

## Razvoj biorazgradivih polimera metodom aditivne tehnologije

Iva Rezić\*, Mislav Majdak\*\*

*\*Zavod za primijenjenu kemiju, Tekstilno tehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu,  
Prilaz baruna Filipovića 28a, Zagreb 10000.  
e-mail: [iva.rezic@ttf.hr](mailto:iva.rezic@ttf.hr)*

*\*\*Studentica diplomskog studija TTI na Tekstilno tehnološkom fakultetu, Sveučilište u Zagrebu*

---

### Sažetak:

Biorazgradivi polimeri koji imaju antimikrobna svojstva imaju vrlo široku primjenu u medicini i medicinskim materijalima te se koriste od medicinskih tekstilnih materijala (posteljine i ručnika za bolnice) do potrošnih materijala poput zavoja, gaza, i obloga. Polimeri koji nisu proizvedeni tehnologijom dobivanja vlakana i ispredanjem, već drugim postupcima (poput aditivne tehnologije, odnosno 3D tiska) također mogu biti funkcionalizirani premazima s nanočesticama kako bi dobili antimikrobna svojstva. Ti se materijali stoga mogu koristiti kao kateteri, potrošni materijali, prevlake i vrećice

**Ključne riječi:** aditivna tehnologija, biorazgradivi polimeri, PLA

---

### 1. UVOD

Prema europskoj normi EN 13432:2000, biorazgradivi polimeri, odnosno proizvodi izrađeni od biorazgradivih polimera moraju imati svojstva biorazgradnje i kompostiranja, odnosno u navedenoj normi dani su zahtjevi koje materijal mora ispuniti kako bi ispunio uvjete biorazgradnje i kompostiranja, pri čemu samom biorazgradnjom materijala nastaje ugljikov dioksid i biomasa, bez negativnih utjecaja na okoliš. S tom spoznajom možemo reći da su biorazgradivi polimeri, polimeri čije tvorevine ispunjavaju uvjete održivog razvoja, odnosno razvoja koji izlazi u susret potrebama današnjih generacija, bez ugrožavanja potreba budućih generacija. Luckachan i Pillai su naveli da sama biorazgradnja se odvija u dva koraka. Prvi, u kojemu dolazi do degradacije dugih makromolekulnih lanaca u kratke lance, pri čemu endo- i egzo-enzimi cijepaju lance. Dok u drugom koraku, nastali oligomeri bivaju probavljeni od strane enzima pri čemu nastaju plinovi i soli. Avérous i Pollet navode da je upotreba biorazgradivih polimera rastući trend, trend čiji razvoj raste svake godine za 10 do 20%, te se zaključili da je upotreba takvih polimera veliki doprinos održivom razvoju. Kroz ovo poglavlje opisati će se upotreba polilaktida, jednog od takvih polimera, za medicinske svrhe, dobivanje, te mogućnost biorazgradnje i različite modifikacije kojima se pospješuje mogućnost biorazgradnje [1-3].

Polilaktid je polimer dobiven iz prirodnih sirovina, poput kukuruza i krumpira [4-9]. Monomer navedenog polimera je mliječna kiselina (2-hidroksipropionska kiselina), koja se dobiva bakterijskom fermentacijom ugljikohidrata poput glukoze, ili kemijskom sintezom za koju Castro-Aguirre i suradnici navode da je ekonomski nepovoljna [10 -12]. Tsuji [13] je objasnio sam postupak sinteze monomera, te samim time homopolimera. Naime kao što je bilo navedeno, bakterijskom fermentacijom ugljikohidrata pomoću raznih sorti bakterija *Lactobacillus*, poput *L. delbrueckii*, *L. amylophilus*, *L. bulgaricus*, *L. leichmannii*, u kiselim uvjetima (pH 5,4 do 6,4), pri niskim temperaturama (38 do 42 °C) [12,13]. Navedene bakterije i sam postupak fermentacije imaju veliki utjecaj na svojstva dobivenog polimera, te samim time na svojstva krajnjeg proizvoda. Cilj sinteze je dobiti monomer s malim udjelom primjesa poput, organskih kiselina, alkohola, amino kiselina, proteina, kako bi se dobio PLA što veće molekularne mase. Monomeri mliječne kiseline dolaze u tri forme koje nastaju ciklizacijom L-laktida i D-laktida, L-laktid (LLA), D-laktid (DLA), te M-laktid (MLA). L-laktid se sastoji od dviju L-laktidnih jedinica, D-laktid se sastoji od dviju D-laktidnih jedinica, dok M-laktid ili mezo-laktid se sastoji od jedne L-laktidne i jedne D-laktidne jedinice. Strukturne formule

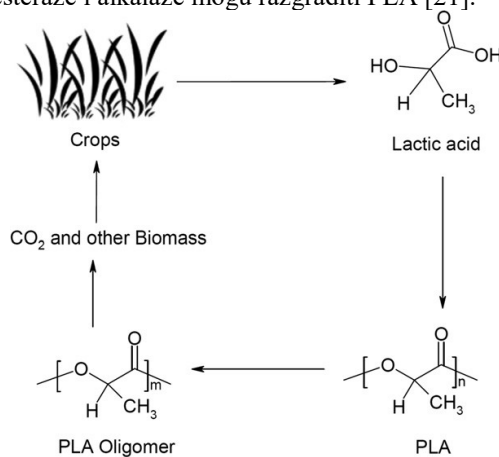
navedenih monomera prikazani su na slici 4. Osim navedenih formi, postoji i smjesa, odnosno racemična smjesa LLA i DLA omjera 1:1, koja za razliku od navedenih formi, kako je prikazano u tablici 1., ima znatno višu temperaturu taljenja.

Tablica 1. Temperature taljenja formi i smjesa mliječne kiseline [13].

	<i>LLA</i>	<i>DLA</i>	<i>MLA</i>	<i>Racemična smjesa LLA/DLA</i>
<b>Temperatura taljenja [°C]</b>	95 - 99	95 - 99	53 - 54	124

Homopolimeri PLA nastaju polimerizacijom u dva postupka. To su, postupak polimerizacije polikondenzacijom mliječne kiseline, i polimerizacija s otvaranjem prstena laktida (3,6-dimetil-1,4-dioksan-2,5-dian). Pri polimerizaciji, pogotovo ako se koristi polimerizacija otvaranjem prstena laktida, koriste se katalizatori poput kositrovog (II) klorid, kositrovog (IV) klorid, kositrova (II) bis-2-etilheksaonska kiselina. Upotrebom navedenih katalizatora povećava se molekularna masa PLA taline dobivene polikondenzacijom na  $1 \times 10^5$ , dok molekularna masa PLA taline dobivene polimerizacijom otvaranjem prstena na  $1 \times 10^6$ . Osim niske molekularne mase, polikondenzacijom dobiva se PLA vlakno koje je krhko, te bez dodatnih obrada nije prihvatljivo za upotrebu u tekstilne svrhe [13,14]. Inkinen i suradnici, naveli su da različite nečistoće imaju veliki utjecaj na molekularnu masu PLA, te polimerizaciju PLA. Nečistoće poput organskih kiselina, alkohola, amino kiselina, proteina, butanola, butil laktata, zaostalih iz procesa fermentacije ugljikohidrata za dobivanje mliječne kiseline, utječu na termičku degradaciju PLA, te na samu polimerizaciju [13-15]. Kako bi se uklonile navedene nečistoće, koriste se postupci pročišćavanja, od kojih je rekristalizacija najznačajnija. Rekristalizacija se provodi pomoću otapala, poput toluena i etil acetata, pri čemu je važno provesti sušenje kako bi se uklonile zaostala otapala koja mogu imati negativan utjecaj na daljnje odvijanje procesa polimerizacije [15]. Kako bi se postigla određena svojstva, poput poboljšane biorazgradljivosti, ili poboljšala upotreba za biomedicinske svrhe, tijekom polimerizacije makromolekulama polilaktida dodaju se komonomeri. Neki od tih polimernih molekula kako navode Nampoothiri i suradnici poput škroba pomažu u biorazgradljivosti PLA, no uz smanjenje mehaničkih svojstava i povećanja krutosti PLA materijala [16]. Cheng i suradnici [17] su u svome radu ispitivali upotrebu kopolimera polilaktida i glikolne kiseline. Nacjeppljivanjem glikolne kiseline na glavni lanac polilaktida, postiže se bolja biorazgradljivost, u odnosu na obični polilaktid [17].

Polilaktid kao i ostali alifatski poliesteri poput poli  $\epsilon$ -kapolaktona i polihidroksibutirata je biorazgradljiv u ljudskom tijelu i u prirodi, no zbog visoke kristaliničnosti i molekularne mase polimernih molekula, biorazgradljivost je spora [18,19]. Prema prethodno opisanom, biorazgradljivost polilaktida se ubrzava nacjeppljivanjem različitih komonomera na glavni polimerni lanac. Pošto je PLA netopiv u vodi, do razgradnje esterskih skupina, te samim time nastajanja oligomera može doći samo enzimatskom obradom, obradom s kiselinama i lužinama, pri čemu razgradnjom nastaje  $\text{CO}_2$  i biomasa, kako je prikazano na slici 5. [20]. Kako su Tsuji i suradnici naveli u svome radu, enzimatskom obradom s proteinazom K dolazi do značajne razgradnje polimernog lanca PLA, pogotovo ako je materijal od PLA prethodno bio obrađen lužinom. Kao i Tsuji i suradnici, Luzzi i suradnici [21] su dokazali da proteinaza K je prikladno sredstvo za razgradnju PLA vlakana. Naime korištenjem, navedenog enzima u vremenu od 24 sata dolazi do smanjenja mase PLA vlakana za  $88,3 \pm 1,4 \%$  [20,21]. Lee i suradnici su dokazali da osim proteinaze K, lipaze, esteraze i alkalaze mogu razgraditi PLA [21].



Slika 1. Životni vijek PLA [20].

Primjena PLA za medicinske svrhe seže kroz povijest sve do ranih 80-ih godina prošlog stoljeća, naime kako bi razni lijekovi imali što bolji utjecaj mogu biti izravno uneseni u organizam pomoću polimera koji imaju svojstvo prijenosa lijekova, u tu svrhu PLA i njegovi kopolimeri su bili detaljno istraženi, te su se pokazali prikladnim za tu namjenu. PLA se isto tako pokazao dobrom zamjenom za metalne implantate, poput šipki, vijaka i mrežica (eng. *scaffold*) koji se koriste za fiksiranje kostiju, te pomoć u zacjeljivanju oštećenog tkiva. Zahvaljujući biorazgradnji, šipke i vijke od PLA nije potrebno ukloniti operacijom kao konvencionalne metalna pomagala, te pokazuju dobru kompatibilnost s ljudskim tijelom [20-22,23]. PLA je u novije vrijeme isto tako kako su Tyler i suradnici naveli, pronašli veliku ulogu u rekonstrukcijskoj kirurgiji. Naime zbog dobre biokompatibilnosti, PLA se koristi kao kirurški konac, te za presađivanje kože [23].



Slika 2. Medicinska pomagala izrađena od PLA [22]

Aditivna tehnologija, još poznata kao 3D tiskanje je metoda koja se najčešće koristi za brzu izradu prototipa koji predstavlja krajnji proizvod prije stavljanja na tržište [24]. Sam postupak se temelji na slaganju slojeva gradbene sirovine u objekte željenih dimenzija i geometrije [25,26]. Trenutno na tržištu je prisutno samo nekoliko metoda proizvodnje: stereolitografija, taložno očvršćivanje, obrada lamina i lasersko sinteriranje. Od svih navedenih tehnologija, taložno očvršćivanje je zbog isplativosti, velikog iskorištenja sirovine, te lakoće rukovanja, najraširenija i najpristupačnija metoda na tržištu. No ona ima i nedostatke, poput smanjene glatkoće zbog minimalne širine mlaznice kako Wong i Hernandez, te malenog izbora sirovina kako Ning i suradnici navode [24-27]. No ova metoda s godinama se sve više razvija i istražuje. Naime kako su Ning i suradnici naveli, upotreba novih materijala, te implementacija vlakana se sve više istražuje kako bi se povećala mehanička svojstva tiskane tvorevine [27]. Kako bi se sam postupak 3D tiska izvršio, važno je obratiti pažnju na dizajniranje i tiskanje. Dizajniranje se provodi pomoću CAD programa za modeliranje ili računalnim skeniranjem. Nakon postupka dizajniranja, potrebno je nastalu datoteku prevesti u STL format te pomoću softvera printera zadati uvjete tiska ili dodatno dizajnirati kako bi se sam postupak mogao izvršiti. Nakon tiskanja, 3D objekt se uklanja s radne plohe i prolazi kroz završnu obradu, poput lijepjenja, bojanja itd. [28]. U ovome poglavlju opisani će biti upotreba različitih polimera za 3D tiskanje, te primjena aditivne tehnologije.

Aditivna tehnologija nalazi sve veću primjenu u raznim granama industrije što će u kasnijem dijelu biti detaljnije objašnjeno. Kako bi primjena tehnologije obuhvatila široki spektar grana industrije, treba uzeti u obzir različite materijale koji se koriste za određene svrhe. Jedan od takvih primjera je kako je ranije bilo navedeno izrada kompozita, odnosno polimernih matrica s uloženim vlaknima. Tekinlap i suradnici [29] su ispitivali svojstva kompozita čija bi uloga bila nošenje mase, za izradu takvog kompozita koristili su ugljikova vlakna, kao ojačalo i kopolimer ABS-a kao matriks. Za izradu su koristili dvije metode proizvodnje kompozita, taložno očvršćivanje i kompresijsko prešanje. Taložno očvršćivanje se pokazalo lošom metodom, zbog povećanog udjela praznog prostora u kompozitu, slabog kvašenja između vlakana i matriksa, te smanjene duljine vlakana. Ako bi se riješili navedeni problemi, taložno očvršćivanje bi se moglo koristiti za izradu vlaknima ojačanih kompozita [29]. Osim polimernih materijala, mogu se koristiti metali; od kojih su najpoznatiji primjeri titanij, legure titanija i aluminija, nehrđajući čelik, legure aluminija, magnezija i silicija, zlato, srebro te platina. Osim metala, upotreba keramike se istražuje, no zbog pojave unutarnjeg puknuća keramike trenutno se istražuju alternativne metode [30]. Iako trend upotrebe aditivne tehnologije iz godine u godinu sve više raste, zbog ekološke osviještenosti, potrebno je okrenuti pažnju prema biorazgradivim polimerima. Pakkansen i suradnici [31] su ispitivali upotrebu biorazgradivih polimera za 3D tiskanje. Na temelju provedenog istraživanja su zaključili da je važno obratiti pažnju na degradaciju polimera tijekom upotrebe, čistoću polimera pri tiskanju, te same uvjete tiskanja, jer različiti polimeri različito reaguju na vanjske uvjete poput vlage, izloženosti UV zrakama itd., što bitno utječe na uporabna svojstva finalnih proizvoda nakon tiskanja [31]. Jedan od primjera biorazgradivih polimera koji se mogu koristiti za

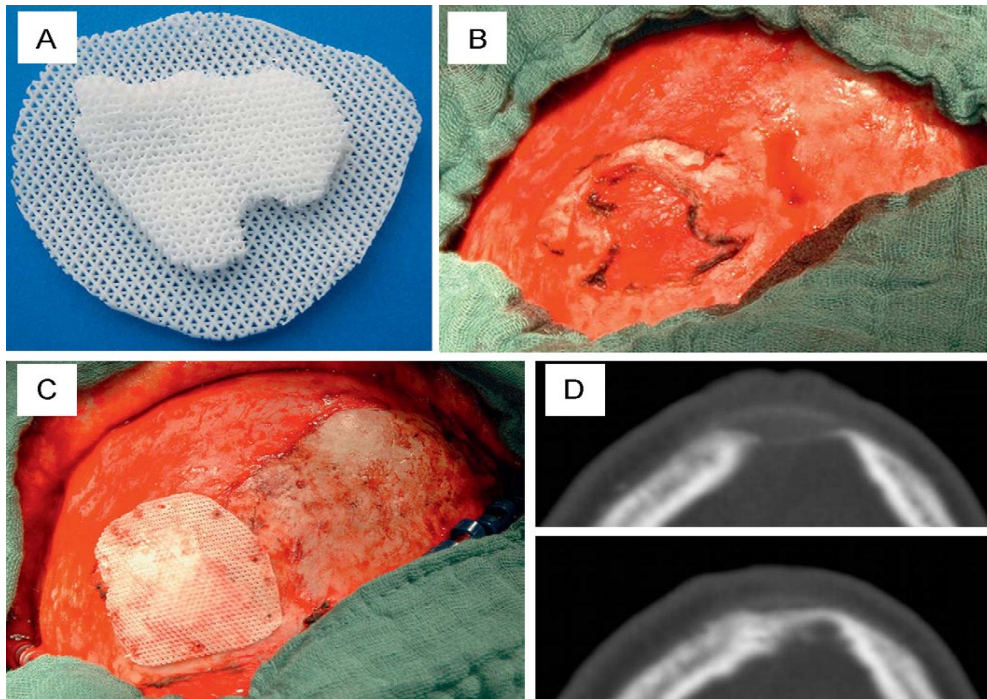
3D tisak je PLA. Sanchez i suradnici [32] su kao i Pakkansen i suradnici [31] ispitivali promjenu mehaničkih svojstva uzrokovanu degradacijom. Ispitivanje su provodili na materijalu koji je prošao kroz pet ciklusa recikliranja s 3D tiskom. Na temelju dobivenih rezultata su zaključili da se modul elastičnosti PLA nije mijenjao, prekidno produljenje se nakon pet ciklusa smanjilo za 10,63%, a molekularna masa za 46,91%. Na temelju dobivenih rezultata su zaključili da se primjenom aditivne tehnologije može uspješno provoditi recikliranje PLA [32].

Aditivna tehnologija s godinama nalazi sve veću potencijalnu primjenu te se sve više provode istraživanja za primjenu u elektronici, transportu, odnosno avio industriji, te medicini. Ako se razmotri primjena za medicinske svrhe, aditivna tehnologija će s vremenom imati široki spektar primjene [33]. Naime kako Mulford i suradnici [34] navode, primjena aditivne tehnologije u svrhu ortopedske kirurgije može revolucionizirati operacije, ali i edukaciju o anatomiji tijela. Pomoću aditivne tehnologije moguća je izrada implantanata po mjeri za dijelove tijela koji zbog različitih problema ne mogu biti zamijenjeni šablonskim implantantima. Na slici 6 je prikazana jedan od primjera implantant po mjeri [34].



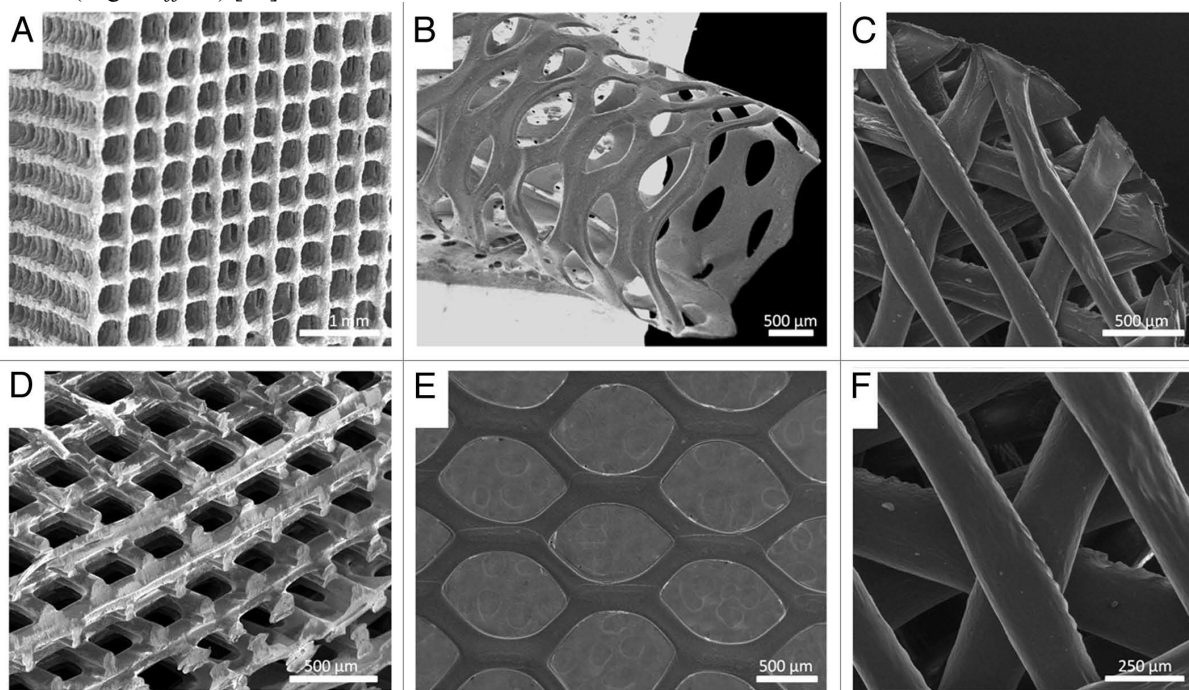
Slika 3. Implantant po mjeri [34].

Pomoću aditivne tehnologije isto tako revolucionizira se mogućnost obnove tkiva i organa. Jedan od takvih primjera je mrežica (eng. *scaffold*) izrađena od polikaprolaktona sa kalcijevim fosfatom, metodom taložnog očvršćivanja koja se koristila za popravak tkiva i kosti lubanjskog krova, *Calvaria*, odnosno vrha lubanje. Na slici 7, prikazana je operacija oštećenog tkiva s mrežicom (eng. *scaffold*), te konsolidacija kosti nakon šest mjeseci, snimana pomoću CT-a.



Slika 4. Operacija lubanjskog krova (slika B) s mrežicom (scaffold) (slika A), te CT snimke nakon operacije te nakon 6 mjeseci [35].

No Melchels i suradnici navode da je dug put prema usavršavanju aditivne tehnologije do te mjere da postane sastavna metoda za izradu umjetnih tkiva jer treba obratiti pažnju na što bolju manipulaciju materijala glede degradacije i sterilnosti [35]. U skladu s istim zaključkom, Serra i suradnici su istraživali upotrebu 3D tiskanih mrežica (eng. *scaffold*), različitih oblika, te zaključili da upotrebom takvih uzoraka, mrežica (eng. *scaffold*) izrađenih po mjeri moguće je znatno poboljšati zacjeljivanje tkiva, pri čemu kako navode, je važno obratiti pažnju na razvoj tehnologije koja bi ovisno o oštećenju mogla predvidjeti željeni oblik mrežice (eng. *scaffold*) [36].



Slika 5. Različiti oblici mrežica (eng. *scaffold*); A- ortogonalni, B- cjevasti heksagonalni plašt, C- ortogonalni, D-ortogonalni, E- heksagonalni plašt, F- dijagonalni [36].

#### 4. ZAKLJUČAK

Značaj prikazanog istraživanja je u razvoju i validaciji metode pripreme biorazgradivih polimera aditivnom tehnologijom te kasnija analiza metalnih komponenata pomoću tankoslojne kromatografije. Metalne se komponente mogu naći kao dio ugradbenih dijelova (kukova i drugo), ili u sklopu antimikrobnih prevlaka koje često sadrže srebro i druge aktivne tvari.

#### POPIS LITERATURE

- [1]. Kaštelan-Macan, M.; Medić-Šarić, M.; Turina, S.(2006.), Plošna kromatografija, Farmaceutsko-biokemijski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb., str. 7.
- [2]. Rezić, I; et al. (2007). Preliminary Testing for Surfactants Determination, *Kem. Ind.* **56** (11), str. 557–560
- [3]. Poole, F., C., (2003), Thin-layer chromatography: challenges and opportunities, *Journal of Chromatography A*, **1000**, 1-2, str. 963–984
- [4]. Kaštelan-Macan, M.; Medić-Šarić, M.; Turina, S.(2006.), Plošna kromatografija, Farmaceutsko-biokemijski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb., str. 108-113.
- [5]. Spangenberg, B.; Poole, F., C.; Weins, C.(2011.), *Quantitative Thin-Layer Chromatography A Practical Survey*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg., str. 110-115.
- [6]. Spangenberg, B.; Poole, F., C.; Weins, C.(2011.), *Quantitative Thin-Layer Chromatography A Practical Survey*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg., str. 120-123.
- [7]. Kaštelan-Macan, M.; Medić-Šarić, M.; Turina, S.(2006.), Plošna kromatografija, Farmaceutsko-biokemijski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb., str. 51-54.
- [8]. Kaštelan-Macan, M.; Medić-Šarić, M.; Turina, S.(2006.), Plošna kromatografija, Farmaceutsko-biokemijski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb., str. 62-65.
- [9]. Dostupno na: <https://ecozema.com/en/why/en13432/>. Pristupljeno: 02.03.2020.
- [10]. Luckachan, E., G.; Pillai, S., K., C. (2011), *Biodegradable Polymers- A Review on Recent Trends and Emerging Perspectives*, *J Polym Environ*, **19**, str. 637–676.
- [11]. Avérous L., Pollet E., (2012), *Environmental Silicate Nano-Biocomposites*. Green Energy and Technology. Springer, London, str. 13-39.
- [12]. Castro-Aguirre, E., et al. (2016), Poly(lactic acid) Mass production, processing, industrial applications, and end of life, *Advanced Drug Delivery Reviews*, **107**, str. 333–366.
- [13]. Tsuji, H., (2014), *Poly(lactic acid), Bio-based plastics : materials and applications*, John Wiley & Sons, Ltd, Stephan Kabasci, ISBN: 978-1-119-99400-8, Chichester, West Sussex, str. 171-241.
- [14]. Pang, X., (2010), Poly(lactic acid) (PLA): Research, development and industrialization, *Biotechnology Journal*, **5**, 11, str. 1125-1136.
- [15]. Inkinen, S., (2011), From Lactic Acid to Poly(lactic acid) (PLA): Characterization and Analysis of PLA and Its Precursors, *Biomacromolecules*, **12**, 3, str. 523–532.
- [16]. Nampoothiri, M., K., et al. (2010), An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research, *Bioresource Technology*, **101**, 22, str. 8493–8501.
- [17]. Cheng, Y., et. al. (2009), Poly(lactic acid) (PLA) synthesis and modifications: a review, *Front. Chem. China*, **4**,3, str. 259–264
- [10]. Doppalapudia, S., et. al. (2014), Biodegradable polymers—an overview, *Polymers Advanced Technologies*, **25**, 5, str. 427-435. DOI: 10.1002/pat.3305
- [18]. Tsuji, H., et. al. (2007), New Strategy for controlling Biodegradability of Biodegradable Polyesters by Enzyme-Catalyzed Surface Grafting, *Macromol. Rapid Commun.*, **28**, 16, str. 1651–1656.
- [19]. Gupta, A.,P., Kumar, V., (2007), New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: A critique, *European Polymer Journal*, **43**, 10, str. 4053–4074.
- [20]. Luzi, F., et. al.(2015), Study of disintegrability in compost and enzymatic degradation of PLA and PLA nanocomposites reinforced with cellulose nanocrystals extracted from *Posidonia Oceanica*, *Polymer Degradation and Stability*, **121**,str. 105-115.
- [21]. Lee, S., H., et. al., (2014), Biodegradation of Poly(lactic acid) (PLA) Fibers Using Different Enzymes, *Macromolecular Research*, **22**, 6, str. 657-663

- [22]. Davachi, S., M., Kaffashi, B.,(2015), POLYLACTIC ACID IN MEDICINE, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **54**, 9 str. 944–967., DOI: 10.1080/03602559.2014.979507
- [23]. Tyler, B., et al. (2016), Polylactic acid (PLA) controlled delivery carriers for biomedical applications , *Advanced Drug Delivery Reviews*, **107**, str. 163–175.
- [24]. Wong, K., V.; Hernandez, A., (2012), A Review of Additive Manufacturing, *ISRN Mechanical Engineering*, doi:10.5402/2012/208760, str: 1-10.
- [25]. Zhong, W.; et. al., (2001), Short fiber reinforced composites for fused deposition modeling, *Materials Science and Engineering*, **A301**, 2, str: 125-130.
- [26]. Sood, A., K.; et. al., (2009), Parametric appraisal of mechanical property of fused deposition modelling processed parts, *Materials and Design*, **31**, 1, str: 287-295.
- [27]. Ning, F.; et. al., (2015), Additive manufacturing of carbon fiber reinforced thermoplastic composites using fused deposition modeling, *Composites Part B*, **80**, str: 369-378.
- [28]. Gibson, I.; et. al., (2014), *Additive Manufacturing Technologies, 3D Printing, Rapid Prototyping, and Direct Digital Manufacturing*, 2. izd., Springer, New York.
- [29]. Tekinalp. H.; et. al., (2014), Highly oriented carbon fiber–polymer composites via additive manufacturing, *Composites Science and Technology*, **105**, 144-150.
- [30]. Bourell, D.; et. al., (2017), Materials for additive manufacturing, *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cirp.2017.05.009>
- [31]. Pakkanen, J.; et.al., (2017), About the Use of Recycled or Biodegradable Filaments for Sustainability of 3D Printing State of the Art and Research Opportunities, *Sustainable Design and Manufacturing 2017, Smart Innovation, Systems and Technologies*, **68**, str:777-785, DOI 10.1007/978-3-319-57078-5\_73
- [32]. Sanchez, Cruz, F., A.; et. al., (2015), Polymer Recycling and Additive Manufacturing in an open Source context: Optimization of processes and methods, *Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium, ISSF*, str: 1591-1600
- [33]. Murr, E., L.,(2016), *Frontiers of 3D Printing/Additive Manufacturing: from Human Organs to Aircraft Fabrication*, *Journal of Materials Science & Technology* **32**, 10, str: 987-995.
- [34]. Mulford, S., J.; et. al., (2016), Three-dimensional printing in orthopaedic surgery: review of current and future applications, *ANZ J Surg*, doi: 10.1111/ans.13533, str:1-6.
- [35]. Melchels, P.,W.,F.; et. al., (2011), Additive manufacturing of tissues and organs, *Progress in Polymer Science*, **37**, 8, str:1079-1104
- [36]. Serra, T.; et. al., (2013), 3D printed PLA-based scaffolds-A versatile tool in regenerative medicine, *Organogenesis*, **9**, 4, str: 239-244.