

Proizvodnja mikroreaktora od filamenata cikloolefinskog kopolimera

Sušac, Kristina

Master's thesis / Diplomski rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:206943>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-18**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Kristina Sušac

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Kristina Sušac

PROIZVODNJA MIKROREAKTORA OD FILAMENATA
CIKLOOLEFINSKOG KOPOLIMERA

Production of microreactors from cycloolefin copolymer filaments

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: Izv. prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Članovi ispitne komisije:

Izv. prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Doc. dr. sc. Zvonimir Katančić

Zagreb, srpanj 2020.

Studentski dani zaista jesu posebni, a pogotovo kada si student na FKIT-u. Godine učenja i mučenja, štrebanja i panike. Godine koje su u sebi sadržavale neprospavane noći kako radi učenja tako i radi druženja s kolegama, a i profesorima. Sjećam se prvih studentskih dana i one pomisli „ajme ja ovo nikada neću završiti, neću nikada ni proći prvu godinu“, ali ipak čuda se dešavaju i pet (čitaj šest) godina poslije red je da se ovo razdoblje završi, a put dalje nastavi. Bilo je tu nekoliko tehnologijada, puno futsal utakmica, navijanja. Hvala futsal tigricama i Grupagrupagrupa na svim tekmama i treninzima. Hvala Tei, „najvećem“ životnom savjetniku i nesuđenom asistentu. Hvala i za suši.

Iskreno, prve dvije godine nisu bile baš zanimljive, a razlog je pronađen tek na trećoj godini studija. Sa slomljenom nogom i gipsom do koljena uputila sam se na Fakultet odraditi laboratorijske vježbe na štakama. Pred ulazom u zgradu na Marulićevom trgu 20, stajala je djevojka u panici jer ima iste vježbe za odraditi. Ispostavilo se da će upravo ona biti moj suborac i ratni drug, moj vjerni Sancho Panza, s kojom su ovi studentski dani postali nezaboravni. Lucija, hvala ti na svakom dobrom, ali i lošem danu. Hvala ti za nezaboravne dane u labosu i nezaboravne noći uz knjigu. Bome smo uspjele skucati sve ispite, osvojiti Rektorovu i Dekanovu nagradu i eto skupa na isti dan diplomirati (valjda bumo).

Mentore, šefe... Šalu na stranu, poštovani izv. prof. dr. sc Domagoj (ili je Dominik?) Vrsaljko, hvala na pruženoj mogućnosti da pod Vašim krilom obranim završni i diplomski rad. Hvala na svakom savjetu, ugodnom društvu i prenesenom znanju. Bio je užitak dane provoditi u LAP-u (makar se to nekada baš i nije tako činilo, ali vjerujte mi na riječ da je).

Na kraju, najveće zahvale idu mojoj obitelji. Mami, tati, Tomeku, Gabici i Kreši. Hvala vam što ste me trpili dok su trajali ispitni rokovi (ali i proces pisanja završnog i diplomskog rada), ali i dok nisu trajali. Znam da mogu biti dosta teška, ali vi ste to sve uspješno izgurali. Hvala vam za sve što jeste i što sam ja s vama bolja. Volim vas.

Uh, skoro sam zaboravila. Hvala i Oskaru.

Do sljedećeg puta, a sad je vrijeme za neke nove klince!

Proizvodnja mikroreaktora od filamenata cikloolefinskog kopolimera

Kristina Sušac

Za izradu mikroreaktora od cikloolefinskog kopolimera (engl. *cyclic olefin copolymer*, COC) korištena je tehnologija proizvodnje rastaljenim filamentom (engl. *fused filament fabrication*, FFF), jednom od tehnologija aditivne proizvodnje. Proces započinje crtanjem modela u CAD programu za računalni dizajn Autodesk Fusion 360. Dizajnirani su mikroreaktorski sustavi s različitim promjerom mikrokanala dimenzija 1000 μm , 800 μm , 500 μm , 300 μm i 200 μm koji su korišteni za sintezu metilnih estera viših masnih kiselina (engl. *fatty acid methyl ester*, FAME) odnosno biodizela. Zbog malih dimenzija mikrokanala i velike međufazne površine, u mikroreaktorima je osigurano brzo miješanje i dobra regulacija temperature u odnosu na klasične procesne reaktore. Na odabir materijala za izradu mikroreaktora utjecalo je dosta čimbenika. Najznačajniji su vrsta kemijske reakcije koja se provodi u mikroreaktorskom sustavu te ponašanje materijala uslijed utjecaja otapala odnosno sama kompatibilnost otapala i materijala, mehanički i optički zahtjevi.

Materijali za izradu mikroreaktora moraju biti kemijski inertni te moraju biti kompatibilni s protokolom izrade kako bi se proces provodio brzo i bez puno otpadnog materijala prilikom optimiranja procesnih uvjeta. Kao ispitivani materijal odabran je COC koji je u prethodnim istraživanjima zadovoljio navedene kriterije.

U radu je ispitana kemijska otpornost COC-a na način da se određivao stupanj bubrenja te su rezultati pokazali dobru kemijsku otpornost materijala na polarna otapala. Lošija kemijska otpornost COC-a dobivena je prilikom ispitivanja u nepolarnim otapalima. Također, određen je i stvarni promjer dimenzija mikrokanala te prema dobivenim rezultatima dolazi do blagog odstupanja od zadanih dimenzija. Nakon ispitivanja svojstava polimera i rezolucije 3D-ispisa, napravljena je šaržna reakcija sinteze biodizela koja je služila za izradu baždarnih dijagrama iz kojih se zatim računala konverzija ulja iz biodizela za dobivene uzorke iz mikroreaktorskih sustava. Infracrvenom spektrofotometrijskom analizom ustanovljeno je da smanjenje promjera mikrokanala ne utječe na povećanje konverzije ulja u biodizel za cikloolefinski kopolimer kao ni povećanje vremena zadržavanja. Plinskom kromatografijom su potvrđeni dobiveni rezultati te je dobiven detaljniji uvid u sastav biodizela.

Ključne riječi: mikroreaktor, aditivna proizvodnja, FAME, cikloolefinski kopolimer

Production of microreactors from cycloolefin copolymer filaments

Kristina Sušac

Microreactors made from cycloolefin copolymer (COC) were produced using the fused filament fabrication (FFF) method, which is a technology of additive manufacturing. The process began with a model designed in Autodesk Fusion 360 CAD program. Various microreactor systems were designed with different microchannel diameters, including 1000 μm , 800 μm , 500 μm , 300 μm and 200 μm . These systems were used for the synthesis of fatty acid methyl esters (FAME) i.e. biodiesel. Due to the small dimensions of the microchannels and the large interfacial surface, the microreactors provide fast mixing and satisfying temperature regulation in comparison to conventional process reactors. The choice of materials for the construction of microreactors is influenced by many factors. The most important being the type of chemical reaction carried out in the microreactor system, the behavior of the material due to the influence of solvents (or the compatibility of solvents and materials) and mechanical and optical requirements.

The materials for the fabrication of the microreactor must be chemically inert and compatible with the fabrication protocol in order for the process to be carried out quickly, with minimal waste material. COC material met the listed criteria in previous studies and was therefore selected as the test material for this experiment.

Chemical resistance of COC was determined by the degree of swelling. The results showed that the material was chemically resistant to polar solvents. When tested against nonpolar solvents, the chemical resistance of COC was reduced. Also, the actual diameter of the microchannel dimensions was determined after the reactors for the experiment were printed. According to the obtained results, there was a very slight deviation from the expected dimensions. After testing the properties of the polymer and the resolution of 3D printing, a batch reaction of biodiesel synthesis was performed. These results were used to make calibration diagrams from which the conversion of oil to biodiesel for the samples obtained from microreactor systems was calculated. Infrared spectrophotometric analysis showed that the reduction in microchannel diameter nor increase the retention time did not affect the increase in oil to biodiesel conversion for the cycloolefin copolymer. Gas chromatography confirmed the obtained results and provided more detailed data on the composition of biodiesel.

Keywords: microreactor, additive manufacturing, FAME, cycloolefin copolymer

Sadržaj

1 UVOD	1
2 TEORIJSKI DIO	2
2.1 Polimerni materijali	2
2.1.1 Fazni prijelazi	4
2.1.2 Reologija polimera	10
2.1.3 Polimerne površine	12
2.1.4 Cikloolefinski kopolimer	14
2.2 Aditivna proizvodnja u kemijskom inženjerstvu	16
2.2.1 Proizvodnja rastaljenim filamentom (FFF)	17
2.2.2 3D-ispisani mikroreaktori	19
2.3 Sinteze u mikroreaktorskim sustavima	20
2.3.1 Strujanje u mikrokanalima	21
2.3.2 Biodizel	24
3 EKSPERIMENTALNI DIO	26
3.1 Ispitivani materijali	26
3.1.1 Cikloolefinski kopolimer (COC)	26
3.2 Korištene kemikalije i programski paketi	26
3.2.1 Kemikalije korištene za ispitivanje kemijske otpornosti materijala	26
3.2.2 Kemikalije korištene za sintezu biodizela (FAME)	27
3.2.3 Programski paketi i ostali uređaji	27
3.3 Uređaji za pripremu ispitnih tijela	27
3.3.1 Hidraulička preša Fontijne	27
3.3.2 Hidraulička preša Dake	28
3.4 Uređaj za pripremu filamenata	29
3.4.1 Jednopusni ekstruder Noztek Pro	29
3.5 Računalni programi za izradu i ispis 3D-modela gotovog proizvoda	29

3.5.1 CAD	29
3.5.2 Z-SUITE.....	30
3.6 Uređaj za 3D-ispis	31
3.6.1 Zortrax M200	31
3.7 Ispitivanje kemijske otpornosti cikloolefinskog kopolimera	33
3.7.1 Test bubrenja	33
3.7.3 Određivanje reakcijskog volumena dobivenih mikroreaktora	35
3.8 Optimiranje konektora mikroreaktora	36
3.9 Sinteza biodizela	37
3.9.1 Sinteza biodizela u kotlastom reaktoru	37
3.9.2 Sinteza biodizela u mikroreaktorima od cikloolefinskog kopolimera	39
3.10 Karakterizacija biodizela.....	40
3.10.1 FTIR analiza.....	40
3.10.2 GC analiza	42
4 REZULTATI I RASPRAVA	43
4.1 Rezultati testa bubrenja	43
4.2 Rezultati ispisa mikroreaktora od cikloolefinskog kopolimera.....	45
4.2.1 Rezultati optimiranja konektora mikroreaktora	49
4.3 Određivanje stvarnog promjera mikrokanala	51
4.5 Određivanje konverzije FTIR-om	51
4.6 Analiza strujanja u cikloolefinskom kopolimernom mikroreaktoru	56
4.6.1 Utjecaj promjera mikroreaktora na konverziju biodizela.....	58
5 ZAKLJUČAK	62
6 POPIS SIMBOLA	63
7 LITERATURA.....	64
8 ŽIVOTOPIS	68

1 UVOD

Razvojem tehnologije došlo je do povećanja zahtjeva u dizajniranju i izradi prototipova složenih geometrija s ciljem smanjenja troškova istraživanja i razvoja. Aditivna proizvodnja ispostavila se kao odlična tehnologija koja može pratiti tražene trendove te od početka svoje pojave konkurira tradicionalnim proizvodnim procesima budući da može koristiti različite materijale prilikom ispisa konačnog proizvoda. Zbog lakoće izrade 3D-modela i brzog optimiranja procesnih uvjeta, primjena ove tehnologije nezaobilazna je u mnogim granama znanosti i inženjerstva.

Raznolikost sintetiziranih polimernih materijala omogućava pronalazak materijala traženih svojstava za određenu primjenu, a upravo su strukturna i kemijska svojstva materijala presudni u konačnom odabiru. Razvoj novih polimernih materijala ubrzava implementaciju 3D-ispisa u komercijalnu i proizvodnu svrhu s ciljem dobivanja proizvoda minimalnih odstupanja od traženih dimenzija i minimalnih promjena u molekulskoj i nadmolekulskoj strukturi. Sintezom cikloolefinskog kopolimera, dobiven je materijal dobrih mehaničkih svojstava kao i dobre kemijske otpornosti na različita organska otapala te s obzirom na njegovu amorfnu strukturu i posljedičnu optičku prozirnost, može se koristiti za izradu mikroreaktora zbog lakoće praćenja napretka reakcije.

Mikroreaktore karakterizira velik omjer međufazne površine i volumena reaktora, a nastavno dolazi do učinkovitijeg prijenosa tvari i topline kao i do smanjenja količine otpadnih procesnih struja jer su reducirani visoki troškovi projektiranja većih industrijskih procesa. Sve učestalije je istraživanje sinteze biodizela u mikroreaktorskim sustavima kao alternativnog goriva, a definira se kao metilni ili etilni ester viših masnih kiselina proizveden reakcijom transesterifikacije.

Pronalaskom optimalnih uvjeta 3D-ispisa mikroreaktora od cikloolefinskog kopolimera omogućit će se katalizirana reakcija sinteze biodizela u različitim promjerima mikrokanala koji će imati direktan utjecaj na brzinu reakcije, vrijeme zadržavanja i konverziju ulja u biodizel.

2 TEORIJSKI DIO

2.1 Polimerni materijali

Polimeri su vrlo velike makromolekule nastale sjedinjenjem mnogo manjih molekula, monomera. Kemijska reakcija kojom se polimeri sintetiziraju iz monomera te povezuju kovalentnim vezama naziva se polimerizacija, a postoji niz kemijskih mehanizama koji su uključeni u različite reakcije polimerizacije. Polimerizirati mogu istovrsni monomeri tvoreći pritom homopolimer, a polimerizacijom dviju ili više vrsta različitih monomernih jedinica nastaju kopolimeri koji se s obzirom na raspored ponavljajućih jedinica dijele na statističke, alternirajuće, blok i graft kopolimere. Svaka kemijska reakcija, odnosno sinteza nove tvari ograničena je kemijskim i termodinamičkim zakonima, ali usprkos tome, sintetskim putem došlo se do velikog broja umjetnih polimera izrazito različitih svojstava i primjena.³

Elektrostatičke sile između atoma ili molekula unutar polimerne makromolekule ovisno o veličini sile, klasificiraju se kao i u ostalim spojevima na primarne i sekundarne veze. Disocijacija primarnih veza (ionske, kovalentne i metalne veze) događa se samo prilikom kemijske reakcije, a prostorna konfiguracija formirana takvim vezama tijekom reakcije sinteze je fiksna čime se dobivaju stabilni izomeri (npr. cis-, trans- ili izotaktički polimeri). Konfiguracija polimernih molekula pruža informacije o prostornoj organizaciji molekule po kojoj se funkcionalne skupine (supstituenti) smještaju na polimerni lanac. Redosljed smještanja supstituenata na polimerni lanac naziva se taktnost te razlikujemo izotaktne, sindiotaktne i ataktne polimere. Posljedično, primarne veze u polimeru odgovorne su za toplinsku i fotokemijsku stabilnost kao i za mehanička i reološka svojstva polimera. Sekundarne veze (van der Waalsove i vodikove veze) mnogo su slabijeg intenziteta od primarnih veza te kod njih dolazi do disocijacije primjenom energije koja potiče fizikalnu promjenu bez promjene kemijske strukture. Prisutnost polariteta koje je uzrokovano postojanjem sekundarnih veza u molekulama povećava molekulsku koheziju iz čega slijedi povećanje toplinske i mehaničke otpornosti polimernog materijala.¹

Svojstva polimernih materijala rezultat su molekulske strukture na koju utječu intra-molekulska i inter-molekulska međudjelovanja. Polimeri složenije topologije sadrže pravilno spojene linearne lance ili nasumično spojene lance u razgranate strukture i mreže. Kao rezultat velikih struktura, molekule dugog lanca pokazuju snažne toplinske fluktuacije te se zbog velikog broja

monomernih jedinica i velikog broja konformacijskih stupnjeva slobode jedna makromolekula može proučavati kao statistički (makroskopski) sustav i karakterizirati odgovarajućim termodinamičkim funkcijama.²

Kemijska struktura polimera je raznolika te je tako strukturno jedan od najjednostavnijih polimera polietilen, dok složeniju strukturu nalazimo kod polisaharida i polinukleotida. Monomer polietilena sastoji se od dva ugljikova atoma spojena jednostrukom vezom s četiri atoma vodika, a monomerna jedinica polisaharida i polinukleotida sadrži desetke ugljikovih, vodikovih, dušikovih, fosfornih i drugih atoma ili aromatičnih prstenova ugrađene u glavni lanac ili pak kao sporedne skupine i/ili lance na glavnom lancu. Unatoč kemijskoj raznolikosti, statička i dinamička svojstva velikih polimernih lanaca pokazuju univerzalno ponašanje kao funkciju molekulske mase, odnosno kao funkciju stupnja polimerizacije. Stupanj polimerizacije utječe na molekulsku masu i jedan je od najvažnijih parametara prilikom sinteze polimerne molekule budući da se pripremaju polimerne molekule s identičnom kemijskom strukturom monomera, ali s različitim stupnjem polimerizacije.²

Stupanj polimerizacije definira se kao broj ponavljanih jedinica neke polimerne molekule (engl. *Degree of Polymerization*, DP). Ovisno o stupnju polimerizacije, mogu nastati oligomeri koje karakterizira mali stupanj polimerizacije te polimeri s velikim stupnjem polimerizacije i velikim molekulskim masama. Karakteristično za svaki novonastali polimerni lanac je specifičan stupanj polimerizacije što se može prikazati primjerom polimerizacije polietilena gdje jedan lanac može imati 3000 monomera, drugi 4500 monomera, a treći 1500 monomera. Iz navedenog, dolazi se do zaključka da polimerni sustavi imaju različitu raspodjelu molekulskih masa te se polimerni sustavi opisuju prosječnim vrijednostima molekulske mase. Što je prosječna molekulska masa veća, polimerni materijal imat će veću čvrstoću i viskoznost taljevine. Velika viskoznost taljevine otežava obradu materijala, no postoji raspon molekulske mase unutar kojeg se postiže najpoželjnije fizikalno stanje u kojem se polimerni materijal lako obrađuje.³

Uzimajući u obzir obradu polimera pri povišenim temperaturama, polimeri se dijele na duromere (termoseti) i plastomere (termoplasti). Duromeri trajno zadržavaju strukturu budući da se monomeri povezuju preko krajnjih funkcionalnih skupina (-OH, -COOH) u makromolekulu koja se zatim umrežava bez mogućnosti ponovnog taljenja, a povećanjem temperature dolazi do toplinske razgradnje. Za razliku od duromera, plastomeri su formirani od linearnih ili razgranatih lanaca koji tvore makromolekulu. Kontinuiranim taljenjem i hlađenjem

plastomeri ne mijenjaju kemijsku strukturu, a ovisno o tome kako dolazi do očvršćivanja nastaju dvije različite morfološke strukture: amorfna ili kristalna.¹

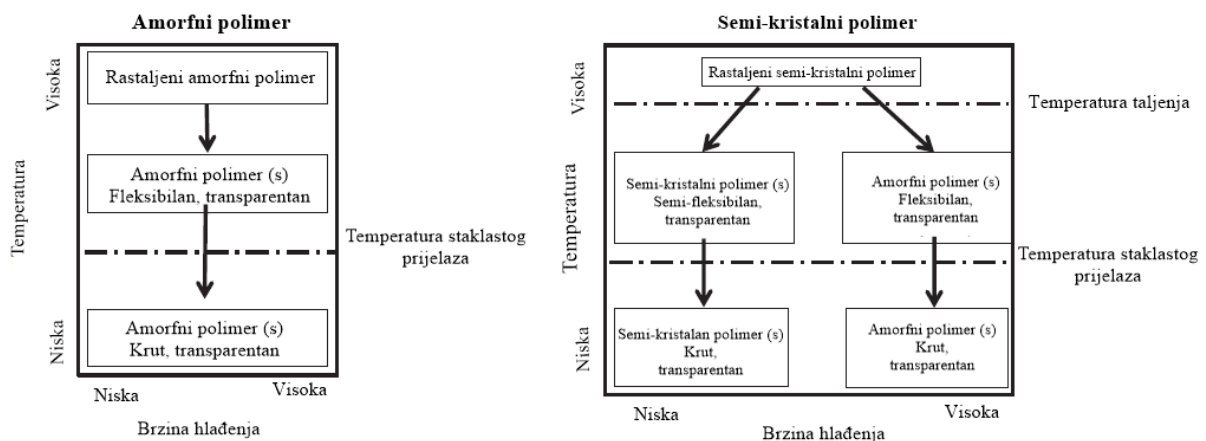
2.1.1 Fazni prijelazi

Fizikalna i toplinska svojstva materijala rezultat su nadmolekulske strukture, odnosno morfologije koju definira raspored pojedinačnih strukturnih jedinica u čvrstom stanju na mikroskopskoj razini. Morfologija je posljedica molekulskih interakcija tijekom formiranja krute faze, a poznavanjem amorfne i kristalne faze i koncepta organizacije molekule na mikroskopskoj i makroskopskoj razini bitno je za koegzistenciju navedenih faza u polimernom materijalu. Nasumične molekulske organizacije i dugi lanci različitih duljina i oblika rezultiraju velikim područjima izrazito neuređene amorfne strukture koja okružuju visoko uređena lamelarna kristalna područja čineći tako semi-kristalni polimerni materijal. U kontroliranim uvjetima prilikom polimerizacije i hlađenja udio svake faze se može optimirati kako bi se postigla prioritarna svojstva ovisno o uporabi materijala. Tijekom postupka kristalizacije primijećeno je da kratki polimerni lanci češće tvore kristalne strukture nego dugi polimerni lanci te iz tog proizlazi da je stupanj polimerizacije važan kriterij koji određuje kristalnost polimera. Dugi polimerni lanci, koje karakterizira visok stupanj polimerizacije, teško se organiziraju u pravilne slojeve budući da im je tendencija stvaranje isprepletenih regija. Nastavno, polimeri s niskim stupnjem polimerizacije pa samim time i malom molekulskom masom, imaju slaba mehanička svojstva jer samo sekundarne sile drže strukturne jedinice kristalne rešetke zajedno. Zbog slabih sekundarnih interakcija u kristalnoj rešetki, slojevi mijenjaju svoje položaje približavajući se jedan drugom što rezultira povećanjem gustoće i čvrstoće na tim područjima narušavajući pritom pravilnu kristalnu strukturu.¹

Uz stupanj polimerizacije, na morfologiju polimera utječu i dodatna dva parametra, a to su veličina i oblik supstituenata u ponavljajućoj monomernoj jedinici. Ukoliko su supstituenti veliki, a prostorna organizacija bez stereoregularnosti (ataktička), polimerni lanci teško tvore uređene nadmolekulske strukture što rezultira većim amorfnim regijama. Stereoregularna makromolekula izotaktički formira kristalne regije tvoreći krutu stabilnu tvar. Uvijanjem oko smjera protezanja, stereoregularna makromolekula postiže minimum potencijalne energije interakcije bočnih skupina pritom stvarajući konformacije različitih simetrija za razliku od makromolekula bez stereoregularnosti.¹

S obzirom da su svojstva polimernih materijala rezultat stupnja središtenosti njihove molekulske i nadmolekulske strukture te postoji polivalentnost na razini strukturiranja i u vrstama strukturnih jedinica, uvode se kvalitativne i kvantitativne značajke s kojima se pokušava što jednostavnije karakterizirati makromolekula.¹

Morfološka struktura polimera, ovisno o traženim svojstvima, kontrolira se i brzinom hlađenja. Pri maloj brzini hlađenja, ovisno i o kemijskoj strukturi, makromolekule imaju dovoljno vremena za slobodno kretanje i tada dolazi do stvaranja velikog udjela kristalnih područja uz pretežito mala amorfna područja u materijalu. Velika brzina hlađenja „zamrzava“ makromolekule bez mogućnosti da se u prostoru pravilno organiziraju i tvore kristale prelaskom u čvrsto stanje te brzim hlađenjem nastaje amorfni materijal bez obzira na konfiguracijsku strukturu i stereoregularnost. Na slici 1 prikazan je odnos amorfne i kristalne morfologije plastomera pri različitim brzinama hlađenja.¹



Slika 1. Svojstva amorfnih i semi-kristalnih polimera u ovisnosti o temperaturi i brzini hlađenja¹

Amorfni polimeri i temperatura staklastog prijelaza

Struktura amorfnih materijala ne može se opisivati načinom na koji se jedinične ćelije ponavljaju zbog njihove neperiodičnosti te mnoge značajke amorfnog stanja ostaju neshvatljive poput prirode staklastog prijelaza. Staklasti prijelaz ključan je fenomen prilikom proučavanja utjecaja vanjskih uvjeta na fizikalne promjene u materijalu. Staklasto stanje materijala opisuje se kao neravnoteža krutog stanja u kojem su molekule, koje formiraju materijal, nasumično raspoređene zauzimajući veći volumen nego u kristalnom stanju istog sastava. Razvijeno je

nekoliko znanstvenih teorija na temelju postojećih modela kako bi se pokušao objasniti fenomen staklastog prijelaza s kinetičkog i termodinamičkog stajališta.⁴

Temperaturu staklastog prijelaza (T_g) ili staklište kod polimernih materijala nazivamo još i intermedijarnom granicom na kojoj dolazi do značajnih promjena u svojstvima polimera. Staklasti prijelaz popraćen je značajnim promjenama fizikalnih svojstava kao što su vodljivost i viskoznost, a dolazi i do promjena fizikalno-kemijskih svojstava poput otapanja, prerade i krajnjeg rukovanja.⁴

Budući da je temperatura staklastog prijelaza više kinetički, a ne termodinamički prijelaz jer ovisi o brzini hlađenja, molekulska pokretljivost opada s padom temperature. U plastomernim polimernim materijalima, iznad temperature staklastog prijelaza, polimerni lanci slobodno se kreću i viskoelastične su prirode. Iznos temperature staklastog prijelaza ovisi o razgranatosti polimernog lanca te je tako T_g niži kod polimera s malim stupnjem razgranatosti zbog povećanog slobodnog volumena makromolekula. Polimerni lanci s većim stupnjem razgranatosti imaju ograničenu pokretljivost zbog velikog broja bočnih lanaca koji uzrokuju steričke smetnje, a rezultat takve strukture je temperatura staklastog prijelaza na višim vrijednostima. Zbog prisustva velikog broja bočnih lanaca, može doći do djelomičnog umrežavanja koje teži smanjenju slobodnog volumena čime molekulsko gibanje postaje otežano u slučaju povišene temperature staklastog prijelaza.⁵

Primijećeno je da postoji određeni stupanj molekulske pokretljivosti ispod temperature staklastog prijelaza. Na temperaturama koje su malo ispod T_g , minimalnom energijom osciliraju konformeru u procesu poznatom pod nazivom libracija, a postoje i sitne oscilacije bočnih lanaca koji ostaju aktivni i na puno nižim temperaturama od temperature staklastog prijelaza. Navedene oscilacije rezultiraju translacijskim kretanjem lanca, a prisutnost pokretljivosti lanaca putem vibracija rezultira poboljšanjem mehaničkih svojstava na niskim temperaturama (npr. žilavost kod polikarbonata).⁵

Različiti sustavi kopolimera različito utječu na temperaturu staklastog prijelaza. T_g kopolimera ovisi o sastavu lanca jer ukoliko su fizikalna svojstva prisutnih monomera slična, za T_g se može primijeniti jednostavno pravilo smjesa tako da T_g kopolimernog sustava linearno varira između T_g komponenata svakog homopolimera. Međutim, mnogi kopolimeri odstupaju od navedenog i za opisivanje T_g kopolimera primjenjuju se različite varijacije ovisno o sastavu kopolimera.⁶

Temperatura staklastog prijelaza može se kontrolirati dodatkom različitih aditiva, primjerice plastifikatora. Dodatak plastifikatora snižava temperaturu staklastog prijelaza polimernog

materijala na način da smanjuje sekundarne interakcije tako što tada dolazi do reakcije polarnih središta s plastifikatorom, a ne s drugim polimernim lancima budući da zauzimaju međupoložaje u polimeru.⁶

Termodinamika i kinetika semi-kristalnih polimera

Fizikalna, kemijska i mehanička svojstva kristalnih polimera ovise o morfologiji, kristalnoj strukturi (kristalnoj rešetki) te o stupnju kristalizacije. Kontrolom brzine kristalizacije i stupnja kristalizacije moguće je dobivanje polimera željene morfologije i svojstava. Stupanj kristalizacije važno je obilježje koje treba uzeti u obzir pri planiranju proizvodnje i primjene takvih materijala. Ovisno o uvjetima kristalizacije, amorfna područja mogu se nalaziti u međupodručju između kristalnih lamela čime se tada tvori semi-kristalni polimer te van međupodručja, ali u sadržaju sferulita ili izostaju iz morfologije. Promjene u kristalnosti plastomera rezultiraju promjenom mehaničkih svojstava, a pogotovo su izražene anomalije u kompozitnim materijalima gdje dolazi do drugačijih fenomena kompresija i puzanja materijala modificiranjem stupnja kristalnosti. Linearni polimeri koji čine matricu kompozita prilikom kristalizacije pokazuju varijacije termodinamičkih svojstva kao što su sadržaj topline i specifičan volumen materijala iz čega se zaključuje koliko kristalnost može utjecati na svojstva konačnog materijala. Kristalizacija u kompozitnim materijalima ovisi o vrsti dodatka (aditiva), ali u principu svi dodatci djeluju kao kristalne jezgre koje adsorbiraju polimerne molekule što dobrim djelom utječe i na strukturu stvorenih sferulita, kinetiku kristalizacije i na temperaturu taljenja (talište, T_m).⁵

Znatan broj prirodnih i sintetskih polimera po morfološkoj strukturi su semi-kristalni, a takva nadmolekulska struktura dominira u krajnjim uporabnim svojstvima materijala. Kako bi se dobiveni materijali mogli dobro karakterizirati i kako bi se znao uzrok dobivenih svojstva i strukture potrebno je razumjeti proces kristalizacije polimera na koju utječe kemijska struktura polimernih lanaca, temperatura, toplinska povijest, prostorna organizacija, steričke smetnje i tlak. Poznavanjem temeljnih principa termodinamičkih i kinetičkih aspekata kontrolira se kristalizacija, a samim time i temperatura taljenja materijala, fazni dijagrami, formiranje mezofaze, metastabilna stanja, nukleacija i rast kristala te kaljenje kristala. Kristalizacija i taljenje polimernih materijala fazni su prijelazi prvog reda između amorfne i kristalne faze. Kada su ove dvije faze u termodinamičkoj ravnoteži, dvofazni prijelazi su reverzibilni pri određenoj temperaturi te promjena slobodne energije taljenja iznosi nula:

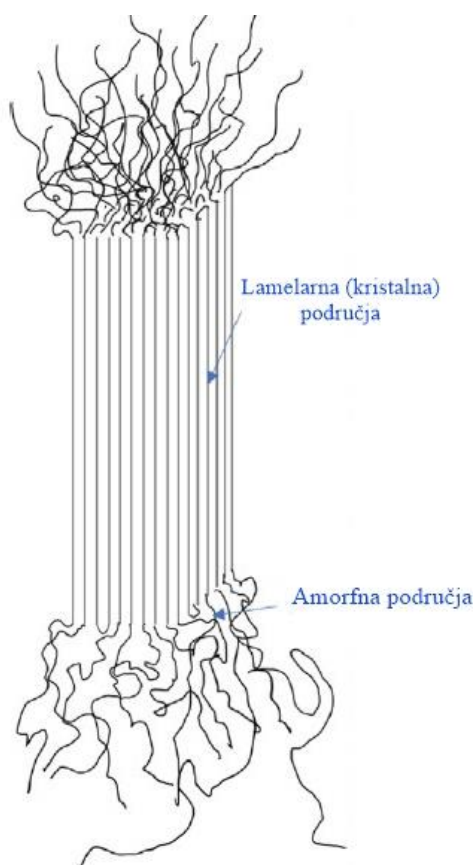
$$\Delta F_m = \Delta Q_m - T_m^0 \Delta S_m = 0$$

A ravnotežno talište izračunava se po danoj formuli:

$$T_m^0 = \Delta Q_m / \Delta S_m$$

Kristalna područja polimernih materijala imaju male vrijednosti topline prilikom fuzije zbog slabih van der Waalsovih interakcija, ali velike entropijske vrijednosti uslijed značajnih promjena konformacijskih entropija. Iz tog razloga polimerni materijali imaju talište otprilike od 100 °C do 200 °C, a ne kao metali kojima je potrebno 1000 °C za taljenje.⁷

Prva faza kristalizacije polimera je primarna nukleacija te je taj proces nukleacije homogen gdje dolazi do agregacije polimernih lanaca u stabilnu jezgru kako je prikazano na slici 2.



Slika 2. Kristalna i amorfna područja polimernih materijala⁷

Primarni proces nukleacije može biti heterogen gdje je u sustav dodan aditiv na čiju se površinu vežu polimerni lanci, a primjeri takvih aditiva u svom sastavu uključuju talk i borov nitrid (BN). Sredstva za nukleaciju dodaju se polimerima kako bi se povećala brzina kristalizacije budući da se tim postupkom pronalazi komercijalna vrijednost kao mehanizam za stabilizaciju oblika u preradi polimera lijevanjem. Također, može doći i do stvaranja nukleusa u sekundarnoj i

tercijarnoj nukleaciji prilikom kristalizacije lamelarnih područja taloženjem različitih duljina polimernih lanaca. Daljnja nukleacija i rast novih lamela rezultira razgranavanjem i stvaranjem intermedijarne strukture i sferulita. Smatra se da primarna faza kristalizacije prestaje kada se iskristalizirane regije krenu sudarati te da nakon te točke kristalizacije započinje sekundarna kristalizacija koja uključuje stvaranje novih lamela u međuprostornim regijama ili dolazi do zadebljanja lamela koje su nastale tijekom primarne faze kristalizacije.⁸

Kristalizacija se može dogoditi u izotermnim ili neizotermnim uvjetima. Ako se polimer koji kristalizira naglo ohladi s temperature iznad tališta tako da se spriječi kristalizacija, polimer zadržava amorfnu strukturu. Pri zagrijavanju na temperaturu nešto iznad temperature staklastog prijelaza, amorfan polimer (s kristalnim regijama) može ponovno kristalizirati tijekom ponovnog zagrijavanja. Ukoliko se polimer hladi polako s temperature iznad temperature taljenja, do kristalizacije polimera dolazi nakon hlađenja (neizotermna kristalizacija). Nadalje, brzim hlađenjem s temperature iznad temperature taljenja do temperature koja se nalazi između temperature taljenja i temperature staklastog prijelaza, polimer se ostavlja u tom intervalu određeno vremensko razdoblje kako bi se omogućio razvoj kristalnosti i taj proces se naziva izotermna kristalizacija.¹⁸ Izotermna kristalizacija podrazumijeva:

1. Brzina toplinske nukleacije prevladava od početka procesa i ostaje konstantna tijekom cijele fazne transformacije
2. Brzina rasta kristala je s vremenom linearna
3. Gustoća kristala je konstantna
4. Geometrija rastućeg kristala ne mijenja se tijekom kristalizacije
5. Nakon stvaranja sferulita nema daljnje kristalizacije, tj. nema sekundarne kristalizacije⁸

Temperaturna ovisnost brzine kristalizacije može se objasniti preko odnosa temperature i procesa nukleacije i rasta kristala u polimeru. Tijekom primarnog procesa nukleacije, dijelovi polimernih lanaca agregiraju i organiziraju na način da tvore nukleuse koji su polazne točke kristalizacije. Nukleusi se mogu spontano formirati u pravilne kristale, ali može doći i do poremećaja u tom procesu bez razvoja rastućih kristala. Taj fenomen se pojavljuje kada početni nukleusi ne dosegnu kritičnu veličinu. Spontana formacija kao i nestanak rasta kristala, mogu se promatrati razmatranjem Gibbsove slobodne energije formiranja nukleusa. Početni nukleus ima veliki omjer površine prema specifičnom volumenu i dolazi do pozitivne slobodne energije stvaranja površine koja se ne kompenzira sa slobodnom energijom formiranja osnovnog volumena sve dok veličina početnog nukleusa ne dosegne kritičnu veličinu i ne započne rast prvih kristala.⁹

2.1.2 Reologija polimera

Polimerni proizvodi koriste se kako u svakodnevnom životu tako su korišteni i za različite industrijske primjene. Jedan od važnijih razloga sve veće primjene polimera u posljednjim desetljećima je njihova relativno lagana obrada u složene oblike pri puno nižim temperaturama nego što je to potrebno za obradu i preradu metala i keramike. Od proizvodnje sirovine do pripreme gotovih polimernih proizvoda, postoje različite tehnike obrade poput miješanja, lijevanja, kalendiranja, ekstruzije, prešanja i slično. Kako bi primijenjena tehnika bila uspješna, uvjeti pri kojima se odvija prerada ovise o poznavanju i kontroli reoloških čimbenika korištenog polimernog materijala. Reologija polimera opisuje se kroz viskoznost polimerne taljevine, a protok taljevine može se kontrolirati manipulacijom nekoliko parametara. Najvažniji parametri za uspješan proces prerade i dobivanje konačnog proizvoda traženih svojstava su poznavanje molekulske mase i njezine raspodjele, razgranatosti polimernih lanaca, temperature taljenja, smične viskoznosti te ponašanje taljevine pri određenom tlaku.¹⁰

Budući da reologija proučava deformiranje materijala prilikom izloženosti vanjskim silama time i objedinjuje naizgled nepovezana polja plastičnosti i nenjutnovskih fluida. Iako se protok taljevine čini kao jednostavan fenomen za opisati i objasniti, taljenje polimera i njihovo protjecanje složenije je od većine drugih fluida zbog prisutnosti velikih makromolekulskih komponenti. Jedan od zadataka reologije je uspostavljanje empirijskog odnosa između deformacije i naprezanja u polimernom materijalu odgovarajućim karakterizacijskim metodama poput mjerenja brzine masenog protoka taljevine, kapilarnim i rotacijskim viskozimetrom itd.¹¹

Važna veličina koja definira reološko ponašanje je smična viskoznost polimerne taljevine koja ovisi o prosječnoj molekulskoj masi, raspodjeli molekulske mase, temperaturi, naprezanju, brzini smicanja te o hidrostatskom tlaku, a empirijski odnosi omogućavaju procjenu njene vrijednosti. Kao što je već ranije navedeno, molekulska masa polimera usko je povezana s duljinom polimernog lanca. Što je polimerni lanac veći i više razgranatiji, dolazi do povećanja vrijednosti smične viskoznosti iz razloga što se lanci međusobno zapetljavaju i otežan je prolazak lanaca jednog pored drugog prilikom istiskivanja pod nekim tlakom. Taj odnos posebno je dobro uočen pri malim brzinama ili tlakovima dok taj učinak nije toliko karakterističan pri uvjetima viših brzina ili tlakova. Veliki učinak na reološko ponašanje polimernih taljevina ima i raspodjela molekulskih masa budući da nisu svi polimerni lanci istih duljina. Raspodjela molekulskih masa može biti u širim ili užim rasponima. Šira raspodjela molekulskih masa za rezultat ima manje vrijednosti viskoznosti, a taj fenomen uzrokovan je

najkraćim lancima koji imaju povećanu tendenciju utjecaja na ponašanje protoka taljevine pri većim vrijednostima smicanja.¹¹

Viskoznost predstavlja mjeru unutrašnjeg trenja koja se pojavljuje kao otpor na promjenu položaja molekula prilikom strujanja fluida kada na njih djeluje smično naprezanje τ . Upravo je iznos unutrašnjeg trenja među molekulama pri idealnim slučajevima ovisan o temperaturi T i tlaku p kada je uspostavljena brzina smicanja $\frac{du}{dy}$ koja je proporcionalna smičnom naprezanju. Preko međuzavisnosti tih dviju veličina definira se dinamička viskoznost η pri konstantnom T i p . Fluidi koji se ponašaju prema ovoj korelaciji su njutnovski fluidi:

$$\tau = \frac{F}{A} = \eta \cdot \frac{du_x}{dy} \text{ [Pa]}$$

gdje je: η - dinamička viskoznost, Pa s

τ - smično naprezanje, Pa

$\frac{du}{dy}$ - brzina smicanja, s⁻¹

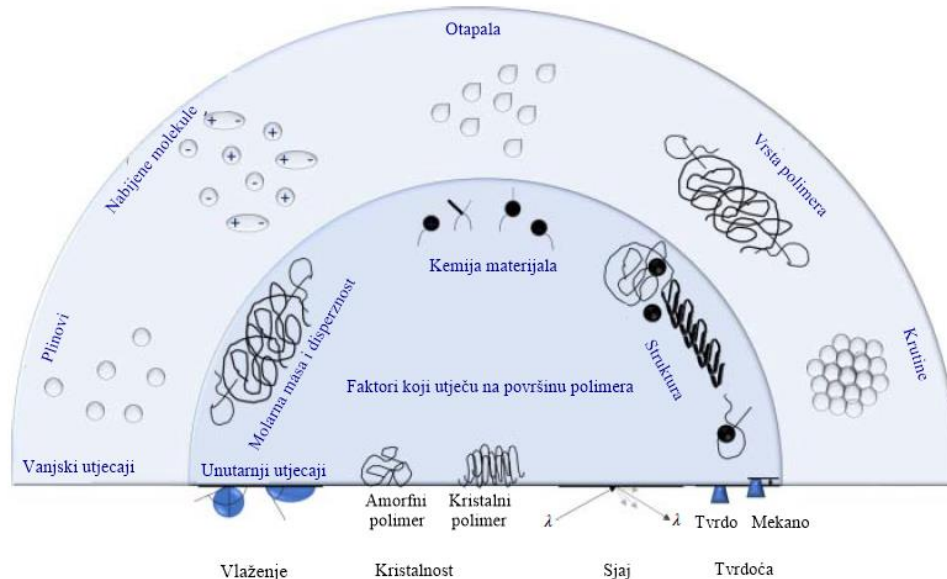
Nenjutnovski fluidi mogu se podijeliti na Ostwald de Waeleove fluide koji mogu biti pseudoplastični ili dilatantni te na viskoplastične fluide koji mogu imati Herschel-Bulkleyevo ili Binghamovo ponašanje. Sljedeća podjela nenjutnovskih fluida je na vremenski ovisne i vremenski neovisne pri čemu se misli na vremensku ovisnost o viskoznosti. Kod nenjutnovskih fluida je česta promjena viskoznosti s vremenom pri istom gradijentu smične brzine, odnosno nenjutnovski fluidi ne ponašaju se po Newtonovom zakonu trenja jer njihova viskoznost ovisi o brzini smicanja $\frac{du}{dy}$, odnosno o smičnom naprezanju τ .¹²

Viskoznost polimera iskazuje se preko graničnog viskoznog broja, a definira se kao otpor prema tečenju polimerne taljevine. Budući da je viskoznost taljevine definirana kao omjer smičnog naprezanja i smične brzine, mjerenjem tih parametara izračunava se viskoznost polimerne taljevine. Za nenjutnovske fluide, konstante K i a definirane su za svaki polimerni materijal, otapalo i temperaturu, a određuju se eksperimentalno. Polimeru se određuje molekulska masa te se zatim konstanta K izračunava iz odsječka na ordinati, a konstanta a iz nagiba pravca.¹²

$$[\eta] = K \bar{M}_v^a$$

2.1.3 Polimerne površine

Površinska svojstva polimernih materijala imaju izravan utjecaj na svojstva poput adhezije i kohezije, vlaženja, trenja i biokompatibilnosti te se ti učinci manifestiraju u primjenjivosti polimernog materijala. Površina materijala, uključujući i međupovršinu, objašnjava se različitim modelima, a svi modeli zasnovani su na termodinamičkim i kinetičkim čimbenicima. Iz tog razloga, polimerne površine mogu se kontinuirano restrukturirati kako bi se svojstva prilagodila vanjskim čimbenicima poput atmosfere i primjerice otapala koji zajedno s polimerom čine dinamički neuravnotežen sustav. S gledišta znanosti o materijalima, površina se definira kao granica između dva različita medija koja održavaju svoj gradijent svojstava, a razlikuje se od mase (unutrašnjosti) materijala. Interakcije polimernih makromolekula su sličnih iznosa i djeluju u sva tri smjera u unutrašnjosti materijala dok su makromolekule na površini u neravnoteži što dovodi do viška slobodne energije. Navedene karakteristike stvaraju različite termodinamičke sile koje su opisane kroz entropiju – vodeće veličine za određivanje ravnotežnog stanja minimalne slobodne energije prijenosom funkcionalnih skupina ili dodanih aditiva na površinu koji mogu uzrokovati segregaciju polimernih lanaca ili njihovih dijelova.¹³ Čimbenici koji utječu na površinu polimera prikazani su na slici 3.¹³



Slika 3. Utjecaj različitih čimbenika na površinu polimera¹³

Prvo površinsko svojstvo koje se proučavalo je kvašenje površine koja je definirana kao sposobnost materijala da ostane solvativiran u prisutnosti ostalih molekula. Kvašenje materijala podrazumijeva interakciju krute tvari, kapljevine i plinske faze (γ_{sv} , γ_{sl} , i γ_{lv}), a svaku fazu karakterizira površinska napetost pod određenim ravnotežnim uvjetima i temperaturom.

Adhezijske interakcije prisutne su između dvije različite komponente, dok kohezijske sile drže polimerne makromolekule i molekule kapljevine zajedno te su one glavni pokazatelj vrijednosti površinske napetosti. Površinska napetost γ izračunava se iz izmjerenog kontaktnog kuta i uspoređuje se s vrijednostima vode. Kontaktni kut definiran je kao kut koji zatvara tangenta povučena na rub kapi tekućine koja je prisutna na nekoj čvrstoj površini, a iz trojne točke u kojoj su u ravnoteži sva tri fazna stanja opisuje se kvaliteta kvašenja neke površine. Nadovezujući se na to, površine materijala mogu (baš kao i kapljevine) biti hidrofilne ili hidrofobne. Hidrofilne površine smatramo one gdje je vrijednost kontaktnog kuta s vodom manja od 90° , dok su hidrofobne površine one čija je vrijednost kontaktnog kuta s vodom veća od 90° . Kvašenje vodom kod hidrofilnih površina je dobro i dolazi do veće površine razlijevanja kapi po površini materijala i ono je najveće kada je kontaktni kut s vodom 0° . Hidrofobne površine imaju loše kvašenje što rezultira time da vodena kap svoju interakciju s površinom materijala svodi na minimum zadržavanjem što sferičnijeg oblika.¹⁴

Thomas Young opisuje kontaktni kut kapi tekućine na idealnoj površini mehaničkom ravnotežom kapi pod djelovanjem triju sila na granicama faza sljedećom jednačbom:

$$\gamma_{lv} \cos\theta_Y = \gamma_{sv} - \gamma_{sl}$$

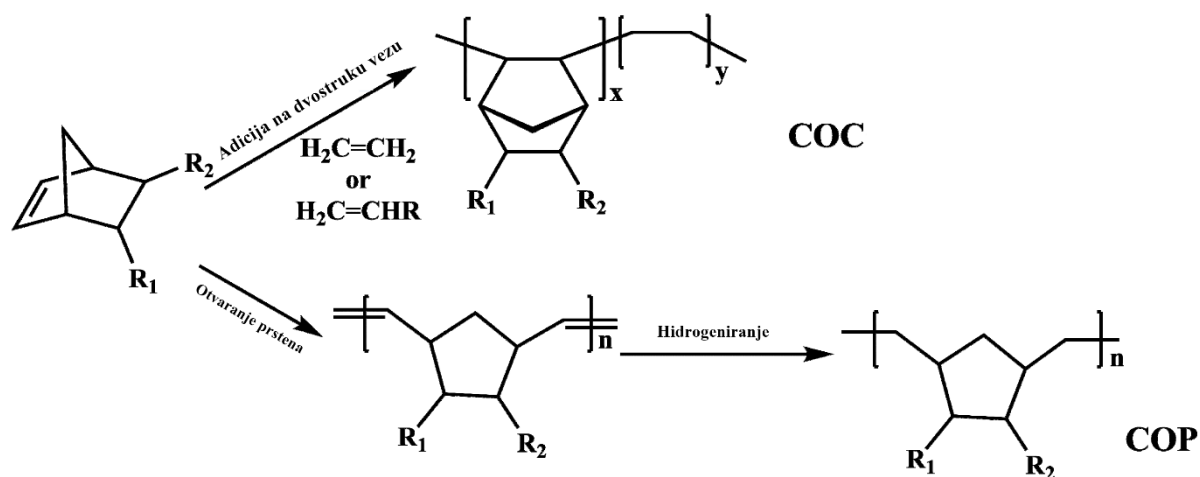
gdje je γ_{lv} površinska napetost na granici faze tekuće – plinovito, γ_{sv} površinska napetost na granici faza čvrsto – plinovito, γ_s površinska napetost na granici faze čvrsto – tekuće, a θ_Y označava Youngov kontaktni kut. Budući da navedena jednačba vrijedi samo za idealne površine, uvode se korekcije za hrapave i nehomogene realne površine. Wenzel uvodi prvu korekciju gdje uzima u obzir da tekućina ispunjava neravnine, odnosno udubljenja na realnoj površini dok Cassie i Baxter pretpostavljaju da tekućina ne ispunjava udubljenja realnih površina.¹⁴

Također, istraživanjima je dokazan utjecaj morfologije polimera na površinska svojstva polimernih materijala. Toplinska svojstva poput T_g i T_m , definiraju važnost utjecaja vanjskih čimbenika na pokretljivost lanca, orijentaciju, ali i na reorganizaciju lanaca na površini materijala. Ispod temperature staklastog prijelaza, na polimernim površinama molekulska rotacija oko jedne C – C veze postaje otežana ili u potpunosti onemogućena te se samo manji supstituenti mogu kretati (primjerice metilne, hidroksilne, karbonile ili fenilne skupine). Ukoliko su prisutni veći supstituenti koji ograničavaju lokalne pokrete od rotacija do oscilacija, dolazi do povećanja površinske temperature staklastog prijelaza. Prisutnost nezasićenih dvostrukih C = C i trostrukih C \equiv C veza učvršćuju mjesta na lancu gdje su u blizini prisutni

supstituenti te povećavaju fleksibilnost susjednih lanaca čime dolazi do smanjenja ukupne temperature staklastog prijelaza. U slučaju semi-kristalnih polimera, njihova kristalizacija započinje stvaranjem lamela te one rastu različitom brzinom u unutrašnjosti i na površini materijala s obzirom na vanjske uvjete. Nastavno, stupanj kristalizacije bit će drugačiji na površini materijala nego li u masi materijala. Na površini materijala dolazi do brže kristalizacije, a rezultat je tada manji stupanj kristalnosti.¹³

2.1.4 Cikloolefinski kopolimer

Cikloolefini poput ciklobutena, ciklopentana, norbornena, ciklooktena te njihovi supstituirani spojevi mogu se uspješno polimerizirati ili kopolimerizirati. Do nedavno se cikloheksen nije mogao polimerizirati zbog velike stabilnosti njegovog prstena i konformacije izvijene stolice, ali istraživanjem mogućnosti Ziegler-Natta katalizatora, odnosno metallocena / metilaluminoksana (MAO) i drugih katalizatora, dolazi se do sinteze novih polimera s novim svojstvima i primjenama. Velika pozornost usmjerena je na homopolimere i kopolimere ciklopentana, norbornena i ciklooktene zbog lako dostupnih monomera te se polimerizacija cikloalkena može odvijati adicijom dvostruke veze ili otvaranjem prstena (slika 4).¹⁵



Slika 4. Polimerizacija cikloolefinskog kopolimera

Polimerizacijom otvaranjem prstena polimerizira ciklopenten, ali i ostali ciklički olefini gdje tada nastaju *cis*- i *trans*- izomerne strukture. Obje strukture sintetizirane su pomoću Ziegler-ovih katalizatora. Uporabu Ziegler-Natta katalizatora prati homogeni metallocenski i jednostruki katalizatori koji potiču 100 % konverziju polimerizacije primjerice ciklopentena. Polimeri koji su dobiveni polimerizacijom adicijom dvostruke veze imaju dva monomerna

kiralna centra i ditaktički su. Kiralni metalocenski katalizatori stvaraju taktičke, kristalne homopolimere s visokim talištem (od 400 °C do oko 600 °C) te su oni teško topljivi u organskim otapalima za razliku od ataktičkih cikloolefinskih polimera. Kopolimerizacijom cikličkih olefina, posebno norbornena s etenom ili propenom, nastaje cikloolefinski kopolimer (COC). Kopolimer norbornena s etenom je amorfan, transparentan i pokazuje visok indeks loma svjetlosti što ga čini pogodnim za optičku primjenu, a zbog vrlo visokog tališta i male topljivosti u uobičajenim organskim otapalima teško ga je obraditi.^{16,17} Ostala svojstva navedenog kopolimera:

- visoka čvrstoća i slabo istezanje
- velika krutost i tvrdoća
- niska apsorpcija propusnosti vlage
- veća otpornost na toplinu od polietilena i polipropilena
- niska gustoća
- dobra dielektrična svojstva
- dugoročno dobra dimenzijska stabilnost
- biokompatibilan
- malo skupljanje prilikom hlađenja³⁵

Sinteza COC-a na početku se provodila korištenjem heterogenih katalizatora $TiCl_4 / AlEt_2Cl$ ili s vanadij katalizatorima, no stvarni napredak postignut je tek primjenom metalocena koji je oko 10 puta aktivniji od vanadijevih sustava ili Ziegler-Natta katalizatora. Osim što pokazuju veću aktivnost od tradicionalnih heterogenih katalizatora, metalocenski katalizatori podešavaju ligandne supstituente omogućavajući veću kontrolu kopolimernih struktura. Ispitivanjem različitih metalocenskih katalizatora, dobiveni su zajednički trendovi konačnog proizvoda:

- porast koncentracije norbornena za polimerizaciju smanjuje katalitičku aktivnosti
- molekulska masa kopolimera raste s povećanjem udjela sadržaja norbornena
- mikrostruktura kopolimera može se kontrolirati odabirom odgovarajućih reakcijskih uvjeta i strukture katalizatora¹⁷

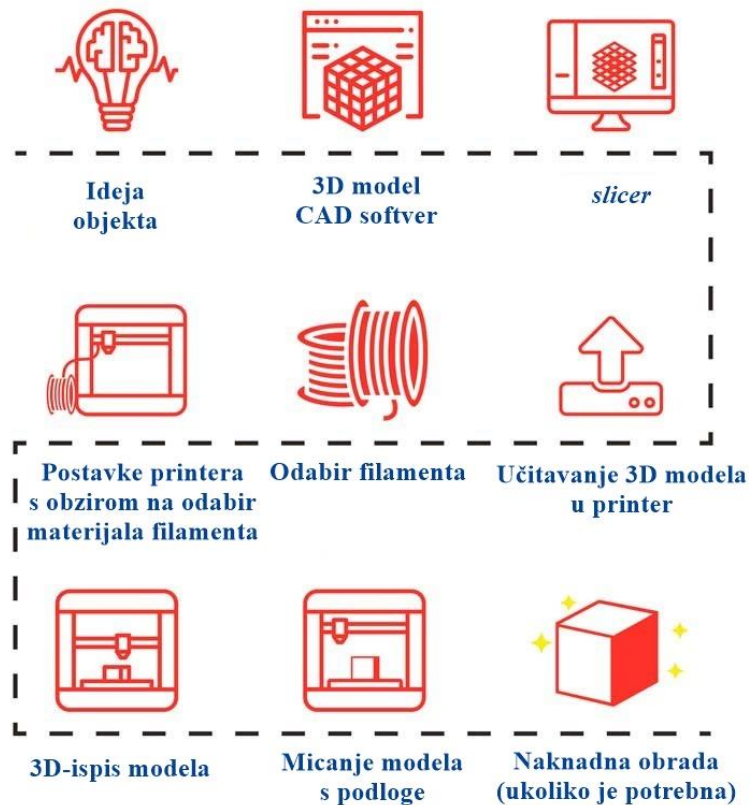
2.2 Aditivna proizvodnja u kemijskom inženjerstvu

Pojavom aditivne proizvodnje ili 3D-ispisa zabilježen je napredak u mnogim područjima znanosti i inženjerstva. Povećala se mogućnost istraživanja zbog brze izrade prototipova ili prototipnih dijelova, a razlučivost ispisa, brzina, dostupni materijali i cijena određuju odabir odgovarajućeg ispisa za željenu primjenu proizvoda. Iako je svaki postupak jedinstven u metodi i materijalima koji se koriste za izradu, princip izrade za sve tehnike 3D-ispisa je dodavanje sloja na već ispisani sloj.¹⁸

Aditivna proizvodnja može se podijeliti na:

1. postupke brze proizvodnje prototipova (engl. *Rapid Prototyping*, RP)
2. postupke brze proizvodnje alata i kalupa (engl. *Rapid Tooling*, RT)
3. postupke brze (izravne) proizvodnje (engl. *Rapid Manufacturing*, RM)

Računalnim potpomognutim oblikovanjem (engl. *Computer Aided Design*, CAD) započinje 3D-ispis stvaranjem trodimenzionalnog modela predmeta. Pretvaranjem trodimenzionalnog modela u STL datoteku, model se učitava u računalni program tzv. *slicer* koji rastavlja model na slojeve i za svaki 3D-pisač je različit. Budući da je *slicer* prilagođen svakom 3D-pisaču, digitalni prijevod u upute za ispis prilagođavat će se za svaku tehnologiju ispisa. U *sliceru* se postavljaju uvjeti ispisa koji su različiti za svaki korišteni materijal, ali i za svaki proizvod ovisno o traženim svojstvima budući da se mogu ispisivati proizvodi od istih materijala s drugačijim primjenskim svojstvima. Na slici 5 prikazan je proces 3D-ispisa.^{19,20}



Slika 5. Proizvodne etape 3D-ispisa²¹

Najčešće korišteni materijali u aditivnoj proizvodnji su metali, keramika, polimerni materijali i kompoziti, a tehnike aditivne proizvodnje koje su najviše u upotrebi kako zbog jednostavnosti korištenja tako i zbog cijene su:

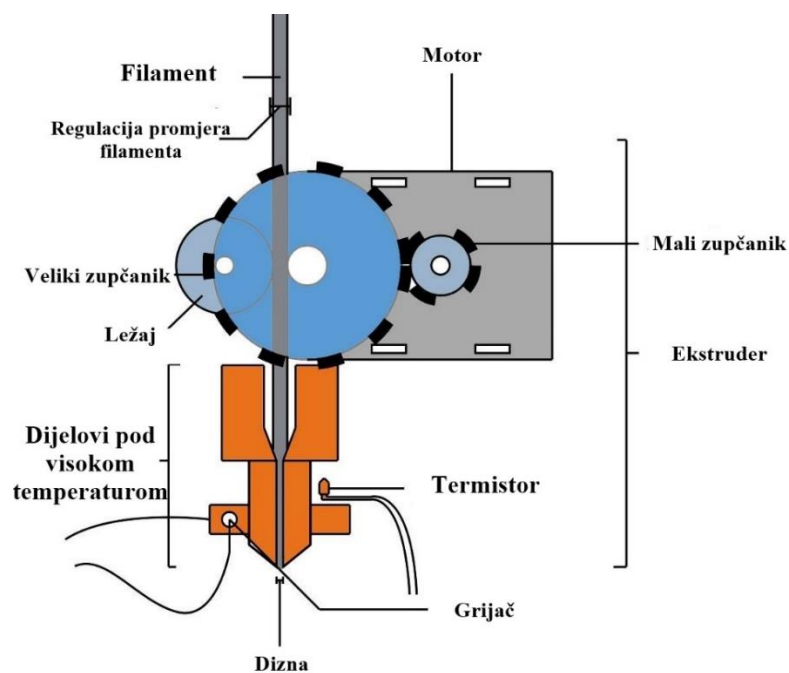
- Stereolitografija (engl. *Stereolithography*, SLA)
- Selektivno lasersko sinteriranje (engl. *Selective laser sintering*, SLS)
- Proizvodnja rastaljenim filamentom (engl. *Fused Filament Fabrication*, FFF)

2.2.1 Proizvodnja rastaljenim filamentom (FFF)

Proizvodnja rastaljenim filamentom (engl. *Fused Filament Fabrication*, FFF) je tehnika ispisa aditivne proizvodnje gdje pokretna dizna nanosi rastaljen filament plastomernog materijala, sloj po sloj, na radnu podlogu gdje se materijal hladi i očvršćuje. Zbog svoje jednostavnosti, tehnika FFF je široko rasprostranjena te ima mogućnost korištenja više materijala istovremeno ukoliko je instalirano više pokretnih dizni na glavu pisača. Glava ekstrudera montirana je na sklop vijaka po kojima se kontrolirano kreće pomoću pogonskih zupčanika zadanim koordinatama. Kontrolirane kretnje glave podudaraju se s brzinom cjelokupnog procesa izrade proizvoda. FFF

tehnologija zasniva se na ekstruziji materijala koji dolazi u obliku filameta. Filament se pomoću pogonskog zupčanika uvlači u glavu ekstrudera koja sadrži grijani mlazni sklop koji lokalno rastaljuje materijal i istiskuje ga na podlogu. Dijelovi 3D-pisača prikazani su na slici 6.¹⁹

Podešavanjem parametara poput brzine ispisa, brzine ekstruzije i kontrole temperature ispisa optimira se proces proizvodnje traženog modela, a većina komercijalno dostupnih pisača uz koje dolazi i *slicer* koriste unaprijed postavljene postavke na temelju vrste materijala koji se koristi za ispis. Budući da na 3D-ispis proizvoda najviše utjecaja imaju podešene toplinske postavke, od izuzetnog je značaja poznavati temperaturu taljenja korištenog materijala kako bi se mogla podesiti dobra temperatura ekstrudiranja koja mora rastaliti materijal unutar sklopa glave pisača. Nedovoljno visoka temperatura ekstrudiranja rezultira zaštopavanjem dizne prilikom ispisa zbog prevelike viskoznosti polimerne taljevine, a premalog tlačnog pritiska. Previsoka temperatura ekstrudiranja plastomernog materijala rezultira smanjenjem viskoznosti taljevine te povećanjem vremena hlađenja jednog sloja što direktno utječe na kvalitetu i rezoluciju gotovog proizvoda. U glavi pisača dolazi do prijenosa topline između dizne ekstrudera i područja prihvata filameta te je prilikom većih brzina ispisa prisutno skraćeno vrijeme boravka filameta u ekstruderskom području, a samim time je i kraće vrijeme zagrijavanja.²²

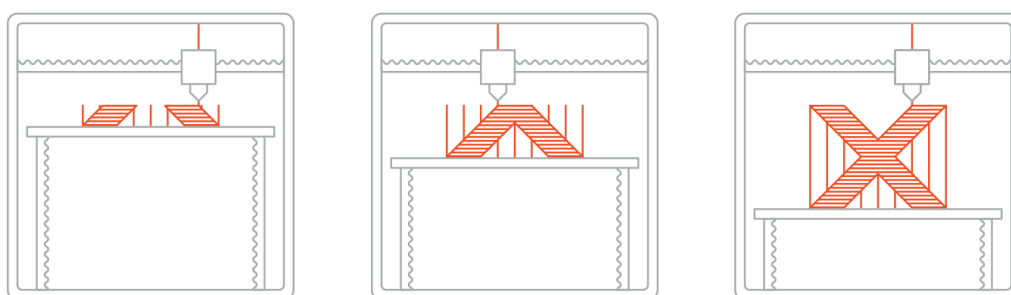


Slika 6. Dijelovi FFF pisača²³

Fenomeni adhezije i kohezije imaju veliki značaj u FFF tehnologiji. Adhezijske interakcije prisutne su prilikom nanošenja prvog sloja plastomernog materijala na podlogu 3D-pisača koja je od metala, stakla ili od kompozitnog materijala. Zbog slabih adhezijskih interakcija između podloge i prvog sloja koji je ekstrudiran, dolazi do odljepljivanja materijala s podloge čime je 3D-ispis neuspješan zbog narušavanja geometrije proizvoda. Kohezijske interakcije pojavljuju se kada se sloj materijala ekstrudira na već ekstrudirani sloj materijala koji se ohladio ili se još hladi. Jake kohezijske interakcije između ispisanih slojeva rezultiraju dobrim mehaničkim svojstvima gotovog proizvoda koja su od velikog značaja ukoliko se proizvod koristi u područjima visokog tlaka i naprežanja.²⁴

Na kvalitetu 3D-ispisa utječe rezolucija ispisa, a ona je u FFF tehnologiji proporcionalna promjeru otvora mlaznice ekstrudera i preciznosti mehaničkog pokreta osovine. Rezolucija je rezultat kombinacija navedenih faktora te su njezine vrijednosti u intervalu od 500 μm do 25 μm , a povećanje rezolucije povećava vrijeme ispisa koje ovisi i o volumenu digitalnog modela, unutarnjoj ispunjenosti, brzini i debljini jednog sloja.²²

Kod FFF tehnologije potrebna je naknadna obrada proizvoda nakon 3D-ispisa. Pod naknadnom obradom podrazumijeva se uklanjanje potpornog materijala (do stavljanje potporne strukture dolazi ukoliko je nagib dijela proizvoda pod kutem manjim od 45°) koja je prikazana na slici 7, glađa obrada površine ili obrada površine nekih dijelova proizvoda kako bi se zadovoljile tražene dimenzije i to pomoću ručnog brušenja, obrade parama otapala ili nekim drugim strojnim obradama.¹⁹

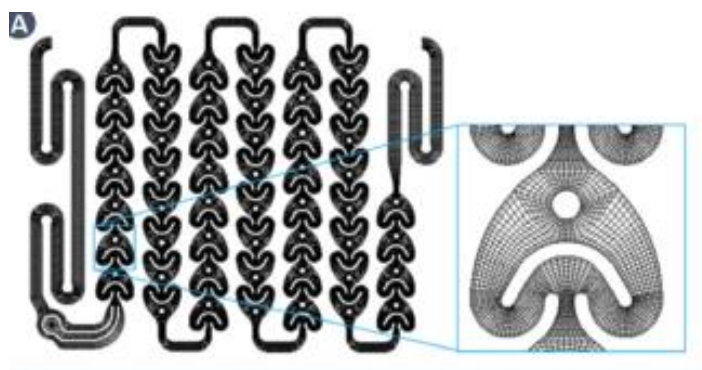


Slika 7. Potporna struktura modela¹⁹

2.2.2 3D-ispisani mikroreaktori

Za razliku od drugih proizvodnih metoda, 3D-ispis omogućava izradu reaktora složenih geometrijskih oblika, dok tradicionalne metode izrade imaju ograničenja kako u proizvodnim troškovima tako i u izradi elemenata reaktora. Poboľjšanjem rezolucije 3D-ispisa, započela je

proizvodnja cijevnih mikroreaktora. Pomoću 3D-ispisa lako se mijenjaju dimenzije promjera mikrokanala koje mogu biti u rasponu od desetak mikrometara pa do nekoliko milimetara te se već dobro i brzo miješanje u mikroreaktoru može poboljšati dodavanjem statičkih miješala (slika 8). Kombiniranjem više reaktanata ili faza koje će biti prisutne u protoku, dobro izrađena unutarnja struktura i geometrija mora osigurati željeni režim miješanja, a porozna struktura unutrašnjosti mikrokanala može služiti kao nosač za heterogene katalizatore.²⁰



Slika 8. Statička miješala²⁰

Mali volumen mikroreaktora poboljšava sigurnost postupka budući da reakcije mogu biti brze i egzotermne uz prisutnost vrlo nestabilnih intermedijara. Kinetika reakcije ne mijenja se promjenom veličine reaktora odnosno mikroreaktora, ali mijenjaju se fizikalni procesi poput prijenosa topline i mase što u konačnici može utjecati na konverziju reakcije. Najveću komercijalnu upotrebu postigli su reaktori s kružnim poprečnim presjekom te oni svoju primjenu pronalaze u proizvodnji farmaceutika i ostalih skupljih kemijskih proizvoda. Ipak, aditivna proizvodnja pronalazi svoje mjesto u izradi reaktora i to na način da se 3D-ispisanim elementima poboljšavaju performanse uobičajenih reaktora.²⁰

2.3 Sinteze u mikroreaktorskim sustavima

S ciljem poboljšanja uspješnosti kemijskih reakcija kontinuirano se provode modifikacije reaktorskih sustava. Kemijski procesi koji se provode sastoje se od dva procesna stupnja: sinteze i separacije željenih produkata od ostalih komponenata kemijske reakcije. Postoje različiti reaktorski sustavi, a u posljednje vrijeme velika se pozornost stavlja na mikroreaktorske sustave odnosno sustave koji su izvedeni u mikroskopskom mjerilu i dio su proizvodnje mikrotehnologije i mikroinženjerstva. Dimenzije mikrokanala mikroreaktorskih sustava su od 10 μm do 500 μm , a posljedično imaju kratak difuzijski put molekula. Zbog malih dimenzija

mikroreaktora, dovoljne su male količine reaktanata i katalizatora, a regulacija procesa je preciznija nego kad je u pitanju makroskopski sustav. Poznavanjem fenomena koji opisuju prijenos tvari i energije, može se direktno utjecati na karakteristične veličine procesa poput konverzije, iskorištenja, reakcijskog vremena, tipa miješanja ili strujanja, na regulaciju temperature te na međufazni kontakt u višefaznim sustavima. Male dimenzije mikroreaktora poboljšavaju funkcionalnost cijelog sustava i dolazi do intenzivnijeg prijenosa tvari i energije, a smanjuju se otpadne struje. Uz navedene prednosti, mikroreaktorski sustavi nisu pogodni za rad s viskoznom tekućinama i tvarima u čvrstom stanju budući da lako može doći do začepjenja mikrokanala.²⁵

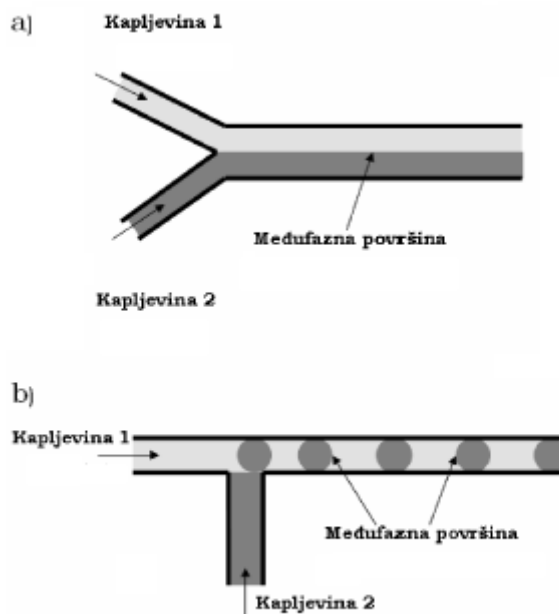
Prednosti mikroreaktorskih sustava:

1. Laminaran tok fluida
2. Put prijenosa tvari i topline je kratak
3. Imaju veliki omjer površine i ukupnog volumena
4. Površina mikrokanala ima mnogo veći utjecaj na strujanje fluida nego što je to kod makroskopski izvedenih reaktora

Strukturna jedinica mikroreaktora je mikrokanal koji može biti pravokutnog ili kružnog poprečnog presjeka, a posljednjih godina dolazi do razvitka integriranih mikrosustava za provedbu i analizu procesa - μ -TAS (engl. *micro-total-analysis-system*) koji se sastoje od miješalica, pumpa, reaktora, separatora, ventila i druge procesne opreme koja služi za nesmetanu proizvodnju, analizu i pročišćavanje produkta.²⁵

2.3.1 Strujanje u mikrokanalima

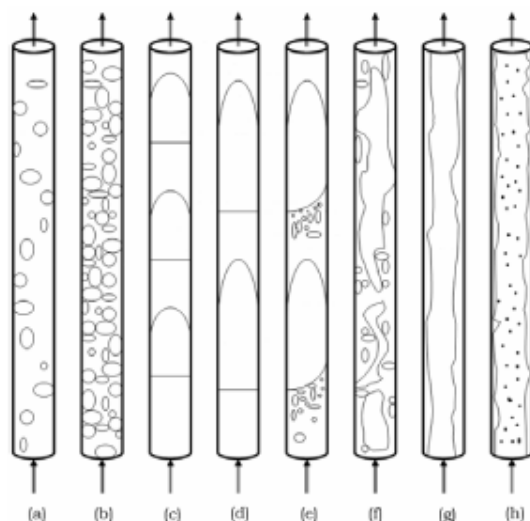
Kemijske sinteze u mikroreaktorskim sustavima odvijaju se prema istim fizikalno-kemijskim načelima kao i procesi u makroskopskim sustavima. Fluid u mikroreaktoru se giba, a prilikom gibanja dolazi do prijenosa količine gibanja pri čemu se prijenos količine gibanja zbiva jedino ako je udovoljena jednadžba bilance tvari. Tok kapljevite faze u mikroreaktorima opisuje se oblikom Navier-Stokesove jednadžbe za nestalačivi fluid. Dvije različite kapljevine u mikrokanal mogu biti dovedene pomoću vanjskih pumpi upotrebom na primjer „Y“ – spojnica ili „T“ spojnica (slika 9).²⁶



Slika 9. Uvođenje kapljevine preko a) „Y“ spojnice ili b) „T“ spojnice²⁵

U mikrokanalima mogu postojati različiti načini strujanja fluida kako je prikazano na slici 10, a još uvijek nisu razvijene korelacije kojima se određuje tip strujanja fluida pa se sve svodi na subjektivnu procjenu. Strujanja fluida svrstavaju se u pet kategorija:

1. Pri malim linearnim brzinama strujanja od svega nekoliko mm s^{-1} , prisutno je strujanje u filmu gdje se kapljevina giba silazno niz stjenke kanala, a plinska faza prolazi kroz sam centar slijedeći tok kapljevine ili strujeći protustrujno
2. Prilikom mjehurićastog strujanja u mikrokanalu plin protječe u obliku sitnih mjehurića kroz kontinuirani tok kapljevine
3. Segmentirano ili čepoliko strujanje (Taylorovo) formira velike i dugačke mjehuriće u obliku čepa koji zauzimaju cijeli promjer mikrokanala, a duljina im ovisi o geometrijskim karakteristikama i o materijalu izrade mikrokanala
4. Pri velikim brzinama strujanja plinovite faze dolazi do pojavljivanja malih mjehurića na rubovima većih, a povećanjem brzine strujanja strujanje postaje uzburkano
5. Pri većim brzinama strujanja plinske faze pojavljuje se anularno strujanje ili prstenasti tok kada kapljevina struji stjenkom kapilare u obliku tankog filma, a unutrašnjost kapilare ispunjena je plinskom fazom i kapljicama kapljevine²⁷



Slika 10. Strujanje fluida u mikrokanalima (a,b) mjehuričasto strujanje, (c,d) segmentirano strujanje, (e) prijelazno segmentirano-uzburkano strujanje, (f) uzburkano strujanje, (g) strujanje u filmu, (h) anularno strujanje²⁷

U mikroreaktorima bez miješalica pri brzinama strujanja kapljevine od $0,1 \text{ mm s}^{-1}$ do 1 mm s^{-1} ostvaruje se laminarno strujanje (Reynoldsova značajka ≈ 10), a miješanje dviju procesnih struja posljedica je difuzije. Poboljšanje načina miješanja, osim smanjenjem brzine strujanja postiže se i zaustavljanjem strujanja kako bi se produžio kontakt dviju faza, a također se isti učinak može postići primjenom većih brzina strujanja ili manjim kanalima. Zbog malih kanala mikroreaktora i velike specifične površine, ostvaruje se intenzivan prijenos topline, a često se u mikroreaktore ugrađuju i izmjenjivači topline koji dodatno reguliraju toplinu kada se provode izrazito egzotermne ili endotermne reakcije.²⁵

U reakcijskom sustavu kapljevina-kapljevina pojavljuju se tri hidrodinamička tipa strujanja: paralelno strujanje, segmentirano strujanje i paralelno strujanje koje prelazi u segmentirano strujanje. Prilikom pojave segmentiranog strujanja u mikroreaktoru, predmet istraživanja postaju hidrodinamički uvjeti strujanja, veličina segmenta, međufazna površina i pad tlaka. Rezultat dobro razvijenog segmentiranog strujanja u sustavu kapljevina-kapljevina osigurava dobru međufaznu površinu i dobar prijenos tvari. Gibanjem elemenata fluida duž mikroreaktora dolazi do formiranja unutarnjih vrtloga koji poboljšavaju prijenos tvari.²⁵

2.3.2 Biodizel

Američka norma ASTM D 6751 definira biodizel kao monoalkilni ester nižih alkohola i dugolančanih masnih kiselina biljnog ili životinjskog podrijetla te je u Hrvatskoj prihvaćen pojam biodizel kao o metilnom esteru masnih kiselina. Mineralno dizelsko gorivo u svom sastavu ima alkane, izoalkane, cikloalkane, alkene i aromatske ugljikovodike, a prerađuje se u rafineriji na temperaturama od 150 °C do 350 °C. Budući da su goriva dobivena iz fosilnih izvora lako dostupna i to u ogromnim količinama, interes za proizvodnjom biodizela iz biljnih ulja pojavio se 1970-ih godina tokom naftne krize. Sirovine za sintezu biodizela jesu ulja i masti, repičino ulje, sojino ulje, palmino ulje, životinjske masti i ulja i otpadno jestivo ulje.²⁸

Prednosti biodizela s ekološkog i procesnog stajališta su:

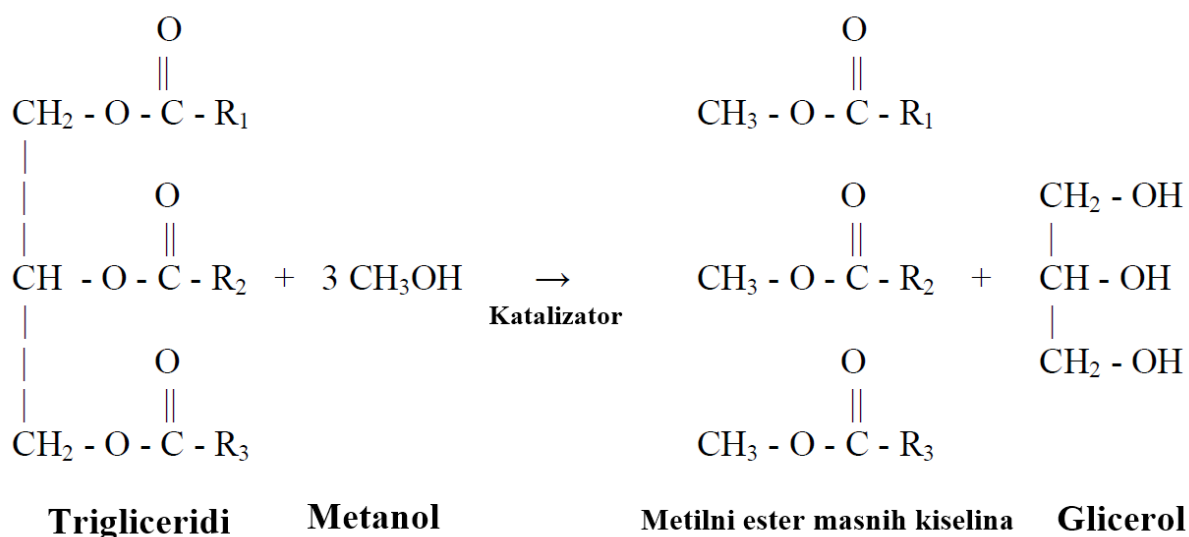
- sirovine za biodizel obnovljive i smanjuju globalno zatopljenje zbog zatvorenog kruga ugljikova dioksida,
- plinovi koji nastaju prilikom izgaranja sadrže manje ugljikovog monoksida,
- dodatkom 1 – 2 % biodizela fosilnim gorivima poboljšava mazivost,
- biorazgradivost
- plamište biodizela je na 100 °C te je siguran za rad i skladištenje
- proizvodnja iz otpadnih ulja i masti

Da bi se krenulo sa sintezom biodizela iz biljnih ulja, trebalo je riješiti probleme dugolančanih masnih kiselina koje uzrokuju 10 do 20 puta veću viskoznost od fosilnih goriva što rezultira nepotpunim izgaranjem sintetiziranog biodizela te ekstremno visoka točka paljenja biljnih ulja i tendencija toplinske i oksidacijske polimerizacije stvara nakupine koje dovode do oštećenja motora. Rješenje navedenih problema pronađeno je u reakciji transesterifikacije s alkoholima.²⁹

Sinteza biodizela provodi se procesom transesterifikacije gdje se kemijskom reakcijom dolazi do pretvorbe ulja i masnih kiselina u alkilne estere uz prisustvo nižih alkohola, metanola i etanola. Najčešće se koristi metilni alkohol jer proces s etanolom je energetski zahtjevniji zbog reakcijskih uvjeta i kasnijeg odvajanja estera od glicerola. Bez obzira na visoku reaktivnost, zbog niže cijene i lakše separacije od produkata te mogućnosti da se metanol može dobiti u bezvodnom obliku, češće se koristi u procesu transesterifikacije. Proces transesterifikacije provodi se uz prisutnost katalizatora, ali teoretski nisu nužni ukoliko su reakcijski uvjeti dovoljno visoki (tlak i temperatura). Prednost odvijanja kemijskih reakcija bez katalizatora je dobivanje estera velikih čistoća i glicerola, dok se nedostaci dugotrajnost procesa, slabo

iskorištenje procesa te veliki energetska zahtjevi za dobivanje visokih reakcijskih uvjeta. Češće se koriste lužnati katalizatori budući da rezultiraju visokom konverzijom, a istodobno je za reakcije potrebno relativno kratko vrijeme zadržavanja. Nedostatak lužnatih katalizatora je podložnost reakcijama saponifikacije zbog osjetljivosti na slobodne masne kiseline dok kiseli katalizatori ne pokazuju tu tendenciju, ali su neekonomični za komercijalnu uporabu.²⁸

Kod reakcije transesterifikacije (slika 11) dolazi do supstitucije alkilne skupine R'' bilo kojeg estera s alkilnom skupinom R' alkohola. Prilikom reakcije transesterifikacije nastaje glicerol kojeg je potrebno odvojiti iz dobivene smjese. Reakcija transesterifikacije je reverzibilna i sastoji se od 3 stupnja gdje dolazi do stvaranja intermedijara: molekule di- i monoglicerida. U svakom stupnju nastaje i molekula alkil estera masne kiseline, a prema stehiometriji kemijske reakcije, omjer ulja i alkohola je 1:3. Budući da je potrebno osigurati pomak ravnoteže u smjeru nastajanja produkta, reakcija se u praksi provodi uz suvišak alkohola te je tada omjer 1:4.³⁰



Slika 11. Sinteza biodizela (metilni ester masnih kiselina)³¹

3 EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 Ispitivani materijali

U ovom radu korišten je cikloolefinski kopolimer (COC) koji se upotrebljavao s ciljem izrade mikroreaktora različitih promjera mikrokanala proizvodnjom rastaljenim filamentom (FFF), jednom od tehnologija 3D-ispisa.

3.1.1 Cikloolefinski kopolimer (COC)

U radu je korišten cikloolefinski kopolimer (COC) proizvođača TOPAS u obliku granula. Gustoća navedenog materijala iznosi $1,02 \text{ g/cm}^3$ dok mu je talište na $235 \text{ }^\circ\text{C}$. Cikloolefinski kopolimer je kopolimer etilena i norbornena dobiven uz primjenu metalocenskih katalizatora. COC se sastoji od amorfni, transparentnih kopolimera izgrađenih od cikličkih i linearnih olefina. Odlikuje ga niska gustoća, visoka transparentnost, odlična otpornost na vlagu, otpornost na lužine i kiseline, niska apsorpcija vode, dobra električna izolacijska svojstva, visoka krutost, čvrstoća i tvrdoća, biokompatibilnost.³²

3.2 Korištene kemikalije i programski paketi

3.2.1 Kemikalije korištene za ispitivanje kemijske otpornosti materijala

U radu su korištene sljedeće kemikalije za ispitivanje kemijske inertnosti cikloolefinskog kopolimera:

1. Demineralizirana voda
2. Suncokretovo biljno ulje, Zvijezda plus d.o.o., Hrvatska
3. Metanol Ph Eur., Carlo Erba reagents, Francuska
4. Etanol, GRAM – MOL d.o.o., Hrvatska
5. Aceton, VWR PROLABO CHEMICALS, Engleska
6. Glicerol

3.2.2 Kemikalije korištene za sintezu biodizela (FAME)

U svrhu dobivanja biodizela, za provođenje šaržne reakcije (u kotlastom reaktoru s magnetskom miješalicom) i reakcije sinteze biodizela u mikroreaktorima, korištene su iste kemikalije:

1. Suncokretovo biljno ulje, Zvijezda plus d.o.o., Hrvatska
2. Metanol (Ultra) Gradient HPLC Grade, J. T. Baker™, SAD
3. Kalijev hidroksid p.a., T. T. T. d.o.o., Hrvatska
4. Klorovodična kiselina 36,5 %, Kemika, Hrvatska

3.2.3 Programski paketi i ostali uređaji

U ovom radu korišteni su programski paketi za analizu dobivenih rezultata te programi za pripremu modela za 3D-pisač:

1. OriginPro 2019b
2. Autodesk Fusion 360
3. Z-Suite, Zortrax
4. Adobe Photoshop CC 2015
5. SpectraGryph 1.2, Spectroscopy Ninja
6. Magnetska miješalica
7. Centrifuga Universal 320 R, Hettich, Njemačka
8. Pumpe PHD 4400 Syringe Pump Series, Harvard Apparatus, SAD
9. Blue Laser (405 nm)

3.3 Uređaji za pripremu ispitnih tijela

3.3.1 Hidraulička preša Fontijne

Cikloolefinske kopolimerne granule stavljaju se između dvije metalne ploče u prešu (slika 12) koje su obložene teflonskom folijom. Teflon je komercijalni naziv za politetrafluoretilen kojeg odlikuje niska slobodna energija površina te on sprječava lijepljenje polimernih granula za metalne obloge, a samim time i uništavanje ispitnih tijela. Ispitna tijela za ispitivanje kemijske inertnosti prešana su na temperaturi od 240 °C uz predgrijavanje u trajanju od 3 minute te zatim prešani 5 minuta.



Slika 12. Hidraulička preša Fontijne

3.3.2 Hidraulička preša Dake

Dobivena ispitna tijela ohlađena su na sobnu temperaturu u hidrauličkoj preši Dake (slika 13). Preša se hladi vodovodnom vodom koja prolazi kroz prešu sustavom cijevi i dobivaju se gotova ispitna tijela koje je potrebno maknuti iz kalupa. Dobiveni polimerni uzorci korišteni su za test bubrenja.



Slika 13. Hidraulička preša Dake

3.4 Uređaj za pripremu filamenata

3.4.1 Jednopusni ekstruder Noztek Pro

Za izradu filamenata promjera 1,75 mm od cikloolefinskih kopolimernih granula, korišten je jednopusni laboratorijski ekstruder Noztek Pro prikazan na slici 14. Ekstruder ima mogućnost regulacije temperature, mogućnost rada ventilatora te se s obzirom na promjer filameta koji odgovara određenom 3D-pisaču, može mijenjati dizna s prethodno zahtijevanim promjerom. Esktrudiranje se može odvijati u temperaturnom intervalu od 50 °C do 600 °C uz brzinu vrtnje motora od 15 okr/min te ima 17,5 N m DC motor koji radi samo pri jednoj brzini vrtnje. Filamenti su ekstrudirani na temperaturi od 205 °C uz kontinuirano dodavanje materijala budući da su se pri tim uvjetima dobivali filamenti s odstupanjem od $\pm 0,4$ mm od željenog promjera 1,75 mm.



Slika 14. Jednopusni ekstruder Noztek Pro

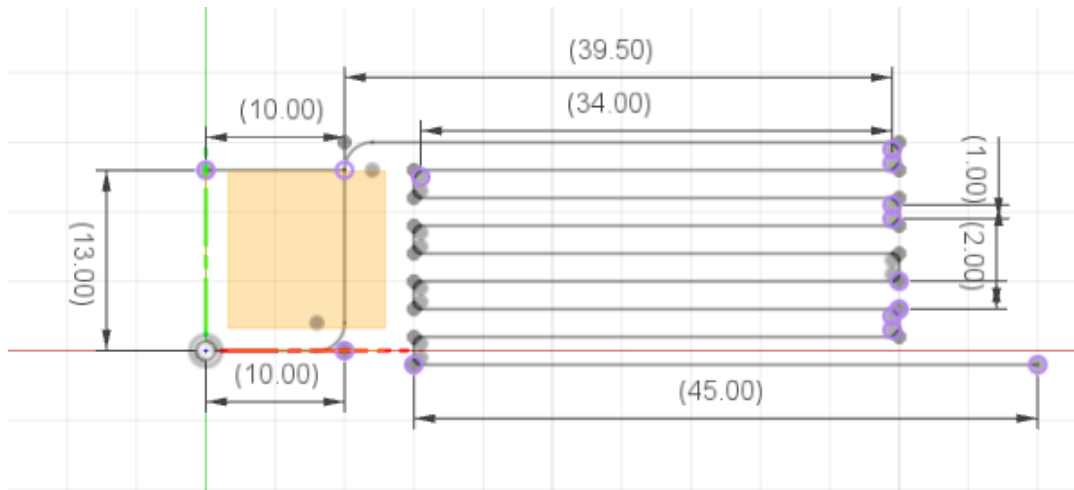
3.5 Računalni programi za izradu i ispis 3D-modela gotovog proizvoda

3.5.1 CAD

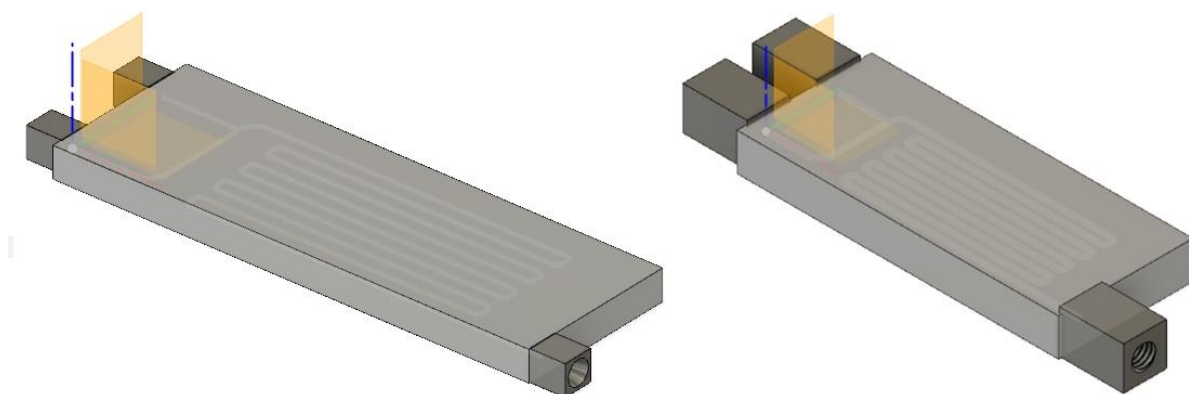
Model proizvoda izrađuje se računalom potpomognutim oblikovanjem (CAD, engl. *Computer Aided Design*) u Autodesk Fusion 360 te se izrađeni 3D model sprema u STL datoteku. STL datoteka model prikazuje kao mrežu povezanih trokuta. U CAD programu nacrtane su dvije

vrste mikroreaktora, a razlika je bila u debljini mikroreaktora te u spajanju mikroreaktorskog čipa s nekim vanjskim izvorom dok su duljine i promjeri mikrokanala bili jednaki za oba tipa.

Na slici 15 prikazane su dimenzije cijevi mikroreaktora. U Autodesk Fusion 360 programu izrađeni su mikroreaktori (slika 16) dimenzija mikrokanala od 1,0 mm, 0,8 mm, 0,5 mm, 0,3 mm, 0,2 mm i 0,1 mm.



Slika 15. Dimenzije cijevi mikroreaktora u mm

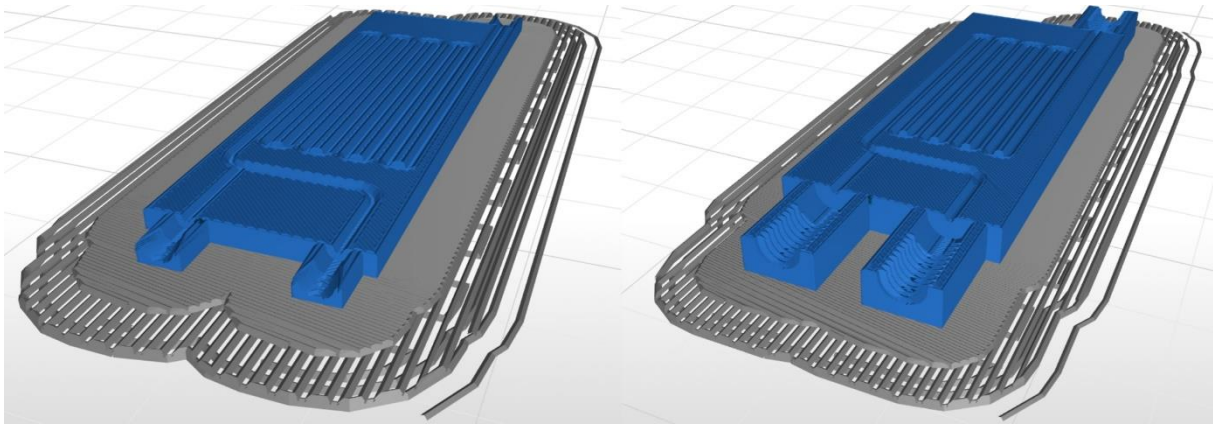


Slika 16. 3D modeli mikroreaktora za različite vrste konektora

3.5.2 Z-SUITE

Postavljanje i konfiguracija ispisa provode se unutar Z-SUITE računalnog programa, tzv. *slicer*, koji je predviđen isključivo za Zortrax uređaje gdje se model u STL datoteci razrezuje u slojeve definirane visine i sprema se u .zcode formatu (slika 17). Sučelje je pregledno postavljeno i omogućava brzi uvoz modela i manipuliranje orijentacije samog modela kao i dodavanje važnih potpornih struktura (ili njihovo uklanjanje). Program omogućuje podešavanje postavki ispisa

kao što je temperatura ispisa, temperatura podloge, brzina ispisa, rezolucija, veličina modela, debljina jednog sloja, vrsta ispune i koliko je potporne strukture potrebno stvoriti kako bi 3D- pisar pravilno ispisao model.



Slika 17. Mikroreaktori u računalnom programu Z-SUITE (*slicer*)

3.6 Uređaj za 3D-ispis

3.6.1 Zortrax M200

Zortrax M200 je 3D-pisac (slika 18) koji se temelji na tehnologiji proizvodnje rastaljenim filamentom (FFF). Dizajn pisaca se zasniva na pomičnim X i Y osima po kojima se kreće glava ekstrudera, a platforma na kojoj se odvija ispis modela za jedan sloj se spušta po Z osi. Zortrax M200 ima nekoliko dizajnerskih elemenata koji ga izdvajaju od ostalih pisaca. Postoji perforirana platforma za automatsko izravnavanje, visoka kvaliteta tehničke izvedbe, pomični bočni i prednji poklopci. Dimenzije platforme na kojoj se odvija ispis je 200 mm x 200 mm, a minimalna visina sloja koju može postići je (Z os) je 90 mikrona. Zbog velike preciznosti u ispisu prilikom pomaka po X i Y osi, M200 nadmašuje kvalitetu ispisa pisaca koji imaju mnogo manju visinu sloja od 90 mikrona. M200 je dizajniran za uporabu filamenata čiji promjeri sitno odstupaju od promjera 1,75 mm i kompatibilan je za većinu komercijalno dostupnih filamenata i laboratorijski izrađenih filamenata. Pisac koristi glavu koja izravno povlači filament i istiskuje ga kroz mlaznicu promjera 0,4 mm.

Ekstruder je opremljen s dvije točke zagrijavanja koje omogućavaju protok tekućeg materijala kroz mlaznicu na grijanu platformu. Prije početka 3D-ispisa, izrađuje se 3D model željenog objekta u CAD programu koji model pretvara u .STL, .obj, .3mf ili .dxf. datoteke. To su standardni formati datoteka koji su podržani od većine računalnih programa za 3D modele. U

.stl datoteci model se sprema kao skup trokuta koji se otvara u Z-SUITE aplikaciji. Nakon stvaranja .stl datoteke, ona se prebacuje na SD karticu koja se postavlja na odgovarajuće mjesto. Preko malog LCD zaslona, omogućeno je brzo kretanje po postavkama i direktan ispis sa SD kartice, a svako novije ažuriranje upravljačkog softvera Z-SUITE povećava brzinu i upotrebljivost jednostavnog sučelja. Koristeći zadane postavke, na početku se Zortraxova brzina ispisa čini relativno sporom u odnosu na neke druge 3D-pisače, no uspoređujući ga s ostalim pisačima dolazi se do zaključka je je Zortrax puno tiši prilikom ispisa zbog čega se dobiva dojam da je sporiji. Povećavanjem brzine ispisa, razina buke se blago povećava te kvaliteta ispisa ostaje jednako dobra.

Plastomerni polimerni materijal tiskanjem prolazi kroz glavu pisača gdje se zagrijava i tali. Mlaznicom se rastaljeni materijal nanosi na radnu podlogu (platforma), sloj po sloj. Odstupanja od zadanih dimenzijskih parametara u CAD modelu smanjuju se na način da temperatura pri kojoj materijal napušta mlaznicu bude blizu temperaturi taljenja kako bi pri izlasku iz mlaznice očvrstnuo u što kraćem vremenu. Nakon što je nanesen sloj materijala, radna podloga spušta se za razinu debljine sloja (po z osi) te započinje ekstrudiranje novog sloja materijala. Taj proces se ponavlja dok se ne izradi konačan model.



Slika 18. 3D-pisač Zortrax M200

3.7 Ispitivanje kemijske otpornosti cikloolefinskog kopolimera

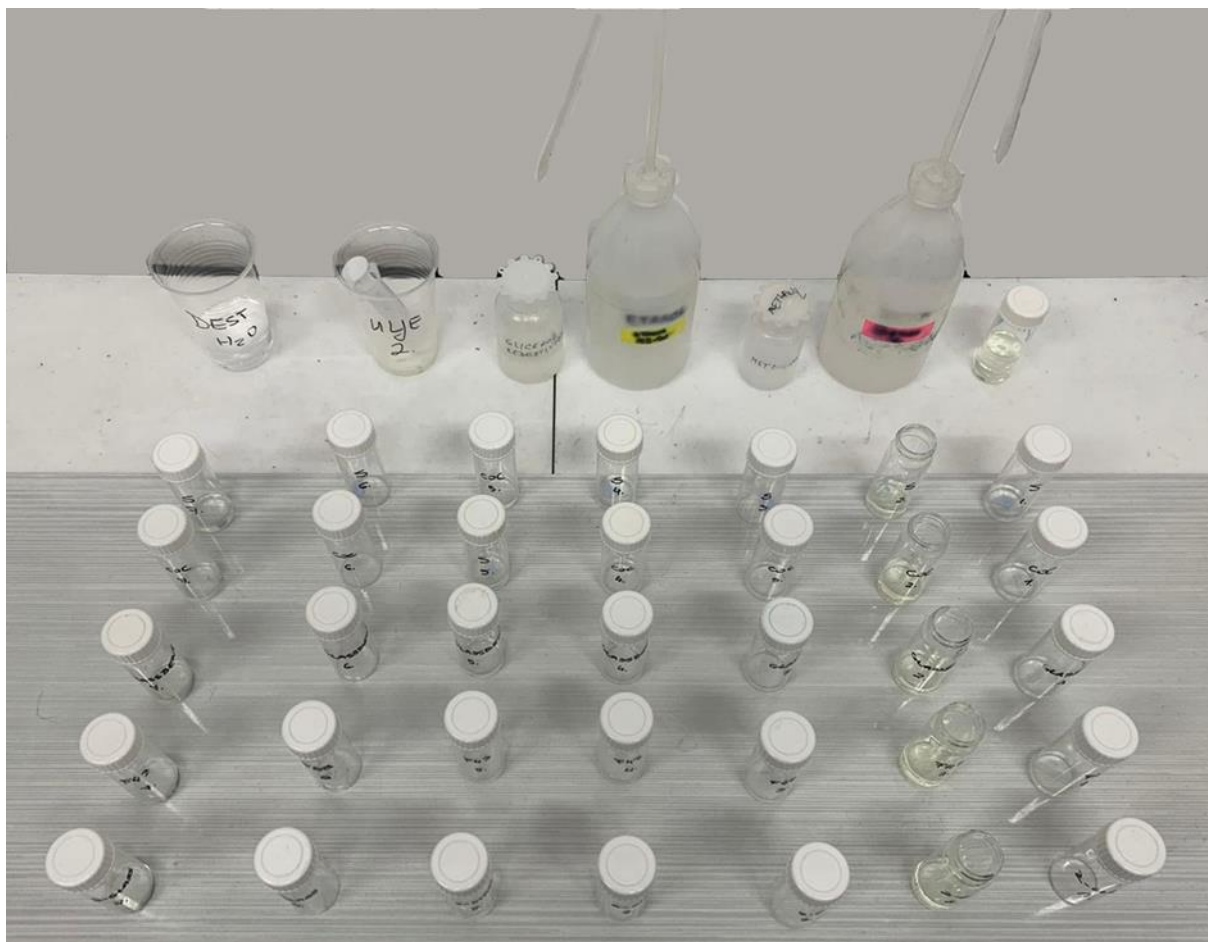
Kako bi se ispitala kemijska inertnost materijala, potrebno ga je izložiti testu bubrenja radi ispitivanja djelovanja različitih reagensa na materijal prije početka ispisa mikroreaktora. Otapanju polimera pretežito prethodi proces bubrenja gdje u prvom stupnju otapanja polimernih makromolekula dolazi do prodiranja otapala između polimernih makromolekula čime dolazi do stvaranja nabubrene gelaste mase. Polimer bubri zbog prisutnog otapala u polimeru, a nakon nekog vremena započinje spora difuzija polimernih molekula u otapalo te dolazi do potpunog razdvajanja molekula i nastajanja polimerne otopine. Određeni polimeri zbog svojih svojstava i strukture apsorbiraju otapalo, no ne dolazi do spontanog nastajanja otopine budući da se polimerni lanci ne odvajaju jedni od drugih u potpunosti. Topljivost i bubrenje polimera ovisi o kemijskoj prirodi polimera i otapala, fleksibilnosti i razgranatosti polimernih lanaca, molekulskoj masi polimera, kristalnosti polimera, umrežavanju i temperaturi. Stupanj bubrenja funkcija je vremena i ovisi ponajviše o molekulskoj masi koja je rezultat strukture lanaca i stupnja polimerizacije.

Tijekom procesa bubrenja, važno je odrediti stupanj bubrenja te kinetiku bubrenja. Proces bubrenja može se grafički prikazati tako da se u korelaciju stavi stupanj bubrenja i vrijeme. Stupanj bubrenja α je veličina definirana količinom apsorbiranog otapala po jedinici mase ili volumena polimera:

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0} = \frac{m - m_0}{m_0}$$

3.7.1 Test bubrenja

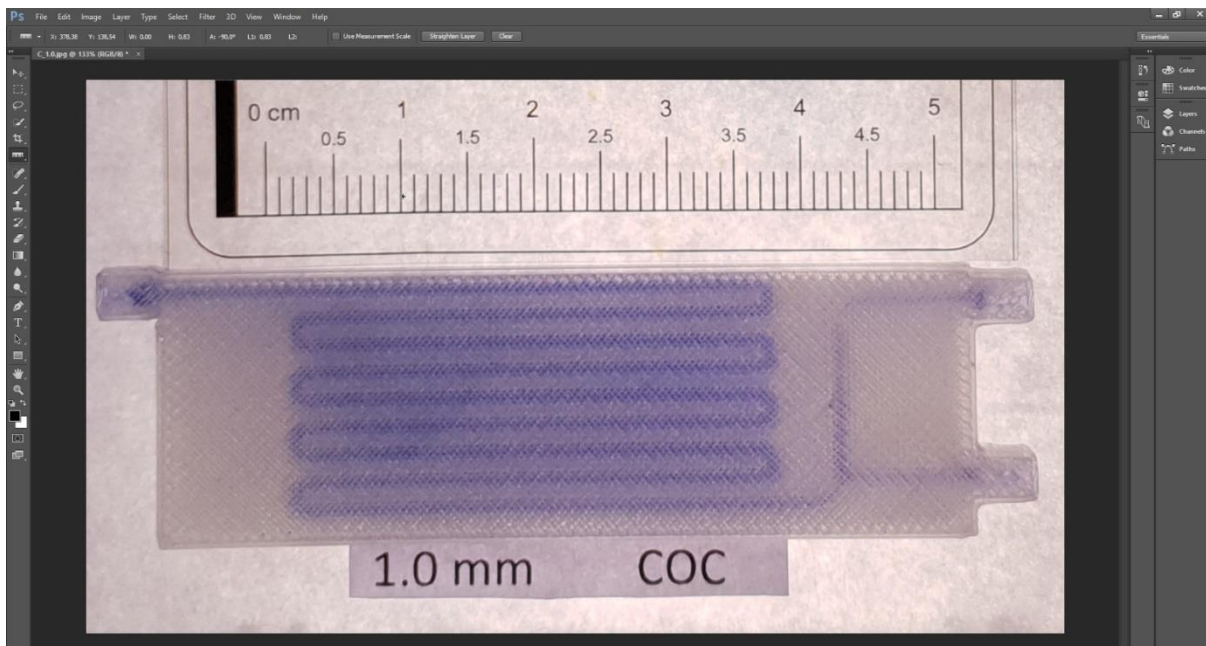
Kemijska otpornost cikloolefinskog kopolimera ispitivala se u demineraliziranoj vodi, biljnom ulju, metanolu, etanolu, acetonu, glicerolu te u biodizelu (FAME) kako je prikazano na slici 19. Ispitna tijela napravljena su u preši dimenzija 1 cm x 1 cm x 1 mm. Pripravljena ispitna tijela su izvagana na analitičkoj vagi kako bi se dobila početna masa, a zatim su stavljena u bočice u kojima se nalazilo pripremljeno otapalo. Ispitna tijela vagala su se u sljedećim vremenskim intervalima: 15 min, 30 min, 45 min, 60 min, 120 min, 180 min, 240 min te nakon 24h stajanja u otapalu.



Slika 19. Ispitivanje kemijske otpornosti cikloolefinskog kopolimera

3.7.2 Određivanje širine mikrokanala u mikroreaktorskom sustavu

Stvarna širina ispisanih mikroreaktorskih mikrokanala ispitana je pomoću programa Adobe Photoshop CC 2015 kako je prikazano na slici 20. Dimenzije kanala određene su iz fotografije mjerenjem piksela na ravnalu (referentna linija) te se korelirao odnos s obzirom koji broj piksela odgovara 1 mm i veličina mikrokanala koji su obojeni plavom bojom. Iz poznatih vrijednosti piksela i duljine promjera određivala se stvarna širina mikrokanala.



Slika 20. Određivanje stvarne širine mikrokanala

3.7.3 Određivanje reakcijskog volumena dobivenih mikroreaktora

Ispisani mikroreaktorski sustav ima dva ulaza (za reaktante) i jedan izlaz (za produkt). Reakcijski volumen započinje od mjesta gdje se susreću dva reaktanta koji prethodno nisu bili u kontaktu te do mjesta gdje produkt izlazi van čime se reakcija završava. Na slici 21, svjetlo sivom bojom označen je reakcijski volumen, dok je tamno sivom bojom označen volumen gdje reaktanti međusobno nisu u kontaktu. Volumen u kojem se odvija reakcija određen je vaganjem praznog mikroreaktora sa suhim kanalima i vaganjem mikroreaktora koji je ispunjen obojanim vodom i to samo od mjesta susreta dvaju reaktanta do izlaza produkta. Plava vodena otopina dovedena je u mikroreaktor pomoću šprica te se uklonio višak otopine s vanjske strane. Obojana vodena otopina pripravljena je otapanjem pigmenta *Cromasi Blue* te se za izračun reakcijskog volumena koristila samno gustoća čiste vode zbog pretpostavke da mala masa otopljenog pigmenta zanemarivo utječe na gustoću vode. Na izlaz je dodana teflonska cijev duljine 16,2 cm koja je služila za prijenos produkta u vijalu. Iz dobivene reakcijske mase i gustoće plavo obojane vode određen je reakcijski volumen, prema formuli:

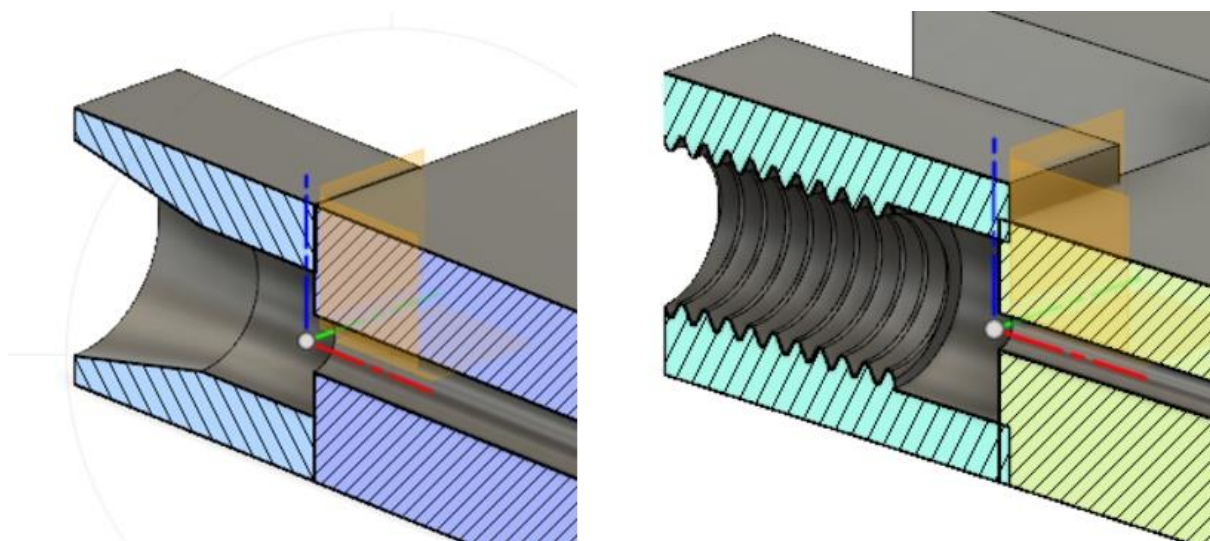
$$V_{\text{reakcijski}} = \frac{m(\text{puni}) - m(\text{prazni})}{\rho_{\text{vode}}}$$



Slika 21. Prikaz reakcijskog volumena mikrokanala (svjetlo siva boja)

3.8 Optimiranje konektora mikroreaktora

U svrhu dobivanja rastavljivog, nepropusnog i pouzdanog spoja testirana su dva različita načina spajanja mikroreaktora. Prvi tip spajanja (slika 22 (a)) mikroreaktora s polipropilenskim konektorima provodio se pomoću spajanja teflonske cijevi sa smolom na ulaze i izlaze mikroreaktora. Smola se umrežava pod utjecajem plavog lasera, a kasnije se sustav lako rastavlja. Drugi tip (slika 22 (b)) spajanja oponašao je spoj na komercijalnim konektorima s ferulama koje se koriste za HPLC uređaje. Kroz konektor je bila provučena teflonska cijev, a na mikroreaktoru su bili napravljeni navoji koji odgovaraju navojima konektora.



Slika 22. Prvi tip spajanja (a), drugi tip spajanja (b)

3.9 Sinteza biodizela

3.9.1 Sinteza biodizela u kotlastom reaktoru

U kotlastom reaktoru (slika 23) provedena je šaržna reakcije sinteze biodizela. Korištena je tikvica s okruglim dnom, magnetska miješalica i uljna kupelj. Uljna kupelj održavala je temperaturu reakcijske smjese na 60 °C dok je magnetna miješalica služila za osiguravanje homogenosti reakcijske smjese. Sinteza biodizela provodila se uz 1 % lužnatog katalizatora prema masi ulja, a količina metanola uzeta je prema stehiometrijskom molarnom omjeru iz literature te omjer metanol:ulje iznosi 6:1. Koristili su se literaturni podaci za iznos molarne mase suncokretova ulja jer nije izmjerena točna vrijednost, a ona je prema literaturi iznosa $M = 876,0 \text{ g/mol}$.³³

Stehiometrijski račun za sintezu biodizela:

$$m(\text{suncokretovo ulje}) = 90,0 \text{ g}$$

$$m(\text{KOH}) = 0,9 \text{ g}$$

$$M(\text{suncokretovo ulje}) = 876,0 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{CH}_3\text{OH}) = 32,0 \text{ g/mol}$$

$$\rho(\text{CH}_3\text{OH}) = 792,0 \text{ kg/m}^3 = 0,792 \text{ g/cm}^3$$

$$n(\text{CH}_3\text{OH}) : n(\text{ulje}) = 6 : 1$$

$$n(\text{CH}_3\text{OH}) = 6 \times n(\text{ulje}) = 6 \times 0,103 \text{ mol}$$

$$n(\text{CH}_3\text{OH}) = 0,618 \text{ mol}$$

$$m(\text{CH}_3\text{OH}) = n \times M = 0,618 \text{ mol} \times 32,0 \text{ g/mol}$$

$$m(\text{CH}_3\text{OH}) = 19,78 \text{ g}$$

$$\rho(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{m(\text{CH}_3\text{OH})}{V(\text{CH}_3\text{OH})} \Rightarrow V(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{m(\text{CH}_3\text{OH})}{\rho(\text{CH}_3\text{OH})}$$

Reakcijska smjesa za sintezu biodizela u kotlastom reaktoru je pripremljena prema izračunatim vrijednostima. Gravimetrijskom metodom na analitičkoj vagi izvagano je 90,0 g suncokretovog ulja te 0,900 g KOH koji se prije provedbe reakcije otopio u 19,818 g metanola. Metanol se vagao posljednji kako ne bi došlo do isparavanja. Reakcija se provodila na $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ pri 330 okr/min u uljnoj kupelji. Nakon završetka reakcije, reakcijska smjesa je prebačena u lijevak za odjeljivanje koji se upotrebljava za ekstrakciju tekućina kako bi se smjesa nastalih metilnih estera masnih kiselina (biodizel) odvojila od glicerola. Smjesa je 24h stajala u lijevku kako bi došlo do odjeljivanja sirovog biodizela od glicerinske faze koja u sebi sadrži neizreagirani metanol i kalijev hidroksid. Gornja faza u lijevku je biodizel (lipofilna faza), dok je donja faza vodena faza. Dobiveni biodizel služio je za pripravu otopina za dobivanje baždarnog dijagrama te mu je određen udio metilnih estera masnih kiselina i udio glicerola.



Slika 23. Šaržna reakcija biodizela

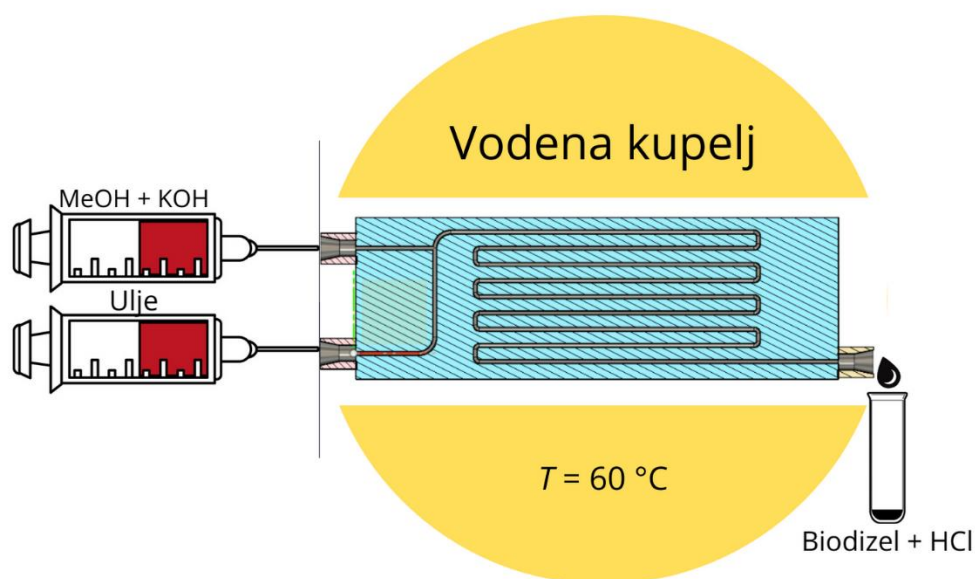
3.9.2 Sinteza biodizela u mikoreaktorima od cikloolefinskog kopolimera

Za sintezu biodizela ispitan je mikoreaktorski sustav od cikloolefinskog kopolimera koji je pokazao odličnu kemijsku otpornost na kemikalije koje se koriste za sintezu biodizela. Dobiveni su mikoreaktorski sustavi s različitim promjerom mikrokanala, a svaki proizvedeni mikoreaktor ima dva ulaza koji omogućuju odvojeno uvođenje suncokretovog ulja i metanola i jedan izlaz. Pomoću klipnih pumpi, u mikoreaktor se dodaju reaktanti: metanol s otopljenim KOH i suncokretovo ulje. Na izlazu u vijali nalazi se HCl ($c_{\text{HCl}} = 0,5 \text{ mol/L}$) kako bi se neutralizirao zaostali KOH. U radu su korištene injekcijske pumpe PHD 4400 Syringe Pump Series (Harvard Apparatus, SAD) te šprice koje imaju standardizirani način spajanja poznat pod nazivom BD *Luer-Lock*TM volumena 10 mL.

Proizvedeni mikoreaktori bili su smješteni u vodenoj kupelji na temperaturi od 60 °C, a grijanje i miješanje kupelji provodilo se na magnetskoj miješalici (slika 24). Prije početka reakcije, mikoreaktori su termostatirani na temperaturi od 60 °C, a u šprice su dodani reaktanti. Volumni omjer ulje:metanol iznosio je 4:1, uz korištenu koncentraciju kalijevog hidroksida od 1 % prema masi ulja. Produkt se skupljao u vijali te se prije analize, uzorak stavljao u centrifugu na 1 minutu kako bi došlo do odvajanja vodene faze odnosno klorovodične kiseline.

Omjeri protoka pojedinih procesnih struja reaktanata ($\mu\text{L}/\text{min}$) bili su postavljeni na temelju omjera reaktanata korištenih u pokusu sinteze biodizela u kotlastom reaktoru, a mijenjali su se ovisno o vremenima zadržavanja reakcije smjese i reakcijskog volumena.

Sinteza je provedena u četiri mikoreaktora različitih promjera mikrokanala, a konektori su se spajali pomoću spoja koji uključuje umrežavanje smole plavim laserom čija je valna duljina 405 nm. Ispitana je sinteza u mikoreaktorskim sustavima s kružnim poprečnim presjecima od 1,0 mm, 0,8 mm, 0,5 mm i 0,3 mm. Zbog neprohodnosti kanala, mikoreaktor s mikrokanalima od 0,2 mm nije ispitan za sintezu biodizela. Svi mikoreaktori imaju jednaku duljinu cijevi te su ispitani pri istim reakcijskim uvjetima. Vremena zadržavanja (τ) bila su: 0,5 min, 1 min, 2 min, 4 min i 10 min.



Slika 24. Sinteza biodizela u mikroreaktorima

3.10 Karakterizacija biodizela

3.10.1 FTIR analiza

Konverzija biodizela određena je na infracrvenom spektrofotometru s Fourierovom transformacijom signala PerkinElmer Spectrum One opremljen s ATR (prigušena totalna refleksija, engl. *attenuated total reflection*) dodatkom (slika 25). Za FTIR analizu pripremljene su baždarne otopine miješanjem različitih volumena biodizela dobivenog u kotlastom reaktoru i suncokretovog ulja, a iz dobivenih jednadžbi pravca računala se konverzija. Automatskim pipetama dodavali su se izračunati volumeni biodizela i suncokretovo ulja tako da je ukupni volumen bio 1 mL na način da su uzorci vagani na analitičkoj vagi. Iz razlike masa odredili su se maseni udjeli biodizela u uzorcima. Na dobivenim spektrogramima ulja i biodizela prikazana su odstupanja odnosno visina signala ovisno o koncentraciji biodizela i ulja, ali i karakteristični signali za biodizel i ulje.

Tablica 1. Korišten maseni udio biodizela za izradu baždarnog dijagrama

Uzorak	w (biodizel)
0	0,0000
10	0,0943
20	0,1910
30	0,2696
50	0,4737
70	0,6558
80	0,7813
90	0,8986
99	0,9869
100	1,0000

Dobiveni uzorci iz mikroreaktora, uzimali su se iz sredine vijale budući da je na površini bilo prisutno zaostalo ulje, te su se snimali u području od 4000 cm^{-1} do 600 cm^{-1} baš kao i baždarne otopine. Sa snimljenim serijama uzoraka, snimljeni su spektri čistog biodizela i ulja koji su služili kao reference.



Slika 25. Infracrveni spektrofotometar s Fourierovom transformacijom signala PerkinElmer Spectrum One opremljen s ATR dodatkom

3.10.2 GC analiza

Analiza produkta provodila se na plinskom kromatografu (Shimadzu GC-2014, Japan) s FID detektorom (slika 26), a korištena je kolona Zebron ZB-Wax ($L = 30$ m, I.D. 0,53 mm, $d = 1,00$ μm , Phenomenex, SAD). Analiziran je udio metilnih estera masnih kiselina u sintetiziranom biodizelu. Jednu minutu provodi se zagrijavanje uzoraka na temperaturi od 180 °C dok FID detektor radi na temperaturi od 240 °C. Trajanje analize za jedan uzorak iznosi 15 minuta, a kao plin nosioc koristi se dušik (protok na koloni: 2,41 mL/min, ukupni protok: 14,5 mL/min, $p = 22,4$ kPa). Uzorci su razrijeđeni 100 puta, a kao otapalo se pri određivanju koncentracije FAME koristio etanol. Prije početka analize, uzorci su homogenizirani na Vortex miješalici te profiltrirani za što su se koristili nesterilni Hydrophobic PTFE Syringe filteri s veličinama pora od 0,45 μm , promjera 25 mm.



Slika 26. Plinski kromatograf (GC) Shimadzu GC-2014 s FID detektorom³⁴

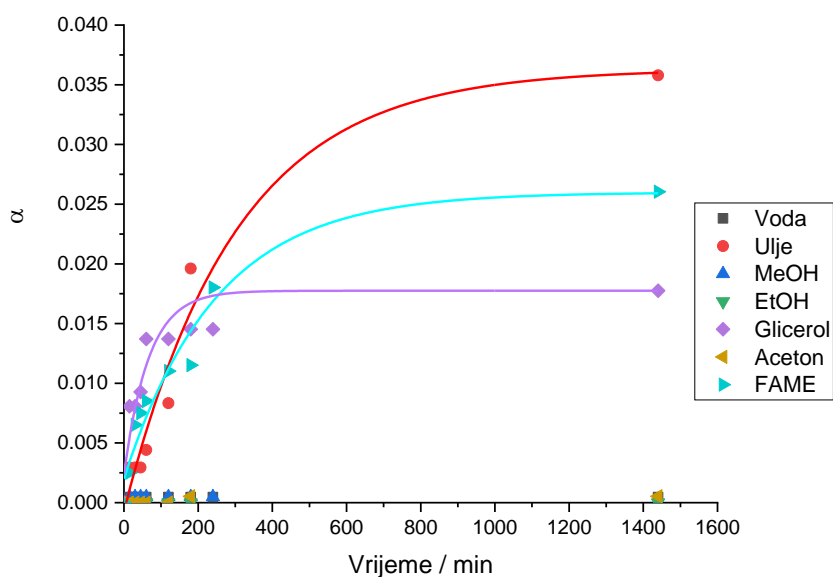
4 REZULTATI I RASPRAVA

4.1 Rezultati testa bubrenja

U tablici 2 prikazani su rezultati ispitivanja kemijske otpornosti korištenog cikloolefinskog kopolimera na demineraliziranu vodu, suncokretovo ulje, metanol, etanol, glicerol, aceton i FAME. Iz rezultata prikazanih u tablici i na slici 27 može se primijetiti kako ne dolazi do bubrenja materijala u vodi budući da je stupanj bubrenja za sva vremena jednak nuli. Ista ovisnost primjećuje se prilikom ispitivanja materijala u metanolu i etanolu. Rezultati ispitivanja u acetonu pokazuju da minimalno bubrenje cikloolefinskog kopolimera započinje tek između 120 minute i 180 minute te je tada postignut i maksimalan stupanj bubrenja. Bubrenje COC-a u ulju započinje unutar prvih 15 minuta te stupanj bubrenja tada iznosi 0,003. Maksimalan stupanj bubrenja COC-a u ulju postignut je nakon 24h s iznosom od 0,036. Iste korelacije primijećene su prilikom ispitivanja kemijske otpornosti COC-a u glicerolu i FAME-i, odnosno bubrenje i za ta otapala započinje unutar prvih 15 minuta te su maksimumi stupnja bubrenja zabilježeni nakon 24h.

Tablica 2. Rezultati testa bubrenja za COC

COC							
t/min	α (voda)	α (ulje)	α (MeOH)	α (EtOH)	α (glicerol)	α (aceton)	α (FAME)
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
15	0,000	0,003	0,000	0,000	0,008	0,000	0,003
30	0,000	0,003	0,000	0,000	0,008	0,000	0,007
45	0,000	0,003	0,000	0,000	0,009	0,000	0,008
60	0,000	0,004	0,000	0,000	0,014	0,000	0,009
120	0,000	0,008	0,000	0,000	0,014	0,000	0,011
180	0,000	0,020	0,000	0,000	0,015	0,001	0,012
240	0,000	/	0,000	/	0,015	/	0,018
1440	0,000	0,036	0,000	0,000	0,018	0,001	0,026

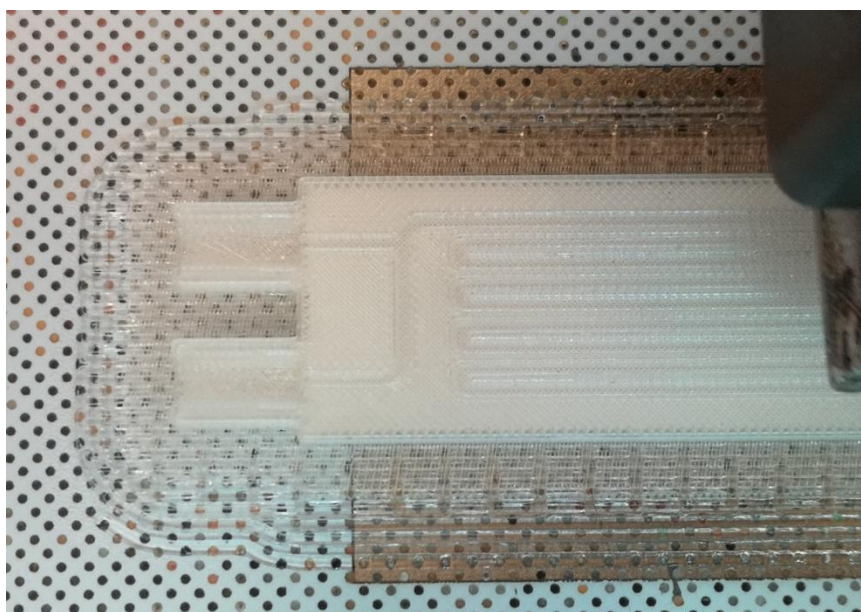


Slika 27. Grafički prikaz rezultata testa bubrenja za COC

Zbog svog olefinskog karaktera, cikloolefinski kopolimer otporan je na reakcije hidrolize te samim time na polarna otapala (visoka dielektrična konstanta) poput vode, metanola, etanola, acetona, kiselina i lužina. Ukoliko cikloolefinski kopolimer dolazi u doticaj s nepolarnim otapalima poput toluena, ulja, glicerola, nafte itd., od izuzetnog je značaja poznavanje uvjeta primjene materijala. Kemijska otpornost COC-a na nepolarna otapala treba se ispitati prije krajnje uporabe, a upravo TOPAS COC prema specifikacijama pokazuje lošu kemijsku otpornost na nepolarna otapala među kojima je i oleinska nezasićena masna kiselina koju pronalazimo u biljnom ulju. Oleinska kiselina vezana je s glicerolom u ester triolein, a dobiveni rezultati u tablici 2 potvrđuju kemijsku nestabilnost COC-a kako u ulju tako i u glicerolu i FAME. Prema literaturnim podacima³², COC u vodi, metanolu, etanolu i acetonu može dobiti do 3 % povećanje mase prilikom ispitivanja u navedenim otapalima ili može doći do gubitka mase od 0,5 % od početne mase uzorka. Navedeni iznosi potvrđuju kemijsku otpornost cikloolefinškog kopolimera na ispitana polarna otapala te da ne dolazi do promjene mehaničkih svojstava. Ispitivanjem kemijske otpornosti COC-a u nepolarnim otapalima, prema literaturi, dolazi do povećanja mase od 8 % ili do smanjenja mase od 5 % od početne mase uzorka dok je istežanje pri lomu smanjeno za 50 %.³²

4.2 Rezultati ispisa mikroreaktora od cikloolefinskog kopolimera

Ispitana je mogućnost 3D-ispisa prohodnih mikroreaktora različitih promjera mikrokanala od cikloolefinskog kopolimera. Filament za FFF pisač izrađen je pomoću jednopužnog laboratorijskog ekstrudera Noztek Pro te je ekstrudirani filament uspješno implementiran u 3D- pisač. Ispisani su mikroreaktorski sustavi sljedećih promjera mikrokanala: 1,0 mm, 0,8 mm, 0,5 mm, 0,3 mm i 0,2 mm. Pomoću intenzivno plavo obojane vodene otopine provjerena je prohodnost mikrokanala odmah nakon uspješnog ispisa te su svi mikroreaktori bili prohodni. Međutim, nakon stajanja i ne korištenja, mikroreaktorski sustav promjera mikrokanala 0,2 mm postaje neprohodan i zato se nije koristio za daljnje ispitivanje utjecaja promjera mikrokanala na konverziju sinteze biodizela. Razlog tome je začepljenje mikrokanala nečistoćama tijekom stajanja. Na slici 28 prikazan je presjek mikroreaktora gdje se jasno vidi prohodnost mikrokanala tijekom procesa 3D-ispisa.



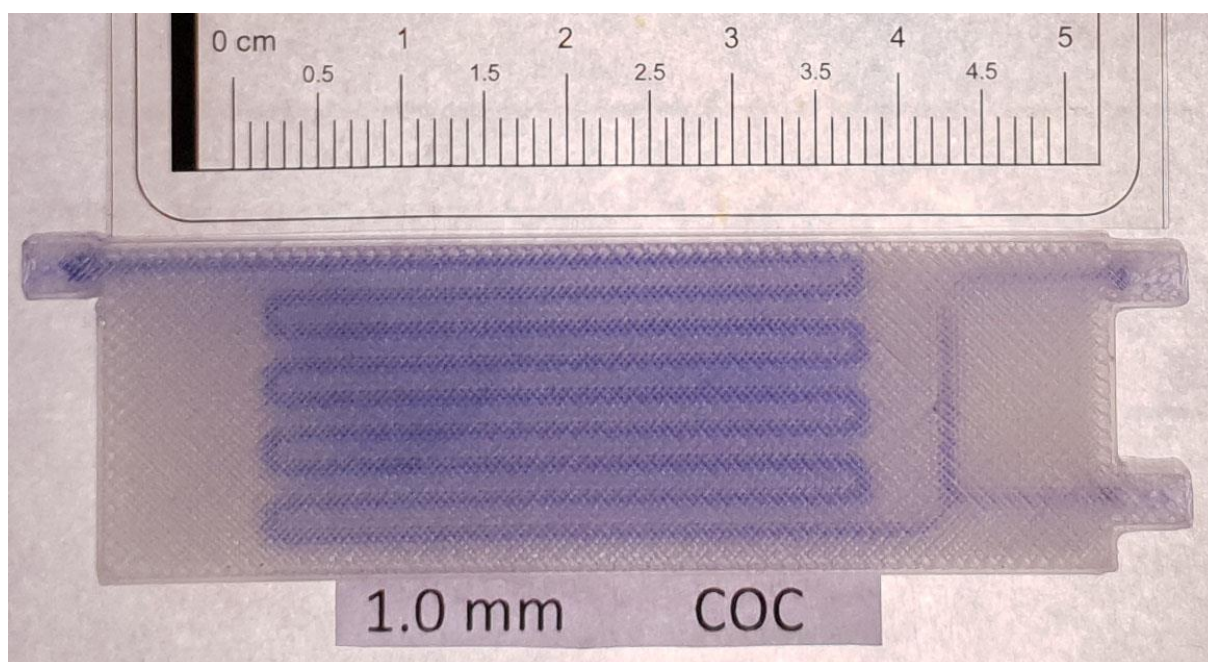
Slika 28. Prohodni mikrokanali mikroreaktorskog sustava tijekom 3D-ispisa

Pronalaskom optimalnih uvjeta za 3D-ispis mikroreaktora od cikloolefinskog kopolimera, ispitana je mogućnost ispisa mikroreaktora različitih dimenzija mikrokanala. Prilikom optimiranja uvjeta, u obzir se uzela temperatura taljenja cikloolefinskog kopolimera koja prema specifikacijama proizvođača iznosi 240 °C. Kako bi se poboljšale adhezijske interakcije podloge na kojoj se vrši ispis i ispisanog materijala, optimirana je temperatura podloge na 30 °C, no tijekom ispisa uočeno je da dolazi do odljepljivanja materijala od podloge. Na podlogu 3D-pisača stavljena je folija na bazi poliolefina (komercijalna polipropilenska folija) te su se time poboljšale adhezijske interakcije, odnosno došlo je do određenih kohezijskih

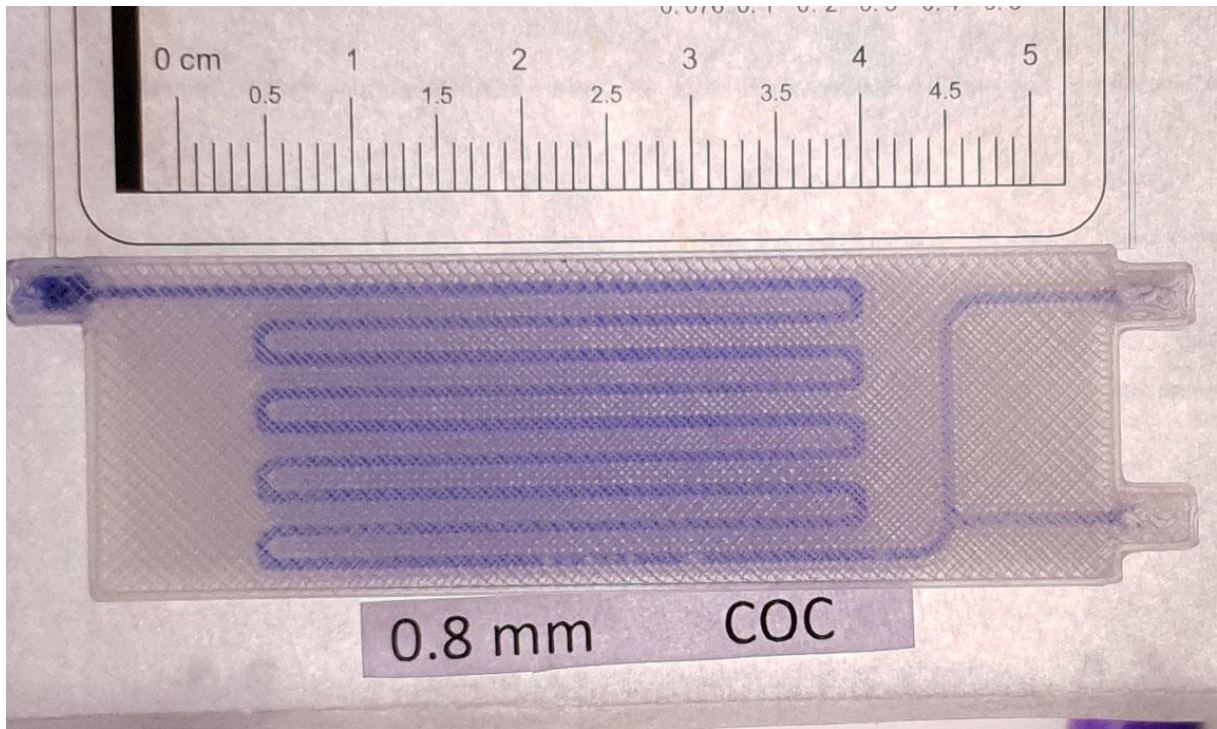
interakcija budući da su COC i primijenjena folija na bazi olefina. U tablici 3 prikazani su uvjeti 3D-ispisa za mikroreaktorski sustav od cikloolefinskog kopolimera, a od slike 29 do slike 33 prikazani su uspješno ispisani mikroreaktori s prohodnim mikrokanalima.

Tablica 3. Optimiranje uvjeta na Zortrax 3D-pisaču za COC

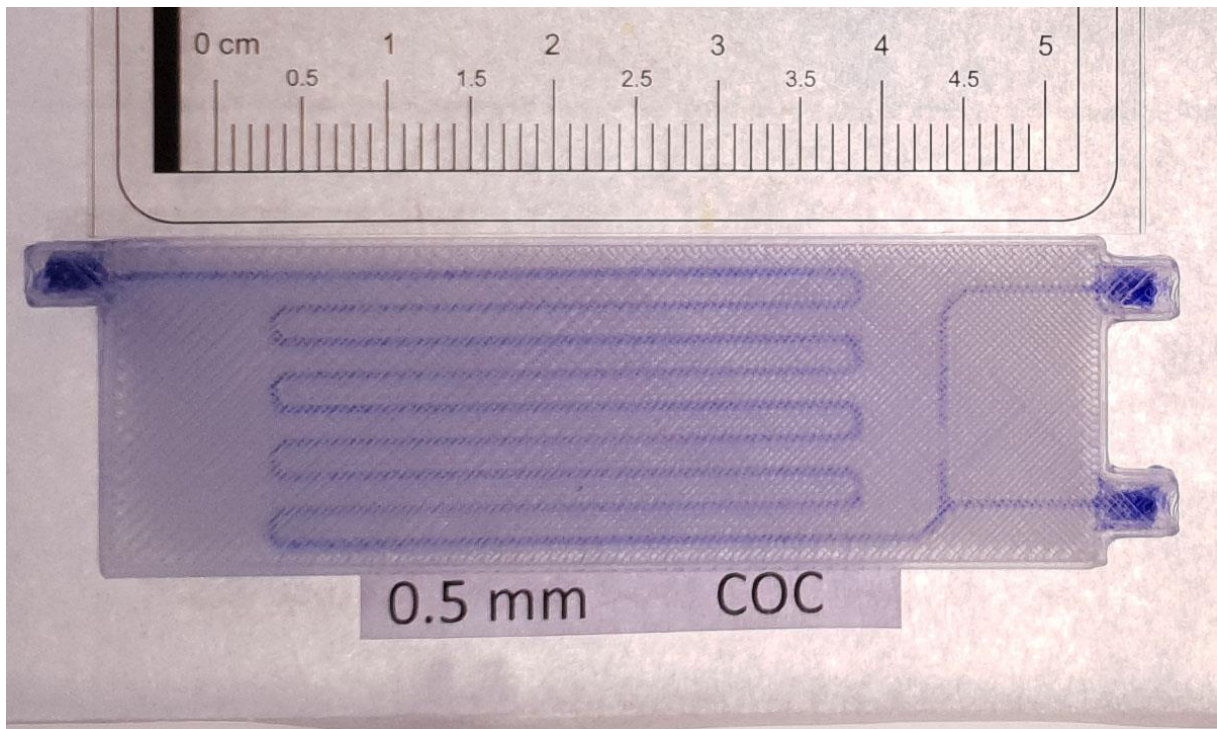
Materijal	Postavke	Temperatura ekstruzije (°C)	Temperatura platforme (°C)	Dodatne postavke	Promjer mikrokanala (mm)	Prohodnost kanala
COC	External materials (PETG-based filament)	235	30	/	1,0	+
					0,8	+
					0,5	+
					0,3	+
					0,2	+
					0,1	-



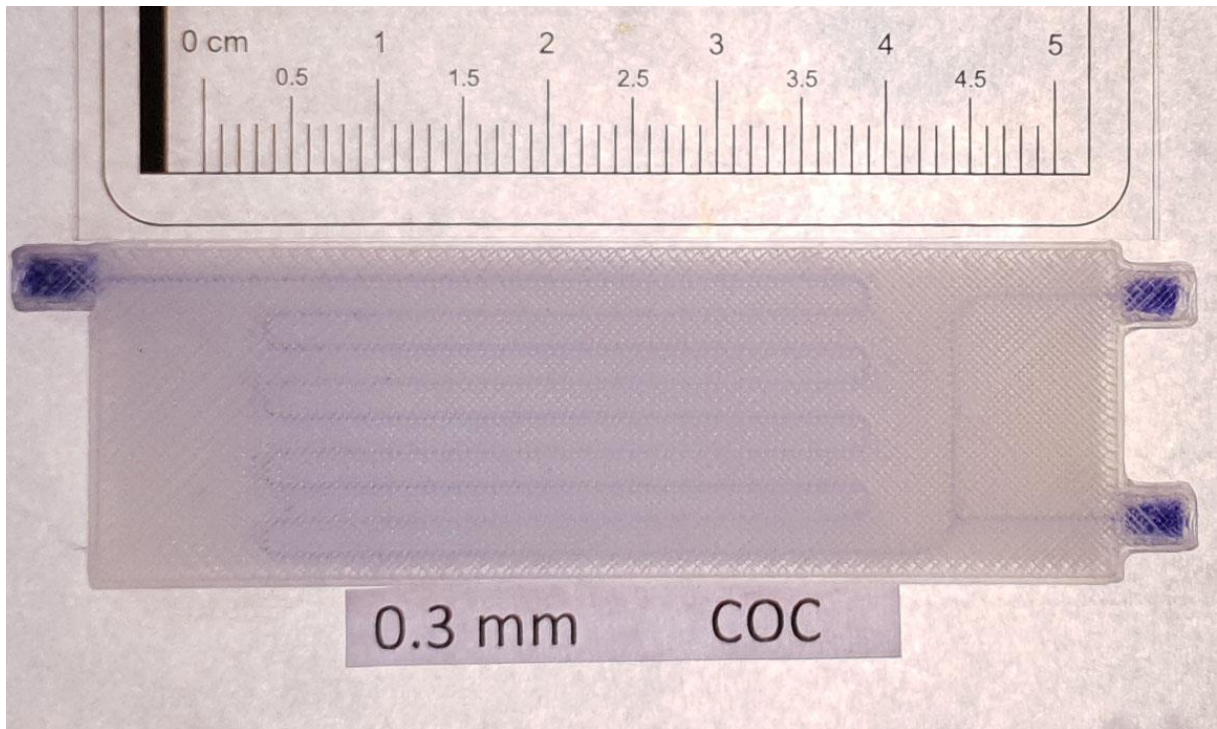
Slika 29. Primjer izrađenog modela mikroreaktora promjera mikrokanala 1,0 mm od COC materijala



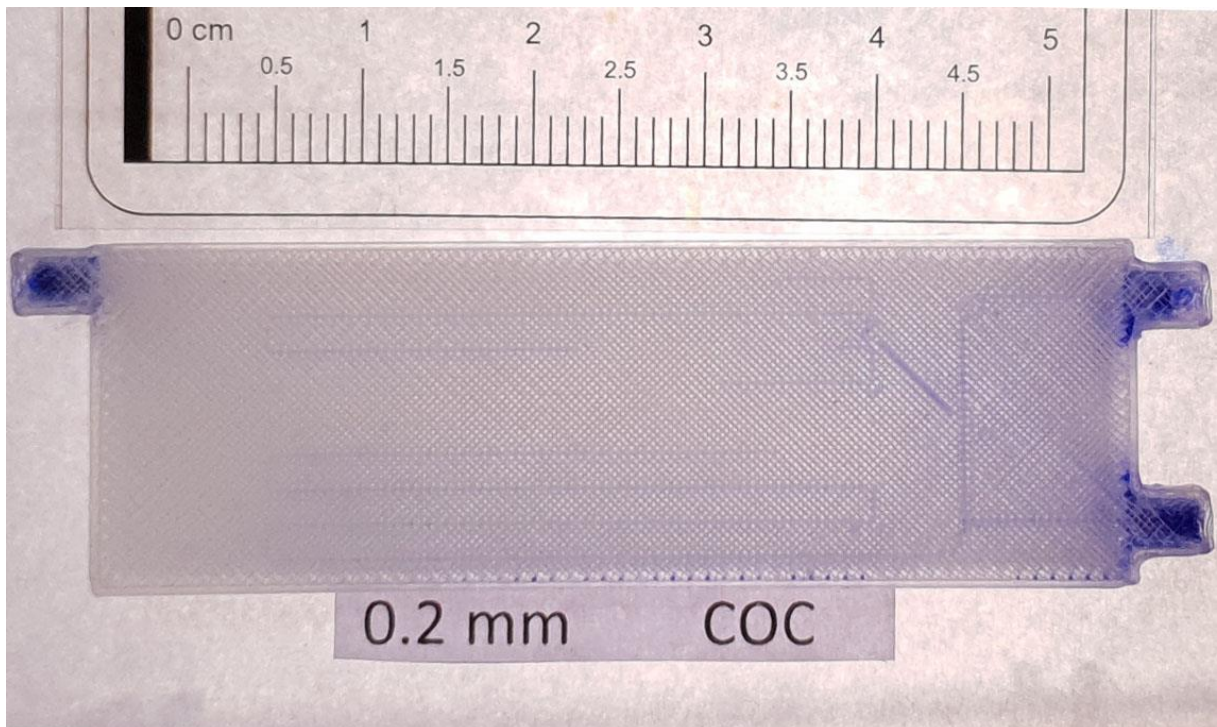
Slika 30. Primjer izrađenog modela mikoreaktora promjera mikrokanala 0,8 mm od COC materijala



Slika 31. Primjer izrađenog modela mikoreaktora promjera mikrokanala 0,5 mm od COC materijala



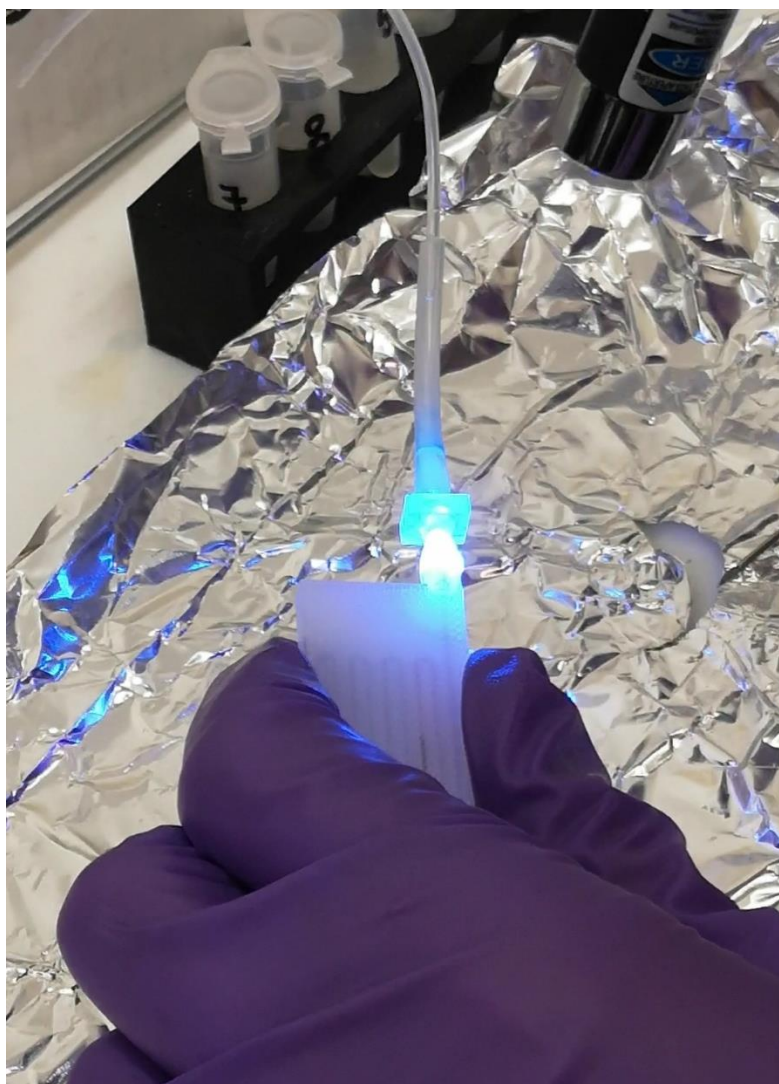
Slika 32. Primjer izrađenog modela mikroreaktora promjera mikrokanala 0,3 mm od COC materijala



Slika 33. Primjer izrađenog modela mikroreaktora promjera mikrokanala 0,2 mm od COC materijala

4.2.1 Rezultati optimiranja konektora mikroreaktora

Glavni zahtjevi prilikom optimiranja konektora mikroreaktora s teflonskim cijevima jesu ti da spoj bude lako rastavljiv, pouzdan, da ne dolazi do propuštanja prilikom ulaska reaktanata pod visokim tlakom te da je kemijski inertan. Prilikom spajanja PEEK konektora na mikroreaktore uočeno je da dolazi do propuštanja reaktanata uslijed visokih tlakova te zbog skupljanja plastomernih materijala tijekom hlađenja dolazi i do promjena dimenzija navoja unutar mikroreaktorskog sustava. Nastavno, odlučeno je da se taj tip spajanja neće koristiti. Izabran je tip spajanja sa polipropilenskim konektorima i smolom koja se stavljala na predviđeno mjesto gdje ulaze reaktanti i teflonska cijev spojena na *Luer Lock* šprice. Nakon postavljanja sustava šprica-teflonska cijev na mikroreaktorski sustav, stavljala se *clear* smola koja očvršćuje pod utjecajem plavog lasera.



Slika 34. Spajanje konektora s mikroreaktorom pomoću smole i plavog lasera

Tijekom sinteze biodizela došlo je do pucanja dijelova mikroreaktora na kojem su bili spojeni konektori (slika 35). Razlog je velika krtost cikloolefinskog kopolimera, visoki tlakovi na spojeni sustav te mogući kemijski utjecaj smole i svjetla na ostala mehanička svojstva materijala. Ispisani su novi mikroreaktorski sustavi, a prije stavljanja smole, dijelovi mikroreaktora gdje se stavlja smola obloženi su teflonskom folijom kako bi se spriječio mogući kemijski utjecaj smole na mehaniku materijala. S modificiranim tipom spajanja (slika 35, posljednji mikroreaktor), uspješno je provedena sinteza u mikroreaktorskim sustavima.



Slika 35. Mikroreaktori koji nisu za daljnju uporabu i mikroreaktor s modificiranim načinom spajanja

4.3 Određivanje stvarnog promjera mikrokanala

Dobivenim mikroreaktorima mjerila se stvarna širina mikrokanala kako bi se dobiveni mikroreaktori mogli koristiti za sintezu FAME. Da bi se rezultati konverzije mogli prikazati u ovisnosti o vremenu zadržavanja potrebno je poznavati točne dimenzije mikroreaktora. Mjerenje stvarnog promjera mikrokanala rađeno je analizom fotografije u programskog paketu Photoshop na način da su se mjerili pikseli kanala. Rezultati su prikazani u tablici 4. Iz dobivenih rezultata vidljivo je da je stvarni promjer mikrokanala manji za mikroreaktorske sustave od 1 mm, 0,8 mm, 0,5 mm manji te veći za sustave koji imaju promjer mikrokanala 0,3 mm i 0,2 mm. Nastavno se zaključuje da se smanjenjem traženih dimenzija smanjuje i rezolucija 3D-pisača, odnosno pisač ispisuje najbolju kvalitetu koju posjeduje. Za slučajeve gdje su stvarni promjeri manji od traženih, objašnjenje može biti u skupljanju materijala prilikom hlađenja pri čemu dolazi do smanjenja dimenzija 3D-ispisanih dimenzija.

Tablica 4. Stvarni promjer mikrokanala dobivenih mikroreaktora

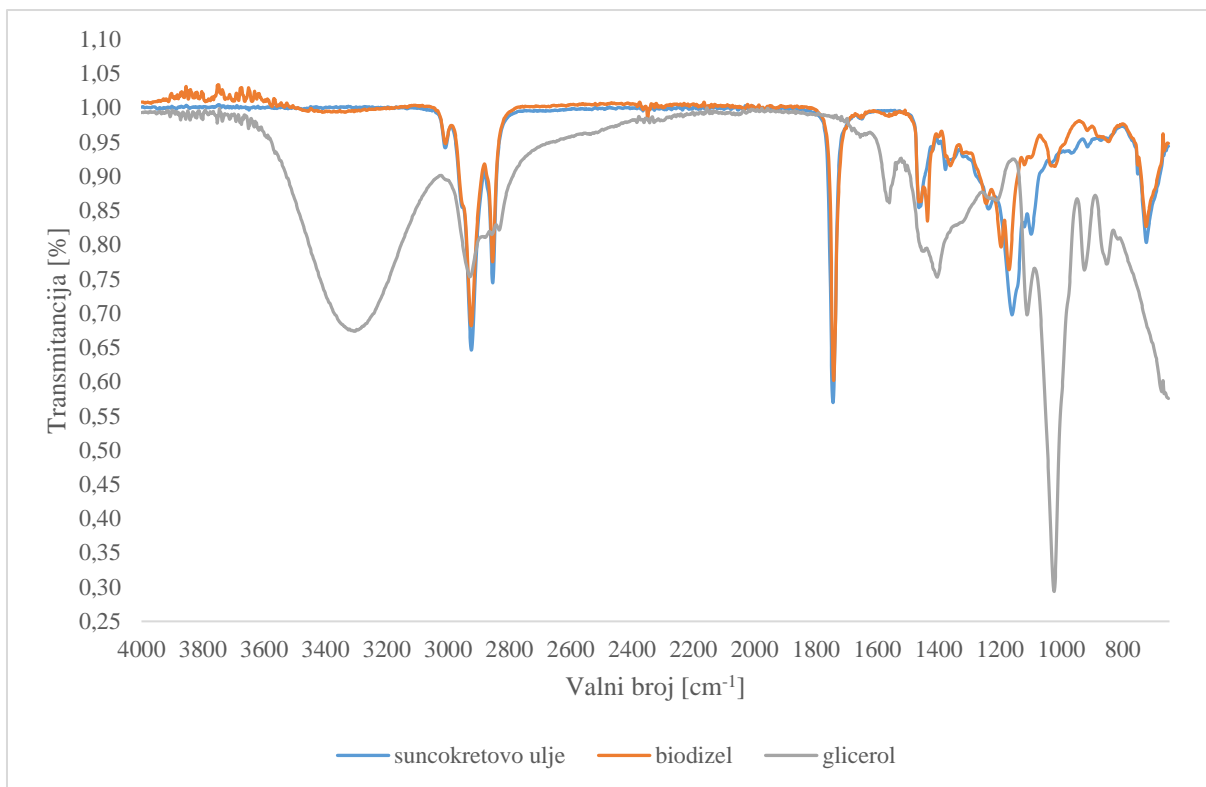
Materijal	Promjer kanala u 3D modelu	1 cm / piksel	1 mm / piksel	Stvarni promjer kanala / piksel	Standardna devijacija promjera kanala / piksel	Stvarni promjer kanala / mm	Standardna devijacija promjera kanala / mm
COC	1,0	161,0	16,1	12,9	1,2	0,80	0,10
	0,8	164,0	16,4	10,1	0,7	0,61	0,09
	0,5	170,0	17,0	7,3	0,5	0,43	0,04
	0,3	166,0	16,6	6,0	0,7	0,36	0,03
	0,2	164,0	16,4	4,6	0,3	0,28	0,04

4.5 Određivanje konverzije FTIR-om

Određivanje konverzije biodizela provodilo se infracrvenim spektrofotometrom s Fourierovom transformacijom signala. FTIR spektroskopija pruža podatke o većini ključnih funkcionalnih skupina koje nastaju ili nestaju pod utjecajem reakcije kao npr. gubitak i stvaranje esterskih veza, -OH skupina itd. Iz FTIR spektrograma ulja i biodizela, vidljive su karakteristične vrpce po kojima se suncokretovo ulje i biodizel razlikuju. Vrhovi karakterističnih vrpca za biodizel su na 1436 cm^{-1} , 1196 cm^{-1} i na 1099 cm^{-1} . Vrpca na 3327 cm^{-1} odgovara vibraciji -O-H istezanja

i karakteristična je za alkohole i fenole, a u ovom slučaju za glicerol. U koncentriranijim otopinama, hidroksilne skupine su povezane vodikovim vezama jedne s drugima, a oblik vrpce i njezin položaj ovisit će osim o prisutnosti vodikovih veza i o polarnosti otapala. Energija istezanja veze veće su od energija potrebnih za savijanje ili zakretanje kuta te su time frekvencije tih vibracija većih vrijednosti. Istezanje veze funkcionalne skupine pojavljuje se iznad 1500 cm^{-1} , dok se savijanje kuta pojavljuje ispod te vrijednosti.³⁵

Područje u spektru na 1099 cm^{-1} odgovara $\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}$ asimetričnom savijanju te je ta vrpca karakteristična za ulje, odnosno vibracija istezanja veze $\text{C}-\text{O}$ estera rezultat je dvije asimetrične spregnute vibracije: $\text{C}-(\text{C}=\text{O})-\text{O}$ i $\text{O}-\text{C}-\text{C}$. $\text{O}-\text{C}-\text{C}$ vrpca estera primarnih alkohola pojavljuje se od 1641 cm^{-1} do 1031 cm^{-1} , a ona sekundarnih alkohola oko 1100 cm^{-1} . Povećanjem udjela biodizela u tom području dolazi do porasta transmitancije. Druga karakteristična vrpca kod karakterizacije biodizela je ona na 1196 cm^{-1} te to područje odgovara $\text{O}-\text{CH}_3$ istezanju metilne skupine. Metilni esteri dugolančanih masnih kiselina imaju tri vrpce pri 1250 cm^{-1} , 1205 cm^{-1} i 1175 cm^{-1} od čega je ona kod 1175 cm^{-1} najjača. Povećanjem udjela biodizela, u tom području dolazi do opadanja transmitancije. Treća karakteristična vrpca je na 1436 cm^{-1} i ona odgovara asimetričnom savijanju $-\text{CH}_3$ metilne skupine i tu dolazi do opadanja transmitancije. Karakteristično za metilne skupine je vibracija savijanja kuta na 1375 cm^{-1} (simetrično) na 1450 cm^{-1} (asimetrično). FTIR spektri za suncokretovo ulje, biodizel i glicerol prikazani su na slici 36, dok je dio spektara baždarnih otopina različitih koncentracija biodizela prikazan na slici 37.³⁵



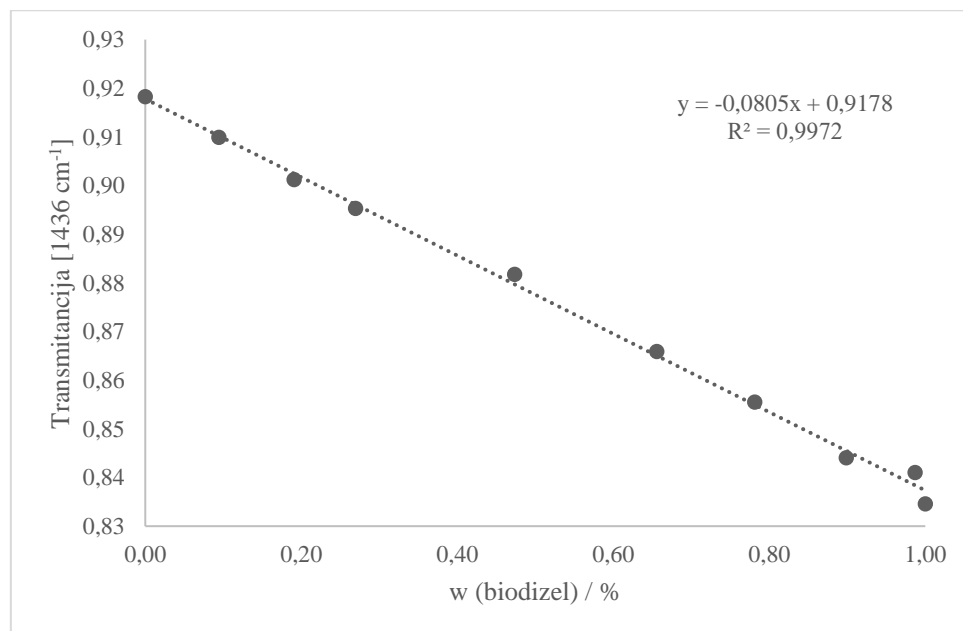
Slika 36. FTIR spektri suncokretovog ulja, biodizela i glicerola



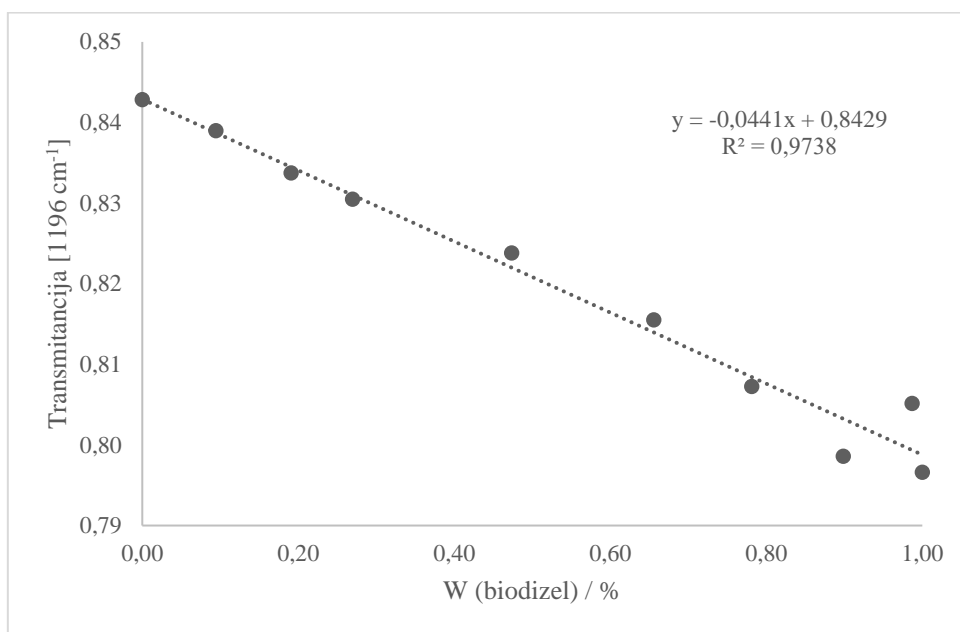
Slika 37. Dio FTIR spektara baždarnih otopina različitih koncentracija biodizela

Kako bi se odredio udio biodizela dobivenog u mikroreaktorskome sustavu, pripremljene su baždarne otopine s različitim koncentracijama suncokretovog ulja i iz njega dobivenog biodizela u kotlastom reaktoru. Tako dobiveni biodizel koristio se kao referentna vrijednost za izračun konverzije. Baždarni pravac određen je mjerenjem transmitancija različitih poznatih koncentracija, a dobivene vrijednosti bile su u rasponu baždarnog dijagrama. Izradom baždarnog dijagrama utvrđeno je da signali u područjima oko 1436 cm^{-1} i 1099 cm^{-1} pokazuju linearni odziv ovisnosti masenog udjela biodizela budući da je kod navedenih baždarnih dijagrama vrijednost R^2 veća od 0,99. Takav linearni odziv nije dobiven za vrpču na 1196 cm^{-1} s obzirom da na tom području R^2 iznosi 0,97. Baždarni dijagrami prikazani su na slikama 38, 39 i 40.

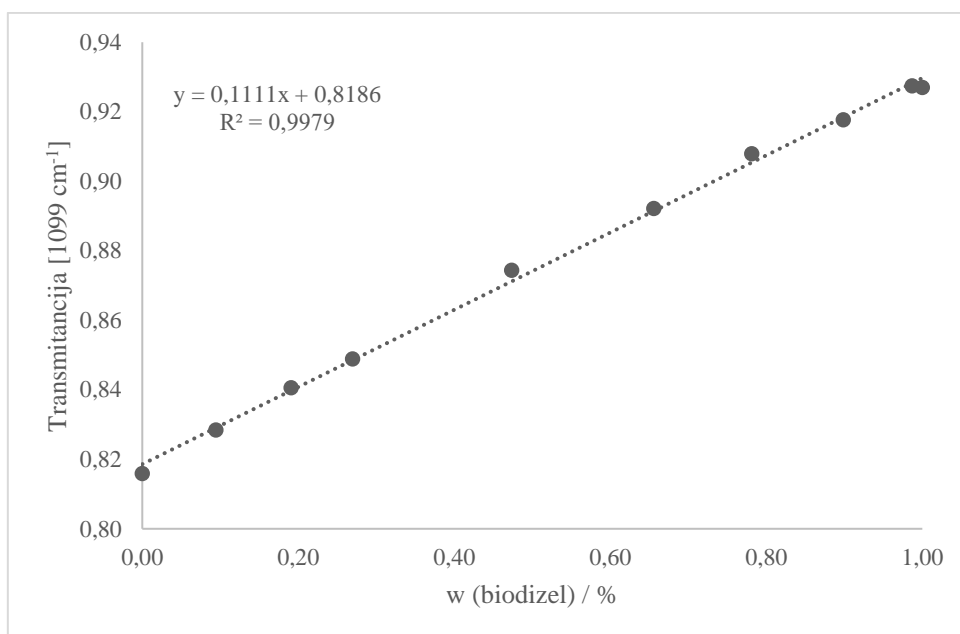
Vrijednost transmitancije vrha na 1099 cm^{-1} izabrana je za praćenje konverzije jer pokazuje najveću promjenu vrijednosti transmitancije o koncentraciji te ima i najlinearniji odziv gdje je $R^2 = 0,9979$. Međutim, prilikom određivanja koncentracije biodizela u uzorcima koji su dobiveni sintezom u mikroreaktoru, uočena su odstupanja u vrijednostima transmitancije referentnih uzoraka zbog pomaka na baznoj liniji. Posljedično s tim, svaki dan su snimljeni novi spektri za suncokretovo ulje i biodizel prilikom analize uzoraka dobivenih u mikroreaktorskim sustavima te su na temelju toga izrađeni novi baždarni pravci iz kojih je dobivena jednadžba pravca prema kojoj se izračunavala konverzija biodizela.



Slika 38. Baždarni dijagram ovisnosti transmitancije o udjelu biodizela za vrpču s vrhom na 1436 cm^{-1}



Slika 39. Baždarni dijagram ovisnosti transmitancije o udjelu biodizela za vrpcu s vrhom na 1196 cm⁻¹



Slika 38. Baždarni dijagram ovisnosti transmitancije o udjelu biodizela za vrpcu s vrhom na 1099 cm⁻¹

4.6 Analiza strujanja u cikloolefinskom kopolimernom mikroreaktoru

Provedena je KOH-katalizirana sinteza biodizela u cijevnim mikroreaktorima s unutarnjim promjerima od 1,0 mm, 0,8 mm, 0,5 mm i 0,3 mm (slika 39). Ispitan je utjecaj volumnog omjera ulje:metanol koji iznosi 4:1, vrijeme zadržavanja, reakcijske temperature i dimenzija mikrokanala na konverziju biodizela.

Prilikom provođenja sinteze biodizela u cikloolefinskom mikroreaktoru razvijeno je segmentirano strujanje. Navedeno strujanje bilo je prisutno u svim mikroreaktorima pri svim vremenima zadržavanja. Razvijeni profil strujanja odgovara volumnom omjeru ulje:metanol. Tablica 5 prikazuje izračunate protoke reaktanata s obzirom na reakcijski volumen mikroreaktora i gustoću reaktanata te Reynoldsove brojeve. Za izračunavanje Reynoldsovog broja korišteni su sljedeći literaturni podatci:

1. kinematička viskoznost suncokretova ulja pri $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\mu = 18,52\text{ mm}^2/\text{s}$, gustoća suncokretovog ulja na $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\rho = 0,893\text{ g/cm}^3$
2. dinamička viskoznost metanola na $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\eta = 0,392\text{ mPa s}$, gustoća na $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\rho = 0,768\text{ g/cm}^3$.³⁶



Slika 39. Provođenje sinteze biodizela u mikroreaktoru

Tablica 5. Korišteni protoci za različite promjere mikrokanala pri različitim vremenima zadržavanja i izračunati Reynoldsovi brojevi za sve ispitane mikroreaktorske sustave

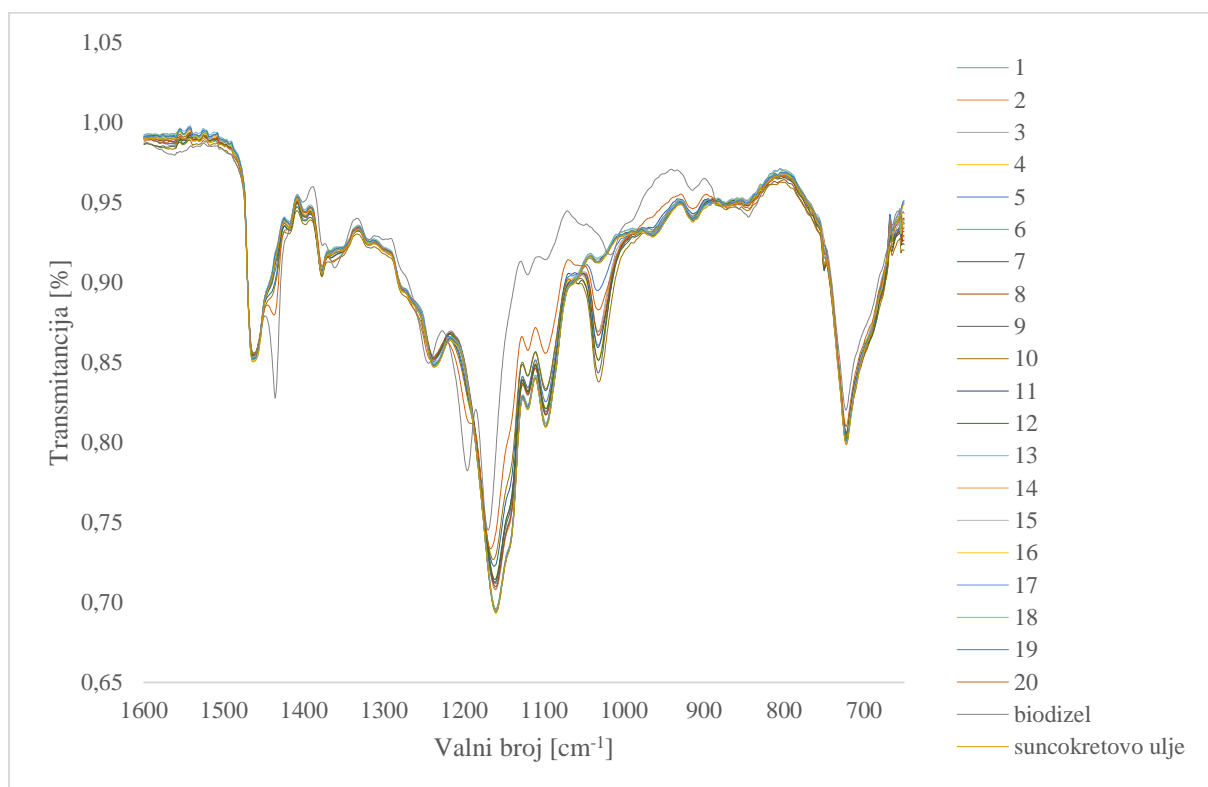
Širina kanala mikroreaktora (μm)	Redni broj	Vrijeme zadržavanja (τ / min)	Protok ulja Q_{ulje} ($\mu\text{L} / \text{min}$)	Protok metanola Q_{MeOH} ($\mu\text{L} / \text{min}$)	Reynoldsov broj, Re
1000	1	0,5	714,15	178,54	3,22
	2	1,0	357,07	89,27	1,61
	3	2,0	178,54	44,63	0,80
	4	4,0	89,27	22,32	0,40
	5	10,0	35,71	8,93	0,16
800	6	0,5	560,73	140,18	22,64
	7	1,0	280,36	70,09	11,32
	8	2,0	140,18	35,05	5,66
	9	4,0	70,09	17,52	2,83
	10	10,0	28,04	7,01	1,13
500	11	0,5	390,78	97,69	3,52
	12	1,0	195,39	48,85	1,76
	13	2,0	97,69	24,42	0,88
	14	4,0	48,85	12,21	0,44
	15	10,0	19,54	4,88	0,18
300	16	0,5	356,27	89,07	5,35
	17	1,0	178,14	44,53	2,68
	18	2,0	89,07	22,27	1,34
	19	4,0	44,53	11,13	0,67
	20	10	17,81	4,45	0,27

Iz tablice 5 i izračunatih Reynoldsovih brojeva vidljivo je da je kod svih promjera mikrokanala i kod svih vremena zadržavanja prisutno strujanje u laminarnom režimu budući da je Reynoldsov broj manji od 100 te segmentirani tok dvije faze. S obzirom da su prisutne vrlo male brzine strujanja fluida, ne dolazi do miješanja fluida između slojeva, već fluid pravocrtno struji po sredini toka. Osim brzine, vrsta strujanja ovisi i o karakteristikama fluida te o geometrijskim karakteristikama mikroreaktorskog sustava što je vidljivo iz Reynoldsovih brojeva za različite promjere mikrokanala.³⁷

4.6.1 Utjecaj promjera mikroreaktora na konverziju biodizela

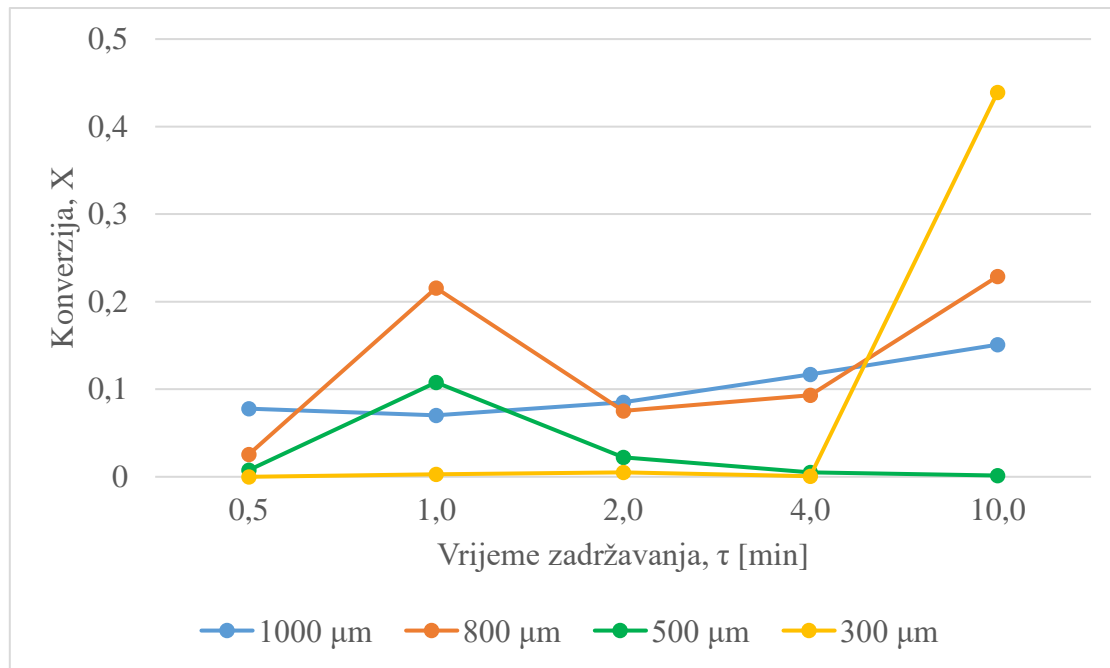
FTIR analiza

Provedena je FTIR analiza sintetiziranog biodizela u mikroreaktorskim sustavima te su spektrogrami prikazani na slici 40. Provedene su reakcije u četiri mikroreaktora s mikrokanalima različitog kružnog poprečnog presjeka promjera 1000 μm , 800 μm , 500 μm i 300 μm . Na slici 40 mogu se uočiti karakteristične vrpce biodizela sintetiziranog u mikroreaktorima kao i kod biodizela sintetiziranog u kotlastom reaktoru.



Slika 40. FTIR spektrogrami sinteze biodizela u svim mikroreaktorskim sustavima pri različitim vremenima zadržavanja

Za svaki sustav reakcija se provodila jednom. U šprice su postavljeni reaktanti te su postavljeni protoci na pumpama. Prilikom mijenjanja protoka, vrijeme ispiranja iznosilo je 4τ kako bi se sustav ustabilio na nove zadane radne uvjete i postiglo stacionarno stanje. Za svaki mikroreaktor skupljao se uzorak od 1 mL te su uzorci isti dan analizirani na FTIR-u. Utjecaj promjera mikrokanala na konverziju biodizela prikazan je na slici 41.



Slika 41. Ovisnost konverzije biodizela o promjeru mikrokanala i o vremenima zadržavanja

Prva sinteza provedena je u mikoreaktoru promjera 1000 μm pri različitim vremenima zadržavanja. Iz grafa se može uočiti da nema značajnog utjecaja vremena zadržavanja na konverziju biodizela za mikoreaktor navedenog promjera mikrokanala. Druga sinteza biodizela provedena je u mikoreaktoru promjera 800 μm te iz grafa možemo uočiti kako dolazi do povećanja konverzije pri $\tau = 1$ min, nakon čega trend pada i tek na najvećem vremenu zadržavanja dolazi do ponovnog neznčajnog rasta. Slična situacija je i kod mikoreaktora promjera mikrokanala od 500 μm gdje dolazi do povećanja konverzije na $\tau = 1$ min, ali za razliku od mikoreaktora promjera 800 μm pri $\tau = 10$ min ne dolazi do trenda povećanja konverzije u biodizel. Najznačajniju konverziju ulja u biodizel pokazao je sustav promjera mikrokanala od 300 μm pri vremenu zadržavanja od 10 minuta, dok je konverzija na manjim τ vrijednostima zanemariva.

Iz grafa se također može primijetiti kako promjer mikrokanala ne utječe na povećanje konverzije ulja u biodizel, odnosno da nema očekivanog trenda povećanja konverzije smanjenjem promjera mikrokanala.

Loša konverzija ulja u biodizel može se eventualno pripisati dizajniranim „T“ spojnica mikrokanala preko kojih dva reaktanta dolaze u kontakt, površinskim svojstvima cikloolefinskog kopolimera i procesnim uvjetima. Bolji prijenos tvari postiže se preko „Y“ spojnica koje služe kao pasivne miješalice budući da je s tim spojem povećana međufazna površina dvaju fluida. Kod „Y“ spojnica dolazi do difuzije između dviju faza po cijeloj duljini

mikroreaktora, dok se kod „T“ spojnice difuzija tvari pospješuje upotrebom odgovarajućih aktivnih tvari. Također, korištenjem „T“ spojnice može doći do vrtložnog gibanja fluida na početku reakcije te se slojevi međusobno miješaju, a i većeg pada tlaka.²⁵

Također, loši rezultati mogu biti rezultat eksperimentalne pogreške. Zbog velikog tlaka, moglo je doći do puknuća konektora i curenja ulja ili metanola, ali u obzir se treba uzeti i da teflonska cijev kroz koju se vodio uzorak u vijalu nije bila termostatirana.

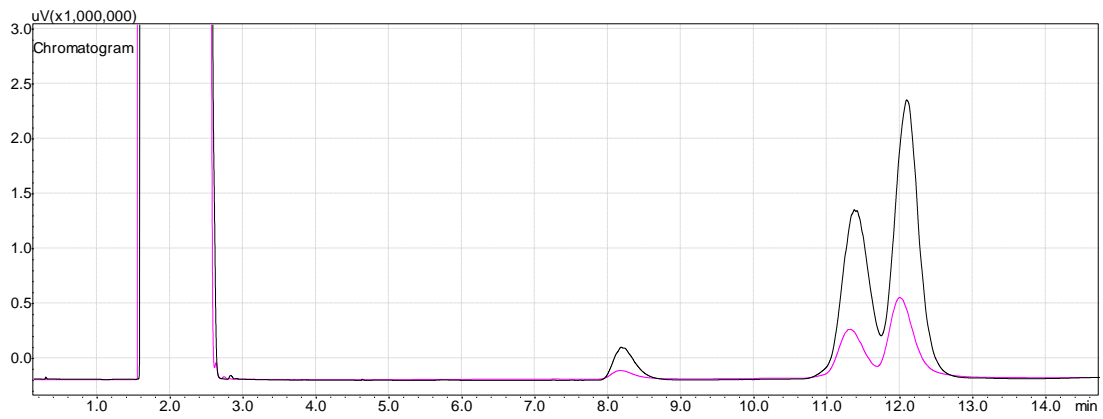
GC analiza

Provedena je GC analiza kako bi se potvrdili i usporedili rezultati konverzije ulja u biodizel dobiveni FTIR analizom kako je prikazano na slici 43 te se prema dobivenim rezultatima može zaključiti kako su prvotne konverzije dobivene FTIR analizom točne i da ne dolazi do prevelikih odstupanja u rezultatima dobivenih GC analizom. Rezultati dobiveni plinskom kromatografijom pouzdaniji su budući da se radi o kvantitativnoj analitičnoj metodi, dok je FTIR analiza primarno kvalitativna.

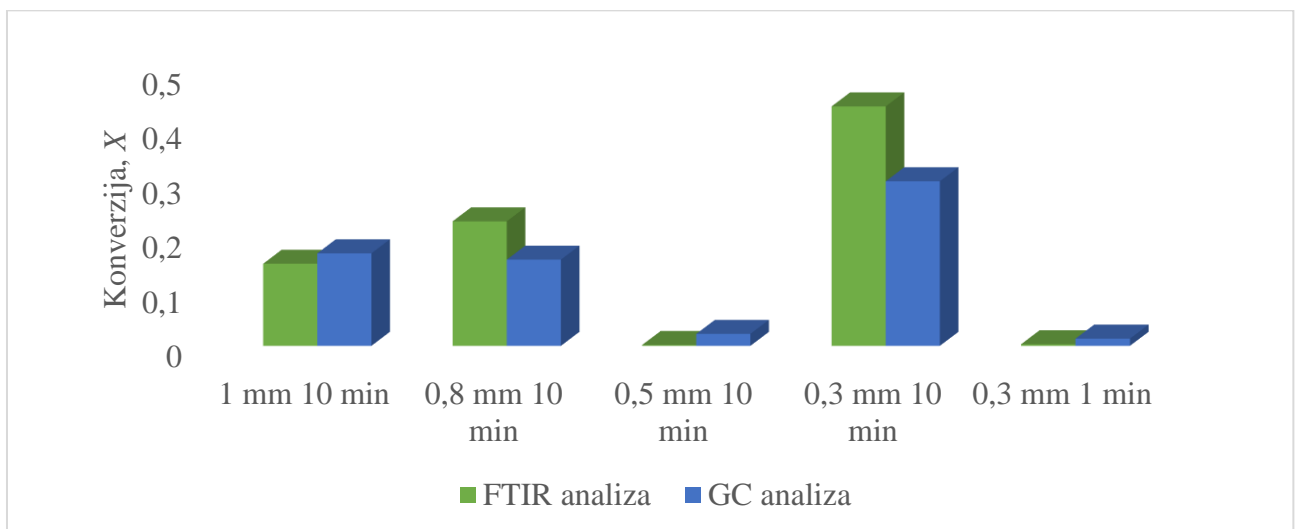
Na slici 42 prikazan je plinski kromatogram iz kojeg se može odrediti konverzija iz površine signala biodizela dobivenog u kotlastom reaktoru i biodizela dobivenog u mikroreaktoru. Prema retencijskim vremenima određuju su karakteristične skupine dobivene na kromatogramu, odnosno zasićene masne kiseline.

Iz retencijskih vremena dobivenih na kromatogramu prema literaturnim podacima, palmitinska kiselina pojavljuje se na retencijskom vremenu od 7,75 min, stearinska kiselina na 10,57 min, oleinska kiselina na 10,88 min i linolna na 11, 55 min.

Na dobivenom kromatogramu dolazi do odstupanja i pomicanja signala, a rezultat pomaka je povećanje retencijskih vremena za svaku zasićenu i nezasićenu masnu kiselinu. Nastavno, palmitinska kiselina pojavljuje se na retencijskom vremenu od 8,2 min, stearinska i oleinska kiselina na 11,40 min te linolna kiselina na 12,00 min.³⁸



Slika 42. GC kromatogram biodizela



Slika 43. Usporedba FTIR i GC analize

5 ZAKLJUČAK

Ispitana je mogućnost dobivanja mikroreaktora od cikloolefinskog kopolimera za sintezu FAME jednom od tehnologija aditivne proizvodnje, točnije tehnologijom proizvodnje rastaljenim filamentom (FFF). Uspješno su izrađeni mikroreaktori promjera mikrokanala 1000 μm , 800 μm , 500 μm , 300 μm i 200 μm , no zbog loše prohodnosti u mikroreaktoru promjera mikrokanala 200 μm nije ispitana mogućnost sinteze FAME. Radi dobivanja funkcionalnih sustava, ispitana je mogućnost spajanja mikroreaktora s PEEK konektorima s ferulama te s polipropilenskim konektorima koji su se na mikroreaktorski sustav spajali pomoću smole i plavog lasera ($\lambda = 405 \text{ nm}$). Nakon ispitivanja pouzdanosti navedenih konektora, odlučeno je da će se za spajanje mikroreaktora s pumpama koristiti polipropilenski konektori.

Kemijska otpornost cikloolefinskog kopolimera (COC) ispitivala se testom bubrenja. Zbog svoje kemijske strukture, COC je pokazao odličnu otpornost na ispitana polarna otapala dok mu kemijska otpornost opada u prisustvu nepolarnih otapala i to već unutar prvih 15 minuta pri sobnoj temperaturi.

Određivanjem stvarnog promjera mikrokanala utvrđeno je da je došlo do smanjenja ili povećanja dimenzija mikrokanala tijekom 3D-ispisa od traženih dimenzija koje su bile zadane u CAD programu.

Kako bi se napravili baždarni dijagrami za određivanje konverzije ulja u biodizel, provedena je šaržna sinteza biodizela u kotlastom reaktoru. Dobiveni baždarni dijagrami služili su za određivanje konverzije ulja u biodizel koji se pripremio u mikroreaktorskim sustavima. FTIR analizom dobivene su razlike u spektrima u područjima gdje dolazi do pojave ili nestajanja karakterističnih vrpca za ulje i za biodizel.

Reakcije provedene u mikroreaktorima izrađenim od cikloolefinskog kopolimera ne pokazuju tendenciju povećanja konverzije ulja u biodizel smanjenjem promjera mikrokanala. Sličan trend se ne pojavljuje ni prilikom povećanja vremena zadržavanja. Međutim, zbog loše kemijske otpornosti cikloolefinskog kopolimera na nepolarna otapala, postoji vjerojatnost da bi proizvedeni mikroreaktori bili prikladniji za rad s polarnim reaktantima.

S ciljem provjere dobivenih podataka o konverziji ulja u biodizel, izrađena je GC analiza koja je potvrdila podatke dobivene FTIR analizom te je najveća konverzija dobivena u mikroreaktoru promjera mikrokanala od 300 μm pri vremenu zadržavanja od 10 minuta.

6 POPIS SIMBOLA

m_{prazni}	masa praznog reaktora, g
m_{puni}	masa mikroreaktora napunjenog vodom, g
$V_{\text{reakcijski}}$	reakcijski volumen mikrokanala, μm
τ	vrijeme zadržavanja u mikrokanalu, min
T	temperatura vodene i uljne kupelji, $^{\circ}\text{C}$

7 LITERATURA

1. Jasso-Gastinel C.F., Soltero-Martínez J.F.A., Mendizábal E., *Introduction: Modifiable Characteristics and Applications* ((2017) 1-21.
2. Borisov O.V., *Static and Dynamic Properties*, Elsevier, 2012., str. 48-60.
3. Heath D.E., Cooper S.L., *Polymers: Basic Principles*, Third Edition, Elsevier, 2013., str. 64-73.
4. Gonz J.B., Luna B.G., Diana G.Z., Sanchez I.C., *Polymer States and properties*, 2013., str. 15-19.
5. Van Krevelen, D. W., Nijenhuis K., *Properties of Polymers*, Fourth Edition, Elsevier, Amsterdam, 1997., 525-595.
6. Mills N., Jenkins M., Kukureka S., *Amorphous polymers and the glass transition. Plastics*. (2020) 33- 45.
7. Hu W., Zha L., *Thermodynamics and kinetics of polymer crystallization*, Polymer Morphology: Principles, Characterization, and Processing, (2016) 242- 257.
8. Tashiro K., *Growth of Polymer Crystals*, Handbook of Polymer Crystallization, 2013., 165-195.
9. Ivanov D.A., *Semicrystalline Polymers*, Polymer Science: A Comprehensive Reference, 10 Volume, Elsevier, 2012., 227-258.
10. Saldívar-Guerra E., Vivaldo-Lima E., *Introduction to Polymers and Polymer Types*. Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing, (2013) 1-14.
11. Sunthar P., *Polymer rheology*. Rheology of Complex Fluids, (2010) 171-191.
12. Osswald T., Rudolph N., *Introduction to Rheology*, Polymer Rheology, (2014) 1-24.
13. Mincheva R., Raquez J-M., *The Surface of Polymers*, Surface Modification of Polymers, (2019) 1-30.
14. Müller M., *Polymers at Interfaces and Surfaces and in Confined Geometries*, Vol 1. Elsevier, 2012., str. 387-416.

15. Yoon K.B., Lee H.Y., Noh S.K., Lee D.H, *Synthesis and Optical Properties of Cycloolefin Copolymers*, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol 161. Elsevier, 2006., str. 185-188.
16. Sastri V.R., *Commodity Thermoplastics*. Plastics in Medical Devices, (2010) 73-119.
17. Kaminsky W., Boggioni L., Tritto I., *Cycloolefin Polymerization*. Polymer Science: A Comprehensive Reference, Vol 3., Elsevier, 2012., str. 843-873.
18. Regina S., Oliveira M., Lino J., Boer H., *Innovation in the product development process and performance of firm : An experience of value co-creation based on incorporation of technological innovations by the 3D modeling and additive manufacturing*, Procedia CIRP, (2017), 452-457.
19. Mcdonough J.R., *A perspective on the current and future roles of additive manufacturing in process engineering, with an emphasis on heat transfer*, Thermal Science and Engineering Progress (2020), 2-30.
20. Parra-cabrera C., Achille C., Kuhn S., Ameloot R., *3D printing in chemical engineering and catalytic technology: structured catalysts, mixers and reactors*, Chemical Society Reviews, (2017) 1-15.
21. Korištenje interneta:
<https://thestempedia.com/wp-content/uploads/2018/12/3D-Printing-Process-Overview-1.jpg>.
 (pristup 29. lipnja 2020.)
22. Conejero A., Diseño I. De., *Identifying limitations for design for manufacturing with desktop FFF 3D printers*. (2015), 116-128.
23. Korištenje interneta:
<https://engineersgarag.wpengine.com/wp-content/uploads/2019/07/Material-Extrusion-3D-Printer-Head-02.jpg>.
 (pristup 29. lipnja)
24. Capel A.J., Rimington R.P., Lewis M.P., Christie S.D.R., *3D printing for chemical, pharmaceutical and biological application*, Nature Reviews Chemistry (2018), 422-430.
25. Šalić A., Tušek A., Zelić B., *Mikroreaktori*, Kemija u industriji 59 (2010), 227-248.

26. Doku G. N., Verboom W., Reinhoudt D. N., Van den Berg A., *Micro-Drops and Digital Microfluids*, Tetrahedron 61 (2005) 2733.
27. Kreutzer M. T., Kapteijn F., Moulijn J. A., Heiszwolf J. J., *Multiphase monolith reactors: chemical reaction engineering of segmented flow in microchannels*, Chem. Eng. Sci. 60 (2005) 5895.
28. Zhang W., *Review on analysis of biodiesel with infrared spectroscopy*, Renewable and Sustainable Energy (2012) 6048-6058.
29. Budžaki S., Šalić A., Zelić B., Tišma M., *Enzyme-catalysed Biodiesel Production from Edible and Waste Cooking Oils*, (2015) 329-333.
30. Rosset M., Perez-lopez O.W., *Vibrational Spectroscopy FTIR spectroscopy analysis for monitoring biodiesel production by heterogeneous catalyst*, Vibrational Spectroscopy, Vol 105, (2019) 1-5.
31. Korištenje interneta:
https://www.etipbioenergy.eu/images/transesterification_reaction-equation.png.
(pristup 2. srpnja 2020.)
32. Korištenje interneta:
<https://topas.com/tech-center/performance-data/chemical-resistance>
(pristup 7. srpnja 2020.)
33. Sánchez, A., Maceiras, R., Cancela, A., Rodríguez, M., *Influence of n-Hexane on in Situ Transesterification of Marine Macroalgae*, Energies, 5 (2012) 243-257.
34. Korištenje interneta:
<https://www.armgate.lv/assets/media/images/1766cb3c440b9a7863c6304ce2273367.jpg>.
(pristup 7. srpnja 2020.)
35. Škorić I., Interna skripta: *Molekulska spektroskopija*, nastavni tekst, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2017.
36. Rusanov A.I., Levichev S.A., *Composition and Surface Layer Thickness of Hexan-Alcohols Solutions*. Vestn.Leningr.Univ., (1967) 124-130.

37. Prlić Kardum J., Interna skripta: Procesi prijenosa i separacija, nastavni tekst, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2016.
38. Gojun M., Bačić M., Ljubić A., Šalić A., Zelić B., *Transesterification in Microreactors — Overstepping Obstacles and Shifting Towards Biodiesel Production on a Microscale*, Micromachines, MDPI, (2020) 2-14.

