



UTICAJ PROCESA RECIKLIRANJA NA SVOJSTVA MATERIJALA NA OSNOVU POLI(LAKTIDA)

Nevena Vukić, Tehnološki fakultet Novi Sad, nevenavukic@gmail.com

Jelena Tanasić, Tehnološki fakultet Novi Sad, jelenatanasic@live.com

Tamara Erceg, Tehnološki fakultet Novi Sad, ercegt7@gmail.com

Borislav Simendić, Visoka tehnička škola strukovnih studija u Novom Sadu, simendic@vtsns.edu.rs

Dejan Kojić Univerzitet za poslovni inženjering i menadžment, Banja Luka, kojic.d@hotmail.com

Izvod

Dobra primenska svojstva, velika raznovrsnost i niska cena učinili su polimerne materijale najprimenjivijim materijalima današnjice. Velika primena polimera dovodi i do stvaranja velike količine otpada koji zagađuje životnu sredinu. Većina polimernih materijala koji se danas koriste su sintetski polimeri dobijeni na osnovu deficitarnih fosilnih sirovina. Napori se usmeravaju ka sintezi i primeni biorazgradivih ili razgradivih biopolimera i razvoju tehnika recikliranja. Poli(laktid) (PLA) je biopolimer koji se uklapa u savremene ekološke okvire i tržišne potrebe. Svojstva PLA odgovaraju velikom broju metoda prerade polimera i područja primene. Pažnja se poklanja razvoju tehnologija recikliranja PLA čime se smanjuje količina otpada koji potiče od ovog polimera i omogućava veći stepen njegovog iskorišćenja. Ovaj rad se bavi pregledom mehaničkih, toplotnih i reoloških svojstava poli(laktida) nakon primene postupka recikliranja.

Ključne reči: poli(laktid), recikliranje, biorazgradivost, blende

THE INFLUENCE OF RECYCLING PROCESS ON THE PROPERTIES OF MATERIALS BASED ON POLY(LACTIDE)

Abstract

Good performances, high diversity and low cost have made polymer materials most applicable materials today. Great application leads to large amount of waste, which pollutes the environment. The fact is that majority of polymer materials used today are synthetic polymers based on deficitary fossil raw materials. The efforts are directed towards the greater synthesis and application of biodegradable or compostable materials and development of recycling techniques. Poly(lactide) (PLA) is a biopolymer which fits into contemporary environmental frameworks and suits market needs. Properties of PLA are suitable for a large number of polymer processing and application. The focus is on the development of PLA recycling technologies, which reduce amount of waste that comes from this polymer and allows a higher degree of its utilisation. This paper gives an overview of mechanical, thermal and rheological properties of polylactide after recycling process.

Keywords: poly(lactide), recycling, biodegradability, blends

UVOD

Kao posledica velike primene polimernih materijala javlja se problem velike količine otpada (koji uglavnom potiče od iskorišćene plastične ambalaže) i iscrpljivanje rezervi fosilnih goriva. Iz tih razloga brojni napori se usmeravaju ka razvoju polimernih materijala koji su ekološki

prihvatljivi, imaju mogućnost recikliranja i/ili aktivirane razgradivosti ili biorazgradivosti. Razgradivost je svojstvo plastike da se pod dejstvom UV zračenja, vlage ili toplote, u prisustvu određenih dodataka, razlaže na manje strukturne jedinice.

Biorazgradivost se odnosi na razlaganje materijala delovanjem mikroorganizama u prirodnim uslovima. Ovo svojstvo mogu da poseduju i polimeri dobijeni iz obnovljivih izvora (biopolimeri) i polimeri na bazi nafte. Upotreba bioplastike, međutim, ima rastući trend, stoga se intenzivno razmatraju postupci njene reciklaže i uticaj ovih postupaka na primenska svojstva materijala. Jedan takav sintetski polimer koji se dobija iz obnovljivih izvora jeste PLA.

Laktid je uobičajeno ime za ciklični diestar mlečne kiseline. Ova kiselina se javlja u dve različite optički aktivne stereoizomerne forme i jednoj optički neaktivnoj. Prema tome, mogu se formirati tri različita laktida: L(-)-laktid (S,S), D(+)-laktid (R,R) i optički neaktivan mezo-laktid (R,S). Racemska smeša L- i D-laktida se uglavnom naziva D,L-laktid. Za dobijanje polimera se skoro isključivo koriste L- i D,L-laktid. PLA je semikristalni termoplastični poliestar čiji stepen kristalnosti zavisi od uslova polimerizacije. Tvrd je, krt i topi se na temperaturi oko 155 °C. Svojstva poli(laktida) odgovaraju različitim metodama prerade polimera kao što su oblikovanje injektovanjem, obrazovanje filmova, dobijanje duvanih filmova, uvrtnje, oblikovanje duvanjem, ekstruzija i oblikovanje ekspanzijom. Primenjuje se u različitim područjima kao što su medicina, farmacija, proizvodnja ambalaže i kontejnera, dobijanje inženjerskih materijala za poljoprivredu i stanovništvo, materijala za kompostiranje, plastičnih komponenti u elektronici itd. (1). Širok spektar primene i bezbednost za okolinu čine ovaj polimer veoma pogodnim za 3D štampu. PLA može da se boji akrilnim bojama, a njegovo omekšavanje na niskoj temperaturi (već oko 50 °C), kod ove tehnologije može da bude korisno jer omogućuje da se istampani delovi poprave.

PLA je biorazgradiv pod različitim uslovima, kao što su prisustvo vlage i kiseonika. Međutim, zbog njegove ponovne upotrebe i mogućnosti produžavanja životnog veka, materijal se reciklira i istražuju se promene svojstava materijala nakon višestruke obrade. Motivi za reciklažu su ekološki, tehnički i ekonomski. Primena reciklaže dovodi do manjeg korišćenja sirovina, doprinosi manjoj zagađenosti sredine, štedi prostor u prirodi koji bi bio uništen zbog deponije, dovodi do smanjenja količine energije koja bi se potrošila za dobijanje nekog proizvoda, doprinosi uštedi novca.

Tehnologije recikliranja

Reciklaža je vraćanje sporednih produkata i ostataka, koji nastaju u proizvodnji i potrošnji, ponovo u kružni tok: proizvodnja-potrošnja; odnosno, aktivnost ponovne upotrebe prerađenih materijala i na bazi njih dobijenih proizvoda. Reciklaži plastike prethode koraci sakupljanja, razvrstavanja, pranja i sušenja plastičnog otpada. Otpad može biti poreklom iz domaćinstava ili industrije. Razvrstavanje plastike vrši se ručno i automatski - primenom optičke metode, metode grubog zagrevanja, metode suvog razvrstavanja, metode vlažnog razvrstavanja, elektrostatičkog razvrstavanja, kriogenog i selektivnog razvrstavanja. Automatske metode podrazumevaju razdvajanje plastičnih materijala na bazi razlike u njihovim svojstvima. Optičko razvrstavanje predstavlja brzu i efikasnu metodu, koja se zasniva na osvetljavanju plastičnog otpada primenom infracrvenih lampi. Grubo razvrstavanje zagrevanjem zasniva se na zagrevanju otpada, pri čemu se manje otporna plastika deformiše i na taj način razdvaja od otpornije plastike. Metoda suvog razvrstavanja podrazumeva primenu struje vazduha za razdvajanje plastičnih delova iste gustine i različite veličine ili obrnuto. Kod vlažnog razvrstavanja, različite vrste plastike se razdvajaju na bazi razlike u njihovim gustinama. Elektrostatička metoda koristi razlike u vrsti i intenzitetu delića plastike naelektrisanih trenjem. Kriogeno razvrstavanje uključuje hlađenje materijala što dovodi do povećanja krtosti polimera koji se drobe u sitnije delove u odnosu na druge materijale.

Selektivno rastvaranje je skupo i zahtevno i nema širu primenu, a zasniva se na rastvaranju samlevenih polimera u određenom rastvaraču, na različitim temperaturama i pritisku. Posle razvrstavanja sledi pranje plastike potapanjem u dva do tri rezervoara s vodom i deterdžentom. Nakon svakog pranja sledi ispiranje i sušenje. Poslednji korak pre izvođenja reciklaže je sušenje

plastičnog otpada koje može da se vrši ručno, vrelim vazduhom i dehumidifikacijom, odnosno korišćenjem supstanci koje imaju veliku sposobnost apsorpcije (2).

Plastika može da se reciklira ukoliko nisu izmenjena fizičko-hemijska svojstva polimera primenom mehaničkog, hemijskog postupka i postupka spaljivanja. Mehanička reciklaže započinje sečenjem većih delova plastike, nakon čega sledi drobljenje odnosno mlevenje, pranje, detaljna separacija, aglomeracija i sušenje. Posle sušenja vrši se ekstruzija, hlađenje vodom da bi se dobio granulat koji ide na dalju obradu u cilju dobijanja finalnog proizvoda. Hemijska reciklaža plastike podrazumeva proces u kome se polimeri razlažu na monomere i nakon toga ponovo polimerizuju. Ova tehnika je u povoju i pogodna je uglavnom za depolimerizaciju polikondenzacionih polimera. Dok kod mehaničkog recikliranja makromolekuli ostaju celi, kod hemijskog se razgrađuju do monomera (reakcije alkoholize, hidrolize, glikolize, transesterifikacije) ili do ulja i gasa (hidrogenovanje, piroliza, termoliza) (2,3).

Spaljivanjem plastičnog otpada dobija se energija. Ovaj postupak bi trebalo da se primenjuje na kraju životnog ciklusa proizvoda, odnosno samo u slučaju kada otpad više nije moguće reciklirati na druge načine (2). Energetsko iskorišćavanje se primenjuje u pećima cementarama, železarama i specijalnim postrojenjima za sagorevanje otpada koja poseduju odgovarajuće prečistače (4).

Biološka reciklaža se razmatra kao kompostiranje, gde mikrororganizmi razgrađuju organski otpad i produkti razgradnje se vraćaju u prirodni ciklus ugljenika. Međutim, utvrđeno je da dolazi do konvertovanja produkata u ugljen-dioksid u toku šest meseci, što znači da kompost ne vezuje ugljenik za duže vreme, kao što se mislilo. Oslobođeni ugljen-dioksid nema nikakav pozitivan uticaj na okolinu.

Uticaj recikliranja na primenska svojstva poli(laktida)

Postupak mehaničkog recikliranja ima prednosti u odnosu na druge postupke recikliranja kada je u pitanju poli(laktid) (PLA). U jednoj studiji koju su izveli Zenkiewicz i sar. (5), PLA je deset puta podvrgnut ekstruziji, a zatim injektovanju. Dobijeni rezultati su pokazali da se vrednost zatezne jačine neznatno smanjuje s porastom broja ciklusa ekstruzije. Najmanju vrednost ima uzorak nakon desetog ciklusa. Smanjenje naprezanja je takođe malo i nezavisno od broja ekstruzionih ciklusa, dok je brzina protoka rastopa (MFR vrednost, od melt flow index), propustljivost za vodenu paru i kiseonik, značajno povećana. Toplotna stabilnost je blago narušena što se ogleda u smanjenju temperature hladne kristalizacije, malom smanjenju temperature topljenja sa povećanjem broja ciklusa, dok je vrednost temperature prelaska u staklasto stanje ostala nepromenjena.

Druga studija (6) pokazala je da jedino modul zatezanja uzoraka PLA (koji se sastoji od 92% L-laktida i 8% D-laktida) ostaje nepromenjen u toku sedam ciklusa brizganja, što je, verovatno, posledica balansa između smanjenja molekulske mase i porasta kristalnosti. Napon pri lomu opada nakon svakog ciklusa, što je posledica slabe kohezije u materijalu koja se javlja usled smanjenja molekulske mase, a samim tim i zapletenosti lanaca. Znatno smanjenje naprezanja pri lomu može biti posledica smanjenja molekulske mase i porasta stepena kristalnosti. U toku sedam ciklusa injektovanja, opadaju i vrednosti modula i tvrdoće. Viskoznost PLA znatno opada što je takođe posledica smanjenja molekulske mase. Mehanička svojstva recikliranog PLA su nedovoljno dobra za industrijsku primenu. Dobijeni rezultati su posledica ponavljanja ciklusa prerade, pri čemu dolazi do degradacije PLA kidanjem lanaca i značajnog smanjenja molekulske mase. Utvrđeno je da se degradacija PLA odigrava posredstvom slobodnih radikala. Do ovog saznanja došlo se upotrebom dva stabilizatora PLA – hinona i tropolina, pri čemu se hinon pokazao kao efikasniji stabilizator jer je zarobljavao slobodne radikale i omogućio očuvanje dužine lanca PLA na temperaturama prerade.

Primenjeni higrotermalni test ubrzanog starenja tri puta prerađenog i neprerađenog PLA pokazao je da brzina difuzije vode opada sa porastom broja ciklusa prerade, a raste sa porastom temperature higrotermalnog starenja. Efekti higrotermalnog starenja izraženiji su na višim temperaturama i kod PLA prerađenog više od jednog puta (7).

Svojstva prerađenog PLA zavise od njegove stereochemije i odnosa L- i D- enantiomera. Nizak udeo D-enantiomera (ispod 1,5 mas%) može ubrzati kristalizaciju. Zapažena je velika krtost

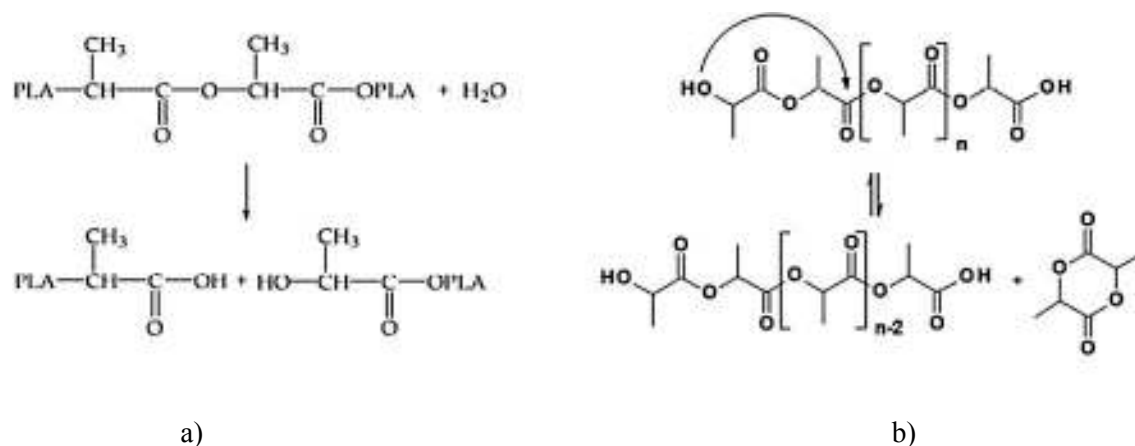
naročito kod PLA prerađenog procesom injektovanja. Odnos L- i D- enantiomera može uticati na mogućnost prisustva kristalne faze nakon određenog broja ciklusa prerade, što određuje primenska svojstva PLA jer dolazi do razdvajanja kristalne i amorfne faze, smanjenja pokretljivosti lanaca i modifikacije mehaničkih svojstava sa daljom preradom. Jedna studija (8) je pokazala da poli(L-laktid) (PLLA) podvrgnut mehaničkom recikliranju i do deset puta, ima prihvatljiva mehanička svojstva. PLLA je semikristalan polimer i ima visoku vrednost mehaničke jačine, dok je PLA (poli(D,L-laktid)) amorfan ili sa niskim udelom kristalne faze. Izvršeno je istraživanje u kojem su folije PLA prerađeni u reciklirane granule. Te reciklirane granule, koje u blendama sa nerecikliranim PLA mogu biti zastupljene u udelu 20-50%, ne samo da smanjuju materijalne troškove, već i doprinose zaštiti životne sredine smanjem količine otpada.

Nedostaci PLA kao što su lomivost i mala otpornost na udar nastoje se nadomestiti dodatkom plastifikatora. Bourmaud i sar. (9) su istražili uticaj dodatka plastifikatora na reološka, mehanička, termomehanička i morfološka svojstva PLA, a zatim i uticajem postupka višestrukog recikliranja na svojstva PLA. Pripremljeni su uzorci variranjem udela PLA i plastifikatora. Svaki sistem je procesuiran na dva različita načina: prvi je injektovanje, a drugi način podrazumeva dva koraka, prvi ekstruzija nakon koje sledi injektovanje. Čist PLA ima manju MFR vrednost od PLA kome su dodati plastifikatori. Vrsta plastifikatora i njegov udeo utiču na MFR vrednost PLA. Viskoznost PLA koji je podvrgnut dvostepenom postupku recikliranja (ekstruzija i injektovanje) je niži u odnosu na PLA koji je podvrgnut jednostepenom recikliranju (samo injektovanje), što dokazuje da dodatni korak recikliranja, odnosno ekstruzija, dovodi do dodatne degradacije.

Dodatak modifikatora generalno dovodi do smanjenja viskoznosti PLA. Može se reći da se dodatkom modifikatora smanjuje modul savijanja, a povećava napon savijanja. Uzorci izloženi dvostepenom recikliranju imali su nešto veće module od uzoraka izloženih jednostepenom postupku, jer je dvostruka obrada izazvala bolju disperziju unutar matrice čiji su efekti nadomestili efekte degradacije. Ovim se objašnjava i blago povećanje napona savijanja. Vrednosti udarne jačine veće su kod dvostruko recikliranog uzorka, jer dvostepena obrada dovodi do veće homogenosti sistema. Modifikatori dovode do povećanja vrednosti udarne jačine, ukoliko imaju dobru interakciju sa matricom. Kada su u pitanju vrednost temperature na kojoj se materijal deformiše pod određenim opterećenjem, zapažaju se male razlike među uzorcima. Najniže vrednosti imaju uzorci sa najvećim udelom modifikatora. Male razlike uočene su i u vrednostima modula elastičnosti uzoraka. Dodatak modifikatora smanjuje vrednost modula elastičnosti, usled njihovih elastičnih svojstava. Vrednosti zatezne jačine ne zavise mnogo od načina procesuiranja. Dodatak modifikatora dovodi do povećanja vrednosti zatezne jačine. Za izabrani uzorak ispitan je uticaj broja ciklusa recikliranja. Kao referentni uzorak uzet je plastifikatorima modifikovan PLA. Vrednosti su određivane u toku tri ciklusa recikliranja. Referentni materijal pokazuje nižu vrednost modula savijanja. Ove vrednosti se neznatno menjaju u toku tri ciklusa recikliranja. Napon pri savijanju je znatno veći za referentni uzorak i opada s porastom broja ciklusa, što je posledica povećanja stepena degradacije materijala, odnosno smanjenja molekulske mase. Male promene vrednosti beleže se i kod zatezne jačine i modula elastičnosti. Izduženje pri kidanju znatno opada nakon prvog ciklusa recikliranja i neznatno se menja nakon drugog i trećeg. Ovakvo ponašanje je posledica povećanja krutosti recikliranog materijala i smanjenje duktilnosti. Viskoznost se smanjuje sa porastom broja ciklusa. Vrednost udarne jačine se znatno smanjuje nakon prvog i blago nakon drugog i trećeg ciklusa. Takođe, referentni uzorak ima najvišu temperaturu deformacije pod određenim opterećenjem, koja značajno opada nakon prvog recikliranja i beleži neznatnu promenu nakon drugog i trećeg. Apsorpcija vode se blago smanjuje s porastom broja ciklusa, što je posledica povećanja stepena kristalnosti.

Iako je mehaničko recikliranje najprimenjivaniji postupak recikliranja u industriji, ono poseduje određena ograničenja koja se, pre svega, odnose na termomehaničku degradaciju PLA tokom procesa ekstruzije. Nakon svakog ciklusa prerade, opada kvalitet proizvoda i njegova tržišna vrednost. Zbog ovih nedostataka se razmatraju mogućnosti hemijskog recikliranja. Primenjena su dva postupka hemijskog recikliranja PLA. Jedan je hidroliza PLA na visokoj temperaturi i dobijanje mlečne kiseline, a drugi je toplotna razgradnja PLA i dobijanje L,L-laktida koji je ciklični dimer i može se koristiti za polimerizaciju novog PLA (10). Toplotna depolimerizacija je alternativna

metoda intramolekulske transesterifikacije polimera (slika 1) koja predstavlja povratnu reakciju polimerizacije uz otvaranje prstena (ROP-ring open polymerisation) (11). Toplotna depolimerizacija do laktida mora biti izvedena na visokoj temperaturi (200-250 °C) i pod vakuumom (3-5 mmHg), u prisustvu odgovarajućih katalizatora (kao što su organska jedinjenja cinka, kalaja, aluminijuma, titanijuma, cirkonijuma) (12). Ovaj proces je složen i skup zbog strogih uslova izvođenja i potrebe za izvođenjem nekoliko koraka prečišćavanja finalnog proizvoda. Hidroliza je, za razliku od toplotne razgradnje, jednostavna i ekonomična metoda depolimerizacije koja ne zahteva stroge uslove i prisustvo katalizatora. Hidroliza PLA u vodenoj sredini zavisi od pH, temperature i stepena kristalnosti polimera (13).



Slika 1. Šema reakcije depolimerizacije PLA.: a) hidrolitička depolimerizacija, b) toplotna depolimerizacija

Generalno sagledano, hidrolitička razgradnja polimerne matrice odvija se u dva koraka: difuzija vode u masu polimera i reakcija hidrolize. Kada je difuzija sporija od hidrolize (difuzija je kontrolišući proces), dolazi do površinske erozije (heterogena erozija), kada se hidroliza odigrava prvenstveno na površini polimera. S druge strane, kada je difuzioni proces brži od reakcije hidrolize (koja je kontrolišući korak), hidroliza se odigrava u celoj masi polimera (homogena hidroliza). Hidroliza PLA je autokatalitička reakcija, ubrzana od strane karboksilnih grupa koje se formiraju raskidanjem estarskih veza tokom depolimerizacije (3).

Efikasnost postupka veoma zavisi od radnih uslova kao što su temperatura, reakciono vreme i udeo vode u uzorku. U zavisnosti od temperature, dominantna reakcija je recikliranje do mlečne kiseline (na nižim temperaturama) ili toplotna degradacija do niskomolekularnih karboksilnih kiselina (na višim temperaturama). Problem predstavlja izomerizacija PLA na visokim temperaturama i veliki utrošak energije (10).

Sa stanovišta uticaja na životnu sredinu, mehanička reciklaža PLA je povoljnija od hemijske. U okviru sve tri makro kategorije – ljudsko zdravlje, stanje ekosistema i resursi. Svojtva proizvoda dobijenih ovim postupcima se razlikuju. Svaki mehanički postupak dovodi do pogoršanja svojstava proizvoda, dok se hemijskom reciklažom dobija mlečna kiselina jednakih svojstava kao ona dobijena glukoznom fermentacijom. Repolimerizacija ovako dobijene mlečne kiseline rezultuje dobijanjem poli(laktida) boljih mehaničkih i optičkih svojstava u odnosu na poli(laktid) dobijen mehaničkim recikliranjem (3).

Recikliranje blendi poli(laktida) i poli(3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksivalerata)

Polihidroksialkanoati (PHA) su biorazgradivi biopolimeri koji su zajedno sa PLA privukli najviše pažnje. U cilju poboljšanja funkcionalnih svojstava materijala, formiraju se njihove blende, što predstavlja alternativan i ekonomičan način dobijanja novih materijala željenih svojstava.

Ispitana su svojstva čistog poli(3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksivalerata) (PHVB), PLA, i njihove blende PHBV/PLA: 50/50 (mas.%) nakon šestociklusnog postupka recikliranja. Nakon svakog

ekstruzionog procesa, određivana su njihova toplotna i reološka svojstva, kao i promene molekulske mase. Analizom temperatura dekompozicije čistog PLA i PHVB i blende nakon prvog i šestog ciklusa, zaključuje se da su one kod svih uzoraka neznatno promenjene. Više vrednosti temperature dekompozicije čistog PLA ukazuju na njegovu bolju toplotnu stabilnost. Stoga, toplotna stabilnost blende potiče od prisustva PLA. Temperature dekompozicije blende nalaze se između odgovarajućih vrednosti temperatura dekompozicije čistog PLA i PHVB, što važi i za temperature koje odgovaraju maksimalnoj brzini gubitka mase. Modul gubitka se znatno smanjuje sa porastom broja ciklusa recikliranja čistog PHVB što je posledica termomehaničke degradacije polimera mehanizmom prekidanja lanaca. S druge strane, efekat višestruke ekstruzije na modul gubitka PLA je zanemarljiv, što ukazuje na to da ovaj polimer poseduje veću termomehaničku stabilnost od PHVB. Relativna stabilnost modula gubitka je primećena i kod blende, čemu doprinosi prisustvo PLA u njoj. Za čist PHVB zabeležene su visoke vrednosti indeksa kidanja lanaca, koje rastu s porastom broja ciklusa kod svih uzoraka. Međutim, mnogo niže vrednosti za odgovarajuće cikluse zabeležene su kod PLA, a malo veće kod blende. Ovakvi rezultati ukazuju da je smanjenje molekulske mase mnogo manje kod PLA nego kod PHVB, tako da PLA doprinosi stabilnosti blende (14).

Kada je reč o blendama PLA sa drugim polimerima, recikliranje se obavlja mehaničkim i hemijskim postupkom. Pri izvođenju hemijskog postupka, prethodno je potrebno razdvojiti PLA od materijala sa kojim se nalazi u blendi. Postupak se zasniva na selektivnoj depolimerizaciji PLA, dok se drugi polimer izdvaja nepromenjen. Jedan od načina je da se PLA u prisustvu katalizatora podvrgava alkoholizi (u metanolu ili etanolu) dajući laktatne estre, dok drugi polimer u datim uslovima ne reaguje (10).

U okviru nove metode razmatra se dobijanje monomera razgradnjom ostataka bioplastike. Različiti mikrobiološki izolati mogu koristiti bioplastiku (na osnovu skroba) kao izvor ugljenika.

ZAKLJUČAK

PLA je biopolimer koji ima široku primenu u različitim sferama života jer zahvaljujući dobrim primenskim svojstvima i biorazgradivosti. Može da se reciklira mehaničkim i hemijskim postupkom. Zbog jednostavnijeg izvođenja, boljeg uticaja na životnu sredinu i niže cene, prednost se daje mehaničkom postupku, iako hemijsko recikliranje daje proizvod boljih mehaničkih i optičkih svojstava. Funkcionalna svojstva PLA mogu se na relativno jednostavan način modifikovati, formiranjem blendi sa drugim biorazgradivim biopolimerima kao što je PHVB, koje se, takođe, podvrgavaju postupku mehaničkog recikliranja.

LITERATURA

1. Ristić I., Nikolić Lj., Cakić S., Radičević R., Pilić B., Budinski-Simendić J., *Poli(laktid): Dostignuća i perspective*, Savremene tehnologije, 1 (2012), p. 67-77.
2. Mičić V., Pejović B., Tomić M., Ristić I., Begić S., *Reciklaža plastičnog materijala i proizvodi od recikliranih plastičnih materijala*, Zbornik radova, Savremeni materijali, ed. Kuzmanović R., Banja Luka, Republika Srpska, (2015). p. 83-101.
3. Piemonte V., Sabatini S., Gironi F., *Chemical Recycling of PLA: A Great Opportunity Towards the Sustainable Development?*, Journal of Polymers and the Environment, 21 (2013), p. 640–647.
4. Cheng X.L., Shi H.L., Adams C.D., et al. *Assessment of metal contaminations leaching out from recycling plastic bottles upon treatments*, Environmental science and pollution research (7)2010, p. 1323-1330.
5. Zenkiewicz M., Richert J., Rytlewski P., Moraczewski K., Stepczynska M., Karasiewicz T., *Characterisation of multi-extruded poly(lactic acid)*, Polymer Testing 2009; 28(4): p. 412–8.
6. Pillin I., Montrelay N., Bourmaud A., Grohens Y., *Effect of thermomechanical cycles on the physico-chemical properties of poly(lactic acid)*, Polymer Degradation and Stability 2008; 93(2): p.321–8.
7. Badia J.D., Santonja-Blasco L., Martínez-Felipe A., Ribes-Greus A., *Hygrothermal ageing of reprocessed polylactide*. Polymer Degradation and Stability 2012; 97(10), p. 1881–90.
8. Bourmaud A., Grohens Y., *Effect of thermo-mechanical cycles on the physico-chemical properties of poly(lactic acid)*. Polymer degradation and stability, 2008; 93: p. 321-328.

9. Scaffaro R., Morreale M., Mirabella F., LA Mantia F.P., *Preparation and Recycling of Plasticized PLA*, *Macromolecular Materials and Engineering*, 2011; 296: p. 141-150.
10. Soroudi A., Jakubowicz I., *Recycling of bioplastics, their blends and biocomposites: A review*, *European Polymer Journal* 2013; 49: p. 2839-2858.
11. Liang Z., Zhang M., Ni X., Li X., Shen Z., *Ring-opening polymerization of cyclic esters initiated by lithium aggregate containing bis(phenolate) and enolate mixed ligands*, *Inorganic Chemistry Communications* 2013; 29: p. 145–147.
12. Noda M., Okuyama H., *Thermal catalytic depolymerization of poly(L-lactic acid) oligomer into LL-lactide: effects of Al, Ti, Zn and Zr compounds as catalysts.*, *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 2009; 47: p. 467–471.
13. Proikakis C.S., Mamouzelos N.J., Tarantili P.A., Andreopoulos A.G., *Swelling and hydrolytic degradation of poly(D, L-lactic acid) in aqueous solutions*, *Polymer Degradation and Stability*, 2006; 91: p. 614–619.
14. Zembouai I., Kaci M., Bruzard S., Benhamida A., Core Y.M., Grohens Y., *A study on the effects of the reprocessing cycles on PHBV/PLA blends*, *Revue Roumaine de Chimie*, 60 2015(5-6), p. 609-613.