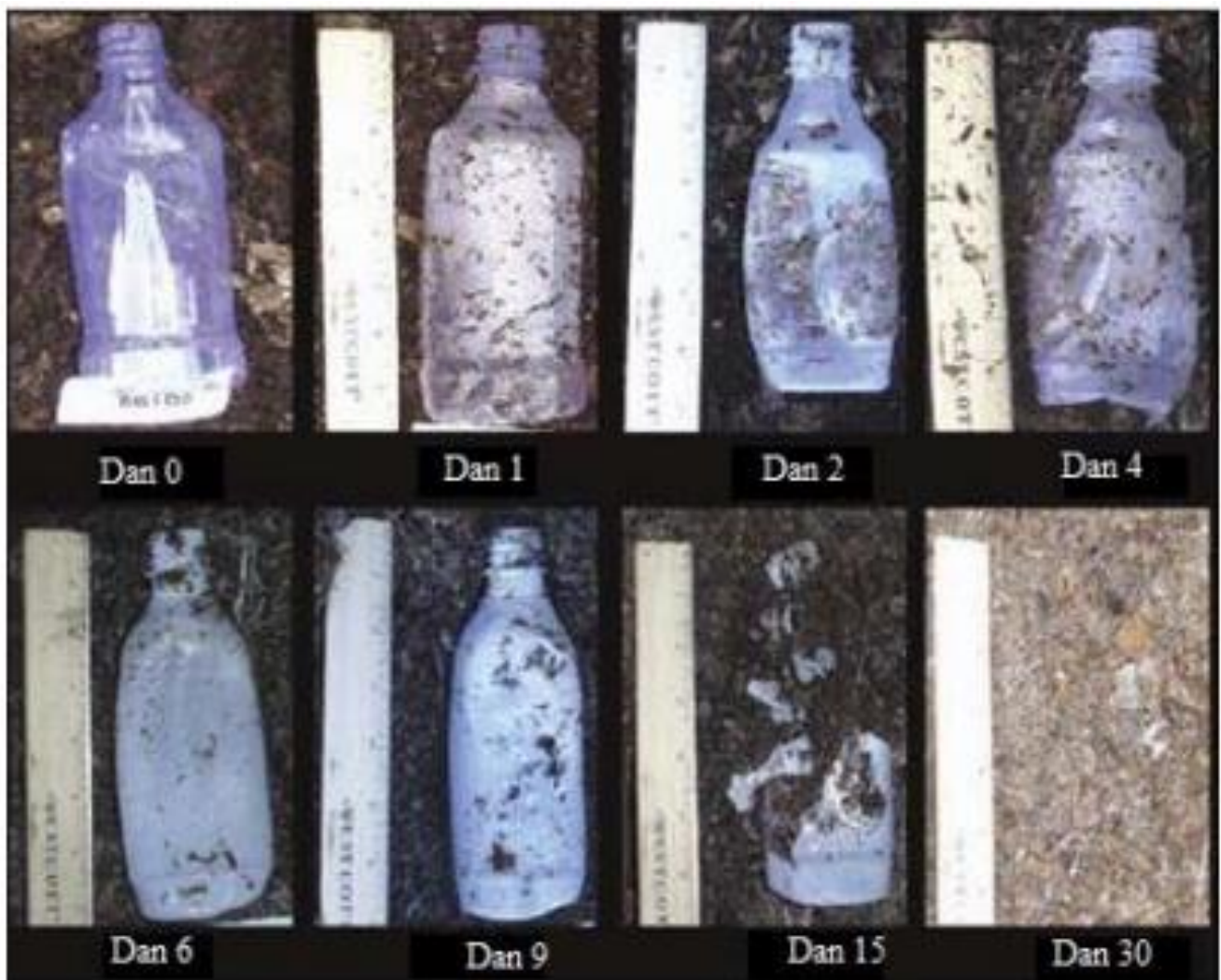
	Nerazgradivo	Biorazgradivo
Bio baza (Baza iz biomasa)	Bioplastika (Bio baza PE, PET, PA, PTT)	Bioplastika (PLA, PHA, PBS, škrobne mješavine)
Fosilna baza (Baza iz fosilnog goriva)	Konvencionalna plastika (PET, PE, PA, PTT)	Bioplastika (PBAT, PCL)

(Izvor: Autor prema dostupnoj literaturi)

Postupak razgradnje PLA boce u prirodi

Kako bi se proces razgradnje pomoću mikroorganizama što brže i uspješnije odvijao, prvo se mora smanjiti masa PLA boce. Kod realnih uvjeta brzina razgradnje PLA nije zadovoljavajuća, odnosno sporija je od brzine akumulacije otpada, što stvara potrebu za istraživanjem i otkrivanjem novog, bržeg načina biodegradacije. Zbog potrebe za smanjenjem vremena biodegradacije industrijski proizveden polimer miješa se prirodnim materijalom poput škroba, celuloze, saharoze ili neke druge zadovoljavajuće organske tvari.

Proces biodegradacije prikazuje *Slika 3. 2 Prikaz razgradnje PLA boce u prirodi*, čija je biodegradacija brža od biodegradacije PET boce, kojoj je potrebno otprilike tri godine, kako bi se u potpunosti razgradila.



Slika 3. 2 Prikaz razgradnje PLA boce u prirodi

(Izvor: <https://repositorij.unizg.hr>)

Biopolimeri se mogu podijeliti u tri skupine:

- „Biopolimeri koji se sintetiziraju doprinosom bio posrednika, proizvedenih iz obnovljive sirovine. Na primjer; PLA, poli(mliječna kiselina), poliester, biopolietilen, biopoliuretan i bio najlon. Nakon toga slijede biopoliamid i biopoliolefin.

- *Biopolimeri koji se ekstrahiraju izravno iz biomase:* Npr. postoji modificirana bioplastika na bazi škroba, modificirana bioplastika dobivena od celuloze i modificirana bioplastika na bazi lignina.
- *Biopolimeri koje mikroorganizmi proizvode iz bakterijskih spojeva.* Primjer za ovu vrstu biopolimera je PLA, poli(mliječna kiselina), biorazgradiv alifatski poliester. Najintenzivnije proučavan i korišten poliestar na biološkoj bazi [7].“

4. Svrha i primjena ambalaže od biorazgradivog poliestera PLA

U svrhu očuvanja okoliša i štednje prirodnih resursa (fosilnih goriva) za proizvodnju ambalaže sve se češće koriste ekološki prihvatljivije sirovine poput PLA, poli(laktidne kiseline). „Biokompatibilnost, razgradivost i netoksičnost produkata razgradnje povezanih s dobrim mehaničkim svojstvima čine PLA prihvatljivim materijalom za različite namjene. PLA i njegovi kopolimeri se koriste u različitim poljima. Tri područja u kojima se PLA najčešće koristi su tekstilna industrija, medicinska i ambalažna [8].“ PLA se u velikoj mjeri koristi u medicinskoj, farmaceutskoj, te u prehrambenoj industriji za proizvodnju vrećica, čaša i posuda za jednokratno ili višekratno korištenje. Slika 4. 1 Posuda za hranu od PLA, poli(laktidne kiseline) je sigurna za konzumaciju, netoksična, laka za upotrebu i održavanje (mogućnost pranja u perilici), te praktična za svakodnevno korištenje. Količina mliječne kiseline iz ambalaže, koja može migrirati u hranu zbog svoje biološke baze nije štetna za ljudsko zdravlje.

- Masa posude iznosi 17. 5 g
- Širina: 150 mm
- Visina: 65 mm



Slika 4. 1 Posuda za hranu od PLA, poli(laktidne kiseline)

(Izvor: <https://www.ambalazain.com>)



Slika 4. 2 Posuda za hranu od šećerne trske
(Izvor: <https://www.ambalazain.com>)

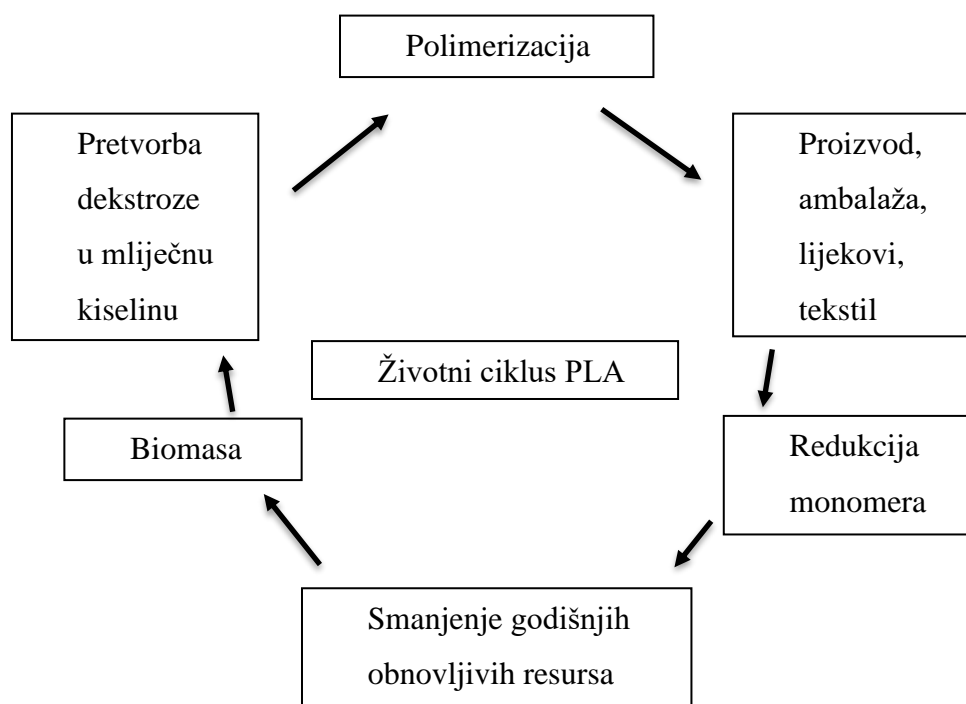
Slika 4. 2 Posuda za hranu od šećerne trske prikazuje jednokratnu ambalažu na PLA biološkoj bazi. PLA ambalaža može biti i transparentna, što prikazuje *Slika 4. 3 Transparentna čaša od PLA*, dobivena je iz biljaka, te je 100 % kompostabilna.



Slika 4. 3 Transparentna čaša od PLA
(Izvor: <https://globaldistri.com.hr>)

5. Postupci proizvodnje i prerade biorazgradivog poliestera PLA

Industrijska mliječna kiselina se proizvodi od kraja devetnaestog stoljeća, uglavnom za proizvodnju hrane, potom u drugoj polovici dvadesetog stoljeća u medicinske svrhe. PLA se dobiva različitim metodama prerade; *polikondenzacijom mliječne kiseline*, *polimerizacijom laktida otvaranjem prstena (ROP metoda)*, *azeotropnom dehidracijom*. Različite vrste PLA se koriste za različitu primjenu. Slika 5. 1 Životni ciklus PLA prikazuje kruženje PLA od proizvodnje biomase do gotovog proizvoda.



Slika 5. 1 Životni ciklus PLA

(Izvor: Autor prema dostupnoj literaturi)

Izravna kondenzacijska polimerizacija je oblik stupnjevite ili lančane kemijske reakcije polimerizacije, gdje se kovalentnim vezama velik broj monomera (malih organskih molekula) povezuje u polimere. Polikondenzacijom nastaju i nusprodukti kao što su; voda, alkohol i amonijak. Izravna kondenzacijska polimerizacija je jedna od najjeftinijih metoda proizvodnje PLA.

Polimerizacija laktida otvaranjem prstena (ROP metoda) je proces polimerizacije, koji započinje fermentacijom škroba, zatim se dimerizacijom (kemijskom reakcijom pri kojoj iz dvije jednake molekule nastaje jedna) uklanja voda, te se potom anionskim mehanizmom vrši

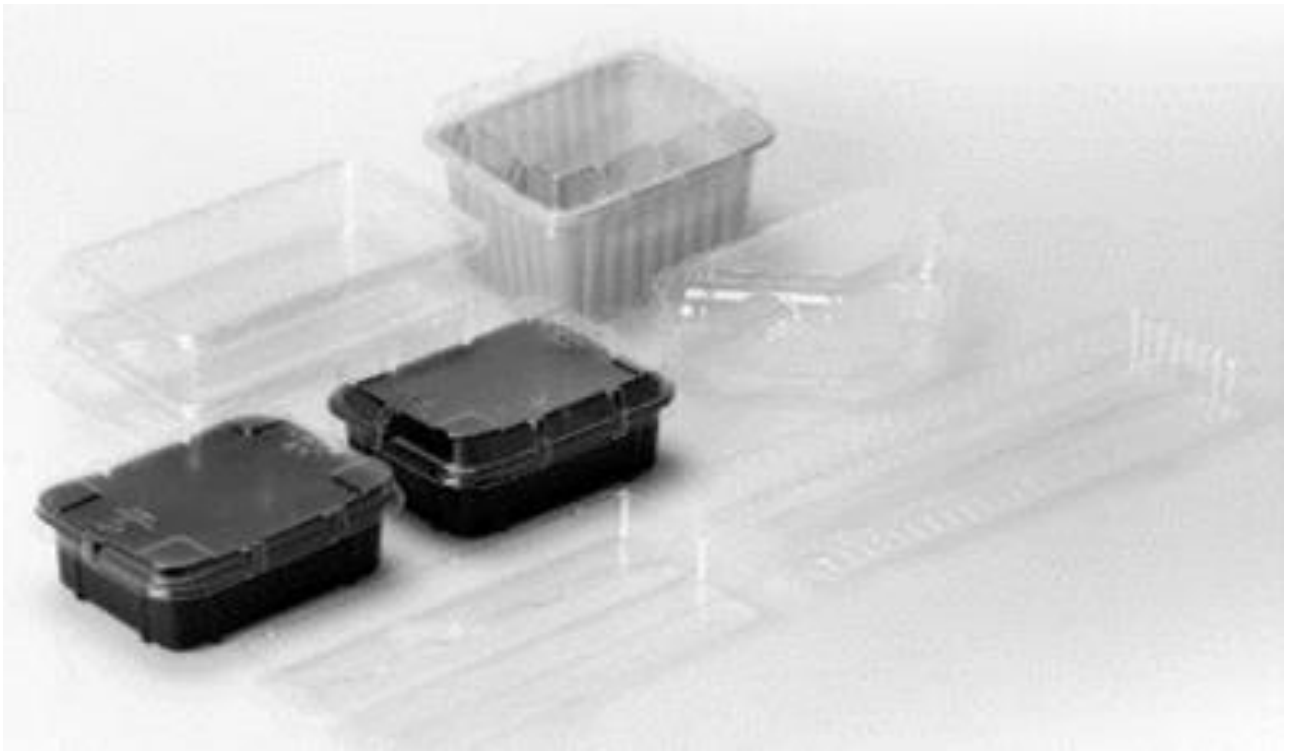
polimerizacija. Polimerizacija laktida otvaranjem prstena (ROP metoda) je najzastupljenija metoda proizvodnje PLA.

Azeotropna dehidracija je proces kojim se proizvodi PLA s visoko molekularnom masom. Prilikom proizvodnje za postizanje visoko molekularne mase nisu potrebni dodatci, te se samim time štede resursi i skraćuje se vrijeme proizvodnje. Postupci proizvodnje PLA su vrlo slični proizvodnji klasičnih, sintetičkih polimera. Mliječna kiselina od koje se proizvodi PLA nalazi se u svim živim organizmima, te kao spoj ima vrlo važnu ulogu u biokemijskim procesima. Razgrađuje se tijekom normalnog rada metabolizma i fizičke aktivnosti. *Slika 5. 2 Granule PLA* prikazuje izgled granula PLA koje se koriste u procesu proizvodnje, dok *Slika 5. 3 Ambalaža od granula PLA* prikazuje gotove proizvode od granula PLA.



Slika 5. 2 Granule PLA

(Izvor: Širanović R., Svojstva i primjena biorazgradivog polimera PLA, Završni rad, Fakultet Strojarnstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2022.)



Slika 5. 3 Ambalaža od granula PLA

(Izvor: Širanović R., Svojstva i primjena biorazgradivog polimera PLA, Završni rad, Fakultet Strojарstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2022.)

6. Fizikalna i mehanička svojstva PLA u proizvodnji i primjeni

Fizikalno svojstvo se očituje na promjeni oblika ili agregatnog stanja materijala (talište, vrelište, topljivost, gustoća, toplinska vodljivost i magnetičnost...), dok mehaničko svojstvo opisuje ponašanje materijala pod opterećenjem (udarnim, vlačnim ili smičnim). Na mehanička svojstva PLA prilikom proizvodnje utječu različiti čimbenici poput *načina proizvodnje, stupnja kristalichnosti, polimerne strukture, te molekularne mase*.

Uspoređujući PLA s ostalim polimerima, primjerice; PP (Polipropilenom), PE (Polietilenom), PET (Polietilen- teraftalatom) ili PS (Polistirenom), PLA pokazuje iznimno dobra mehanička svojstva, ali niži stupanj istežljivosti i žilavosti. Vlačna sila, odnosno vlačna čvrstoća (što prikazuje *Slika 6. 1 Mehaničko svojstvo: Vlačna čvrstoća PLA*) jer slična, vlačnoj sili PET – a, no slaba žilavost PLA ograničava upotrebu kod primjena koje zahtijevaju veće deformacije pri višim stupnjevima opterećenja, što znanstvenike motivira na poboljšanje žilavosti, dodavanjem različitih sredstava prilikom proizvodnje. Mehanička svojstva PLA uglavnom variraju od elastičnog, mekog, krutog, pa sve do čvrstog svojstva.

Vlačna čvrstoća PLA	44 – 46 MPa
---------------------	-------------

Slika 6. 1 Mehaničko svojstvo: Vlačna čvrstoća PLA

(Izvor: Autor prema dostupnoj literaturi)

Toplinska svojstva PLA

„PLA ima viši stupanj staklišta i sporiju kristalizaciju zbog metilnih skupina u glavnom lancu, koje ograničavaju rotaciju segmenata makromolekula i ometaju kristalizaciju. Toplinska svojstva PUR- a ovise o njegovoj strukturi, odnosno udjelu tvrdih i mekih segmenata. Rezultati su pokazali kako PUR i PLA imaju slične karakteristične prijelaze, međutim, staklište, temperatura kristalizacije i taljenja kod PLA su na znatno višim temperaturama u odnosu na PUR, što je posljedica krutosti makromolekula PLA. Rezultati toplinske stabilnosti pokazali su kako najbolju toplinsku stabilnost ima PE – HD (High - density polyethylene), dok nešto manju stabilnost ima PE – LD (Low - density polyethylene) upravo zbog granatije strukture koja ograničava formiranje kristalnih formi s jakim sekundarnim vezama. [9].“

7. Plastične vrećice

Vrećice su vrsta ambalaže napravljene od tanke, fleksibilne folije ili tkanine. Ranije su se uglavnom izrađivale od dvije vrste polietilena; PE – LD i PE – HD, dok se danas najčešće izrađuju od velikog dijela recikliranog polietilena, koji može biti industrijskog ili ambalažnog porijekla, PCR (Post Consumer Recycled, postpotrošački otpad). Zakoni Europske Unije za sada ne razlikuju porijeklo otpada sirovine za izradu, ali ekološke oznake inzistiraju na PCR vrsti otpada. Trgovačke vrećice su globalni problem današnjice. Uglavnom se proizvode od biorazgradivih sirovina. U Hrvatskoj pojedinac godišnje potroši oko 400 vrećica, dok je obveza prema Europskoj Uniji umanjiti taj broj do deset puta.

Od 1. siječnja 2019. godine trgovci su dužni naplaćivati vrećice koje uključuju sve vrećice s ručkom za nošenje debljine 50 μm (mikrona) (što prikazuje *Slika 7. 2 Biorazgradiva PLA vrećica s ručkom, debljine 50 μm*), osim vrećica debljine 15 μm (0, 015 mm) za pakiranje rasutih proizvoda; voća i povrća, kao i svježeg mesa na kojima piše natpis “Vrećice koristite štedljivo“, što prikazuje *Slika 7. 1. Natpis “Vrećice koristite štedljivo“*. Voće i povrće se također može pakirati prema želji kupaca u biorazgradive vrećice koje se dodatno naplaćuju.

Od 1. siječnja 2022. godine je zabranjena proizvodnja, ali je dozvoljeno iskoristiti zalihe svih vrećica debljine do 50 μm , osim PE – HD vrećica tanjih od 15 μm , koje će se i dalje proizvoditi kao primarna ambalaža za rasutu hranu (voće, povrće, meso), bez dozvoljene upotrebe na mjestima gdje se ne prodaje hrana uključujući i ljekarne. Navedeni zakoni se isključivo odnose na vrećice za nošenje, te ne uključuju medicinske vrećice za krv, kurirske vrećice, te ostale bez obzira na debljinu. Nerazgradive vrećice mogu biti zamijenjene biorazgradivim prema EN 13432 standardu, GMO - free i 100% biorazgradivo, kako bi se očuvao okoliš, smanjila potrošnja resursa, kao i loš vizualni efekt vrećica u prirodi.



Slika 7. 1 Natpis “Vrećice koristite štedljivo“

(Izvor: <https://e-trgovina.nn.hr>)

- Biorazgradiva PLA vrećica s ručkom, debljine 50 μm . Moguća je proizvodnja u navedenim dimenzijama; 24 x 45 cm, 26 x 54 cm, 30 x 60 cm, 35 x 64 cm i 50 x 80 cm, kao i tisak u različitim bojama. Obično se koristi u trgovinama mješovitim robom i tekstilom, suvenirnicama te ljekarnama.



*Slika 7. 2 Biorazgradiva PLA vrećica s ručkom, debljine 50 μm (mikrona)
(Izvor: <https://bioekosistem.hr>)*

- *Slika 7. 3 PLA vrećica s “banana“ ručkom* specifična po prerezu, koji je blago savijen, te podsjeća na oblik banane. Može se proizvesti u različitim veličinama i bojama, te se najčešće koristi u trgovinama s tekstilom, suvenirnicama i ljekarnama.



*Slika 7. 3 PLA vrećica s “banana“ ručkom
(Izvor: <https://www.duga-global.hr>)*

- Višekratna, netkana PLA vrećica od kukuruza sačinjena od fermentiranog biljnog škroba, što prikazuje *Slika 7. 4 Višekratna vrećica od kukuruza*, neutralna je s ugljikom, te ne sadrži toksične sastojke. Može se proizvesti u različitim bojama.



Slika 7. 4 Višekratna vrećica od kukuruza

(Izvor: <https://www.habeco.hr>)

- *Slika 7. 5 Višekratna PLA vrećica s vezicama za zatvaranje i nošenje*. Moguća proizvodnja u raznim bojama, kao i tisak po želji. Dimenzija vrećice: 33. 5 x 42 cm, masa: 33, 00 g (grama), prostor za tisak u mm (milimetrima): 240 x 300 mm.



Slika 7. 5 Višekratna PLA vrećica s vezicama za zatvaranje i nošenje

(Izvor: <https://promopokloni.hr>)

- PLA vrećice za smeće u roli na zatezanje od kukuruznog škroba (što prikazuje *Slika 7. 6 PLA vrećice za smeće u roli od kukuruznog škroba*). Moguće tiskanje i proizvodnja u različitim bojama (najčešće u bijeloj s trakama za zatezanje u drugoj boji), kao i debljina od 0.01 mm do 0.22 mm (milimetara).



*Slika 7. 6 PLA vrećice za smeće u roli od kukuruznog škroba
(Preuzeto: <https://hr.chinabiomaterial.com>)*

- *Slika 7. 7 Samostojeća PLA vrećica od kukuruznog škroba s patentnim zatvaračem*, otporna na vlagu. Koristi se za očuvanje proizvoda od lomljenja i vanjskih utjecaja. Najčešće se koristi u suvenirnicama.



*Slika 7. 7 Samostojeća PLA vrećica od kukuruznog škroba s patentnim zatvaračem
(Preuzeto: <https://hr.chinabiomaterial.com>)*

- *Slika 7. 8 Biorazgradive PLA vrećice u roli, koje služe kao primarna ambalaža za rasutu hranu (meso, voće i povrće). Razgrađuju se za otprilike 180 dana (ovisno o uvjetima) u industrijskom okruženju.*



*Slika 7.8 Biorazgradive PLA vrećice u roli
(Izvor: <https://hr.chinabiomaterial.com>)*

- *Slika 7. 9 PLA vrećica za transport i dostavu sa samoljepljivim zatvaranjem, čija je proizvodnja moguća u različitim bojama i s različitim dizajnom. Koristi se za prijevoz robe.*



*Slika 7. 9 PLA vrećica za transport i dostavu sa samoljepljivim zatvaranjem
(Izvor: <https://hr.chinabiomaterial.com>)*

- *Slika 7. 10 Višekratna, biorazgradiva PLA vrećica od bambusa prikazuje ekološki prihvatljivu PLA vrećicu u zelenoj boji s modernim, suvremenim dizajnom. Izrazito praktična za oglašavanje i reklamiranje brenda (mogućnost tiska po želji). Obično se koristi kao vrećica za kupnju.*



*Slika 7. 10 Višekratna, biorazgradiva PLA vrećica od bambusa
(Izvor: <http://m.hr.china-bamboo-products.de>)*

- *Slika 7. 11 Samostojeća PLA ambalaža za tekućinu u obliku vrećice, koja se najčešće koristi u prehrambenoj i kozmetičkoj industriji kao ambalaža za napitke, deterdženate, sapune i kozmetičke proizvode. Moguća proizvodnja u različitim bojama, kao i tisak po želji. Najčešće se koristi u domaćinstvu za dopunjavanje višekratne ambalaže proizvodom. Praktična za rukovanje.*



Slika 7. 11 Samostojeća PLA ambalaža za tekućinu u obliku vrećice

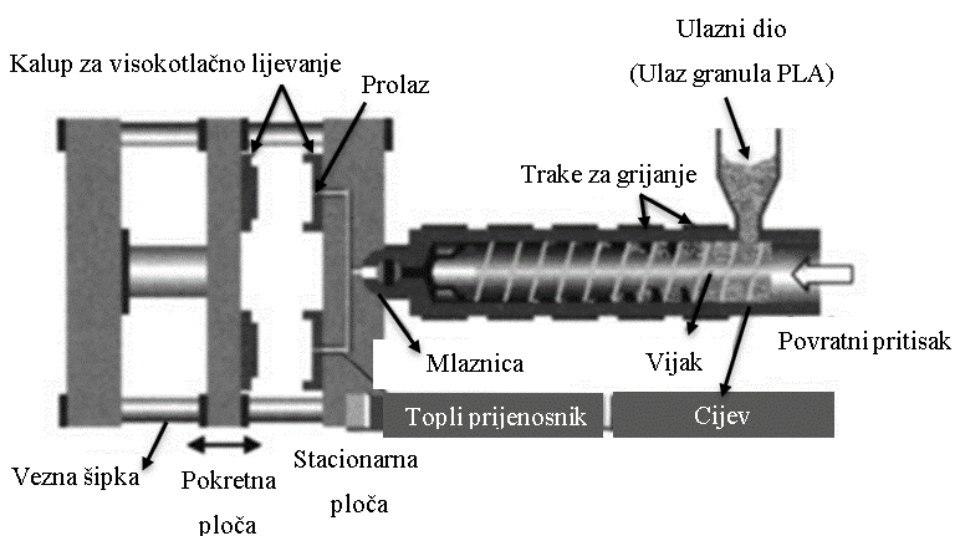
(Izvor: <http://ko.watersoluble-bag.com>)

8. Postupak prerade PLA

Glavne tehnike prerade PLA su;

- *Injekcijsko prešanje*
- *Prerada PLA vlakana predenjem*
- *Prerada PLA termoformiranjem*
- *Prerada PLA pjene*
- *Ispis 3D PLA polimera*
- *Prerada PLA puhanjem*

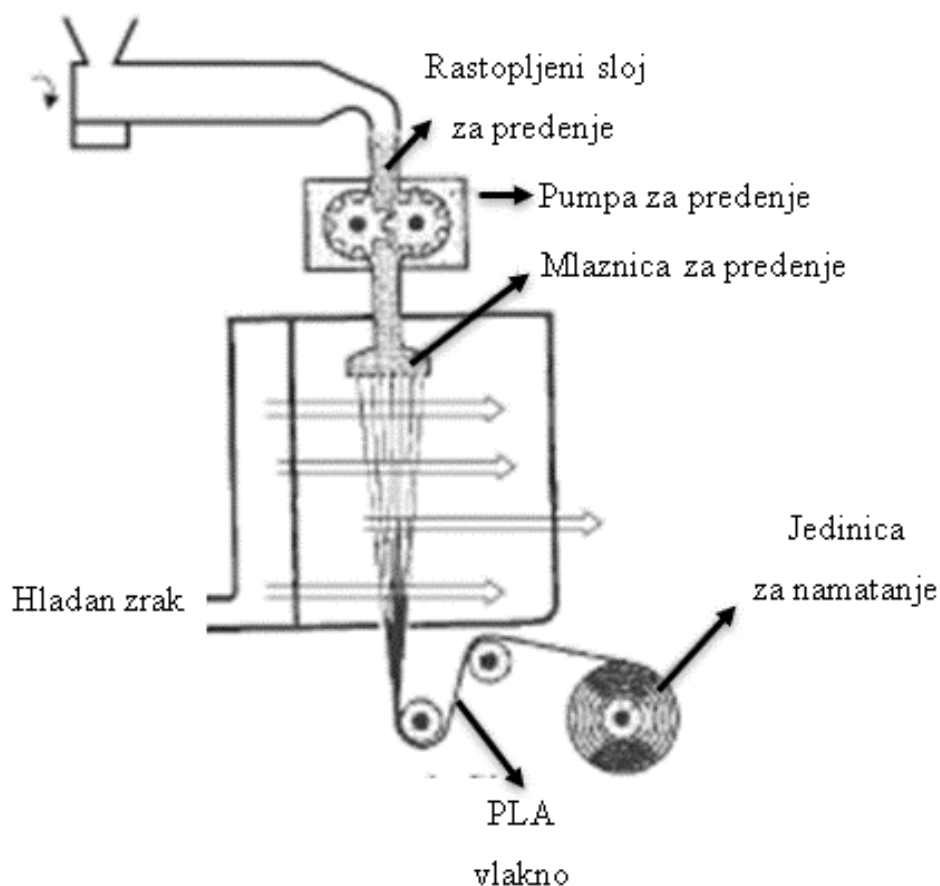
Tehnika prerade PLA injekcijskim prešanjem je vrlo zastupljen proces u proizvodnji, prikladan za proizvodnju velikih, složenih oblika i dimenzija. Stroj za injekcijsko prešanje sastoji se od ekstrudera (cijevi i vijaka) za plastificiranje polimerne taline i kalupa koji je važan dio opreme za proizvodnju, koji je striktno izrađen za proizvodnju određenog proizvoda. Proces proizvodnje započinje ubacivanjem PLA polimera u ekstruzijsku bačvu, koji je u obliku peleta ili praha. Zatim se zagrijava i topi na temperaturi od 180 do 250 °C. Potom se pomoću rotacionog vijka prelijeva kroz protok kalupa (matrice). Postoje razne vrste kalupa za izradu; šuplji (cijevi i crijeva s poprječnim presjekom), čvrsti, list i film, te strukturirani oblici. Za proizvode koji nisu okruglastog oblika poprječni presjek otvora matrice bi se morao razlikovati od željenog profila. *Slika 8. 1 Tehnika prerade PLA injekcijskim prešanjem*, prikazuje postupak prerade PLA granula.



Slika 8. 1 Tehnika prerade PLA injekcijskim prešanjem
(Izvor: Autor prema dostupnoj literaturi)

Tehnika prerade PLA vlakana pređenjem se vrši pređenjem iz taline postupcima; *suhim pređenjem, mokrim pređenjem, te suho mokrim pređenjem*. Pređenje taline je najekonomičniji i ekološki najprihvatljiviji način proizvodnje PLA vlakna. Mokro pređenje ponekad nije najbolji izbor jer talina može biti toplinski nestabilna, odnosno polimer se tijekom taljenja može i razgraditi. Proizvodnja PLA vlakana raste, te se uglavnom koristi u tekstilnoj industriji. PLA vlakna izuzetno dobro zamjenjuju sintetska jer imaju bolji prijenos vodene pare od ostalih poliestera (pamuka i najlona).

Rastopljena PLA masa prolazi kroz pumpu za pređenje, te se kroz mlaznice pomoću hladnog zraka formiraju PLA vlakna. Potom se gotova vlakna namataju na jedinicu za namatanje, što prikazuje *Slika 8. 2 Tehnika prerade PLA vlakana pređenjem*.

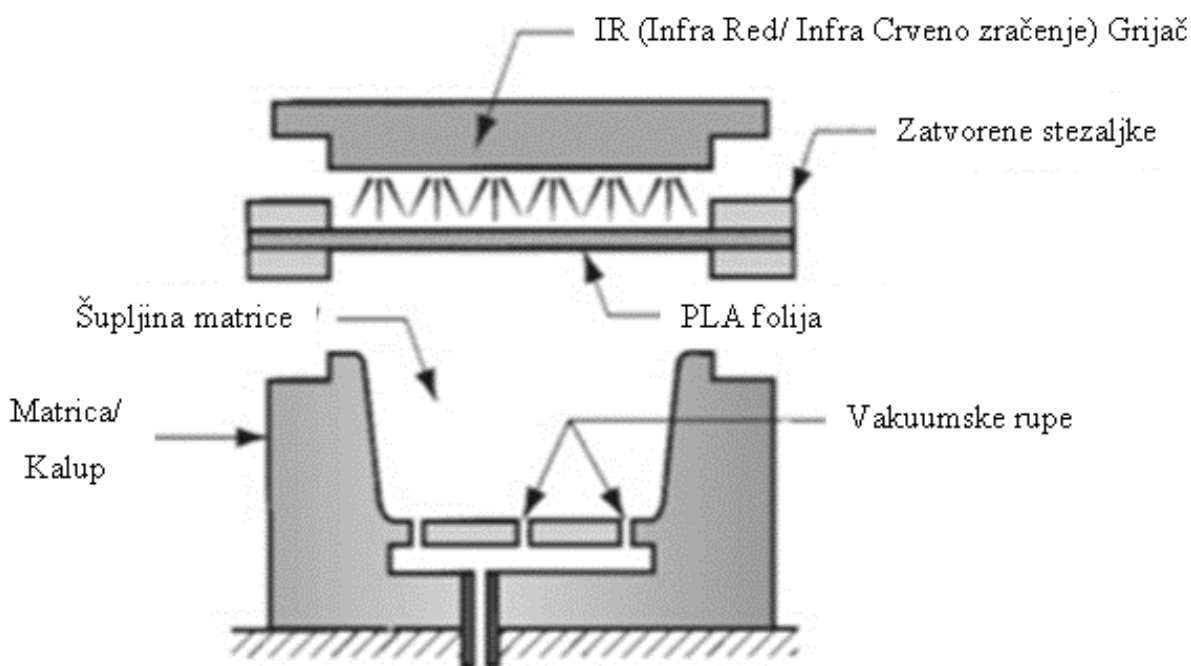


Slika 8. 2 Tehnika prerade PLA vlakana pređenjem

(Izvor: Autor prema dostupnoj literaturi)

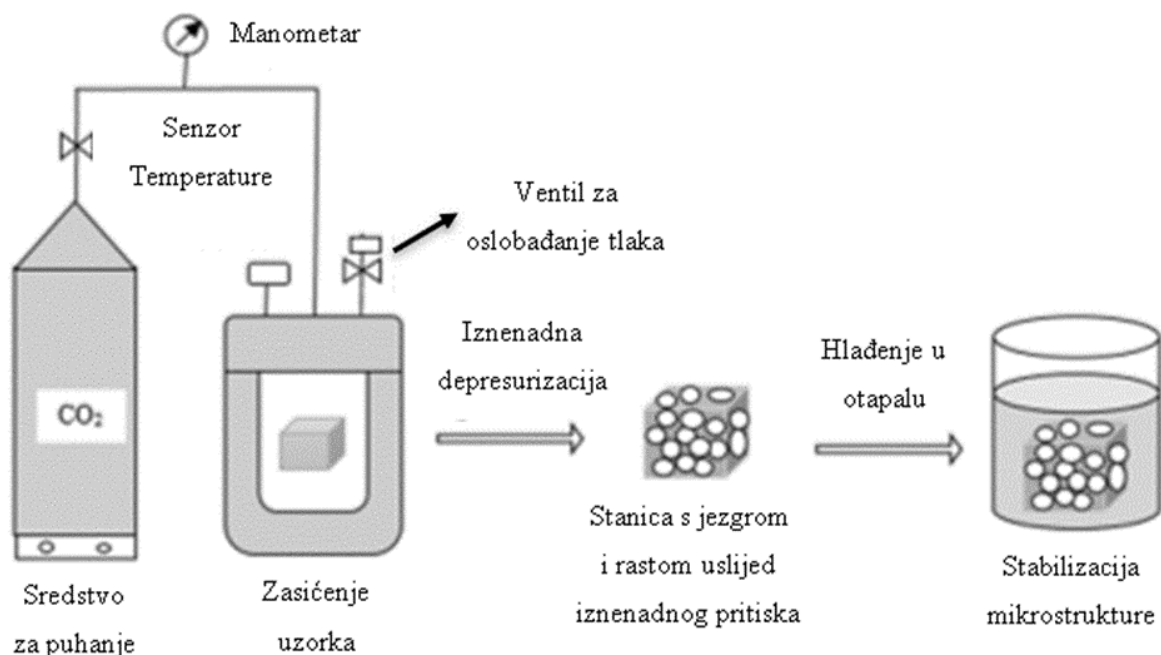
Prerada PLA termoformiranjem je proces proizvodnje koji započinje zagrijavanjem ploče IR (Infra Red) zračenjem. Nakon zagrijavanja, ploča s PLA polimerom se pritišće na kalup, te se ostavlja na hlađenju. Nakon hlađenja gotov proizvod se dodatno obrađuje (obrezivanje, zavarivanje...). Najčešće korištena metoda termoformiranja je **vakuusko oblikovanje**, što prikazuje *Slika 8. 3 Tehnika prerade PLA termoformiranjem*. Između gornjeg i donjeg dijela

alumijskog kalupa nalazi se zagrijani lim. Primjenom vakuuma uklanja se zrak između lima i kalupa. Vakuum je u kontaktu s površinom kalupa do trenutka kada se temperatura lima ne smanji ispod temperature toplinske distorzije. Nakon završetka izrade, PLA se treba čuvati na temperaturi ispod 40 °C, kako bi se spriječilo smanjenje molarne mase. Temperatura termoformiranja PLA je mnogo niža od temperature termoformiranja konvencionalne plastike, te iznosi oko 100 °C. Termoformiranje se obično koristi za izradu jednokratne ili višekratne ambalaže, odnosno posuda za hranu. U procesu termoformiranja, mogu se koristiti kalupi, alati i peći koji se koriste za termoformiranje PET ambalaže.



*Slika 8. 3 Tehnika prerade PLA termoformiranjem
(Izvor: Autor prema dostupnoj literaturi)*

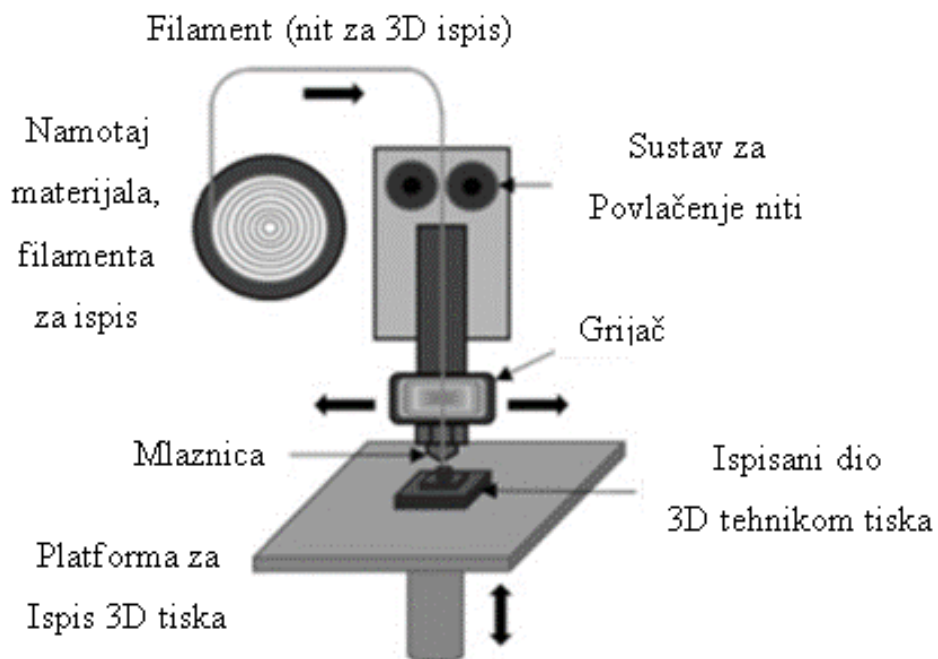
Prerada PLA pjene zbog visokih cijena se uglavnom koristi u medicinskoj industriji i tkivnom inženjstvu za izradu implantata. Tijekom proizvodnje može doći do smanjenja molarne mase zbog toplinske, oksidativne i hidrolitičke razgranje, što doprinosi smanjenju viskoznosti i elastičnosti sirovine, te utječe na sposobnost obrade. Kako bi se smanjila ograničenja u proizvodnji, postoji nekoliko načina za kontroliranje molarne mase; modifikacija PLA smola s produžnim lancima, miješanje PLA polimera s drugim prirodnim ili sintetičkim materijalima, te miješanje PLA pjene s nanočesticama u matrici. *Slika 8. 4 Tehnika Prerade PLA pjene* prikazuje način proizvodnje PLA pjene.



Slika 8. 4 Tehnika prerade PLA pjene
(Izvor: Autor prema dostupnoj literaturi)

Ispis 3D PLA polimera je tehnika 3D tiska, koja za ispis koristi PLA materijal. Uz mnoge metode 3D ispisa, FDM metoda je najčešće korištena zbog jednostavnijeg procesa ispisivanja (nisko talište, dobra mehanička čvrstoća i kvaliteta), te dostupnih sirovina po prihvatljivim cijenama. Smatra se da će u skoroj budućnosti primijenjenost PLA rasti na godišnjoj razini od 20%. Neke od tehnika ispisa 3D PLA su: *selektivno lasersko sinteriranje, inkjet 3D tisak i stereolitografija*.

PLA je materijal koji vrlo dobro prijanja u polu tekućem stanju, stoga nije potrebno dodatno zagrijavanje baze. „Stopljeni filamenti ekstrudiraju se sloj po sloj na izgrađenu platformu. Postavljeni filament se hladi, učvršćuje i prijanja sa susjednim materijalom koji je prethodno nataložen. Mlaznica za ispis ili osnovna ploča pomiče se u horizontalnoj ravnini, te se rastaljeni materijal taloži na građevnu površinu. Osnovna ploča pomiče se prema dolje ili se mlaznica pomiče gore u okomitom smjeru za korak, koji je jednak visini niti. Konačni 3D objekt stvara se ponavljanjem nanosa sloja i skrućivanjem, što prikazuje *Slika 8. 5 Ispis 3D PLA polimera*. U FDM pristupu, mehanička čvrstoća i kvaliteta površine tiska se može kontrolirati promjenom polimernih filamenata. Također, parametri ispisa kao što su temperatura mlaznice, temperatura sučelja slojeva, protok polimera, debljina sloja, orijentacija, širina rastera, rasterski kut, imaju važnu ulogu u kvaliteti prijanjanja između nanesenih slojeva [7].“



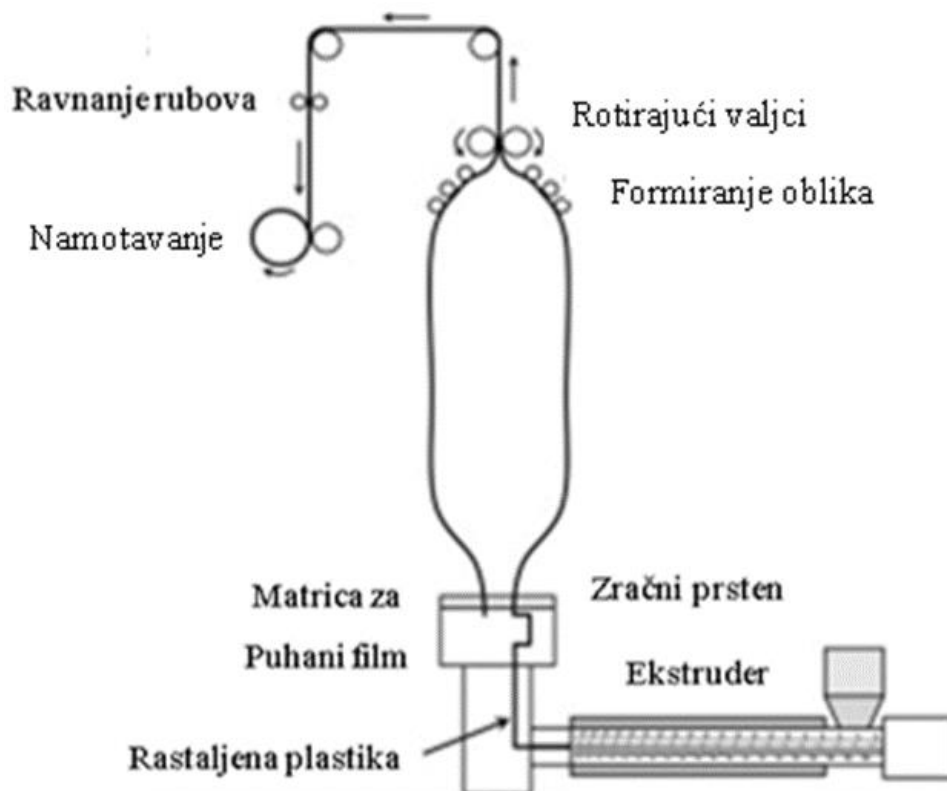
*Slika 8. 5 Ispis 3D PLA polimera
(Izvor: Autor prema dostupnoj literaturi)*

Nit ili drugim nazivom filament za ispis može biti različitih boja, promjera, dužina, gustoće, te različitih temperatura taljenja. *Slika 8. 6 PLA nit/ filament za 3D ispis* prikazuje namotaj niti za 3D PLA ispis.



*Slika 8. 6 PLA nit/ filament za 3D ispis
(Izvor: <https://www.verbatim.com>)*

Tehnika prerade PLA puhanjem također je jedna od metoda prerade PLA. „Ekstruzijsko puhanje je trodimenzionalni ciklički postupak dobivanja plastičnih boca kod kojeg se u prvoj fazi kroz mlaznicu ekstrudera oblikuje pripremak u obliku gipke cijevi, koji se zatim stavlja u kalup odgovarajućeg oblika. Kalup se zatvara, donji dio pripremk se prignječi kalupom i zavari se dno proizvoda, dok se gornji dio pripremk odreže nožem i u njega ulazi puhalo, koje oblikuje grlo proizvoda. Kroz puhalo upuhuje se zrak pod tlakom koji širi pripremak i potiskuje ga do stijenki kalupa, zatim slijedi hlađenje. Nakon hlađenja kalup se otvara i izbacuje proizvod, što prikazuje *Slika 8. 7 Tehnika prerade PLA puhanjem*. Istovremeno se može proizvesti više proizvoda, te u tu svrhu koriste se horizontalno ili vertikalno postavljeni kalupi za ekstruzijsko puhanje [10].“ Prerada PLA puhanjem se obično koristi za materijale koji se termoformiraju. Film je uglavnom debljine od 0,5 mm do 12,5 mm. Tanki filmovi do 0,5 mm se koriste za pakiranje proizvoda. Krhki su na sobnoj temperaturi, te zahtijevaju dodatna razmatranja i doradu. „Termoplastične ploče i folije obično se proizvode postupkom puhanja temeljenim na ekstruziji. Jedno od ograničenja PLA je niska viskoznost taline, što može ograničiti puhanje. Viskoznost povećavaju aditivi koji se obično trebaju koristiti za jačanje taline PLA i za zaštitu od razgradnje [7].“



Slika 8. 7 Tehnika prerade PLA puhanjem
 (Izvor: Autor prema dostupnoj literaturi)

Prilikom proizvodnje nastaje otpad kojeg je potrebno zbrinuti na izvoru, odnosno oporabiti. U opremljenijim industrijskim pogonima, otpad se prerađuje u pogonu za regeneraciju i oporabu, koji je dio proizvodnog procesa. Oporabljeni otpad se natrag vraća u proizvodnju, čime se materijal iskoristi u cijelosti, te se smanji nepovoljan utjecaj na okoliš.

„Ekstrudiranje pri oporabi plastičnog otpada omogućuje;

- Homogenizaciju taljevine i smanjenje razlika u svojstvima recikliranog materijala
- Čišćenje materijala filtriranjem taljevine
- Dodavanje i disperziju dodataka (npr. stabilizatora i punila)

Ekstruderi namijenjeni recikliranju moraju rastaliti polimerni materijal, te ga izmiješati. Obzirom na to da su komadići koji se ekstrudiraju različitih veličina, a prisutni su i ostaci vode od pranja te apsorbirani plinovi, u tijeku procesa potrebno je upotrijebiti prikladne sustave punjenja, te uređaje za rasplinjavanje [11].“

9. Razvoj postupka prerade PLA

U Ljubljani, 17. i 18. rujna 2012. godine pod suorganizacijom Slopak (Slovensko udruženje za gospodarenje otpadnom ambalažom i Ljubljanski kemijski institut) održano je drugo od ukupno četiri međunarodna savjetovanja usmjerena na trendove u bioplastici, odnosno na aspekte važne za primjenu biomaterijala i održivi razvoj (pri kojima današnje potrebe populacije ne narušavaju potrebe budućih naraštaja). Na savjetovanju sudjelovalo je osamdeset predstavnika iz jedanaest različitih zemalja svijeta, a održano je dvadeset pet prezentacija.

„Clemens Holzer s Montanuniversitāta Leoben govorio je o poboljšanju svojstava PLA nanočesticama gline (nanoglina) s razlikama u površinskoj obradi. Rezultati su pokazali velik utjecaj postupka obrade gline na preradu i svojstva kompozita, npr. povišenje krutosti i žilavosti te bitno smanjenje permeabilnosti prema kisiku. PLA se može ojačati i prirodnim vlaknima poput jute, kenafa, lana, konoplje i ostalih drvenih punila, kao što su; drveno brašno, vlakna rižine slame, pulpa šećerne repe, ražena, te pšenična trska. PLA ojačana konopljom ima veću čvrstoću i modul elastičnosti. Marina Tamagnini iz Novamonta predstavila je viziju tvrtke koja ide u smjeru razvoja biorafinerije treće generacije (što prikazuje *Slika 9. 1 Biorafinerija u Sisku*), gdje će se iskorištavati neprehrambene poljoprivredne kulture koje mogu rasti na marginalnim zemljištima i pašnjacima bez natapanja kako bi se sačuvala i poboljšala bioraznolikost i plodnost tla, te u najvećoj mogućoj mjeri iskoristio otpad i ostatci [12].“



Slika 9. 1 Biorafinerija u Sisku

(Izvor: <https://www.poslovni.hr/hrvatska/biorafinerija>)

10. Trendovi primjene PLA

PLA polimeri postaju sve češće korišten materijal u raznim granama industrije, posebice u medicinskoj i prehrambenoj. U medicinskoj se koristi za napredne tehnologije izrađivanja proteza i implantata jer ne sadrže štetne tvari za ljudski organizam.

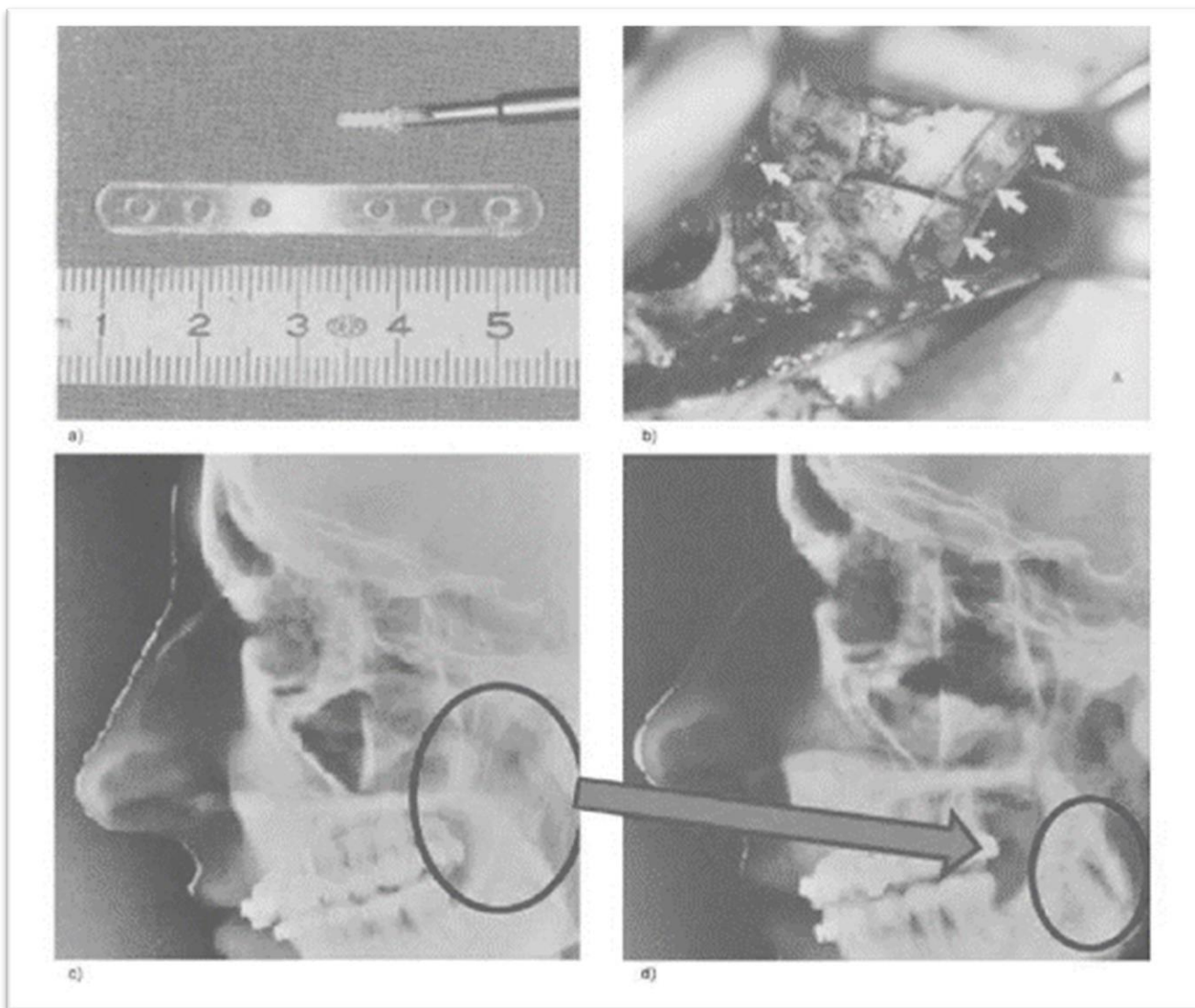
PLA će s vremenom zbog jednostavnosti proizvodnje, te povoljnih fizičkih i mehaničkih svojstva u potpunosti zamijeniti konvencionalnu plastiku, te će se primjenjivati šire u raznim granama industrije, posebice u ambalažnoj, no i danas ima veliku primjenu za izradu jednokratne ambalaže za pakiranje hrane (vrećice, posude, tanjuri, čaše, pladnjevi, poklopci, termoformirani PLA spremnici za svježe meso, voće i povrće, te razna blister pakiranja za lijekove, koji se oblikuju termoformiranjem, kao i pribor za jelo (žlice, vilice, noževi), koji se mogu formirati injekcijskim prešanjem. PLA može poslužiti i za izradu tankih celofana za umatanje (tehnikom ekstrudiranja), kao i boca, koje u potpunosti mogu zamijeniti PET ambalažu. U skorijoj budućnosti će se izrađivati jestiva ambalaža na PLA biološkoj bazi.

U medicini, zbog povoljnih mehaničkih svojstava, te zbog visoke molekularne mase, PLA se koristi u širokom rasponu za biomedicinske i farmaceutske primjene; medicinski implantati, resorbilne proteze od PLA ugljičnih vlakana (PLA ugljika) ili za privremene unutrašnje fiksacije (što prikazuje *Slika 10. 1 Kanal s PLA iglom*), biorazgradive zglobove i potpore za tkivno inženjerstvo, te za kontrolirano oslobađanje lijeka. PLA je kompatibilan sa tkivom i krvi, te bioresorbilan, stoga se može implicirati u ljudsko tijelo bez neželjenih indikacija, te ne zahtijeva uklanjanje (već se samostalno apsorbira i izluči iz organizma).



Slika 10. 1 Kanal s PLA iglom

(Izvor: Širanović R., Svojstva i primjena biorazgradivog polimera PLA, Završni rad, Fakultet Strojarnstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2022.)



Slika 10. 2 Ugradnja PLA pločice u čeljust

(Izvor: Širanović R., Svojstva i primjena biorazgradivog polimera PLA, Završni rad, Fakultet Strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2022.)

Slika 10. 2 Ugradnja PLA pločice u čeljust prikazuje;

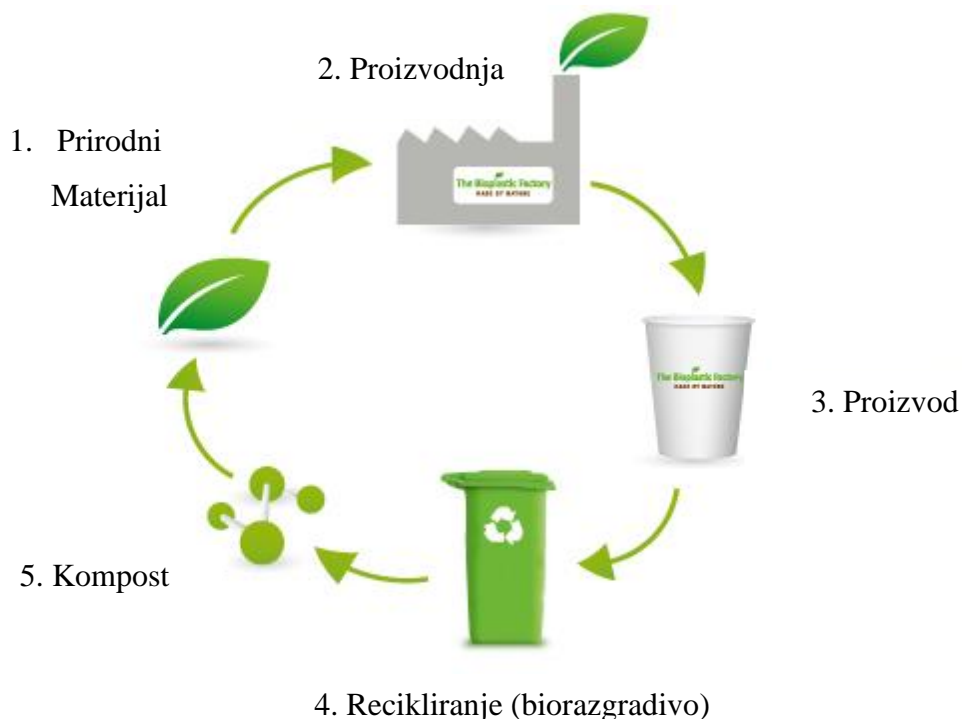
- a) vijak i pločicu od PLA
- b) gornju čeljust učvršćenu PLA pločicom
- c) rendgensku snimku ugrađene PLA pločice odmah nakon ugradnje
- d) snimku šest mjeseci nakon ugradnje PLA pločice

PLA polimeri zamijenili su razne neupijajuće polimere i metale za izradu kirurških pločica, vijaka, klinova, sidra i stentova. Koriste se i za izradu dentalnih aplikacija, supstrata, kožnih transplantata i obloga za opekline, te služe kao nosači lijeka u obliku tableta (mikrokapsule i mikrosfere).

11. Utjecaj biorazgradive ambalaže na okoliš

Problem zbrinjavanja ambalaže postaje sve veći, a korištenje održivih materijala za izradu postaje sve atraktivnije rješenje u svrhu smanjenja otpada, odnosno brže razgradnje. „Biopolimeri ili biorazgradivi polimerni materijali proizvode se različitim, ranije spomenutim postupcima iz obnovljivih izvora biljnog ili životinjskog porijekla i razgrađuju se kompostiranjem na ugljični dioksid, vodu, anorganske sastojke i biomasu. Tijekom procesa razgradnje ne stvaraju štetne spojeve. Brojni su razlozi zbog kojih se proizvođači odlučuju za ovakvu vrstu ambalaže; Ovi materijali ne samo da mogu igrati ulogu nosača aktivne komponente u aktivnoj ambalaži, već su brže razgradljivi i jestivi, što ovoj ambalaži daje dodatna pozitivna svojstva. Najznačajnija prednost upotrebe ovakve vrste ambalaže je da ona nije i ne može postati otpad, a samim time ne može onečišćavati okoliš, što prikazuje *Slika 11. 1 Kruženje bioplastike u prirodi*.

Za jedan kilogram bioplastike treba jedan do dva kilograma kukuruza ili pet do deset kilograma krumpira, što bi značilo da pedeset tisuća tona bioplastike na godinu zahtjeva pedeset tisuća, do sto tisuća hektara tla. Postoji čitav niz polimernih materijala koji dolaze iz prirodnih izvora. To su prije svega prirodni polimeri, ali i oni koji su prošli brojne kemijske i fizikalne preinake kako bi ih se moglo nazvati biopolimerima [13].“



Slika 11. 1 Kruženje bioplastike u prirodi
(Izvor: <http://www.fotovoltacosulweb.it>)

12. Recikliranje ambalaže

„Iako se problem smeća i otpada nastoji riješiti na globalnoj razini različitim inovativnim i tehnološkim rješenjima, on bi prvenstveno trebao početi od ponašanja pojedinca. Odgovornost pojedinca prema otpadu svodi se na dvije razine. U prvoj razini na smanjivanje nastalog otpada na izvoru, što podrazumijeva različita ponašanja kojima se u svakodnevnim aktivnostima, kao što su kupovina ili potrošnja, nastoji stvoriti što manje otpada. Druga razina je odvajanje određenih materijala nakon korištenja proizvoda i vraćanje u preradu; odnosno recikliranje i uporaba. Recikliranje je postupak odvajanja materijala iz otpada nakon čega se isti ponovo koristi. Recikliranje ili uporaba proces je obrade otpadnih materijala i iskorištenih proizvoda radi dobivanja sirovina i energije za ponovno iskorištavanje i upotrebu. Proizvodi, odnosno ambalaža koja se može reciklirati na etiketi ima posebnu oznaku [14].“ *Slika 12. 1 Mabiuseva petlja* prikazuje znak koji predstavlja ciklus recikliranja. Strelice iz znaka se nadovezuju jedna na drugu, te simboliziraju sam ciklus recikliranja. Znak dolazi u raznim varijacijama, no nalazi se isključivo na proizvodima koji se mogu reciklirati.



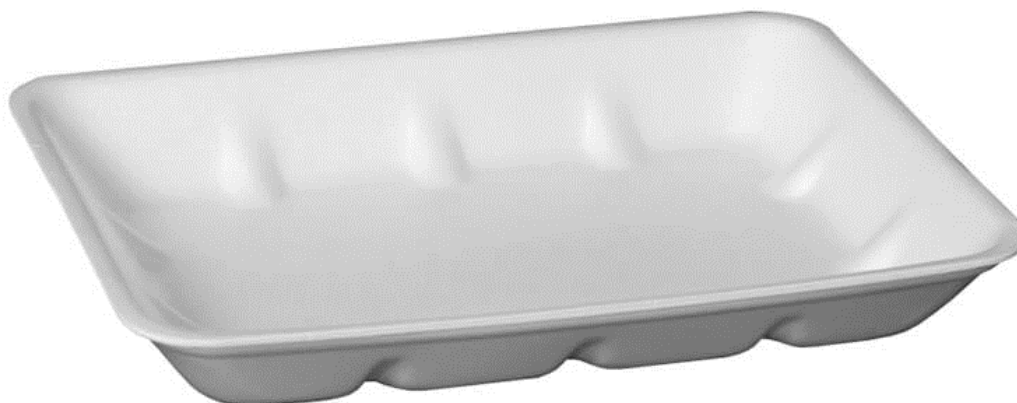
Slika 12. 1 Mabiuseva petlja
(Izvor: <https://repositorij.unipu.hr>)

Uz Mabiusevu petlju postoji i simbol “RECIKLIRAJ!“, koji potrošaču sugerira da reciklira ambalažu određenog proizvoda, što prikazuje *Slika 12. 2 Simbol RECIKLIRAJ!*.



Slika 12. 2 Simbol RECIKLIRAJ!
(Izvor: <https://repositorij.unipu.hr>)

Prije svakog odlaganja plastične ambalaže u žuti spremnik, potrebno je ambalažu temeljito očistiti od sadržaja. U žute spremnike za plastiku odlažu se; polietilenske vrećice, folije, filmovi, čašice od mliječnih proizvoda, mjehurasta ambalaža za transport, boce (napitaka, destilirane vode, ulja, sredstava za čišćenje, deterdženata i kozmetike), plastična blister pakiranja od lijekova (osim citostatika), čepovi od boca, tanjuri, pribor za jelo, te podlošci, što prikazuje *Slika 12. 3 Polistiren/ "Stiropor" podložak za hranu* (svježe meso, voće i povrće). U žute spremnike za plastiku nije dozvoljeno odlagati PLA otpad (ambalažu i sl.).



Slika 12. 3 Polistiren / "Stiropor" podložak za hranu
(Izvor: <https://premium-pak.com>)

13. Prednosti i nedostaci PLA vrećica

Prednosti PLA vrećica

Neke od prednosti PLA vrećica su; kompostiranje iz obnovljivih izvora, kraći tijek biorazgradnje, mogućnost recikliranja i oporabe, kvaliteta i čvrstoća, koja omogućava višestruko korištenje, te mogućnost proizvodnje u pogonima za izradu konvencionalnih vrećica. PLA vrećica na sobnoj temperaturi ima jednaku izdržljivost kao i vrećica od konvencionalnih polimera.

U posebnim industrijskim uvjetima za kompostiranje, biorazgradnja PLA će se odvijati unutar sto osamdeset dana na temperaturi između 215 i 286 °C. Oporaba PLA vrećica se vrši bez primjesa ostalih materijala, odnosno može se vršiti isključivo kad se recikliranje odvija s čistim PLA biorazgradivim materijalom. PLA koji sadrži 99 % konvencionalnih smola ima certificiranu biorazgradivost prema američkom; ASTM D - 6400 i europskom (EN - 13432) standardu, te se razgrađuje u kontroliranim uvjetima za sto osamdeset dana na određenoj temperaturi, vlazi, svjetlini i kontroliranim mikroorganizmima. Jedno od poznatijih odlagališta za kompostiranje svih PLA proizvoda, koje zahvaća plinove nastale tijekom razgradnje, te ih pretvara u energiju nalazi se u Brazilu. Odlagališta s pretvorbom plinova u energiju nisu česta, no predstavljaju veliku prednost proizvodnji.

PLA polimeri općenito imaju bolju termičku obradivost od konvencionalne plastike, odnosno imaju malu čvrstoću taljenja, što je izuzetno dobro svojstvo i prednost prilikom proizvodnje i prerade, kao i mogućnost neograničenog dizajnerskog rješenja. Na kvalitetu proizvodnje PLA vrećica također utječe neprestano razvijanje i poboljšavanje PLA sirovine.

PLA kao biorazgradivi materijal na biološkoj bazi vrlo je zahvalan i ekološki prihvatljiv materijal za izradu vrećica, što prikazuje slika *Slika 13. 1 Ciklus kruženja PLA u prirodi.*



*Slika 13. 1 Ciklus kruženja PLA u prirodi
(Izvor: <https://www.aliexpress.com>)*

Nedostaci PLA vrećica

Nedostatak čistog PLA materijala je niska istežljivost i žilavost u proizvodnji, koja sugerira na dodavanje primjesa u proizvodnji. “PLA je podložan fizičkom starenju, također je vrlo krhak kada se izrađuju tankostijeni proizvodi, dok je termoplastični škrob vrlo visoke viskoznosti. [12].“ Na godišnjoj razini za proizvodnju kultura od kojih se proizvodi PLA, potrebno je do sto tisuća hektara tla. Sam postupak proizvodnje sirovina za izradu uključuje veću površinu sadnje, potrošnje vode, gnojiva, pesticida, te drugih inputa. Također, biorazgradnja je moguća isključivo u kontroliranim uvjetima, po mogućnosti na odlagalištima s procesom pretvaranja nastalih plinova u energiju.

14. Postupak proizvodnje PLA vrećica i mogućnost primjene

Vrećice štite proizvod od vanjskih utjecaja. „Glavna namjena je prijenos ili zaštita proizvoda. Veliku primjenu imaju kao pouzdana ambalaža za različite vrste proizvoda. Potrošaču osiguravaju pouzdan transport kupljene robe do odredišta [15].“ Postupak proizvodnje biorazgradivih PLA vrećica je sličan proizvodnji vrećica od konvencionalnih, polimernih materijala, odnosno PLA vrećice se mogu proizvoditi istim tehnologijama, kao i vrećice od konvencionalne plastike. Proizvodnja PLA vrećica započinje obradom taline, zatim se hlađenje taline u većini slučajeva odvija brzinom manjom od 1 cm/ minuti. Postupak sušenja i hlađenja može se ubrzati dodavanjem nukleacijskih sredstava. Nakon sušenja PLA se prerađuje u željeni oblik; rezanjem, lijepljenjem i zavarivanjem. U opremljenijim industrijskim pogonima, moguća je proizvodnja PLA vrećica s “V – varom“ ili drugim oblicima vara, kao i izrada pojačanih ili izvučenih trakastih ručki za nošenje, vrećica u roli, te vrećica s patentnim zatvaračem. Veličina i oblik otvora na vrećici može biti oblikovan za nošenje, vješanje i/ ili ventiliranje (kod vrećica za pakiranje hrane). PLA vrećice, kao i vrećice od konvencionalnih polimera se u većini slučajeva izrađuju iz role, što prikazuje *Slika 14.1 PLA materijal za izradu vrećica iz role.*

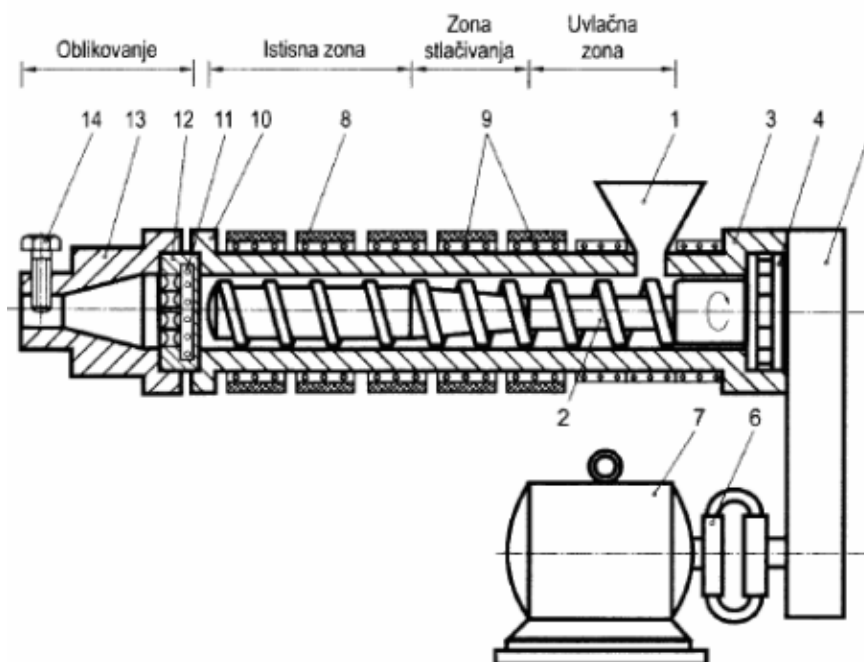


Slika 14.1 PLA materijal za izradu vrećica iz role

(Izvor: <https://hr.teabagsfilter.com>)

Prvi korak u proizvodnji PLA vrećica je **ekstruzijski proces**, što prikazuje *Slika 14. 2 Presjek jednopužnog ekstrudera*, gdje se iz čvrstih PLA granula formira folija na način da se kroz pužnu osovinu kontinuirano potiskuje PLA taljevina kroz mlaznicu.

„Ekstrudiranje je najzastupljeniji postupak oblikovanja polimera, te se definira kao kontinuirani proces oblikovanja protiskivanjem kapljastog polimera kroz mlaznicu. Istisnuti polimer se očvršćuje u ekstrudat, geliranjem ili hlađenjem, odnosno polimerizacijom i/ ili umrežavanjem. Ekstrudiranjem se izrađuju tzv. proizvodi ili poluproizvodi (ekstrudati). To su npr.; cijevi, štapovi, filmovi, folije, ploče, puni i šuplji profili, vlakna, te izolacije kablova. Osnovni dio linije za ekstrudiranje je ekstruder, koji se u osnovi sastoji od **lijevka, cilindra, pužnog vijka i glave**. Čvrsti polimer u obliku granula ili praha ulazi u ekstruder kroz lijevak. Polimer upada u cilindar i tada ga zahvaća rotirajući pužni vijak pri čemu se zagrijava i smanjuje mu se obujam. Ako zagrijavanje polimera uzrokovano trenjem nije dovoljno, cilindar ekstrudera se zagrijava vanjskim grijalima, a pužni se vijak održava na propisanoj temperaturi (temperira). Prolaskom kroz cilindar omekšani se polimer može vrlo dobro izmiješati, te toplinski i mehanički homogenizirati [16].“ Ekstrudiranjem se obično se proizvodi crijevna folija (jednostruko ili dvostruko ravna folija, s dva nabora, centralno presavijena, kao i ostale konfiguracije folije), koje se formiraju u vrećice. Proizvodni pogon većinom sadrži pet linija za ekstruziju, te dva fleksotiskarska stroja. Obično se proizvodi folija od 100 do 2500 mm (milimetara), što je ujedno najšira folija koja se proizvodi u Republici Hrvatskoj.



Slika 14. 2 Presjek jednopužnog ekstrudera

(Izvor: Minić L., *Utjecaj ekstrudiranja na toplinske karakteristike polietilena visoke gustoće*,
Diplomski rad, *Kemijsko – tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, 2010.*)

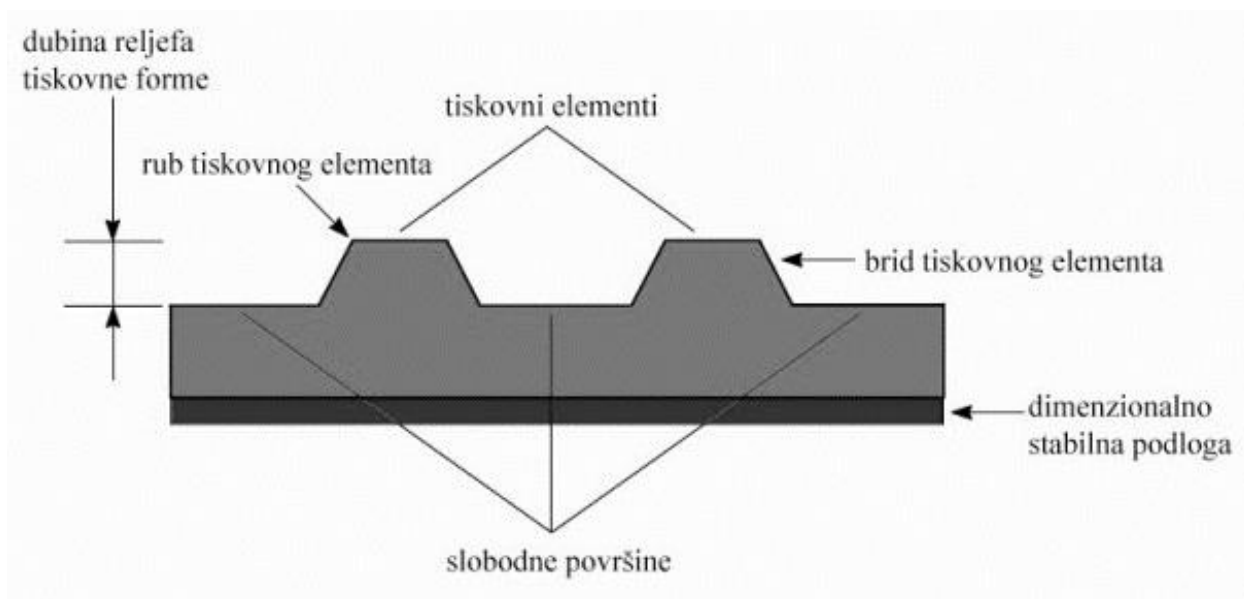
Slika 14. 2 Presjek jednopužnog ekstrudera prikazuje;

<i>1 Lijevak</i>	<i>5 Namjestivi prigon</i>	<i>9 Hladila</i>	<i>13 Glava</i>
<i>2 Pužni vijak</i>	<i>6 Spojka</i>	<i>10 Prirubnica</i>	<i>14 Prigušnica</i>
<i>3 Cilindar za taljenje</i>	<i>7 Pogonski motor</i>	<i>11 Sita</i>	
<i>4 Tlačni ležanj</i>	<i>8 Grijala</i>	<i>12 Cjedilo</i>	

Nakon ekstrudiranja slijedi postupak obrade PLA vrećica iz role, što prikazuje *Slika 14. 1 PLA materijal za izradu* vrećica iz role. U pogonu za konfekcioniranje, izrađuju se ambalažne jedinice u raznim oblicima i veličinama. Kako bi se postigao željeni izgled vrećice, folija prolazi razne procese; rezanja, presavijanja i zavarivanja. Obično su u pogonu postavljene četiri varilice s kompresivnim zrakom, te električni grijaići za proces zavarivanja, odnosno spajanja dva dijela folije. Nakon izrade, vrećice se strojno ili ručno grupiraju, te se pakiraju u plastične vreće ili kartonske kutije za transport.

Tisak na PLA foliju vrši se fleksotiskarskom tehnikom iz role (prije izrade ambalažnih jedinica), koja koristi fotopolimernu, savitljivu tiskovnu formu za otiskivanje. Boje su u tekućem agregatnom stanju i koriste se organska otapala na bazi etanola. Boja se pod pritiskom nanosi na aniloks cilindar (cilindar sa mikroskopski sitnim ćelijama). Zatim s aniloks cilindra na cilindar sa tiskovnom formom. Tiskovna forma u obliku inverzne slike prenosi boju na PLA foliju iz role. Boja na foliji suši se na centralnom cilindru i u tunelu (do otprilike 60 °C). Organska otapala iz boje isparavaju, te na foliji ostaje samo pigment s vezivom. Organski spojevi koji su isparili, cirkuliraju u tunelu zbog održavanja temperature. Otisnuta folija se kao gotov proizvod ili poluproizvod namata na role. "Fleksotisak je tehnika tiska s vrlo širokom primjenom. Složenosti otisaka također su različite, a kvalitetu otiska treba uskladiti s doradnim procesima i konačnim upotrebnim zahtjevima. Posebno važno obilježje fleksotiska jest njegova mogućnost tiskanja na vrlo različite materijale, odnosno tiskovne podloge (hrapave, glatke, premazane ili nepremazane tiskovne podloge, papir, karton, ljepenke, laminate, plastiku i metal). Fleksotiskarski strojevi su predviđeni za izradu višebojne reprodukcije. Najčešće su instalacije sustava sa šest ili osam tiskovnih jedinica. Za određene specifične primjene, čak se može otisnuti dvanaest boja u jednom prolazu na fleksotiskarskom stroju. S perspektive dizajna, ove mogućnosti znače puno više prostora za kreativnost i primjenu atraktivnih boja. Kombinacija četiri procesne boje i posebnih boja ili kombinacije više posebnih boja dopušta dizajnerima veću kreativnu slobodu pri oblikovanju grafičkih proizvoda za fleksotisak. Važno je napomenuti da kod tiska na prozirne materijale treba jednu tiskovnu jedinicu osigurati za tisak pokrivne bijele boje. Bez bijele podloge,

boje će izgledati plošno, bez kontrasta i transparentno. Primjena bijele boje je karakteristična za procese koji koriste transparentne i obojene tiskovne podloge [17].“



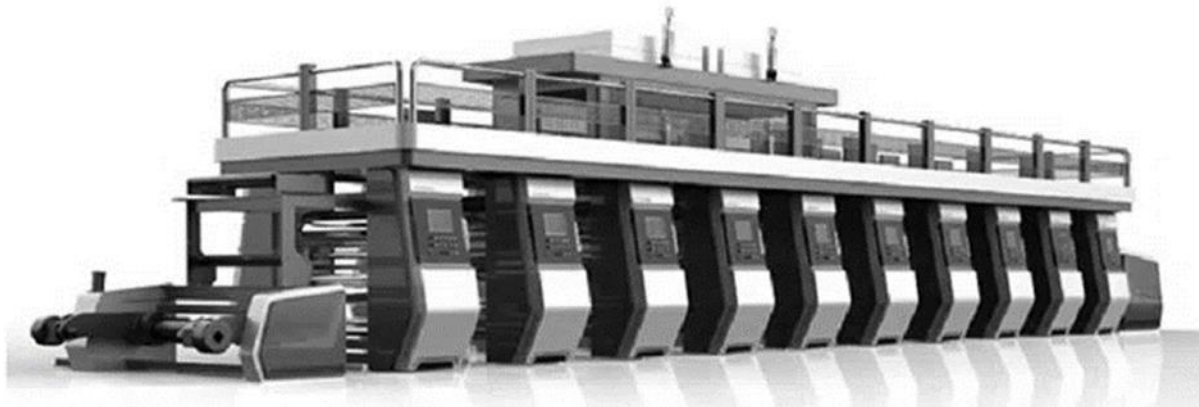
Slika 14. 3 Presjek polimerne tiskovne forme visokog tiska

(Izvor: <https://eprints.grf.unizg.hr>)

„Visoki tisak koristi uzdignutu površinu tiskovne forme za zadržavanje boje koja se na formu nanosi prolaskom valjka s bojom ili pritiskanjem forme preko tampona sa bojom. Jednostavan primjer visokog tiska je linorez na kojeg se nanosi boja, te se pritiskom linoreza (tiskovne forme) na papir otiskuje slika sa onih dijelova koji su izbočeni ili viši od ostalih. Drugi jednostavni primjer je uredski žig. Prve tiskovne forme bile su rezbarene od drveta, a kasnije se tiskovne forme pripremaju graviranjem u metal ili su se koristila pomična slova [18].“

Slika 14. 3 Presjek polimerne tiskovne forme prikazuje odnos tiskovnih i slobodnih elemenata tehnike fleksotiska (visokog tiska), gdje su tiskovni elementi izbočeni, a slobodni udubljeni, kao i dubinu reljefa tiskovne forme (udubljenja), rub i brid tiskovnog elementa, te dimenzionalno stabilnu podlogu. Slika 14. 4 Fleksotiskarski stroj prikazuje stroj s poredanim jedinicama za otiskivanje. „Jedna od glavnih karakteristika fleksotiska su velike brzina tiskanja, to omogućuje princip cilindar na cilindar. Tiskovne forme smještaju se na temeljni cilindar, tiskovni cilindar potiskuje materijal koji tiskamo na tiskovnu formu kako bi se prenio otisak, a aniloks valjak regulira količinu bojila koje se prenosi na tiskovnu formu. U fleksotisku ima više različitih podjela tiskarskih strojeva, a najčešće ih dijelimo na tri kategorije: strojevi koji imaju centralni tiskovni cilindar, strojevi u obliku tornja i strojevi na kojima su tiskovne jedinice posložene u liniju [19].“ „Uvođenjem novih tehnologija u strojeve za fleksotisak smanjuje se makulatura, vrijeme pripreme

stroja i brže se uočavaju i uklanjaju eventualane greške nastale tijekom procesa tiska. Također smanjena je uloga čovjeka u radu samog stroja [20].“



*Slika 14. 4 Fleksotiskarski stroj
(Izvor: <http://m.hr.bgd-machine.com>)*

15. Zaključak

Napredak ambalažne industrije omogućuje suvremeniji pristup u proizvodnji održive ambalaže sa smanjenim ili gotovo isključenim utjecajima na ljude i okoliš. Napretkom svijeta raste potražnja za biorazgradivom ambalažom na biološkoj bazi. Osim konvencionalnih materijala za izradu (plastika, staklo, drvo, tekstil, metal, papir, karton...) koriste se i biorazgradivi materijali iz obnovljivih izvora. Konvencionalne, plastične sirovine za izradu ambalaže uglavnom se dobivaju iz nafte kao osnovne sirovine, a sirovine na biološkoj bazi iz obnovljivih izvora, što doprinosi održivom razvoju.

Biopolimeri se mogu podijeliti u tri skupine; Biopolimeri koji se sintetiziraju doprinosom bio posrednika proizvedenih iz obnovljive sirovine, primjerice PLA poli(laktidna kiselina), biopolimeri koji se ekstrudiraju iz biomase i biopolimeri koje proizvode mikroorganizmi iz bakterijskih spjeva. Jedan od najpoznatijih materijala za izradu ambalaže na biološkoj bazi je PLA, biorazgradivi alifatski poliester, koji se proizvodi od kraja devetnaestog stoljeća i nalazi se u svim živim organizmima, pa migracija tvari iz ambalaže u proizvod nije štetna za ljudsko zdravlje. PLA se najčešće koristi u ambalažnoj i prehrambenoj industriji (za proizvodnju vrećica, tanjura, čaša i pribora za jelo...), te u medicinskoj (za proizvodnju vrećica za krv, implantata, stentova, pločica, vijaka, itd.). PLA se može proizvesti; polikondenzacijom mliječne kiseline (stupnjevitom ili lančanom kemijskom reakcijom polimerizacije), polimerizacijom laktida otvaranjem prstena/ROP metodom (najzastupljenijom metodom gdje fermentacijom škroba i uklanjanjem vode dimeralizacijskim procesom, iz dvije jednake molekule nastaje jedna), azeotropnom dehidracijom (kojom se proizvodi PLA s visoko molekularnom masom, bez dodavanja pomagala, čime se štede resursi). PLA kao materijal za izradu ambalaže ima iznimno dobra mehanička svojstva, ali niži stupanj istezljivosti i žilavosti od konvencionalnih, plastičnih materijala (PP, PE i PET - a) što je u prošlosti ograničavalo upotrebu kod viših stupnjeva opterećenja, no danas postoje razni dodatci na biološkoj bazi, čime se povećava stupanj istezljivosti i žilavosti (poput gline ili prirodnih vlakana jute, kenafa, lana, konoplje, te pomoću punila; drvenog brašna, vlakana rižine slame, pulpe šećerne repe, ražene i pšenične trske). Vlačna čvrstoća PLA slična je vlačnoj čvrstoći PET – a. Zbog metilnih skupina u glavnom lancu, PLA ima viši stupanj staklišta i kristalizacije od konvencionalnih polimera, kao i znatno višu temperaturu taljenja.

Vrećice se danas uglavnom proizvode od velikog dijela recikliranog polietilena, koji može biti industrijskog ili ambalažnog porijekla. Za proizvodnju PLA kultura (kukuruza, pšenice, krumpira...) potrebno je do sto tisuća hektara tla, odnosno postupak proizvodnje PLA sirovine za izradu vrećica uključuje veću površinu sadnje, potrošnje vode, gnojiva, pesticida, te drugih inputa,

što uz nedostatak specijaliziranih odlagališta s pretvorbom plina u energiju za PLA otpad, predstavlja nedostatak. Inače se biorazgradnja PLA vrećica odvija otprilike sto osamdeset dana unutar industrijskog okruženja za kompostiranje, što je znatno brže od razgradnje konvencionalnih vrećica, te predstavlja veliku prednost.

Primjena PLA vrećica pokazala se kao praktično rješenje prvenstveno zbog industrijske proizvodnje, koja je moguća u pogonima za proizvodnju konvencionalnih, te ne iziskuje dodatnu opremu, samim time potrošnju. Folija dobivena obradom PLA taline, oblikuje se rezanjem, presavijanjem i zavarivanjem bez dodavanja ljepila. Korištenjem PLA vrećica zbog ubrzane razgradnje, smanjilo bi se nakupljanje otpadnih vrećica (trgovačkih, medicinskih, vrećica za dostavu...), kao i nepoželjan “efekat vrećica u prirodi“, koje ne narušavaju samo vizualno, već uništavaju biološka staništa, te putem hrane i vode mogu dospjeti u ljudski organizam. Količina mliječne kiseline iz PLA vrećice koja može migrirati u hranu zbog biološke baze nije štetna za ljudsko zdravlje. Kvalitetom i čvrstoćom PLA vrećice nalikuju konvencionalnim, te ne ograničavaju mogućnost primjene modernog dizajnerskog rješenja. Na kvalitetu proizvodnje PLA vrećica također utječe kontinuirano razvijanje i poboljšavanje PLA sirovine. Obzirom da se uvelike stavlja naglasak na proizvodnju materijala na biološkoj bazi, PLA ima velike šanse kao materijal u proizvodnji vrećica.

16. Literatura

- [1] <https://www.ambalazain.com/pla-istina-i-mit/>, Dostupno: 26. 04. 2022.
- [2] Tokić I., Fruk G., Jemrić T., Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Dostupno 18.05. 2022.
- [3] Pernar J., Biorazgradiva i održiva vlakna, Diplomski rad, Tekstilno – Tehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2018.
- [4] Uglešić P., Biorazgradivi polimeri i njihova primjena, Završni rad, Fakultet kemijskog
- [5] <https://hr.chinabiomaterial.com/info/chemical-recycling-of-pla-61951075.html>, Dostupno: 28. 06. 2022.
- [6] Širanović R., Svojstva i primjena biorazgradivog polimera PLA, Završni rad, Fakultet Strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2022.
- [7] Smoljan B., Hajdek K., Šarkanj B., Sitek W., An Overview of Processing Technologies and Physical and Mechanical Properties of PLA, Sveučilište Sjever Koprivnica, 2022.
- [8] Širanović R., Svojstva i primjena biorazgradivog polimera PLA, Završni rad, Fakultet Strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2022.
- [9] Minić L., Utjecaj ekstrudiranja na toplinske karakteristike polietilena visoke gustoće, Diplomski rad, Kemijsko – tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, 2010.
- [10] Hac M., Toplinska svojstva polimera, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2015.
- [11] Govorčin Bajsić E., Prerada polimera, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2017.
- [12] Rujnić – Sokele M., Trendovi u bioplastici, Dostupno 18.05. 2022.
- [13] <https://hrcak.srce.hr/file/106045>, Dostupno: 30. 5 2022.
- [14] Grabar I., Održivo pakiranje i etiketiranje proizvoda, Diplomski rad, Sveučilište Dobre u Puli, Fakultet ekonomije i turizma, 2021.
- [15] <http://www.vrecice.eu/ponuda/>, Dostupno: 30. 05. 2022.
- [16] Minić L., Utjecaj ekstrudiranja na toplinske karakteristike polietilena visoke gustoće, Diplomski rad, Kemijsko – tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, 2010.
- [17] Krušelj A., Grafička priprema i izrada fotopolimernih tiskovnih formi za fleksotisak, Diplomski rad, Sveučilište Sjever Koprivnica, 2019.
- [18] Pozderac I., Tehnike tiska u funkciji optimizacije nakladničke proizvodnje, Diplomski rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Filozofski fakultet, 2012.

- [19] Baksa P., Utjecaj linijature i volumena aniloks valjaka na boju na fleksotisku,
Diplomski rad, Sveučilište Sjever Koprivnica, 2021.
- [20] Ramljak S., Automatizacija kod strojeva za fleksotisak, Diplomski rad, Grafički fakultet
Zagreb, 2011.

Popis slika

Slika 2. 1 Ambalaža od različitih materijala	3
Slika 2. 2 Biorazgradiva ambalaža od šećerne trske	4
Slika 2. 3 Freshcode (indikator svježine)	5
Slika 3. 1 Kemijska struktura PLA poli(laktidne kiseline)	6
Slika 3. 2 Prikaz razgradnje PLA boce u prirodi	9
Slika 4. 1 Posuda za hranu od PLA poli(laktidne kiseline)	11
Slika 4. 2 Posuda za hranu od šećerne trske	12
Slika 4. 3 Čaša od PLA	12
Slika 5. 1 Životni ciklus PLA	13
Slika 5. 2 Granule PLA	14
Slika 5. 3 Ambalaža od granula PLA	15
Slika 6. 1 Mehaničko svojstvo: Vlačna čvrstoća PLA	16
Slika 7. 1 Natpis “Vrećice koristite štedljivo“	17
Slika 7. 2 Biorazgradiva vrećica debljine 50 μm (mikrona)	18
Slika 7. 3 PLA vrećica s banana ručkom	18
Slika 7. 4 Višekratna vrećica od kukuruza	19
Slika 7. 5 Višekratna vrećica od PLA s vezicama	19
Slika 7. 6 PLA vrećica za smeće od kukuruznog škroba	20
Slika 7. 7 Samostojeća PLA vrećica od kukuruznog škroba	20
Slika 7. 8 Kompostabilne PLA vrećice u roli	21
Slika 7. 9 Samoljepljiva PLA vrećica za dostavu	21
Slika 7. 10 Višekratna, biorazgradiva PLA vrećica	22
Slika 7. 11 Samostojeća PLA ambalaža za tekućinu u obliku vrećice	23
Slika 8. 1 Tehnika prerade PLA injekcijskim prešanjem	24
Slika 8. 2 Tehnika prerade PLA vlakana pređenjem	25
Slika 8. 3 Tehnika prerade PLA termoformiranjem	26
Slika 8. 4 Tehnika prerade PLA pjenom	27
Slika 8. 5 Ispis 3D PLA polimera	28
Slika 8. 6 PLA nit/ Filament za 3D ispis	28
Slika 8. 7 Tehnika prerade PLA puhanjem	29
Slika 9. 1 Biorafinerija u Sisku	31
Slika 10. 1 Kanal s PLA iglom	32

Slika 10. 2 Ugradnja PLA pločice u čeljust	33
Slika 11. 1 Kruženje bioplastike u prirodi	34
Slika 12. 1 Mabiuseva petlja	35
Slika 12. 2 Simbol RECIKLIRAJ!	35
Slika 12. 3 Polistiren/ “Stiropor“ podložak za hranu	36
Slika 13. 1 Ciklus kruženja PLA u prirodi	38
Slika 14. 1 Prikaz PLA materijala za izradu vrećica iz role	39
Slika 14. 2 Presjek jednopužnog ekstrudera	40
Slika 14. 3 Presjek polimerne tiskovne forme visokog tiska	42
Slika 14. 4 Fleksotiskarski stroj	43

Popis tablica

Tablica 3. 1 Podjela konvencionalne plastike i bioplastike	8
--	---

IZJAVA O AUTORSTVU

I

SUGLASNOST ZA JAVNU OBJAVU

Završni/diplomski rad isključivo je autorsko djelo studenta koji je isti izradio te student odgovara za istinitost, izvornost i ispravnost teksta rada. U radu se ne smiju koristiti dijelovi tuđih radova (knjiga, članaka, doktorskih disertacija, magistarskih radova, izvora s interneta, i drugih izvora) bez navođenja izvora i autora navedenih radova. Svi dijelovi tuđih radova moraju biti pravilno navedeni i citirani. Dijelovi tuđih radova koji nisu pravilno citirani, smatraju se plagijatom, odnosno nezakonitim prisvajanjem tuđeg znanstvenog ili stručnoga rada. Sukladno navedenom studenti su dužni potpisati izjavu o autorstvu rada.

Ja, ANDREA JELAKOVIĆ (ime i prezime) pod punom moralnom, materijalnom i kaznenom odgovornošću, izjavljujem da sam isključivi autor/ica završnog/diplomskog (obrisati nepotrebno) rada pod naslovom PROIZVODNI POSTUPCI OBRABE SVOJSTVA PRIMJENA POLI(M)LIČNE KISELINE (PA) (upisati naslov) te da u navedenom radu nisu na nedozvoljeni način (bez pravilnog citiranja) korišteni dijelovi tuđih radova.

Student/ica:

(upisati ime i prezime)



(vlastoručni potpis)

Sukladno Zakonu o znanstvenoj djelatnosti i visokom obrazovanju završne/diplomske radove sveučilišta su dužna trajno objaviti na javnoj internetskoj bazi sveučilišne knjižnice u sastavu sveučilišta te kopirati u javnu internetsku bazu završnih/diplomskih radova Nacionalne i sveučilišne knjižnice. Završni radovi istovrsnih umjetničkih studija koji se realiziraju kroz umjetnička ostvarenja objavljuju se na odgovarajući način.

Ja, ANDREA JELAKOVIĆ (ime i prezime) neopozivo izjavljujem da sam suglasan/na s javnom objavom završnog/diplomskog (obrisati nepotrebno) rada pod naslovom PROIZVODNI POSTUPCI OBRABE SVOJSTVA PRIMJENA POLI(M)LIČNE KISELINE (PA) (upisati naslov) čiji sam autor/ica.

Student/ica:

(upisati ime i prezime)



(vlastoručni potpis)

7.9%

PlagScan by iThenticate Results of plagiarism analysis from 2022-09-13 16:35 UTC

Andrea_Jelakovic_Diplomski_rad_Proizvodni_postupci_obrađe_svojsstva_i_primjena_polimiječne_kiseline (PLA).docx

Date: 2022-09-13 16:27 UTC	All sources	Internet sources	Organization archive
[0]	zr.msk.hr/islandora/object/unipu:5726/datastream/PDF/View 1.9%	14 matches	
[1]	repositorij.fsb.unizg.hr/islandora/object/fsb:3011/datastream/PDF/View 1.9%	19 matches	2 documents with identical matches
[4]	repositorij.fsb.hr/4724/1/Sitanovic_2015_završni_preddiplomski.pdf 0.9%	18 matches	
[5]	www.bb.hr/bb/477558/download/477558.ZAVRSNI_RAD_MARUJA_KURSAN.pdf 1.2%	14 matches	
[6]	repositorij.unin.hr/islandora/object/unin:2984/datastream/PDF/View 1.9%	14 matches	
[7]	www.bb.hr/bb/6296/download/486296.LUCIA_KURTE_ZAVRSNI_RAD.pdf 1.2%	14 matches	1 document with identical matches
[9]	hrcaak.srce.hr/file/106045 0.9%	11 matches	
[10]	www.researchgate.net/publication/21669242_Biodegradable_packaging_for_storage_of_fruit_and_other_horizontally_products_materijali 0.7%	10 matches	
[11]	repositorij.fsb.unizg.hr/islandora/object/fsb:195/datastream/PDF/View 0.2%	8 matches	
[12]	core.ac.uk/download/190064592.pdf 0.2%	11 matches	2 documents with identical matches
[15]	www.fsb.unizg.hr/objekt/objektRepositoryPreradipolimerapdf 0.3%	7 matches	1 document with identical matches
[17]	documents.informations.biodegradable_packaging_for_storage_of_fruit_and_other_2014-11-21_biopolimeri.html 0.8%	9 matches	
[18]	hrcaak.srce.hr/file/136152 1.2%	7 matches	
[19]	docplayer.eu/197031230-Biozgradij-polimeri-i-njihova-primjena.html 0.3%	7 matches	
[20]	"Doktorska disertacija_Dean Valtrec.pdf" dated 2020-09-16 1.3%	8 matches	2 documents with identical matches
[23]	core.ac.uk/download/19751451.pdf 0.9%	6 matches	
[24]	"Diplomski rad.docx" dated 2021-08-23 0.2%	6 matches	1 document with identical matches
[26]	core.ac.uk/download/pdf/197874749.pdf 0.2%	5 matches	
[27]	"Diplomski rad.docx" dated 2021-08-08 0.3%	5 matches	2 documents with identical matches
[30]	www.bb.hr/bb/1642/download/901642.2015-08-31_Završni_Matija_Hac_1.pdf 0.9%	4 matches	
[31]	zr.msk.hr/islandora/object/fsb:79 0.9%	4 matches	
[32]	hrcaak.srce.hr/isca/nk/106045 0.9%	6 matches	
[33]	repositorij.vuka.hr/islandora/object/vuka:1226/datastream/PDF/View 0.9%	5 matches	
[34]	"Problemi u fleksografskom tisku.docx" dated 2021-01-13 0.9%	4 matches	1 document with identical matches
[36]	www.bb.hr/bb/517815 0.9%	5 matches	
[37]	core.ac.uk/download/pdf/198162899.pdf 0.7%	7 matches	
[38]	docplayer.eu/139228255-Polimeri-materejaliprednaba-623-polimeri-materejaliprednaba-p0-stupci-stvaranja-dobrih-prilikom-kemije-ii-1 0.7%	7 matches	
[39]	sci.msk.hr/hrcaak/en/doklopedija/polimeri_materejali_prednaba.pdf 0.7%	7 matches	
[40]	hr.chinabromat.com/info/chemical-recycling-of-pla-61951075.html 0.6%	5 matches	
[41]	repositorij.fsb.unizg.hr/islandora/object/fsb:1278/datastream/PDF/View 0.9%	4 matches	
[42]	core.ac.uk/download/197511356.pdf 0.9%	3 matches	1 document with identical matches
[44]	repositorij.fsb.unizg.hr/islandora/object/fsb:532/datastream/PDF/View 0.9%	4 matches	
[45]	core.ac.uk/download/pdf/1962236.pdf 0.9%	3 matches	
[46]	"Biozgradnja ambalaza konacna verzija.docx" dated 2021-12-08 0.3%	4 matches	1 document with identical matches
[48]	www.researchgate.net/publication/26513756_Biozgradnja_polimeri_materejali 0.4%	3 matches	1 document with identical matches
[50]	repositorij.fsb.hr/389/1/13_11_2008_Diplomski_Teo_Sparjoc.pdf 0.9%	3 matches	
[51]	"Biozgradnja ambalaza konacna verzija. 1.docx" dated 2021-12-16 0.8%	4 matches	2 documents with identical matches
[54]	zr.msk.hr/islandora/object/fsb:3622/datastream/PDF/View 0.3%	3 matches	
[55]	"UT JEKAJ RETRO AMBALAZE NA PRODAJU PROIZVOVA.docx" dated 2022-09-06 0.4%	2 matches	1 document with identical matches
[57]	repositorij.fsb.unizg.hr/islandora/object/fsb:1214/datastream/PDF/View 0.3%	4 matches	
[58]	"Seminarski rad_Jelakovic_Popjac.pdf" dated 2021-12-07 0.3%	2 matches	
[59]	repositorij.fsb.unizg.hr/islandora/object/fsb:575/datastream/PDF/View 0.9%	2 matches	
[60]	www.academia.edu/22383845/Biozgradnja_ambalaza_zaočuvanje_voda_u_dugih_horizontiranih_proizvodnematerejaliprimjena_u_inženjeringu 0.9%	1 match	
[61]	docplayer.eu/amp/50769595-Matib2011-veba-kulavotok-island-korcula-hrvatska-orodis-29-1ipnja-june-01-spnja-july-2011.html 0.2%	3 matches	
[62]	repositorij.unipu.hr/islandora/object/unipu:5726 0.2%	1 match	
[63]	dabar.srce.hr/islandora/object/unipu:5726 0.2%	1 match	
[64]	www.scribd.com/document/389243757/Prerada-polimera 0.9%	1 match	
[65]	repositorij.fsb.unizg.hr/islandora/object/fsb:260/datastream/PDF/View 0.2%	3 matches	
[66]	www.scribd.com/document/524746516/ta-4exo 0.2%	2 matches	
[67]	libRARY.CO/DOCUMENT/633kg2q-optimiranje-parametara-hijekcijskog-presanja-za-akcionir-ib-izaden-stien.html 0.2%	3 matches	
[68]	zr.msk.hr/islandora/object/fsb:1578 0.2%	1 match	
[69]	"EMENA SENJAN-FLEKSIBILNA AMBALAZA ZA KRUTE LIJEKOVE (002).doc" dated 2020-02-08 0.2%	1 match	1 document with identical matches
[71]	"DEJAN KOZINA ZAVRSNI - final.doc" dated 2020-09-23 0.3%	1 match	
[72]	repositorij.fsb.unizg.hr/islandora/object/fsb:5480/datastream/PDF/View 0.2%	1 match	
[73]	www.kf.unist.hr/index.php/bavjesi-20bavjesi-posljedipolimerstudij172-djelatnic/174-cv467showall&start=7 0.3%	1 match	1 document with identical matches
[75]	core.ac.uk/download/pdf/199084273.pdf 0.3%	1 match	
[76]	repositorij.fsb.hr/4724/ 0.3%	1 match	
[77]	"Seminar - oznake na ambalazi.docx" dated 2021-01-26 0.3%	1 match	
[78]	www.bb.hr/bb/501148 0.3%	1 match	
[79]	core.ac.uk/download/pdf/197511495.pdf 0.3%	1 match	
[80]	repositorij.fsb.unizg.hr/islandora/object/fsb:3437/datastream/PDF/View 0.3%	1 match	
[81]	www.semanticscholar.org/paper/Technicka-uruniciji-optimizacije-nakladnice-Pozdena/f62ac112af939d8644a7cc0c563546f79892 0.3%	1 match	
[82]	repositorij.unios.hr/islandora/object/fsb:završni_radovi?page=265&display=list 0.3%	1 match	
[83]	repositorij.unizg.hr/venusetipolimeri2260995 0.3%	1 match	
[84]	www.semanticscholar.org/paper/Influence-of-extrusion-on-the-mel-characteristics-Enoch-Sajov/562bba9401e1c1bc12c378d03d150bb60 0.3%	1 match	
[85]	dabar.srce.hr/islandora/object/fsb:3011 0.3%	1 match	
[86]	core.ac.uk/display/304702308 0.3%	1 match	
[87]	documents.net/search?q=Aseza Du minic' de peste an Anul B M ar cu 1, 40 -45&u=1 0.3%	1 match	

68 pages, 9528 words

PlagLevel: 7.9% selected / 17.4% overall

117 matches from 88 sources, of which 68 are online sources.

Settings

Data policy: Compare with web sources, Check against organization repository, Check against the Plagiarism Prevention Pool

Sensitivity: Medium

Bibliography: Consider text

Citation detection: Reduce PlagLevel

WhiteList: --

