

Svojstva i primjena biorazgradivog polimera PLA

Širanović, Roman

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:235:229528>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-23**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Roman Širanović

Zagreb, 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor:
Doc. dr. sc. Irena Žmak

Student:
Roman Širanović

Zagreb, 2015.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći stečena znanja tijekom studiranja i navedenu literaturu.

Zahvaljujem mentorici doc. dr. sc. Ireni Žmak na pomoći i smjericama prilikom pisanja ovog rada.

Također zahvaljujem tehničkim suradnicima Vesni Đurđi i Božidaru Bušetinčanu na pomoći oko eksperimentalnog dijela rada.

Roman Širanović



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za završne ispite studija strojarstva za smjerove:
procesno-energetski, konstrukcijski, brodstrojarski i inženjersko modeliranje i računalne simulacije

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur.broj:	

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Roman Širanović** Mat. br.: 0035180230

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Svojstva i primjena biorazgradivog polimera PLA**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Properties and application of biodegradable polymers PLA**

Opis zadatka:

Polimeri na osnovi mliječne kiseline (PLA) imaju široku primjenu u medicini s obzirom da se ovaj plastomerni poliestar u tijelu razgrađuje hidrolizom na estersku osnovu i netoksičnu komponentu. Produkti razgradnje se ili izlučuju kroz bubrege ili se eliminiraju kao CO₂ i H₂O biokemijskim putem.

Primjeri primjene u medicini su npr. za izradu fiksatora fraktura, kao kirurški konac za unutarnje šivanje rana, za izradu različitih vrsta implantata ili za kontrolirano oslobađanje lijekova.

U ovom je završnom radu potrebno proučiti područja primjene, način dobivanja, strukturu i svojstva biorazgradivog polimera PLA. Prije ispitivanja proučiti normirane metode za ispitivanje mehaničkih svojstava polimernih materijala.

Zatim, u laboratoriju je potrebno ispitati tvrdoću, savojnu čvrstoću i udarni rad loma na normiranim ispitnim tijelima. Ispitna tijela izrezati iz ploča izrađenih od nepunjenog biorazgradivog polimera PLA hrvatskog proizvođača. Rezultate usporediti s literaturnim podacima.


U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:
25. studenog 2014.


Rok predaje rada:
1. rok: 26. veljače 2015.
2. rok: 17. rujna 2015.

Predviđeni datumi obrane:
1. rok: 2., 3., i 4. ožujka 2015.
2. rok: 21., 22., i 23. rujna 2015.

Zadatak zadao:


Doc. dr. sc. Irena Žmak

Predsjednik Povjerenstva:


Prof. dr. sc. Igor Balen

SADRŽAJ:

POPIS SLIKA	III
POPIS TABLICA.....	IV
POPIS OZNAKA	V
SAŽETAK	VII
SUMMARY	VIII
1. UVOD	1
2. NAČIN PROIZVODNJE PLA (Polilaktične kiseline)	2
2.1 Sušenje.....	2
2.2 Ekstrudiranje.....	2
2.3 Injekcijsko prešanje	3
2.4 Oblikovanje puhanjem.....	4
2.5 Toplinsko-oblikovanje.....	5
2.6 Sinteza PLA	6
2.7 PLA polimerizacija.....	7
2.7.1 Kondenzacija laktične kiseline.....	7
2.7.2 Azeotropna dehidracija i kondenzacija	7
2.7.3 ROP laktida	8
3. PRIMJENA PLA.....	9
3.1 Primjena u medicini.....	9
3.1.1 Ortopedija.....	9
3.1.2 Igle za fiksaciju	12
3.1.3 Šavovi.....	12
3.1.4 Stentovi.....	13
3.1.5 Dostava lijeka	14
3.2 Ambalaža	15
4. KARAKTERISTIKE	17
4.1 Mehanička svojstva	17
4.2 Toplinska svojstva	18
4.3 Topivost.....	18
4.4 Biodegradacija	18
4.5 Permeabilnost	19

5.	EKSPERIMENTALNI DIO.....	21
5.1	Statistička obrada izmjerenih podataka	21
5.2	Savojna čvrstoća i savojni modul elastičnosti	23
5.3	Žilavost	31
5.4	Tvrdoća	34
5.5	Usporedba rezultata	39
6.	ZAKLJUČAK	41
7.	LITERATURA	42

POPIS SLIKA:

Slika 1. Noztekov ekstruder za PLA [5]	3
Slika 2. Postupak proizvodnje boce oblikovanjem puhanjem [4]	5
Slika 3. Kemijske strukture L i D laktida [9]	6
Slika 4. Metode sinteze za dobivanje visoke molekularne mase [9]	7
Slika 5. Ugradnja PLA pločice u čeljust [12]	10
Slika 6. Brzina razgradnje materijala u ovisnosti o omjeru PLA/PGA [14]	11
Slika 7. Ugrađena pločica od PLA/BMP kompozita [12]	11
Slika 8. Kanal gdje se nalazila igla [15]	12
Slika 9. Pakiranje i biorazgradiv konac načinjeni od kompozita s PLA [16]	13
Slika 10. Abbott Vascularov stent [17]	13
Slika 11. Različiti mehanizmi erozije biorazgradivih polimera [12]	14
Slika 12. Shema pripreme implantata s integriranim lijekom	15
Slika 13. Ambalaža napravljena od PLA [19]	16
Slika 14. Reciklirane granule PLA [20]	16
Slika 15. Proces razgradnje PLA boce u prirodi [12]	19
Slika 16. Intervalna procjena očekivanja osnovnog skupa	22
Slika 17. Skica ispitivanja savojne čvrstoće	23
Slika 18. Uređaj za ispitivanje savojne čvrstoće	24
Slika 19. Ispitivanje savojne čvrstoće	24
Slika 20. Dijagram ovisnosti sila-progib za uzorak 1	26
Slika 21. Dijagram ovisnosti sila-progib za uzorak 2	27
Slika 22. Dijagram ovisnosti sila-progib za uzorak 3	27
Slika 23. Dijagram ovisnosti sila-progib za uzorak 4	28
Slika 24. Dijagram ovisnosti sila-progib za uzorak 5	28
Slika 25. Dijagram ovisnosti sila-progib za uzorak 6	29
Slika 26. Dijagram ovisnosti sila-progib za uzorak 7	29
Slika 27. Skica Charpyjevog bata [22]	31
Slika 28. Skica epruvete za ispitivanje udarnog rada loma	31
Slika 29. Charpyjev bat za ispitivanje žilavosti	32
Slika 30. Epruvete prije ispitivanja udarnog rada loma	33
Slika 31. Epruvete nakon ispitivanja udarnog rada loma	33

Slika 32. Skica utiskivanja kuglice u materijal	34
Slika 33. Uređaj za ispitivanje tvrdoće.....	35

POPIS TABLICA

Tablica 1. Preporučeni uvjeti za injekcijsko prešanje PLA i PLA kompozita od RTP-a [7].....	4
Tablica 2. Mehanička svojstva igala za fiksaciju [15]	12
Tablica 3. Pregled svojstava PLA [21].....	20
Tablica 4. Progib u ovisnosti o sili pri savijanju	26
Tablica 5. Rezultati ispitivanja i izračunate vrijednosti R_{ms} i E_s	30
Tablica 6. Rezultati mjerenja i izračunata vrijednost udarnog rada loma	33
Tablica 7. Korigirane vrijednosti dubine prodiranja metalne kuglice.....	36
Tablica 8. Izračunate vrijednosti tvrdoće	36
Tablica 9. Vrijednosti reducirane sile F_r	38
Tablica 10. Izračunate vrijednosti tvrdoće pomoću jednadžbe (12)	38
Tablica 11. Usporedba literaturnih i izmjerenih vrijednosti.....	39
Tablica 12. Mehanička svojstva tkiva	40

POPIS OZNAKA

<i>Oznaka</i>	<i>Mjerna jedinica</i>	<i>Opis</i>
A_{cu}	kJ/m^2	Udarna žilavost
b	mm	Širina epruvete
b_N	mm	Širina epruvete na mjestu zareza
D	mm	Promjer kuglice
E	N/mm^2	Youngov modul elastičnosti
E_c	J	Energija loma
E_s	N/mm^2	Savojni modul elastičnosti
F	N	Sila
F_m	N	Sila utiskivanja kuglice
F_{max}	N	Maksimalna sila opterećenja
F_r	N	Reducirana sila
HB	N/mm^2	Tvrdoća izmjerena metodom utiskivanja kuglice
h	mm	Debljina epruvete
h	mm	Dubina prodiranja kuglice
h_r	mm	Reducirana dubina utiska
k		Broj stupnjeva slobode
L	mm	Razmak između oslonaca
l	mm	Duljina epruvete
n		Veličina uzorka
R_m	N/mm^2	Vlačna čvrstoća
R_{ms}	N/mm^2	Savojna čvrstoća
s		Procijenjena standardna devijacija
t		Varijabla studentove t-razdiobe
T_g	$^{\circ}\text{C}$	Temperatura staklastog prijelaza
T_m	$^{\circ}\text{C}$	Temperatura taljenja
\bar{x}		Aritmetička sredina uzorka
x_i		Vrijednost i-tog uzorka
α		Stupanj značajnosti
μ		Procijenjeno očekivanje osnovnog skupa
μ_{Acu}	kJ/m^2	Intervalna procjena udarnog rada loma
μ_{Es}	MPa	Intervalna procjena savojnog modula elastičnosti

μ_{HB}	N/mm ²	Intervalna procjena tvrdoće
μ_{Rms}	MPa	Intervalna procjena savojne čvrstoće
$\sigma_{\bar{x}}$		Standardna devijacija
$\Delta F/\Delta f$	tg α	Nagib pravca sila - progib

SAŽETAK

Tema ovog završnog rada je opisati svojstva i primjenu biorazgradivog PLA polimera, te izvršiti ispitivanja i komentirati rezultate mjerenja.

U prvom dijelu rada opisani su načini proizvodnje PLA i njegova sinteza. Navedeni su primjeri njegove primjene i opisana pripadajuća svojstva. U drugom, eksperimentalnom dijelu rada opisani su postupci ispitivanja mehaničkih svojstava poput savojne čvrstoće, udarnog rada loma i tvrdoće. Ispitivanja su provedena na normiranim ispitnim tijelima. Dobivene rezultate mjerenja usporedili smo s literaturnim podacima, te na kraju iznijeli zaključak.

Ključne riječi: PLA, biorazgradiv polimer, primjena u medicini, biorazgradive pločice, dostava lijeka, mehanička svojstva

SUMMARY

The thesis shows properties and practical application of biodegradable aliphatic polyester called polylactic acid on which experimental measurements will be made and the obtained results will be commented and compared.

The first part of the thesis presents PLA production and its synthesis. Examples and their application are shown as well as their associated properties. The second part describes test methods and material mechanical properties, such as flexural strength, impact strength and hardness. Tests were performed on the standardized test samples. Obtained measurement results were compared with literature data and finally put forward a conclusion.

Key words: PLA, biodegradable polymer, medical application, biodegradable plates, drug delivery, mechanical properties

1. UVOD

Biomaterijale možemo definirati kao sintetske i prirodne materijale koji svoju primjenu nalaze u biološkom okruženju. Biomaterijale dijelimo na metalne, keramičke i staklaste, polimerne, kompozitne i biorazgradive. [1], [2]

Treba napomenuti da su drevni Rimljani, Kinezi, Grci primjenjivali zlato u stomatologiji, a kroz povijest je poznata primjena drvenih zubi, staklenih očiju... U prvoj polovici dvadesetog stoljeća istraživanja na području biorazgradivih materijala su napuštena. Razlog tome je nestabilnost dobivenih polimera za industrijsku primjenu. Upravo ta nestabilnost materijala, koja dovodi do biodegradacije, pokazala se vrlo korisnom i našla svoju primjenu u medicini. Šezdesetih godina prošloga stoljeća biorazgradivi materijali počeli su se koristiti za šavove, a nedugo zatim svoju su primjenu našli i u ostalim dijelovima medicine. Primjena biorazgradivih materijala ima dvije velike prednosti u odnosu na ostale biomaterijale. Ne izazivaju trajnu reakciju na strano tijelo i ne ostavlja stalne tragove na mjestu gdje je na primjer implantat bio ugrađen iz razloga što se razgrađuje u organizmu. Druga prednost biorazgradivih materijala je u tome što pospješuju regeneraciju tkiva. Implantati tako mogu biti korišteni kao privremeni potpornji prilikom regeneracije tkiva. Proširi li se izreka američkog profesora medicine, dr. Ron Waksmana može se reći da je PLA materijal koji odradi posao i nestane. [3]

Biorazgradive polimere možemo podijeliti na prirodne i sintetske. Neki od primjera prirodnih biorazgradivih polimera su: kolagen, hitosan i fibrin. Sintetski polimeri nude više mogućnosti od prirodnih. Glavna prednost im je što mogu biti "krojeni", te tako daju veći spektar traženih svojstava. Među sintetske biorazgradive polimere ubrajamo: poliglikolid (PGA), polidioksanon (PDA) i polilaktid (PLA) o kojemu će se u radu detaljnije govoriti.

2. NAČIN PROIZVODNJE PLA (Polilaktične kiseline)

Metode proizvodnje biopolimera ustanovljene su tehnikama proizvodnje polimera. Kontrolu i primjenu tih metoda treba mijenjati kako bi se najbolje iskoristile prednosti biopolimera. Mliječna kiselina je spoj koji ima ključnu ulogu u nekoliko biokemijskih procesa. Stvara se i razgrađuje tijekom normalnog rada metabolizma i fizičke aktivnosti. Mliječna kiselina proizvodi se na industrijskoj razini od kraja devetnaestog stoljeća, uglavnom za prehrambenu industriju. Tek u drugoj polovici dvadesetog stoljeća PLA se sve više primjenjuje u medicinske svrhe. Osnovni monomeri (laktična kiselina) proizvedeni su iz obnovljivih izvora, šećera, glukoze i saharoze ili škroba dobivenog od kukuruza, riže, pšenice... Zbog navedenih razloga PLA se klasificira kao ekološki prihvatljiv materijal. PLA se može dobiti različitim metodama prerade poput: ekstrudiranja, injekcijskog prešanja, oblikovanja puhanjem... Komercijalni PLA dolazi u amorfnom i kristalastom obliku. Kristalaste granule PLA su neprozirne dok su amorfne prozirne. Različiti tipovi PLA granula se koriste za različite primjene.

2.1 Sušenje

PLA je osjetljiv na visoku vlažnost i temperaturu, te kako bi se smanjio rizik od degradacije, potrebno ga je osušiti. Uvjeti sušenja ovise o temperaturi, vremenu, temperaturi kondenzacije, protoku zraka itd. Amorfne granule se moraju sušiti ispod temperature staklastog prijelaza, T_g (43 - 45 °C). U suprotnom bi se granule slijepile što koči daljnju preradu. Za kristalasti tip preporučena temperatura sušenja iznosi od 80 - 100 °C u vremenu od 2 do 4 sata s protokom zraka od 0,032 m³/min po kilogramu granula. PLA apsorbira vlagu iz atmosfere pa granule ne bi smjele biti izložene atmosferskim uvjetima.

2.2 Ekstrudiranje

Prvi korak za transformaciju PLA granula u film, ploču, žicu je taljenje materijala. Mijenjanje agregatnog stanja iz krutog u tekuće se odvija u ekstruderu. Prilikom prerade polimera koriste se vijčani ekstruderi. Sastoje se od grijanog metalnog kućišta, hranilice za dostavu materijala, pogonskog stroja za okretanje vijka i matrice koja daje konačan oblik polimera na izlazu.

Preporučene postavke za ekstruziju PLA su: omjer duljine i promjera vijka koji variraju od 24:1 do 30:1, kompresijski omjer od 2,5:1 do 3:1, te temperatura taljenja od 200 do 220 °C.

PLA je jedan od materijala koji se koristi kao osnovna sirovina za 3D printere. Da bi se materijal mogao koristiti, moramo ga dovesti u određeni oblik. Pomoću ekstrudera PLA formiramo u žicu koja opskrbljuje 3D printer. Jedan od takvih ekstrudera je Noztek Pro (slika 1.) koji može ekstrudirati 1 kg materijala u 2 h, a promjer ekstrudirane žice je od 1,75 mm do 3 mm.



Slika 1. Noztekov ekstruder za PLA [5]

2.3 Injekcijsko prešanje

Injekcijsko prešanje je postupak ubrizgavanja plastomerne taljevine u kalupnu šupljinu i njeno skrućivanje u izradak. Primjenjuje se kod složenih geometrijskih oblika i u slučaju da je potrebna visoka dimenzijska preciznost. Većina polimera se može injekcijski prešati, a uvjet je da mogu teći i lagano popuniti kalupnu šupljinu. Postupak injekcijskog prešanja je sličan ekstrudiranju uz razliku što se kod ekstrudiranja vijak konstantno vrti i dostavlja materijal. Osnovni koraci pri injekcijskom prešanju su: zatvaranje kalupa, ubrizgavanje rastaljenog materijala, zadržavanje materijala u kalupu, hlađenje, otvaranje kalupa i izbacivanje izratka.

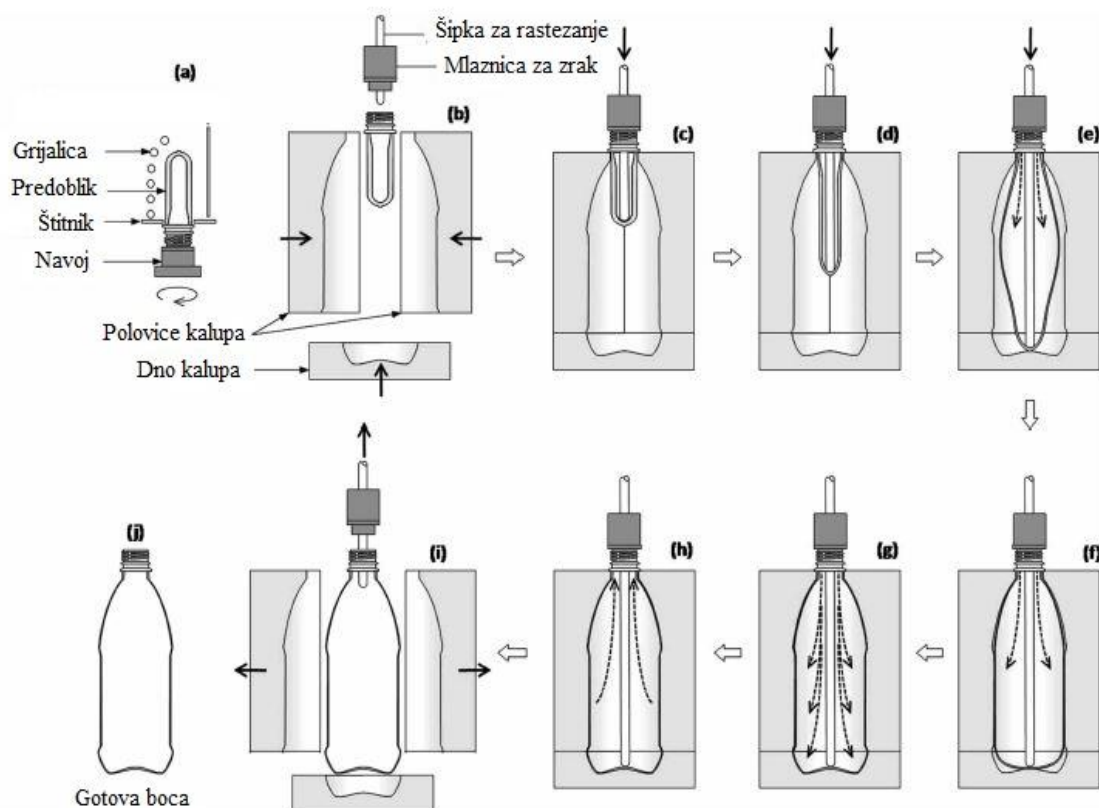
Kod injekcijskog prešanja kalup je opremljen sustavom za hlađenje koji omogućava kontrolirano hlađenje i skrućivanje izratka. Injekcijsko prešanje koristi se za izradu različitih proizvoda poput implantata, pločica i vijaka za fiksaciju, čepova boca, kutija za hranu, te predoblika koji se dalje obrađuju oblikovanjem puhanjem.

Tablica 1. Preporučeni uvjeti za injekcijsko prešanje PLA i PLA kompozita od RTP-a [7]

	PLA amorfan	PLA sa staklom	PLA sa staklom kristalasti	PC/PLA hibrid amorfan
Tlak ubrizgavanja	55-100 MPa	55-100 MPa	55-100 MPa	55-100 MPa
Temperatura taljenja	170-190 °C	170-190 °C	170-190 °C	220-240 °C
Temperatura kalupa	10-25 °C	10-25 °C	80-105 °C	25-70 °C
Sušenje	2-6 h / 50 °C	2-6 h / 55 °C	2-6 h / 55 °C	4 h / 80 °C
Količina vlage	0,02 %	0,02 %	0,02 %	0,02 %

2.4 Oblikovanje puhanjem

Oblikovanje puhanjem se najčešće koristi za izradu boca. Proizvodnja PLA boca postupak je koji se odvija u dva koraka. Prvi korak je injekcijsko oblikovanje predoblika, nakon čega slijedi ekspanzija grijanog predoblika u stroju za oblikovanje puhanjem. Predoblici se griju na temperaturu između 80 - 110 °C. Izbor različite temperature utječe na debljinu stijenke boce. Nakon grijanja, predoblik stavljamo u uređaj za oblikovanje puhanjem gdje se rasteže pomoću šipke za rastezanje koja putuje brzinom od 1 - 1,5 m/s. Paralelno s kretanjem šipke, u predoblik se upuhuje zrak pod pritiskom od 0,5 - 2 MPa čime se predoblik širi. Nakon što šipka za rastezanje dotakne dno kalupa, zrak se upuhuje pod tlakom između 3,8 - 4 MPa, zbog čega boca poprima oblik kalupa. Tlak se zadržava nekoliko sekundi dok se boca ne ohladi. Temperatura kalupa prilikom obrade PLA je oko 35 °C. Nakon što se boca ohladi polovice kalupa se otvaraju i gotov izradak se vadi van, (slika 2.).



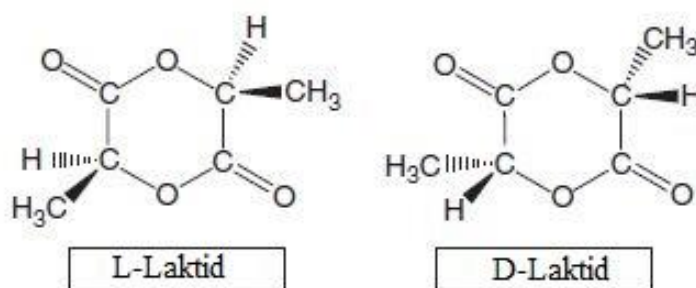
Slika 2. Postupak proizvodnje boce oblikovanjem puhanjem [4]

2.5 Toplinsko-oblikovanje

Toplinsko-oblikovanje se često koristi prilikom proizvodnje raznih proizvoda koje nemaju složeni oblik poput čaša, poklopaca, jednokratnih pladnjeva... Prvi korak prilikom toplinskog oblikovanja je zagrijavanje PLA ploče iznad temperature T_g . Ploča tada postaje lako oblikovljiva. Zagrijana ploča se tada mehanički sabija uz kalup poprimajući njegov oblik. Nakon hlađenja, ukoliko je potrebno dodatne završne obrade, dobivamo gotov proizvod. Proces toplinskog oblikovanja može biti izveden i pomoću vakuuma. Općenito, temperature tijekom procesa obrade PLA kreću se između 80 °C i 100 °C. Molekularna masa i omjer D i L laktida neki su od parametara koji utječu na proces toplinskog oblikovanja.

2.6 Sinteza PLA

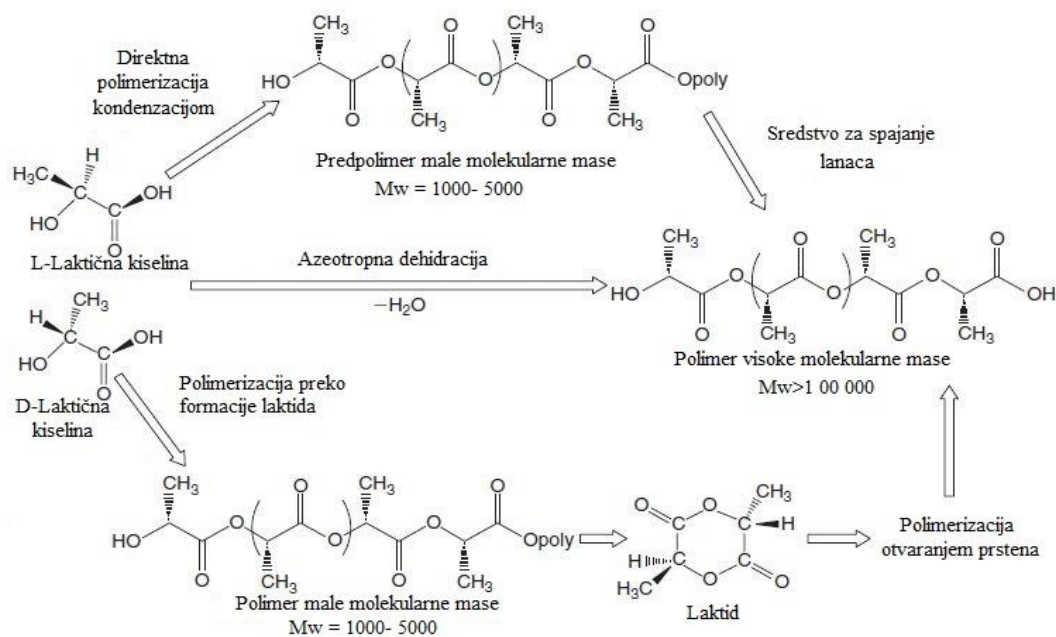
PLA pripada skupini alifatskih poliestera sastavljenih od α -hidroksidnih kiselina. Laktidi se pojavljuju u dva različita oblika. L-laktidi, D-laktidi (slika 3.). Dobivaju se depolimerizacijom PLA polimera niske molekularne mase pod niskim tlakom. Postoji u dobivenim izomerima ovisi o korištenoj sirovini, temperaturi i katalizatoru. Ključni trenutak u većini procesa je odvajanje između stereoizomera radi kontrole konačne strukture PLA, a ovisi o razlici između temperature vrenja L i D laktida. [9]



Slika 3. Kemijske strukture L i D laktida [9]

Stereokemijska struktura može se mijenjati polimerizacijom kontrolirane mješavine D izomera u polimer visoke molekulske mase i amorfne ili polukristalne polimere. Svojstva se mogu mijenjati pomoću varijacija izomera, omjerom između L/D izomera. Možemo ih krojiti dodavanjem plastifikatora, drugih biopolimera, punila...

Sinteza PLA je proces koji započinje proizvodnjom laktične kiseline, a završava njenom polimerizacijom. U međufazi obično nastaje laktid. PLA se može sintetizirati na tri načina. Laktična (mliječna) kiselina je polimerizirana kondenzacijom da bi se dobila mala molekularna masa, no takav polimer je krhak te u većini slučajeva neprimjenjiv. To možemo promijeniti vanjskim vezivnim sredstvima koja produljuju polimerni lanac. Drugi način je azeotropna dehidracijska kondenzacija laktične kiseline (slika 4.). Na taj način nastaje PLA visoke molekularne mase. Treći i glavni način je polimerizacija otvaranjem prstena laktida (ROP - engl. *ring-opening polymerization*) radi održavanja visoke molekularne mase. Laktične kiseline mogu biti dio složenije makromolekularne strukture. [9]



Slika 4. Metode sinteze za dobivanje visoke molekularne mase [9]

2.7 PLA polimerizacija

2.7.1 Kondenzacija laktične kiseline

Kondenzacijska polimerizacija je najjeftiniji način dobivanja PLA ali glavni problem ovog načina sinteze PLA je održati visoku molekularnu masu. Za produljenje molekulskih lanaca potrebno je koristiti dodatna sredstva. To povisuje cijenu procesa i povećava njegovu složenost. Nedostaci ove metode su to što konačni polimer može sadržavati nereagirana vezivna sredstva, oligomere ili nečistoće. Neka sredstva za povezivanje također imaju smanjeno svojstvo biorazgradivosti. [9]

2.7.2 Azeotropna dehidracija i kondenzacija

Metoda koja se koristi za dobivanje velikih duljina polimernih lanaca. Proces se odvija destilacijom mliječne kiseline pod smanjenim tlakom u trajanju od 2 do 3 sata na temperaturi od $130\text{ }^{\circ}\text{C}$. Time otklanjamo većinu kondenzirane vode koja se pojavljuje kao nusproizvod. Za dobivanje pročišćenog PLA dodaje se katalizator i difenil eter, i drži se na temperaturi od $130\text{ }^{\circ}\text{C}$, 30-40 sati. Ovom metodom ostaju značajni ostaci katalizatora zbog njegovog visokog udjela potrebnog za reakciju. To uzrokuje određene nedostatke poput degradacije i hidrolize. Tokičnost katalizatora je osjetljivo pitanje za primjenu u medicini. Katalizator može biti deaktiviran dodavanjem fosforne kiseline. [9]

2.7.3 ROP laktida

ROP metoda jedina je kojom dobivamo čisti PLA polimer visoke molekularne mase. Polimerizacija otvaranjem prstena laktida je prvi put predstavljena 1932., ali visoke molekularne mase nisu postignute sve dok DuPont nije razvio tehniku boljeg pročišćenja laktida 1954. Mehanizmi vezani uz ROP mogu biti ionski (anionski i kationski) ili koordinacijsko-ubacujući.

Anionski i kationski ROP obično se provode u visoko čistim otopinama. Pokazuju visoku reaktivnost, ali su osjetljivi na visoku razinu nečistoća. Za industrijsku i široku komercijalnu upotrebu preporučena je polimerizacija s niskom razinom netoksičnih katalizatora. Za tu primjenu detaljnije je proučena upotreba manje reaktivnih metalnih karboksilata, oksida i alkoksida. Otkriveno je da visoka molekularna masa PLA može biti ostvarena upotrebom prijalaznih metalnih spojeva od kositra, cinka, željeza i aluminija. Kositreni spojevi su u širokoj upotrebi kao katalizatori u sintezi PLA. Razlog tome je visoka iskoristivost kao katalizatora, mala toksičnost, mogućnost dodira s hranom i lijekovima. Mehanizmi polimerizacije s kositrenim oksidima danas su detaljno proučeni. ROP metoda je inicirana spojevima koji sadrže hidroksilne skupine, poput vode i alkohola. Oni su prisutni u laktičnoj sirovini ili mogu biti, po potrebi, naknadno dodani.

Koordinacijsko-ubacujući mehanizam se odvija u dva koraka. Prvo se formira cjelina između monomera i pokretača, nakon čega slijedi preraspodjela kovalentnih veza. Monomer se potom ubacuje unutar oksidno-metalne veze pokretača. Ciklična struktura je tako otvorena kroz cijepanje veze acetilne skupine i kisika. Metal je time integriran s alkoksidnom vezom u molekulski lanac. Otkriveno je da na polimerizaciju i učinak transesterifikacije utječu različiti parametri. Temperatura i vrijeme polimerizacije, omjer monomera i katalizatora, te tip katalizatora neki su od parametara. Interakcija između vremena i temperature je značajna za ograničenje reakcije razgradnje. Za ekonomičnu proizvodnju PLA Jacobsen je razvio kontinuirani jednostupanjski proces temeljen na reaktivnoj ekstruziji. Ova tehnika zahtjeva da se polimerizacija odvija u vrlo kratkom vremenu, svega 5 - 7 minuta. [9]

3. PRIMJENA PLA

Biokompatibilnost, razgradivost i netoksičnost produkata razgradnje povezanih s dobrim mehaničkim svojstvima čine PLA odličnim materijalom za različite namjene. PLA i njegovi kopolimeri se koriste u različitim poljima. Tri područja u kojima se PLA najčešće koristi su tekstilna industrija, medicina i ambalaža. U medicini PLA koristimo za tkivno inženjerstvo, sustave za dostavu lijekova, različite medicinske implantate, šavove... PLA je obećavajući, ekološki prihvatljiv biopolimer koji se koristi u ljudskom tijelu. Prije upotrebe PLA u medicini potrebno ga je sterilizirati, što ne smije utjecati na molekulsku stabilnost, molekularnu masu i mehaničke karakteristike materijala. [10]

3.1 Primjena u medicini

3.1.1 Ortopedija

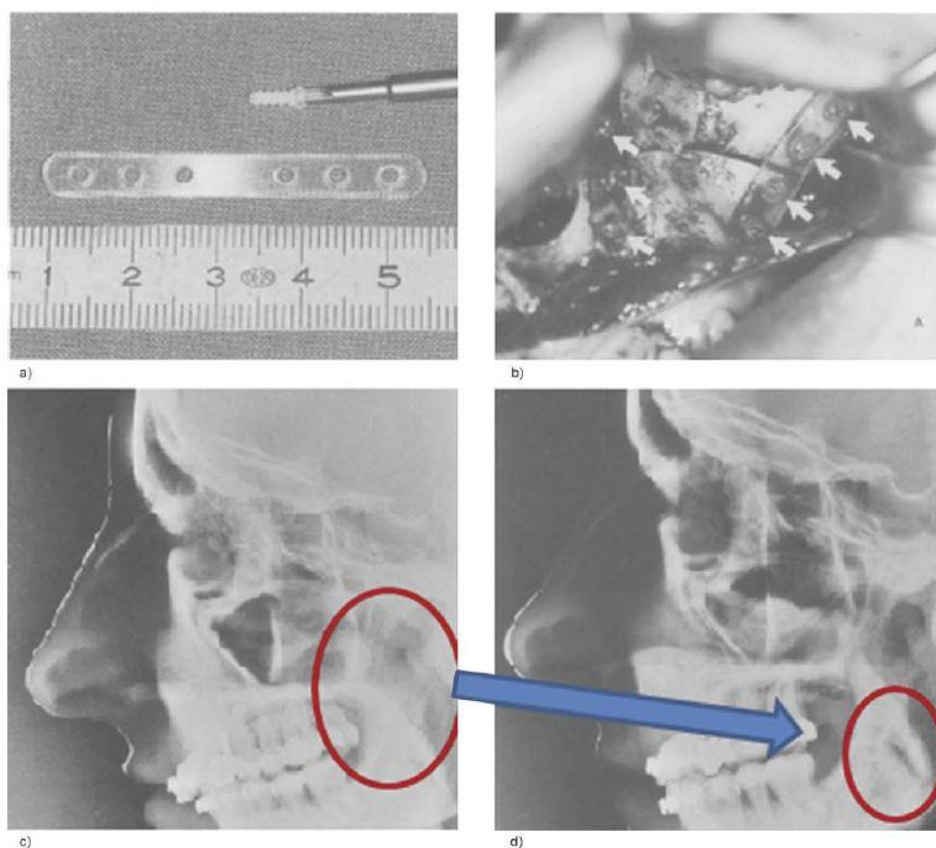
Prvi šavovi za fiksaciju pločica načinjenih od PLA polimera patentirani su još 1975. godine. Od tada broj provedenih istraživanja bioapsorbirajućih fiksacijskih implantata u ortopediji konstantno raste. Najčešće se koriste kao implantati za razvoj tkiva i fiksatori za frakture. Jedan od glavnih razloga za upotrebu pločice načinjene od PLA, umjesto od titana, je biorazgradivost. Uporabom pločice načinjene od PLA naprezanja se tijekom vremena prenose na oštećeno područje. U postupku razgradnje pločica ima sve slabija mehanička svojstva. Kost koja zarasta tada postupno preuzima sve veće opterećenje. Nakon potpune razgradnje pločice, zacjeljena kost je spremna preuzeti potpuno opterećenje. Upotrebom biorazgradive pločice nema potrebe za sekundarnom operacijom za njeno uklanjanje, a po potrebi se u biorazgradiv polimer mogu ugraditi različiti antibiotici koji smanjuju različite komplikacije. Pločice načinjene od PLA se lako oblikuju u željeni oblik, ostvarujući tako blizak kontakt sa tkivom. [11]

PLA polimer također se koristi za izradu biorazgradivih vijaka. Takvi vijci imaju široku kliničku upotrebu posebno u slučajevima gdje velika krutost i čvrstoća nisu potrebni. Razvojem tehnologije mehanička svojstva PLA su poboljšana, posebice udarna, vlačna i savojna čvrstoća. Haers je poboljšao navedena mehanička svojstva mijenjajući L/D omjer u polimeru. Polimer s polimeriziranim omjerom L/D 85/15 koristi se za izradu vijaka i

fiksacijskih pločica. Takav polimer moguće je koristiti samostalno, bez dodatnih potpora za fiksaciju fraktura.

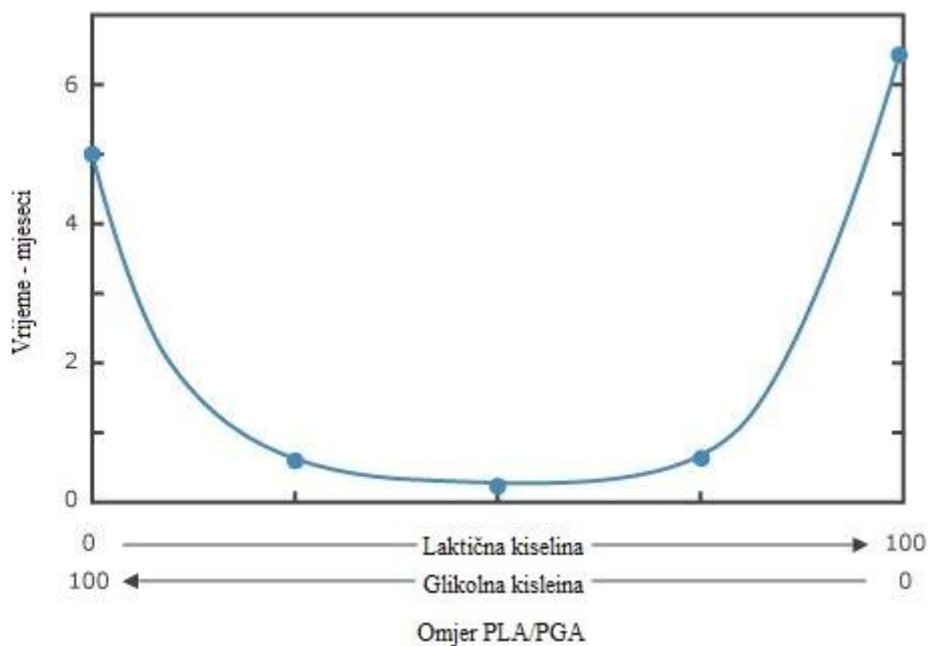
Slika 5. prikazuje:

- a) vijak i pločica načinjeni od PLA polimera
- b) gornja čeljust učvršćena s PLA pločicom
- c) i d) prikazuju rendgensku snimku ugrađene pločice odmah nakon operacije i 6 tjedana nakon operacije



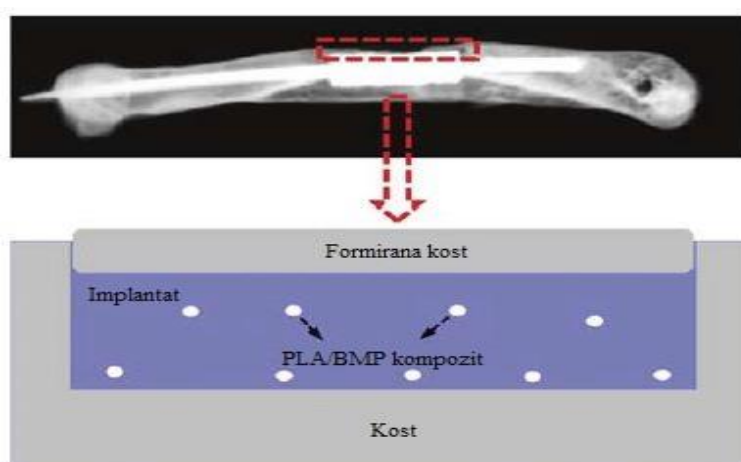
Slika 5. Ugradnja PLA pločice u čeljust [12]

Ponekad su potrebna svojstva koja ne možemo postići koristeći samo PLA kao materijal. U tom slučaju postavljene zahtjeve možemo zadovoljiti krojenjem svojstava. Za dobivanje što boljih svojstava nerijetko se koriste kompozitni materijali u kojima se nalazi PLA. PLA ojačan vlaknima poliglikole kiseline (PGA) može se koristiti kao implantatski materijal za operacije na kostima. Po potrebi brzina razgradnje takvog kompozita može se mijenjati preko omjera PLA/PGA (slika 6.). [13]



Slika 6. Brzina razgradnje materijala u ovisnosti o omjeru PLA/PGA [14]

Kombinacijom PLA s ugljičnim vlaknima, hidroksiapatitskom keramikom (HA) i keramikom aluminij-kalcij-fosforova oksida značajno poboljšavamo mehanička svojstva materijala. Koristi se za popravak i zamjenu mekog i tvrdog tkiva (slika7.). Pločica od PLA ojačana ugljičnim vlaknima koristi se za reparaciju kostiju. Pjena od PLA/HA koristi se za kontrolirano otpuštanje koštanih morfogenetskih proteina (BMP). BMP su biološki aktivne molekule koje iniciraju nastajanje novog tkiva kosti i hrskavice. [11]



Slika 7. Ugrađena pločica od PLA/BMP kompozita [12]

3.1.2 Igle za fiksaciju

Najčešće se igle za fiksaciju izrađuju od nehrđajućeg čelika. Ipak postoje i igle napravljene od biorazgradivog materijala poli-L-laktida (PLLA). Proizvode se pod visokim tlakom i temperaturom i imaju svojstva prikazana u tablici 2.

Tablica 2. Mehanička svojstva igala za fiksaciju [15]

Smična čvrstoća [MPa]	100 - 180
Savojna čvrstoća [MPa]	200 - 300
Modul elastičnosti [GPa]	6

Takve igle se uglavnom koriste za unutarnju fiksaciju manjih dijelova kostiju. Razgrađeni su unutar dvije godine, a kanali gdje su se nalazili popunili su se vezivnim tkivom. [15]



Slika 8. Kanal gdje se nalazila igla [15]

3.1.3 Šavovi

Korištenje biorazgradivih materijala u medicini je započelo sa šavovima. Svrha šavova je držati ranu zatvorenom dok ne započne proces zarastanja tkiva i rana ne zacijeli. Uvjeti koje šavovi moraju zadovoljiti su: dobra vlačna čvrstoća, sigurnost čvora, ne smiju izazivati infekcije, lakoća vezanja...

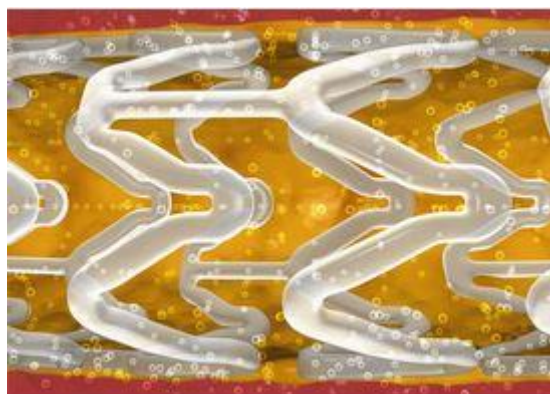
Surucryl je komercijalni naziv biorazgradivog konca za šivanje rana. To je kompozit koji se sastoji od 90 % glikolida 10 % L-laktida (slika 9.). Zadržava vlačnu čvrstoću tri do četiri tjedna u tkivu. Dostupan je kao bezbojan ili u ljubičastoj boji. [16]



Slika 9. Pakiranje i biorazgradiv konac načinjeni od kompozita s PLA [16]

3.1.4 Stentovi

Abbott Vascular je jedan od proizvođača stentova koji se koriste za tretiranje bolesti srčanih arterija (slika 10.). Proizvodi se oblikovanjem puhanjem radi povećanja fizikalnih svojstava PLA. Mehanička svojstva poput čvrstoće i istezljivosti mogu biti krojena. Čvrstoća je potrebna radi podupiranja stijenki žila i da stent može izdržati proces sterilizacije. Nakon ugradnje, stent ostaje netaknut u periodu od tri do šest mjeseci. Za to vrijeme podupire stijenke arterija i dozirano otpušta lijek. Nakon što se sav lijek izlučio, PLA se pomoću hidrolize počinje razgrađivati na vodu i ugljični dioksid. PLA i njegovi kompoziti se također koriste kao stentovi u području urologije. [17]



Slika 10. Abbott Vascularov stent [17]

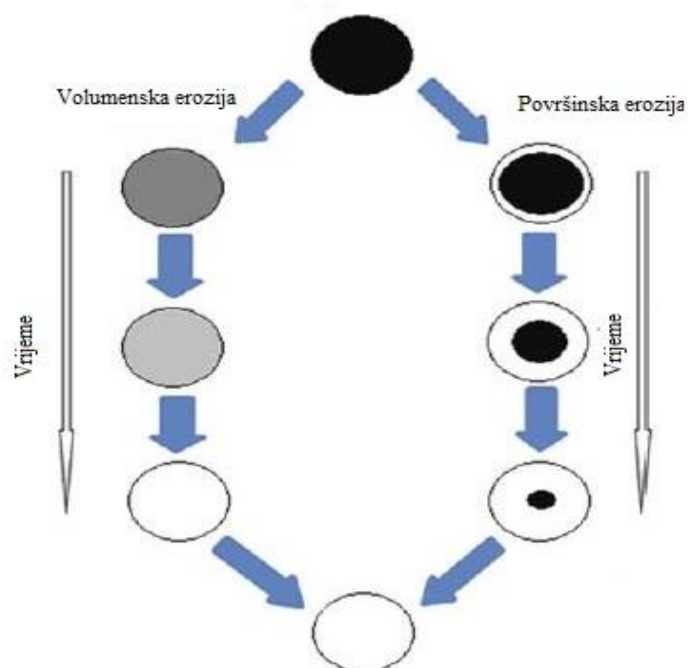
3.1.5 Dostava lijeka

Dostava lijeka u organizam je široko primjenjiva metodologija koja ima tri glavne zadaće:

- dostava lijeka na točno određeno područje u ljudskom tijelu
- kontrolirana brzina i količina otpuštanja lijeka radi maksimalne učinkovitosti
- ciljano područje konstantno i sigurno apsorbira lijek.

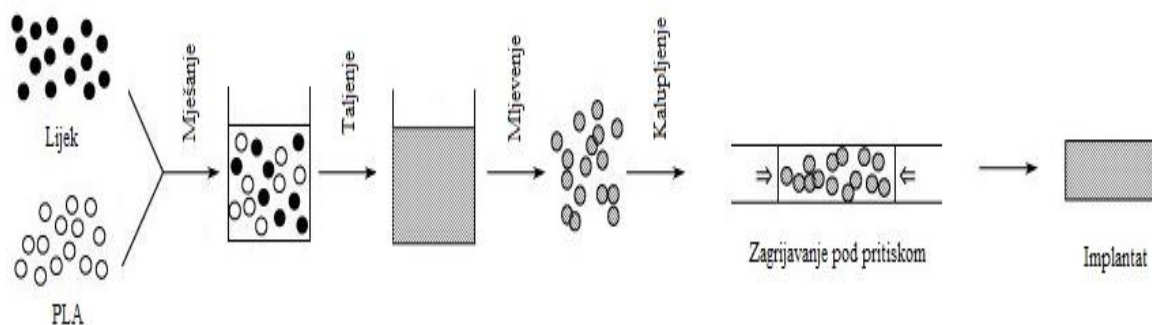
Sustavom za dostavu lijeka, lijek se može kontinuirano dozirati tijekom dužeg vremenskog perioda, čak do jedne godine. Na dostavu lijeka lokalno utječe nekoliko faktora poput: strukture monomera, molekularna masa, veličina implantata, tehnika proizvodnje... Biorazgradivi polimeri poput PCL, želatine i PLA koriste se u svrhu doziranja lijeka zbog svojstava poput biokompatibilnosti, biorazgradivosti i male toksičnosti. Otpuštanje lijeka se odvija na jedan od tri načina: erozijom, difuzijom ili oticanjem. [12]

Za biorazgradive polimere postoje dva mehanizma erozije. To su: homogena ili volumenska i heterogena ili površinska erozija.



Slika 11. Različiti mehanizmi erozije biorazgradivih polimera [12]

Kao što je već naglašeno, u implantate je moguće integrirati željeni lijek. Takvi implantati pospješuju zarastanje tkiva i smanjuju rizik od neželjenih infekcija. Miješanjem PLA granula s lijekom dobiva se smjesa koju je potrebno rastaliti. Nakon što se rastaljena smjesa skrutila, melje se i ubacuje u kalup, gdje se pod povišenom temperaturom i tlakom dobiva željeni oblik implantata (slika 12). Osim toga PLA i njegovi kopolimeri koriste se u procesu inkapsulacije mnogih sredstava poput dermatoloških lijekova, hormona i proteina.



Slika 12. Shema pripreme implantata s integriranim lijekom

3.2 Ambalaža

Današnji materijali korišteni za ambalažu variraju od polimera, metala, stakla, papira... Zbrinjavanje otpada takve ambalaže predstavlja sve veći problem iz kojeg se rodila potreba za korištenjem ekološki prihvatljivog materijala poput PLA. Biorazgradivost i činjenica da se dobiva iz obnovljivih izvora nisu jedine odlike zbog kojih je PLA često izabran kao materijal. Ambalaža načinjena od PLA pokazuje bolja mehanička svojstva od polistirena, a uz dobra svojstva konkuriše i cijenom. Odabir tehnike proizvodnje ovisi o primjeni proizvoda. Jedna od prvih kompanija koja je PLA koristila kao materijal za pakiranje je francuski Danone. Koristili su ga za izradu poklopaca za jogurte namijenjenih njemačkom tržištu. Danas se PLA za pakiranje proizvoda koristi diljem Europe, Amerike, Japana i to uglavnom za pakiranje svježih namirnica poput voća i povrća, boca za vodu, raznih folija, papira za omatanje... (slika 13.). Prednosti korištenja takvih materijala za ambalažu su: brzina proizvodnje, dobra mehanička svojstva, dobra svojstva propusnosti. Biorazgradivi polimerni materijali za ambalažu traže niz različitih svojstava. Trajnost u smislu izdrživosti i razgradivost su dva kontradiktorna zahtjeva. Prvi je poželjan radi stabilnosti ambalaže i zaštite pakiranog objekta, dok drugi traži brzu razgradnju u prirodi. [18]



Slika 13. Ambalaža napravljena od PLA [19]

Osim kemijske razgradnje PLA u prirodi, moguće ga je i reciklirati. Svojstva recikliranog PLA gotovo su identična novo sintetiziranom materijalu. Iako je PLA biorazgradiv, takav engl. *cradle-to-cradle* postupak recikliranja ostvaruje znatne uštede energije i resursa.

Na slici 14. nalaze se reciklirane granule PLA od tvrtke Galactic iz Belgije. Iako imaju mehanička svojstva gotovo identična novom polimeru, ne preporuča se upotreba recikliranih granula za ambalažu koja je u doticaju sa hranom. [20]



Slika 14. Reciklirane granule PLA [20]

4. KARAKTERISTIKE

4.1 Mehanička svojstva

Mehanička svojstva opisuju ponašanje materijala pod različitim načinima opterećenja poput vlačnog, smičnog i udarnog opterećenja. PLA pokazuje dobra mehanička svojstva usporedimo li ga s nekim drugim polimerima poput polipropilena (PP), polistirena (PS), polietilena (PE) ili polietilen-tereftalata (PET). Istezljivost i žilavost PLA su niže nego kod PP, PE i PET-a. Iako se vlačna čvrstoća PLA može usporediti s PET-om, slaba žilavost ograničava njegovu upotrebu u primjenama koje zahtijevaju plastične deformacije pri višim stupnjevima opterećenja. Ta činjenica je motivirala znanstvenike za poboljšanje žilavosti PLA. Dodavanjem različitih sredstava možemo poboljšati svojstva čistog PLA. Mehanička svojstva tako variraju od mekog i elastičnog do krutog i čvrstog materijala. Na to utječu različiti parametri poput stupnja kristalichnosti, polimerne strukture, molekularne mase, načina proizvodnje...

Ispitivanjem udarnog rada loma Charpyjevim batom dobiveni su podaci o žilavosti PLLA (poli L-laktida) i PDLLA (poli-D,L-laktida). PDLLA u prosjeku ima žilavost u rasponu od 3,5 - 22 kJ/m², dok se prosječna vrijednost žilavosti PLLA kreće između 10 - 35 kJ/m². Kako je već naglašeno molekularna masa je jedan od čimbenika koji utječu na žilavost i vlačnu i savojnu čvrstoću. Vlačna čvrstoća PLA se uglavnom kreće u rasponu od 44 - 66 MPa. Temperatura je također jedan od faktora koji utječu na vrijednosti žilavosti, vlačne i savojne čvrstoće. Prosječan iznos savojne čvrstoće PDLLA pri temperaturi od 23 °C iznosi oko 86 MPa, pri temperaturi od 36 °C iznosi oko 60 MPa, dok pri temperaturi od 56 °C iznosi samo 0,2 MPa. [4]

Mijenjajući omjere D i L laktida mijenjamo i mehanička svojstva. PLA s 92 % L-laktida i 8 % DL-laktida ima Youngov modul elastičnosti od 2,1 GPa i istežljivost od 9 %. Nakon plastificiranja Youngov modul se smanjuje na 0,7 GPa, a istežljivost se povećava na 200 %. Usporedno s tim temperatura T_g se mijenja s 58 °C na 18 °C. To nam pokazuje da se mehanička svojstva mogu birati u ovisnosti o potrebama. [9]

4.2 Toplinska svojstva

PLA je polukristalni ili amorfni polimer s temperaturom staklastog prijelaza (T_g) koja varira od 45 - 80 °C i temperaturom taljenja (T_m) u rasponu od 110 - 180 °C. Temperatura taljenja je funkcija različitih proizvodnih parametara i strukture PLA, a na temperaturu staklastog prijelaza utječe molekularna masa.

4.3 Topivost

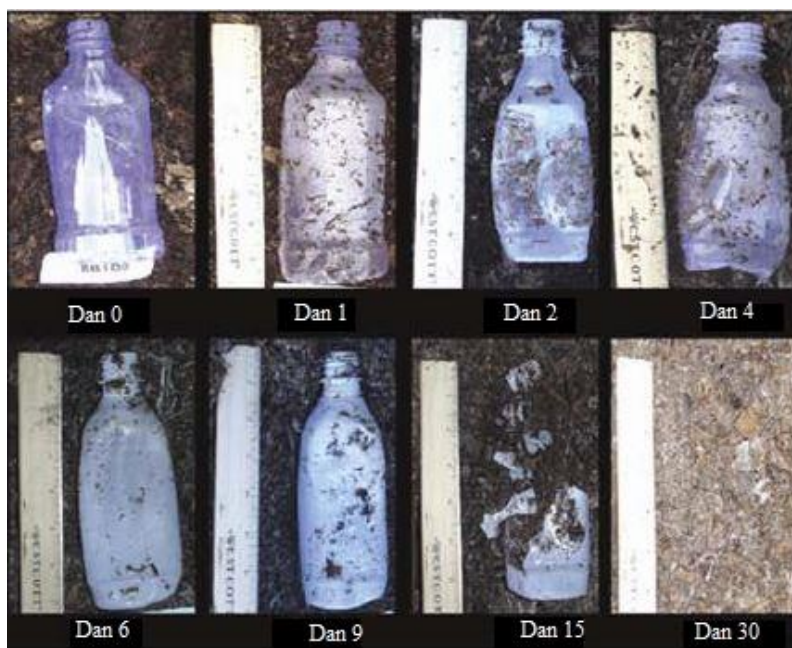
Dobro otapalo za PLA i većinu spojeva koji ga sadrže je kloroform. Ostala otapala su klorirane ili fluorirane organske smjese. Poli D- i L-laktidi su topivi u organskim otapalima poput acetona, piridina, etil-laktata, etil-acetata... [9]

4.4 Biodegradacija

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, dimenzija, odnosa između amornog i kristalnog... Stopa biodegradacije se može mjeriti tako da izmjerimo količinu CO₂ u određenom vremenskom periodu i u isto vrijeme promatramo strukturalna, toplinska i morfološka svojstva uzorka.

Općenito, degradacija započinje kada neka otopina prodre u strukturu polimera. U amornim 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 na brzinu razgradnje. To saznanje može se iskoristiti za predviđanje stupnja razgradnje u *in vivo* ispitivanjima. Razgradnja se u ljudskom tijelu odvija procesom hidrolize.

U prirodi polimeru prvo moramo smanjiti molekularnu masu da bi hidroliza mogla početi. To se događa pri povišenoj temperaturi i povišenoj relativnoj vlažnosti. Brzina razgradnje PLA polimera pri realnim uvjetima u tlu je manja od brzine akumulacije otpada. Zbog toga je nastala potreba za smanjenjem vremena potrebnog za razgradnju. Miješanjem PLA s prirodnim materijalima poput škroba ili celulozom značajno smanjujemo vrijeme potrebno za razgradnju (slika 15.). [12]



Slika 15. Proces razgradnje PLA boce u prirodi [12]

4.5 Permeabilnost

Svojstvo propusnosti je jedno od važnijih svojstava prilikom skladištenja hrane u PLA ambalaži. Koeficijent propusnosti za CO₂ kod PLA polimera je niži nego kod polistirena pri 25 °C i 0 % relativne vlažnosti, a viši nego kod PET. Difuzija se odvija kroz amorfne dijelove polimera, pa povećanje kristalnog udjela za posljedicu ima smanjenje permeabilnosti. Koeficijent propusnosti ovisi o temperaturi, pa se s porastom temperature povisuje i propusnost.

U tablici 3. nalaze se podaci preuzeti s internetske baze podataka *matweb*. Raspon vrijednosti je formiran prema informacijama koje proizvođači daju u bazu podataka. Prema toj bazi, udarni rada loma ispitivan Charpyjevim batom s epruvetom koja na sebi ima urezan zarez ima raspon vrijednosti od 1 do 10000 kJ/m². Kod toliko širokog raspona vrijednosti, prosječna vrijednost udarnog rada loma iznosi svega 7,54 kJ/m².

Tablica 3. Pregled svojstava PLA [21]

	Raspon vrijednosti	Prosječna vrijednost
Temperatura taljenja, [°C]	110 - 170	156
Temperatura staklastog prijelaza, [°C]	45 - 120	59,6
Youngov modul elastičnosti, [GPa]	0,230 - 13,8	3,76
Vlačna čvrstoća, [MPa]	16 - 114	50
Savojna čvrstoća, [MPa]	6 - 145	80,3
Savojni modul elastičnosti, [GPa]	0,215 - 13,8	4,08
Žilavost, [kJ/m²]	1 - 10000	7,54
Tvrdoća po Shoreu D	59 - 77	63,5

5. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom djelu rada opisat će se ispitivanja mehaničkih svojstava PLA polimera dobivenog u granulatu od hrvatske tvrtke EcoCortec iz Belog Manastira. Od granulata su na preši za preradu polimera na Fakultetu strojarstva i brodogradnje prethodno izrađene ploče debljine 2 mm. Ispitna tijela za ispitivanje mehaničkih svojstava izrezana su iz ploča izrađenog od nepunjenog PLA polimera pomoću ručne pile. Izrezane epruvete dimenzijama zadovoljavaju potrebne norme. Za potrebe ispitivanja izrezano je 7 epruveta radi dobivanja što točnijih, odnosno mjerodavnijih rezultata. Izmjerene vrijednosti ispitivanja usporedit će se s tabličnim vrijednostima. Sva ispitivanja izvršena su u Laboratoriju za polimere i kompozite na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.

5.1 Statistička obrada izmjerenih podataka

Nakon dobivenih rezultata izvedenih ispitivanja, određena je srednja vrijednost, standardna devijacija i nepristrana procjena parametara osnovnog skupa. Veličina uzorka određuje koju razdiobu treba koristiti. Normalna razdioba je jedna od važnijih kontinuiranih razdioba koja se koristi u području matematike, mjeriteljstva, kontrole kvalitete... Koristi se kod veličine uzoraka većih od 30, a kako je veličina uzorka u ovom radu bila 7, odnosno ispitivano je 7 različitih epruveta, korištena je studentova t-razdioba. Studentova t - razdioba je također kontinuirana razdioba koju je definirao William S. Gosset 1908. godine. Razdioba je jednoznačno određena parametrom k koji se zove stupanj slobode i jednak je broju uzoraka n umanjenim za 1.

Procijenjenu standardnu devijaciju s možemo izračunati prema sljedećem izrazu:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}, \quad (1)$$

gdje je:

x_i - Vrijednost i -tog uzorka

\bar{x} - Aritmetička sredina uzorka

n - Veličina uzorka

Intervalno procijenjeno očekivanje osnovnog skupa (slika 16.), uz interval povjerenja $1 - \alpha = 0,95$ za različita ispitivana svojstva izračunato je prema:

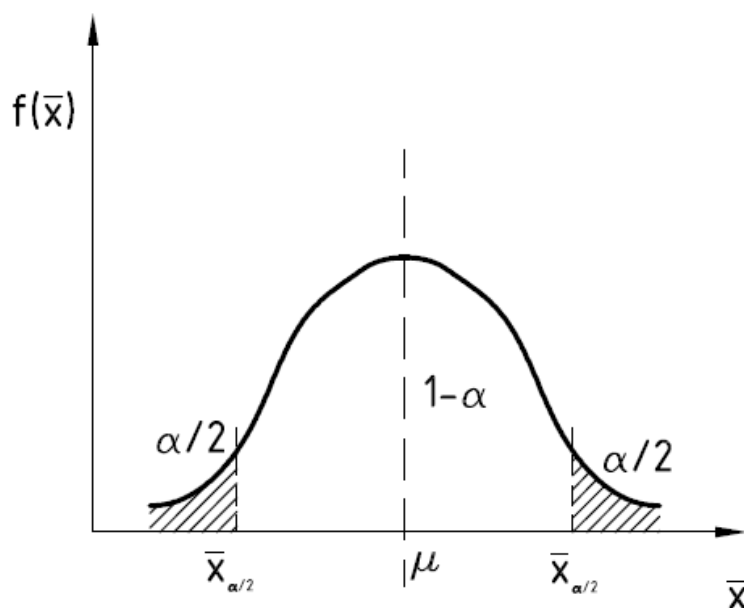
$$\bar{x} - t_{\left(k; \frac{\alpha}{2}\right)} \cdot \frac{s}{\sqrt{n}} < \mu < \bar{x} + t_{\left(k; \frac{\alpha}{2}\right)} \cdot \frac{s}{\sqrt{n}}, \quad (2)$$

gdje je:

t - Varijabla studentove t-razdiobe

α - Stupanj značajnosti

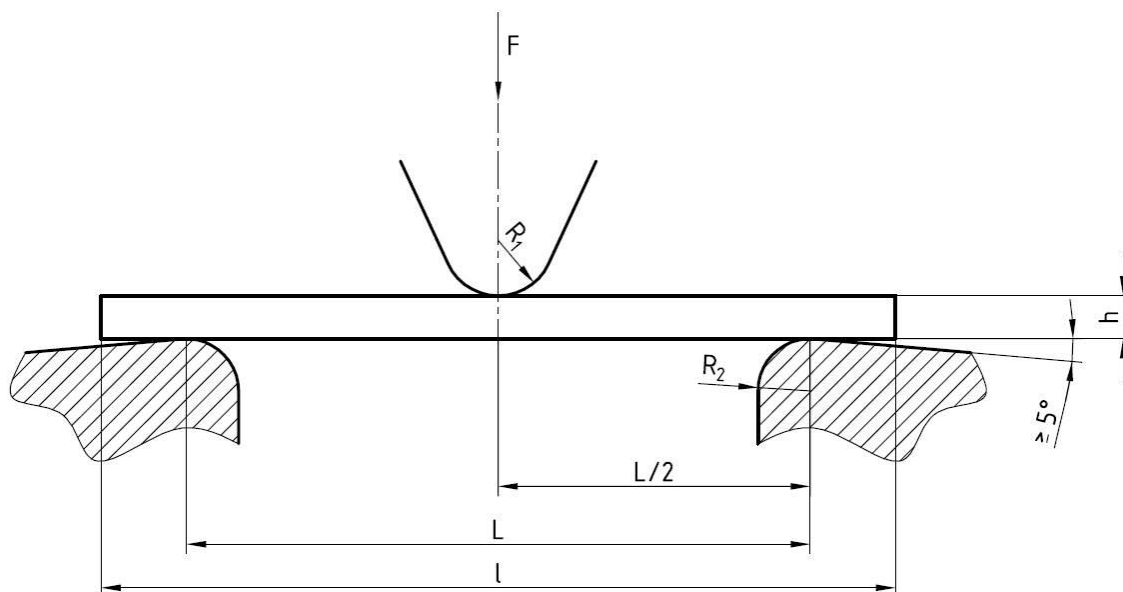
μ - Procijenjeno očekivanje osnovnog skupa



Slika 16. Intervalna procjena očekivanja osnovnog skupa

5.2 Savojna čvrstoća i savojni modul elastičnosti

Ispitivanje savojne čvrstoće se provodi prema normi EN ISO 178 (slika 17.). Unaprijed pripremljenu ispitnu epruvetu postavljamo između dva oslonca. Na sredinu epruvete djelujemo silom te tako opterećujemo epruvetu u tri točke. Silu povećavamo sve do trenutka loma epruvete kada očitavamo maksimalnu silu koju ispitivana epruveta može izdržati.



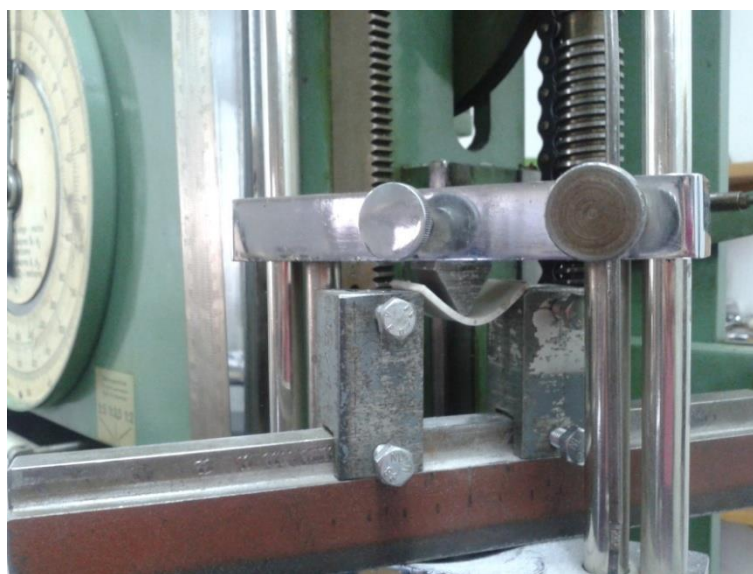
Slika 17. Skica ispitivanja savojne čvrstoće

Prema normi epruvete su četvrtastog poprečnog presjeka. Potrebne dimenzije epruveta su: $l = 40 \pm 2$ mm, $b = 25 \pm 0,5$ mm, $h = 2 \pm 0,1$ mm, gdje l predstavlja duljinu, b širinu, a h debljinu uzorka. Razmak između oslonaca L određen je prema izrazu $L = 16 \times h = 16 \times 2$ mm = 32 mm

Savojna čvrstoća ispitana je na uređaju VEP Thuringer Industriewerk Rauenstein iz 1964. godine (slike 18. i 19.). Da bi se izračunala savojna čvrstoća, očitavan je progib epruvete. Radi lakšeg očitavanja progiba podijeljeno je mjerenje u intervale od 2 N. Nakon svakog intervala zaustavljen je proces mjerenja na par sekundi radi očitavanja progiba. Kratka stanica kojom je prekinut kontinuitet mjerenja ne utječe na mjerodavnost rezultata, te se oni mogu prihvatiti kao referentni.



Slika 18. Uređaj za ispitivanje savojne čvrstoće



Slika 19. Ispitivanje savojne čvrstoće

Savojna čvrstoća računa se prema sljedećem izrazu:

$$R_{ms} = \frac{3 \cdot F_{\max} \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2}, [\text{N/mm}^2] \quad (2)$$

gdje je:

R_{ms} - Savojna čvrstoća, $[\text{N/mm}^2]$

F_{\max} - Maksimalna sila opterećenja, $[\text{N}]$

L - razmak između oslonaca, $[\text{mm}]$

b - širina epruvete, $[\text{mm}]$

h - debljina epruvete, $[\text{mm}]$

Savojni modul elastičnosti računa se pomoću izraza:

$$E_s = \frac{L^3}{4 \cdot b \cdot h^3} \cdot \frac{\Delta F}{\Delta f}, [\text{N/mm}^2] \quad (3)$$

gdje je:

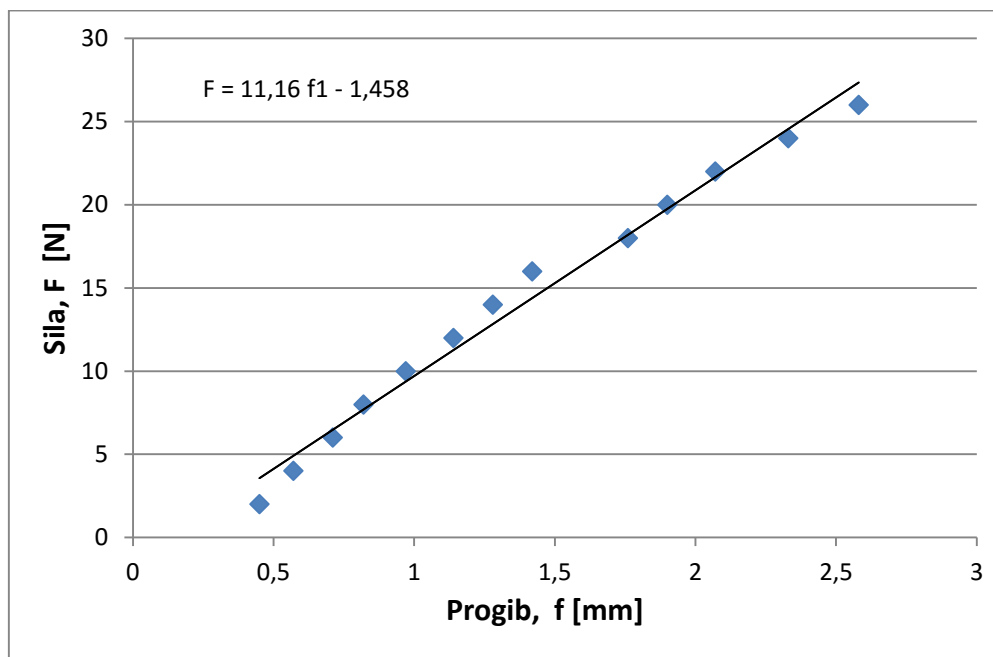
E_s - Savojni modul elastičnosti, $[\text{N/mm}^2]$

$\frac{\Delta F}{\Delta f}$ - nagib pravca, $\text{tg}\alpha$

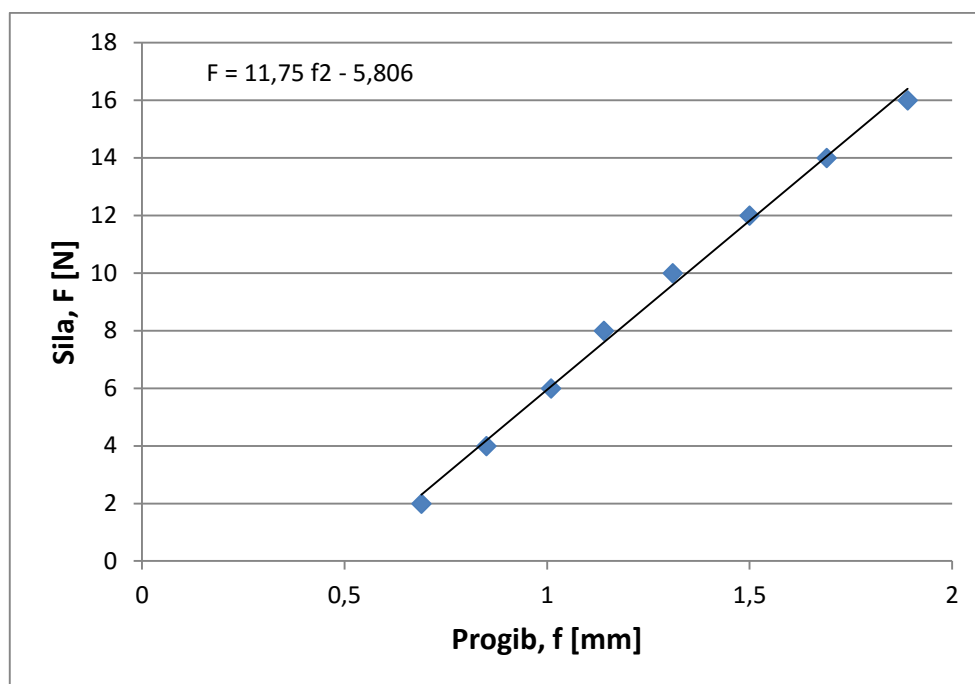
Rezultati mjerenja prikazani su u tablici 4. te je za svako ispitivanje nacrtan dijagram ovisnosti sile o progibu (slike 20. do 26.). Iz tih dijagrama je određen nagib pravca $\Delta F/\Delta f$ u približno linearnom mjernom području. Nagibi pravca prikazani su regresijskim jednadžbama na slikama, te uneseni u tablicu 5. gdje je zatim izračunat savojni modul elastičnosti, E_s .

Tablica 4. Progib u ovisnosti o sili pri savijanju

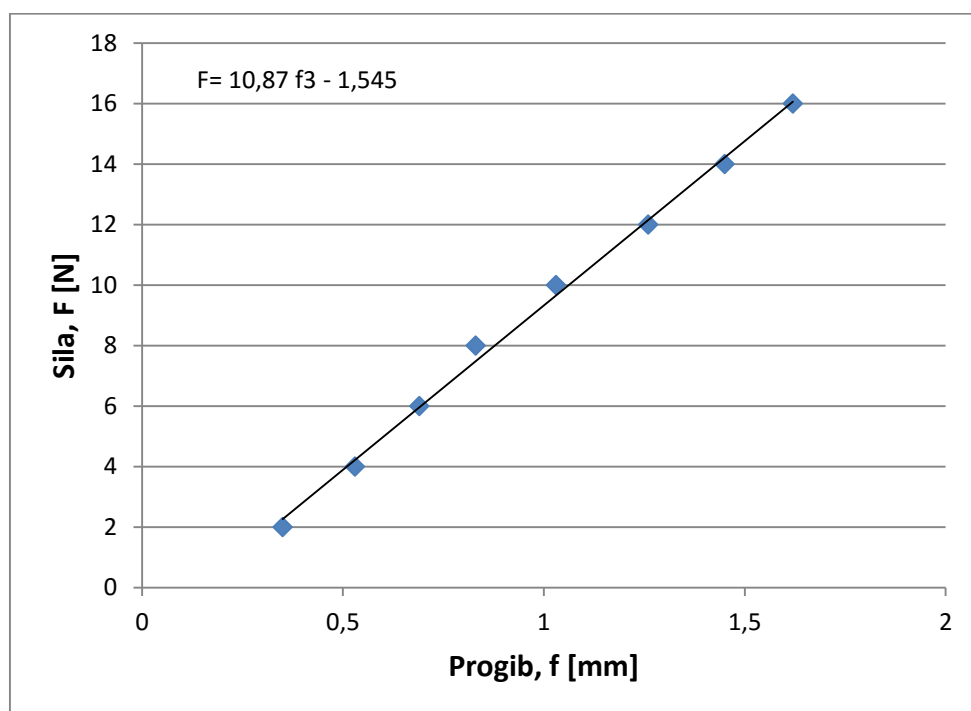
UZORAK	1	2	3	4	5	6	7
F [N]	f [mm]	f [mm]	f [mm]	f [mm]	f [mm]	f [mm]	f [mm]
2	0,45	0,69	0,35	0,31	0,98	0,66	0,21
4	0,57	0,85	0,53	0,45	1,16	0,78	0,36
6	0,71	1,01	0,69	0,6	1,32	0,88	0,47
8	0,82	1,14	0,83	0,73	1,42	0,98	0,62
10	0,97	1,31	1,03	0,93	1,54	1,11	0,77
12	1,14	1,5	1,26	1,14	1,58	1,26	0,96
14	1,28	1,69	1,45	1,35	1,7	1,39	1,15
16	1,42	1,89	1,62	1,56	1,85	1,52	1,31
18	1,76			1,97	2,04	1,74	1,6
20	1,9			2,18	2,29	1,9	1,77
22	2,07			2,42	2,48	2,08	
24	2,33					2,25	
26	2,58					2,49	
28						2,72	
30						3	
32						3,22	
34						3,48	



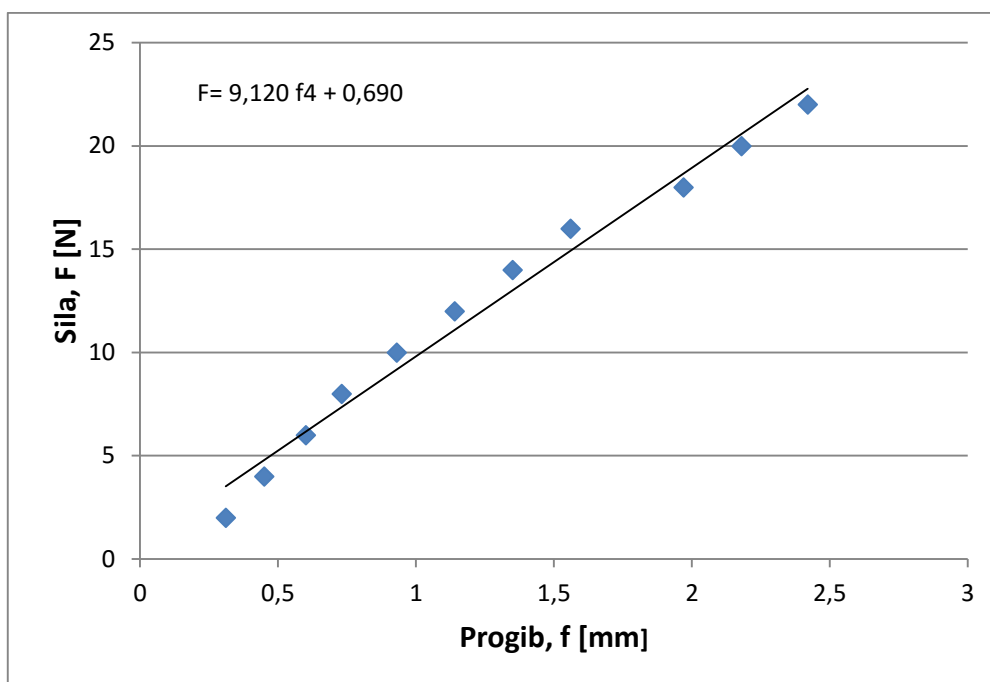
Slika 20. Dijagram ovisnosti sila-progib za uzorak 1



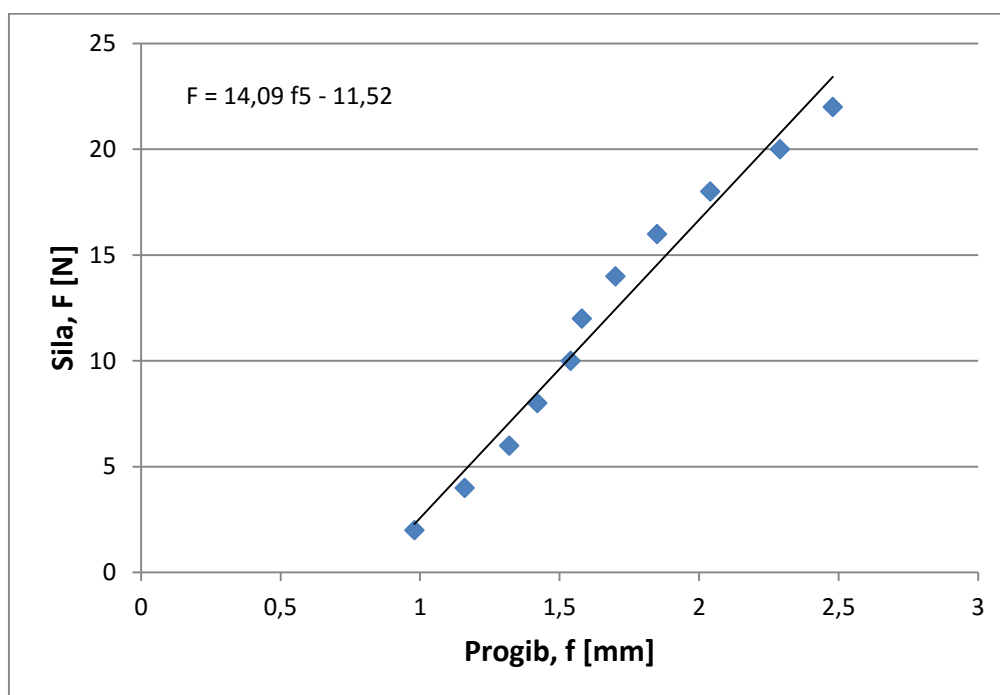
Slika 21. Dijagram ovisnosti sila-progib za uzorak 2



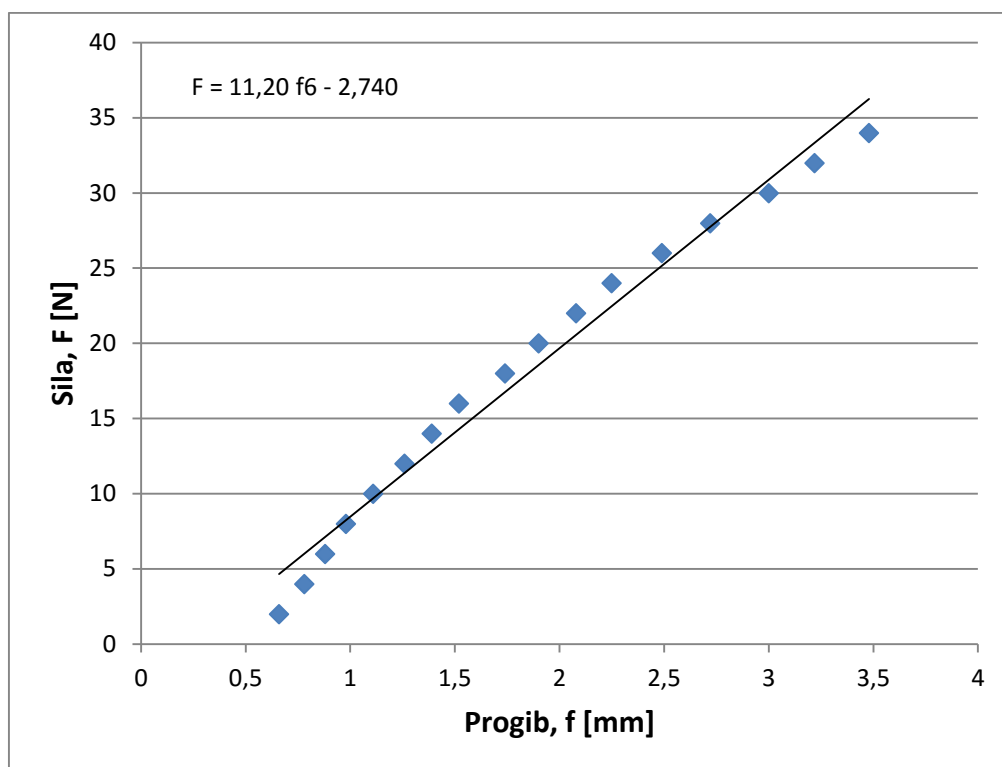
Slika 22. Dijagram ovisnosti sila-progib za uzorak 3



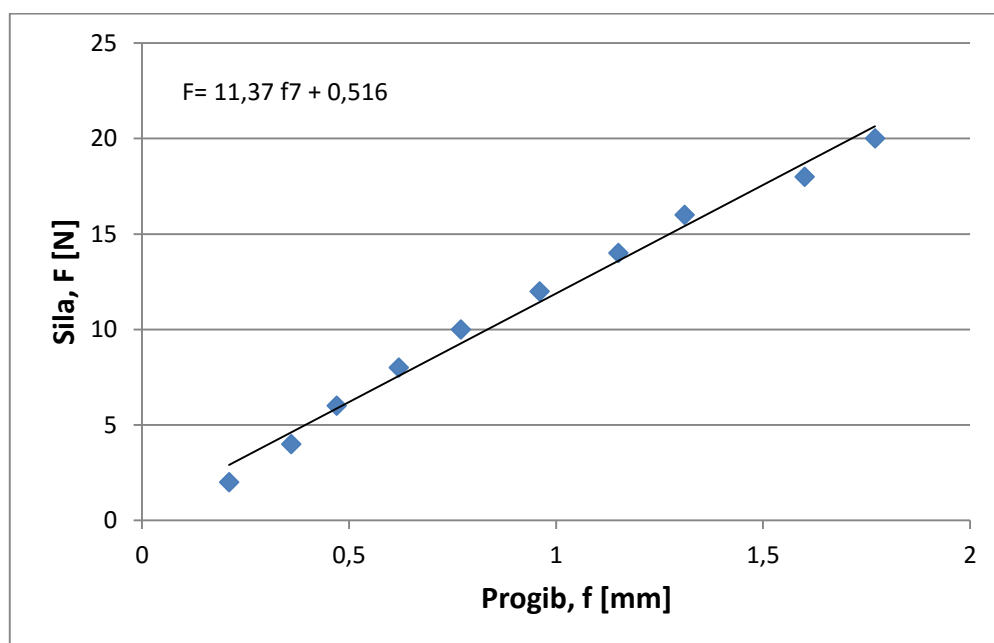
Slika 23. Dijagram ovisnosti sila-progib za uzorak 4



Slika 24. Dijagram ovisnosti sila-progib za uzorak 5



Slika 25. Dijagram ovisnosti sila-progib za uzorak 6



Slika 26. Dijagram ovisnosti sila-progib za uzorak 7

Tablica 5. Rezultati ispitivanja i izračunate vrijednosti R_{ms} i E_s

Redni broj epruvete	h [mm]	b [mm]	L [mm]	F_{max} [N]	$\Delta F/\Delta f$ [N/mm]	R_{ms} [N/mm ²]	E_s [N/mm ²]
1.	2,1	24,99	32	26	11,16	11,32	395,03
2.	2,1	25,29	32	16	11,75	6,89	410,98
3.	2	25,22	32	16	10,87	7,61	441,35
4.	2	25,28	32	22	9,12	10,44	369,42
5.	2,1	25,11	32	22	14,09	9,54	496,36
6.	1,9	25,45	32	34	11,20	17,76	525,60
7.	2,1	25,00	32	20	11,37	8,71	402,30
\bar{x}						10,32	434,43
σ_x						3,62	57,09

Intervalna procjena savojne čvrstoće iz izmjerenih podataka uz interval povjerenja $1 - \alpha = 0,95$ nalazi se između:

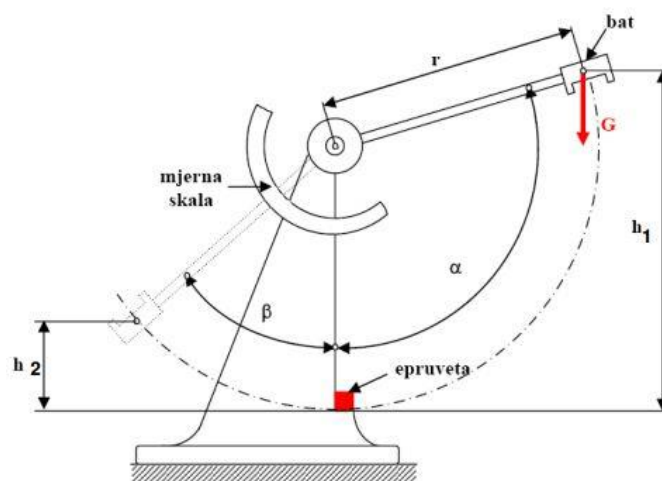
$$6,98 \text{ MPa} < \mu_{R_{ms}} < 13,67 \text{ MPa} \quad (4)$$

Intervalna procjena savojnog modula elastičnosti iz izmjerenih podataka uz interval povjerenja $1 - \alpha = 0,95$ nalazi se između:

$$381,63 \text{ MPa} < \mu_{E_s} < 487,23 \text{ MPa} \quad (5)$$

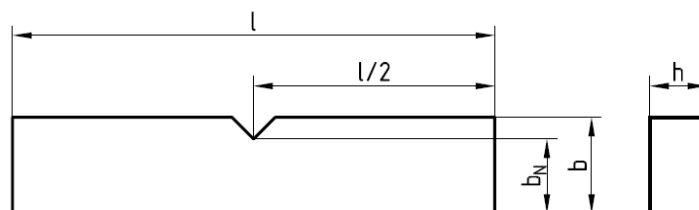
5.3 Žilavost

Jedna od mjera za žilavost materijala je udarni rad loma, a samu žilavost možemo opisati kao otpornost materijala na udarac. Ispitivanje udarnog rada loma izvršeno je pomoću Charpyevog bata. Ispitivanje se obavlja na način da se ispitna epruveta postavi na dva oslonca, a bat određene mase se postavlja na određenu visinu. Nakon puštanja bata da slobodno pada, on udara u ispitnu epruvetu i tako je lomi. Bat se prilikom sudara ne zaustavlja već prolazi kroz razmak između oslonaca gdje se nalazila ispitna epruveta, te na taj način pomiče mjernu skalu na kojoj se očitava vrijednost udarnog rada loma (slike 27. i 28.).



Slika 27. Skica Charpyjevog bata [22]

Prije ispitivanja udarnog rada loma u ispitne epruvete urezan je V-zarez. Dimenzije epruvete i V-zareza su određene normom EN ISO 179-1. Prema toj normi duljina uzorka l iznosi $l = 25 \times h = 50 \pm 2$ mm. Duljina uzorka određuje razmak između oslonaca L prilikom ispitivanja, koji iznosi $L = 31 + 0,5$ mm. Debljina epruvete h iznosi $h = 2 \pm 0,1$ mm, a širina epruvete b iznosi $b = 15 \pm 0,35$ mm. Dubina V zareza iznosi 3 mm (slike 28. do 31.).



Slika 28. Skica epruvete za ispitivanje udarnog rada loma



Slika 29. Charpyjev bat za ispitivanje žilavosti

Udarni rad loma računa se prema izrazu:

$$A_{cu} = \frac{E_c}{h \cdot b_N} \cdot 10^3, [\text{kJ/m}^2] \quad (6)$$

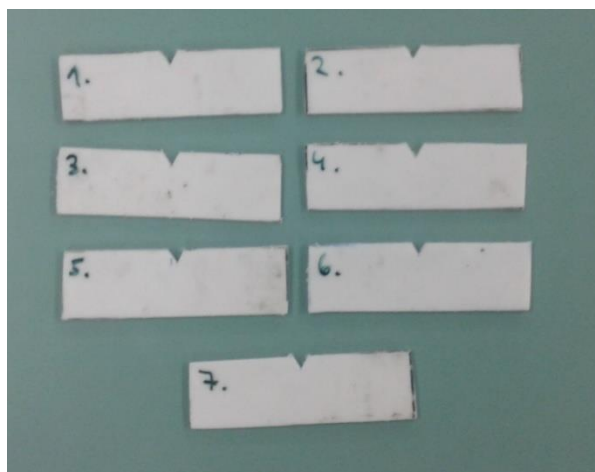
gdje je:

A_{cu} - Udarna žilavost, [kJ/m^2]

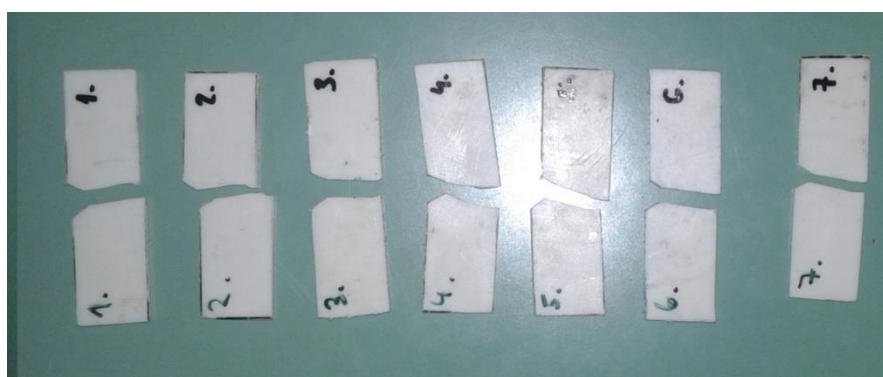
E_c - Energija loma, [J]

h - debljina epruvete, [mm]

b_N - širina epruvete na mjestu gdje se nalazi zarez, [mm]



Slika 30. Epruvete prije ispitivanja udarnog rada loma



Slika 31. Epruvete nakon ispitivanja udarnog rada loma

Mjerna skala s koje su očitavane vrijednosti udarnog rada loma izražena je u kilopond centimetrima (kpcm), te je očitane vrijednosti trebalo preračunati u Joule (tablica 6.).

Tablica 6. Rezultati mjerenja i izračunata vrijednost udarnog rada loma

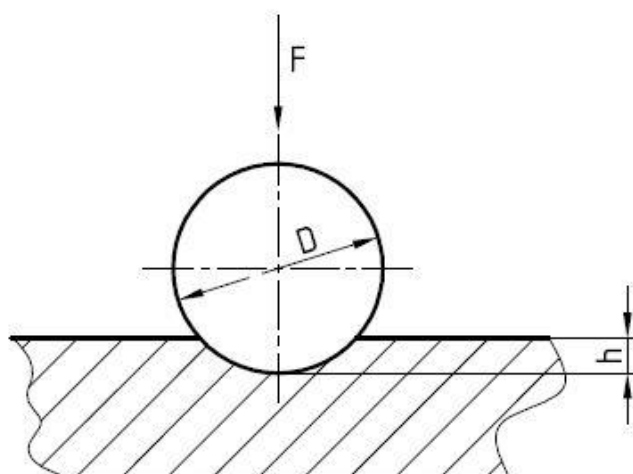
Redni broj epruvete	h [mm]	b_N [mm]	l [mm]	E_c [kpcm]	E_c [J]	A_{cu} [kJ/m ²]
1.	1,79	12,15	49,67	7	0,71	32,82
2.	1,81	12,17	49,94	2,25	0,23	10,42
3.	1,81	11,95	50,57	5,25	0,54	24,75
4.	1,65	11,91	50,17	5	0,51	25,94
5.	2,10	12,29	50,29	6,5	0,66	25,68
6.	1,96	11,87	50,43	6,5	0,66	28,49
7.	2,11	11,92	50,31	4,2	0,43	17,03
\bar{x}						23,59
σ_x						7,49

Intervalna procjena udarnog rada loma iz izmjerenih podataka uz interval povjerenja $1 - \alpha = 0,95$ nalazi se između:

$$16,66 \text{ kJ/m}^2 < \mu_{Acu} < 30,52 \text{ kJ/m}^2 \quad (7)$$

5.4 Tvrdća

Tvrdoća je otpornost materijala prema prodiranju drugog, znatno tvrdjeg tijela. Tvrdoća govori i o otpornosti materijala na trošenje. Možemo je izmjeriti na više načina, a neke od metoda mjerenja tvrdoće su Rockwellova, Vickersova, Brinellova metoda. Tvrdoća polimernih materijala mjeri se metodom po Shoreu, metodom utiskivanja kuglice ili metodom Rockwel. Prilikom mjerenja u ovom radu u laboratoriju je korištena metoda utiskivanja kuglice. Kuglica koja se utiskuje mora biti tvrđa od materijala čija se tvrdoća mjeri. Promjer korištene kuglice D je $5 \pm 0,05$ mm (slika 32.). Preporučena debljina ispitnih uzoraka je 4 mm, a prilikom mjerenja tvrdoće korištene su epruvete na kojima su prethodno ispitana ostala mehanička svojstva. Debljine tih epruveta iznosile su oko 2 mm. Prema normi dozvoljeno je slaganje više epruveta jednu na drugu radi postizanja normom propisane debljine na mjestu mjerenja. Sila F koju smo uvrstili u izraz za izračunavanje tvrdoće iznosi 50 N. Dubinu prodiranja kuglice mjerili smo nakon 10 s, 30 s i 60 s. [23]



Slika 32. Skica utiskivanja kuglice u materijal



Slika 33. Uređaj za ispitivanje tvrdoće

Tvrdoća pomoću metode utiskivanja kuglice izračunava se prema sljedećem izrazu:

$$HB = \frac{F}{D \cdot \pi \cdot h}, [\text{N/mm}^2] \quad (5)$$

Gdje je:

HB - Tvrdoća, [N/mm²]

F - Sila, [N]

D - Promjer kuglice koja se utiskuje, [mm]

h - Dubina prodiranja kuglice, [mm]

Dobivene dubine prodiranja kuglice trebalo je umanjiti za 0,01 mm radi korekcije tvrdomjera (tablica 7.).

Tablica 7. Korigirane vrijednosti dubine prodiranja metalne kuglice

Uzorak	Dubina prodiranja nakon [mm]		
	10 s	30 s	60 s
1	0,185	0,19	0,2
2	0,185	0,195	0,2
3	0,2	0,2075	0,215
4	0,185	0,195	0,2
5	0,2	0,21	0,22
6	0,175	0,1825	0,19
7	0,185	0,19	0,2

Tablica 8. Izračunate vrijednosti tvrdoće

Uzorak	Tvrdoća nakon [N/mm ²]		
	10 s	30 s	60 s
1	17	17	16
2	17	16	16
3	16	15	15
4	17	16	16
5	16	15	14
6	18	17	17
7	17	17	16
\bar{x}	17	16	16
σ_x	1	1	1

Kako su vrijednosti izračunate tvrdoće HB manje od 250 N/mm², dobivena vrijednost zaokružuje se na cijeli broj (tablica 8.).

Intervalna procjena tvrdoće iz izmjerenih podataka za 10 s, 30 s i 60 s uz interval povjerenja $1 - \alpha = 0,95$ nalazi se između:

$$\text{za 10 s} \quad 16 \text{ N/mm}^2 < \mu_{\text{HB}} < 18 \text{ N/mm}^2 \quad (8)$$

$$\text{za 30 s} \quad 15 \text{ N/mm}^2 < \mu_{\text{HB}} < 17 \text{ N/mm}^2 \quad (9)$$

$$\text{za 60 s} \quad 15 \text{ N/mm}^2 < \mu_{\text{HB}} < 17 \text{ N/mm}^2 \quad (10)$$

Prikazani način je uobičajen u laboratorijskom ispitivanju tvrdoće, ipak norma EN ISO 2039-1 propisuje detaljniji izračun tvrdoće prema:

$$F_r = F_m \cdot \frac{\alpha}{(h - h_r) + \alpha} = F_m \cdot \frac{0,21}{h - 0,25 + 0,21} \quad (11)$$

gdje je:

F_r - Reducirana sila, [N]

F_m - Sila utiskivanja kuglice, [= 49 N]

h_r - Reducirana dubina utiska, [= 0,25 mm]

h - korigirana vrijednost dubine prodiranja kuglice, [mm]

α - Konstanta [= 0,21]

Tvrdoća utiskivanjem kuglice izračunava se prema:

$$\text{HB} = \frac{F_r}{D \cdot \pi \cdot h_r} \quad (12)$$

gdje je:

HB - Tvrdoća, [N/mm²]

D - Promjer kuglice koju utiskujemo, [= 5 mm]

Tablica 9. Vrijednosti reducirane sile F_r

Uzorak	Iznos sile F_r nakon [N]		
	10 s	30 s	60 s
1	70,97	68,60	64,31
2	70,97	66,39	64,31
3	64,31	61,43	58,80
4	70,97	66,39	64,31
5	64,31	60,53	57,17
6	76,22	72,21	68,60
7	70,97	68,60	64,31
\bar{x}	69,82	66,31	63,12
σ_x^-	4,22	4,13	3,87

Tablica 10. Izračunate vrijednosti tvrdoće pomoću jednadžbe (12)

Uzorak	Tvrdoća nakon [N/mm ²]		
	10 s	30 s	60 s
1	18	17	16
2	18	17	16
3	16	16	15
4	18	17	16
5	16	15	15
6	19	18	17
7	18	17	16
\bar{x}	18	17	16
σ_x^-	1	1	1

Intervalna procjena tvrdoće iz izmjerenih podataka u tablici 10, za 10 s, 30 s i 60 s uz interval povjerenja $1 - \alpha = 0,95$ nalazi se između:

$$\text{za 10 s} \quad 17 \text{ N/mm}^2 < \mu_{\text{HB}} < 19 \text{ N/mm}^2 \quad (13)$$

$$\text{za 30 s} \quad 16 \text{ N/mm}^2 < \mu_{\text{HB}} < 18 \text{ N/mm}^2 \quad (14)$$

$$\text{za 60 s} \quad 15 \text{ N/mm}^2 < \mu_{\text{HB}} < 17 \text{ N/mm}^2 \quad (15)$$

5.5 Usporedba rezultata

Nakon provedenih ispitivanja i računanja vrijednosti savojne čvrstoće, savojnog modula elastičnosti i žilavosti uspoređeni su dobiveni rezultati s literaturnim vrijednostima koje smo preuzeli iz baze podataka *matweb* (tablica 11.). U navedenoj bazi podataka nema informacija o rasponu vrijednosti tvrdoće ispitivane metodom utiskivanja kuglice pa se dobivene vrijednosti ne mogu usporediti.

Tablica 11. Usporedba literaturnih i izmjerenih vrijednosti

Svojstvo	Literaturna vrijednost [21]	Intervalna procjena izmjerenog svojstva
Savojna čvrstoća, [MPa]	6 - 145	6,98 - 13,67
Savojni modul elastičnosti, [GPa]	0,215 - 13,8	0,382 - 0,487
Žilavost, [kJ/m ²]	1 - 10000	16,66 - 30,52
Tvrdoća utiskivanjem kuglice, [N/mm ²]	/	15 - 18

Iz tablice 11. vidi se da se eksperimentalno izmjerene vrijednosti mehaničkih svojstava PLA polimera podudaraju s literaturnim vrijednostima. Usporede li se izračunate vrijednosti svih 7 epruveta prilikom ispitivanja savojne čvrstoće i udarnog rada loma primjećuje se da je rasipanje rezultata dosta veliko. Razlog tomu vjerojatno leži u poroznim mjestima unutar materijala.

U tablici 12. navedeni su Youngov modul elastičnosti i vlačna čvrstoća za PLA i određena tkiva u ljudskom tijelu. Vrijednosti za PLA preuzete su iz tablice 3.

Tablica 12. Mehanička svojstva tkiva

Materijal	Youngov modul elastičnosti E, [MPa]	Vlačna čvrstoća R_m, [MPa]
Kortikalna kost [24]	7 - 30	50 - 150
Spužvasta kost [24]	0,05 - 0,5	10 - 20
Artikularna hrskavica [24]	0,001 - 0,01	10 - 40
Tetiva [24]	1	80 - 120
PLA (literaturni podaci)	0,230 - 13,8	16 - 114

Usporedbom mehaničkih svojstava navedenih tkiva sa svojstvima PLA polimera možemo primijetiti da se vrijednosti uglavnom preklapaju. Svojstva tkiva koja odudaraju od literaturnih vrijednosti PLA polimera možemo nadomjestiti korištenjem kompozita koji sadrži PLA. Za primjenu u medicini poželjno je ostvariti mehanički kontinuitet svojstava tkiva i materijala koji ugrađujemo. Približne vrijednosti mehaničkih svojstava tkiva i PLA osiguravaju željeni kontinuitet.

6. ZAKLJUČAK

Polilaktid (PLA) je obećavajući materijal koji svoju primjenu nalazi u različitim granama industrije. Jedna od njegovih glavnih odlika je svojstvo biorazgradivosti koje ga čini izvrsnim materijalom za primjenu u medicini ili kao materijal za izradu različitih ambalaža. Upotrebom PLA za izradu implantata za fiksaciju kosti, šavova i stentova rješavamo se potrebe za sekundarnom operacijom, što za pacijenta znači kraće vrijeme oporavka. Druga velika prednost korištenja PLA za medicinske svrhe je mogućnost integriranja lijeka u implantate koji se dozirano otpušta tijekom vremena. Osim što je biorazgradiv, PLA se također može i reciklirati, a svojstva recikliranog PLA gotovo se ne razlikuju od novo sintetiziranog polimera. Obzirom na sve veću ekološku osviještenost, mogućnost reciklaže bez gubitaka izvornih svojstava daje PLA veliku prednost kao materijalu za potrošnu ambalažu. Tražena svojstva za obavljanje neke funkcije često premašuju mogućnosti čistog PLA, koji se tada koristi kao kompozit s još nekim materijalom. Željena svojstva PLA moguće je prilagoditi ovisno o načinu primjene, mijenjajući neki od parametara u procesu proizvodnje ili promjenom omjera materijala ili L i D izomera u kompozitu.

Nakon provedenih ispitivanja na epruvetama, izračunate su srednje vrijednosti savojne čvrstoće R_{ms} koja iznosi 10,32 MPa i savojnog modula elastičnosti E_s čiji je iznos 434 N/mm². Pomoću Charpyjevog bata ispitan je udarni rad loma i određena žilavost PLA polimera. Srednja vrijednost izračunatog udarnog rada loma je 23,59 kJ/m². Laboratorijskim ispitivanjem pomoću metode utiskivanja kuglice izmjerene su srednje vrijednost tvrdoće koja je nakon 10 s iznosila 17 N/mm², a nakon 30 s i 60 s iznosila je 16 N/mm². Uspoređujući izmjerene rezultate ustanovljeno je da se podudaraju s literaturnim vrijednostima.

Može se zaključiti da će biorazgradivi polimeri, a među njima i PLA, pronalaziti sve širu primjenu u industriji, medicini i svakodnevnoj upotrebi. Dobra mehanička svojstva koja PLA postiže kao kompozit sa ostalim materijalima i njegova biorazgradivost, čine ga zanimljivim materijalom za daljnja istraživanja.

7. LITERATURA

- [1] 1_Uvod_u_biomaterijale.pdf, https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/1_Uvod_u_biomaterijale.pdf [22.09.2015]
- [2] Parida, P., Behera, A., Mishra, S. C., Classification of Biomaterials used in Medicine, Vol.1, No.3, 2012, str. 31 - 35.
- [3] Biodegradable Stents_ They Do Their Job and Disappear.html, http://www.medscape.com/viewarticle/523241_2 [22.09.2015]
- [4] Grossman, R., F., Nwabunma, D., *Poly(lactic acid): synthesis, structures, properties, processing and application*. New Jersey, John Wiley & sons, 2010
- [5] The Noztek Pro ABS and PLA Filament Extruder for 3D Printers - Noztek Extrusion Systems Noztek Extrusion Systems.html, <http://www.noztek.com/product/the-noztek-pro-abs-and-pla-filament-extruder-for-3d-printers/> [22.09.2015]
- [6] 16_ER_Siminiati_Pomenic_Orsic_28_1.pdf, <http://hrcak.srce.hr/file/40668> [22.09.2015]
- [7] Molding and Processing Guidelines for PLA (Polylactic Acid) Compounds.html, <http://www.rtpcompany.com/technical-info/molding-guidelines/pla-compounds/> [22.09.2015]
- [8] Ren, J. *Biodegradable Poly(Lactic Acid): Synthesis, Modification, Processing and Applications*. Beijing, Springer, 2010.
- [9] Belgacem, M. N., Gandini, A., *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. First edition. Oxford ,Elsevier, 2008.
- [10] Grupa autora, *Biomaterijali*. 1. izdanje, Beograd, Institut tehničkih nauka Srpske akademije nauka i umetnosti, 2010.
- [11] Biomedical Applications of Poly(Lactic Acid) _ SURESH SHISODIA - Academia.edu.html, http://www.academia.edu/8390202/Biomedical_Applications_of_Poly_Lactic_Acid_ [22.09.2015]
- [12] Hamad, K., Kaseem, M., Yang, H., W., Deri, F., Ko, Y., G., Properties and medical applications of polylactic acid: a review, Vol 9. No 5., November 2015, str. 435-455.
- [13] Agrawal, C., M., Niederauer, G., G., Athanasiou, K., A., Fabrication and Characterization of PLA-PGA Orthopedic Implants, Volume 1., Number 3, 1995 str. 241 - 252.

- [14] drug carrier, drug delivery [Biodegradable polymer] - GUIDELINE.html, <http://www.pla-drugcarrier.com/guideline/> [22.09.2015]
- [15] Pihlajamaki, H., Bostman, O., Hirvensalo, E., Tormala, P., Rokkanen, P., Absorbable pins of self-reinforced poly-L-lactic acid for fixation of fractures and osteotomies, Vol 74-B, No 6., November 1992.
- [16] SURUCRYL - Synthetic Absorbable Suture (Polyglactin 910 (PLA) Suture) USP.html, <http://www.suru.com/surucryl%20910.htm> [22.09.2015]
- [17] Stretch blowmolding modifies bioresorbable stent properties _ PlasticsToday.com.html, <http://www.plasticstoday.com/articles/stretch-blow-molding-modifies-bioresorbable-stent-properties0428201201> [22.09.2015]
- [18] Poly-Lactic Acid_ Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies - Jamshidian - 2010 - Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety - Wiley Online Library.html, <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1541-4337.2010.00126.x/full> [22.09.2015]
- [19] BIO4PACK - PLA Packaging.html, <http://www.bio4pack.com/index.php?id=15> [22.09.2015]
- [20] Recycling PLA.html, <http://www.loopla.org/services/rpla.htm> [22.09.2015]
- [21] Overview of materials for Polylactic Acid (PLA) Biopolymer.html, <http://www.matweb.com/search/datasheet.aspx?MatGUID=ab96a4c0655c4018a8785ac4031b9278&ckck=1> [22.09.2015]
- [22] Ispitivanje udarne radnje loma.pdf, <http://brod.sfsb.hr/~ikladar/Materijali%20Ispitivanje%20udarne%20radnje%20loma.pdf> [22.09.2015]
- [23] Braun, D., Cherdron, H., Kern, W., *Practical Macromolecular Organic Chemistry*. Volume 2., Glasgow, Harwood Academic Publisher, 1984.
- [24] Shi, D. *Biomaterials and Tissue Engineering*. reprint of the 1st edition. Springer, 2004.