

# Poliamidni materijali za aditivnu proizvodnju

---

**Brkić, Matija**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2019**

*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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:258241>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-02-18**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Matija Brkić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Matija Brkić

POLIAMIDNI MATERIJALI ZA ADITIVNU  
PROIZVODNJU

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Sanja Lučić Blagojević

Članovi ispitnog povjerenstva: Prof. dr. sc. Sanja Lučić Blagojević

Prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Izv. prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Zagreb, rujan 2019.

*Velika zahvala prof. dr. sc. Sanji Lučić Blagojević na strpljenju, savjetima, razumijevanju i pomoći pri izradi ovog završnog rada.*

*Također hvala i ostalim djelatnicima sa Zavoda za inženjerstvo površina polimernih materijala na pomoći prilikom izrade završnog rada.*

*Hvala i izv. prof. dr. sc. Krunoslavu Žižeku na pomoću i savjetima prilikom obrade rezultata.*

*Velika zahvala mojoj obitelji za podršku tijekom studiranja.*

## SAŽETAK

U današnje vrijeme, napretkom tehnologije došlo je razvoja 3D pisaača koji omogućuju tiskanje objekata bez naknadne obrade. Materijal koji se najčešće koristi za 3D tiskanje je prah poliamida 12 (PA 12).

Cilj ovog rada bio je ispitati utjecaj SLS procesa na strukturu i svojstva PA 12. Analizirane su tri generacije PA 12 praha: uzorci novog praha, uzorci praha koji je dva puta prošao ciklus SLS procesa te uzorak otpadnog praha. Nadalje uzorci prahova su pretaljeni u Brabenderu kako bi se istražila moguća daljnja upotreba otpadnog praha.

Toplinska svojstva uzoraka ispitana su diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC), a toplinska stabilnost termogravimetrijskom analizom (TGA). Mehanička svojstva određena su testom jednoosnog istezanja, a raspodjela veličina čestica ispitivanih uzoraka laserskom difrakcijom.

Rezultati DSC analize pokazali su da povećanjem broja korištenja praha dolazi do smanjenja uređenosti kristalne strukture što je posljedica taljenja jednog dijela kristalnih lamela uslijed visokih temperatura u SLS procesu. Također, pretaljivanjem se djelomično gubi uređenost kristalne strukture i znatno smanjuje udio kristalne faze u uzorku. TGA analiza ukazuje na smanjenje početne toplinske stabilnosti, a povećanje stabilnosti na kraju razgradnje ispitivanih uzoraka praha što je PA prah prošao više ciklusa 3D tiskanja. Isti trend je zabilježen i kod pretaljenih uzoraka. Testom jednoosnog istezanja nisu zabilježene značajnije promjene u vrijednostima naprezanja i istezanja u točki popuštanja, ali se s povećanjem broja ciklusa SLS-a vrijednosti sekantnog modula povećavaju. Rasipanje vrijednosti prekidnog naprezanja i istezanja predstavljaju ozbiljno ograničenje korištenja otpadnog praha za druge primjene.

***Ključne riječi:*** Poliamid 12, SLS proces, toplinska svojstva, toplinska stabilnost, mehanička svojstva, raspodjela veličina čestica

## ABSTRACT

Nowadays, advancement in technology brought development of 3D printers which allows printing the object without additional processing. Material which is used the most in 3D printing is powder of Polyamide 12 (PA 12).

Purpose of this work is to examine influence of SLS process on structure and properties of PA 12 powder. Three generations of PA 12 powder were analyzed: samples of virgin powder, samples which were used two times in SLS process and samples of waste powder. Furthermore, powder samples were pre-melted in Brabender to investigate the possible further use of waste powder.

Thermal properties of samples were determined by differential scanning calorimetry (DSC), and thermal stability by thermogravimetric analysis (TGA). Mechanical properties were determined by tensile test and particle size distribution of powder by laser diffraction.

The results of the DSC analysis showed that by increasing the number of SLS cycles, the arrangement of the crystal structure in powder decreases, which is a consequence of the melting of one part of the crystal lamellae due to the high temperatures in the SLS process. Also, with melting there is partial loss of the crystalline structure arrangement and significant reduction in degree of crystallinity. TGA analysis showed decreasing in initial thermal stability, but increasing stability at the end of degradation for examined powder samples as PA powder has undergone multiple cycle of 3D printing. Same trend is also in samples which were pre-melted. Tensile test indicated that there was not significant changes of strain and elongation in yield point, but with increasing number of SLS cycles of process there is increase of secant modulus. Dissipation of values for strain and elongation at break presents major limit for using waste powder in for further applications.

**Key words:** Polyamide 12, SLS process, thermal properties, thermal stability, mechanical properties, particle size distribution

# SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b>	1
<b>2. TEORIJSKI DIO</b>	2
<b>2.1. Poliamid 12</b>	2
<b>2.1.1. Struktura Poliamida 12</b>	3
<b>2.1.2. Svojstva Poliamida 12</b>	4
<b>2.1.3. Primjena Poliamida 12</b>	4
<b>2.2. 3D tiskanje aditivnom tehnologijom</b>	5
<b>2.2.1. Materijali u aditivnoj proizvodnji</b>	6
<b>2.2.2. Selektivno lasersko sinteriranje</b>	9
<b>2.2.3. Poliamid za 3D tiskanje aditivnom tehnologijom</b>	11
<b>2.2.4. Promjene u poliamidnom materijalu nakon 3D tiskanja</b>	14
<b>3. ESPERIMENTALNI DIO</b>	18
<b>3.1. Materijali</b>	18
<b>3.2. Priprema materijala za mehanička ispitivanja</b>	18
<b>3.3. Karakterizacija sustava PA</b>	19
<b>3.3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija</b>	20
<b>3.3.2. Termogravimetrijska analiza</b>	21
<b>3.3.3. Mehanička svojstva</b>	23
<b>3.3.4. Raspodjela veličina čestica</b>	24
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA</b>	25
<b>4.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija</b>	25
<b>4.2. Termogravimetrijska analiza</b>	34
<b>4.3. Mehanička svojstva</b>	39
<b>4.4. Raspodjela veličina čestica</b>	42
<b>5. ZAKLJUČCI</b>	45
<b>6. SIMBOLI</b>	47
<b>7. LITERATURA</b>	49

# 1. UVOD

Poliamidi su organski polimeri sintetskog porijekla velike važnosti za industriju. Sastoje se od ugljikovodične i amidne skupine koje su naizmjenično povezane u makromolekulskom lancu. Poliamid 12 (PA 12) zbog svoje amidne funkcionalne skupine te dugog ugljikovodičnog lanca u strukturi ima vrlo dobra svojstva i dobru kemijsku postojanost naprema drugim poliamidima.

Aditivne tehnologije su vrsta tehnologije pomoću kojih se dobiva trodimenzionalni (3D) produkt dizajniran u CAD programu. Proizvodnja se provodi tako da se proizvod gradi u slojevima omogućavajući dobivanje kompleksne geometrije bez potrebe dodatne obrade na kraju procesa. Radi ekonomskih i ekoloških razloga sve više se ulaže u aditivne tehnologije kao zamjena za klasične tehnologije

Selektivno lasersko sinteriranje (SLS) je vrsta aditivne tehnike koja koristi poliamidni prah PA 12 za dobivanje konačnog produkta. Korištenjem PA 12 dobiva se produkt dobrih mehaničkih svojstva te kemijske postojanosti. Zbog male iskoristivosti praha tijekom SLS tiskanja, velika količina praha koja nije sinterirana uslijed toplinskih promjena gubi svoja svojstva. Iz ekonomskih te ekoloških razloga, mnoga istraživanja su usmjerena u tom pravcu kako bi mu se povećala obnovljivost i pristupačnost.

U ovom radu provedena su istraživanja s dva cilja:

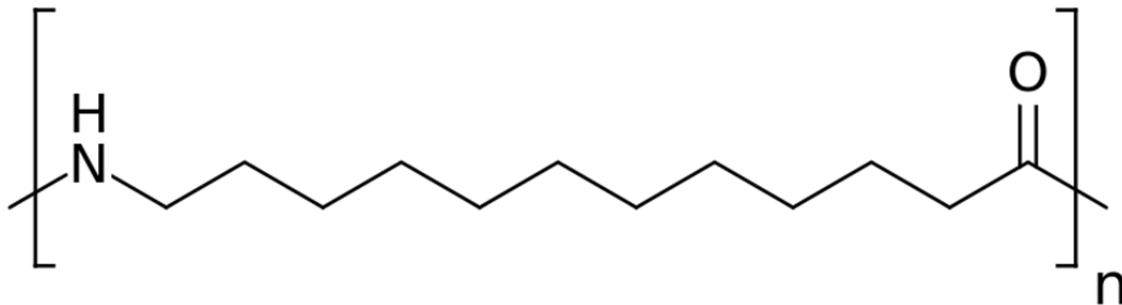
- I) Istražiti promjene koje PA prah prolazi tijekom višestrukog korištenja u procesu aditivne tehnike selektivnog laserskog sinteriranja (SLS) s obzirom na činjenicu da u prahu koji nije sastavni dio objekta koji se izrađuje tijekom SLS dolazi do stanovitih promjena. Ove promjene uzrokuju da kvaliteta objekata koji se izrađuje iz višestruko korištenog praha nije dobra te prah nekoliko puta korišten u SLS procesu postaje otpadni. Velike količine otpadnog praha predstavljaju značajnu ekonomsku i ekološku poteškoću SLS procesu.
- II) Istražiti strukture i svojstava uzoraka pretaljenih iz PA praha kako bi se ispitala mogućnost korištenja otpadnog praha za druge namjene i na taj način poboljšala ekološka i ekonomska opravdanost SLS procesa.



## 2. TEORIJSKI UVOD

### 2.1. Poliamid 12

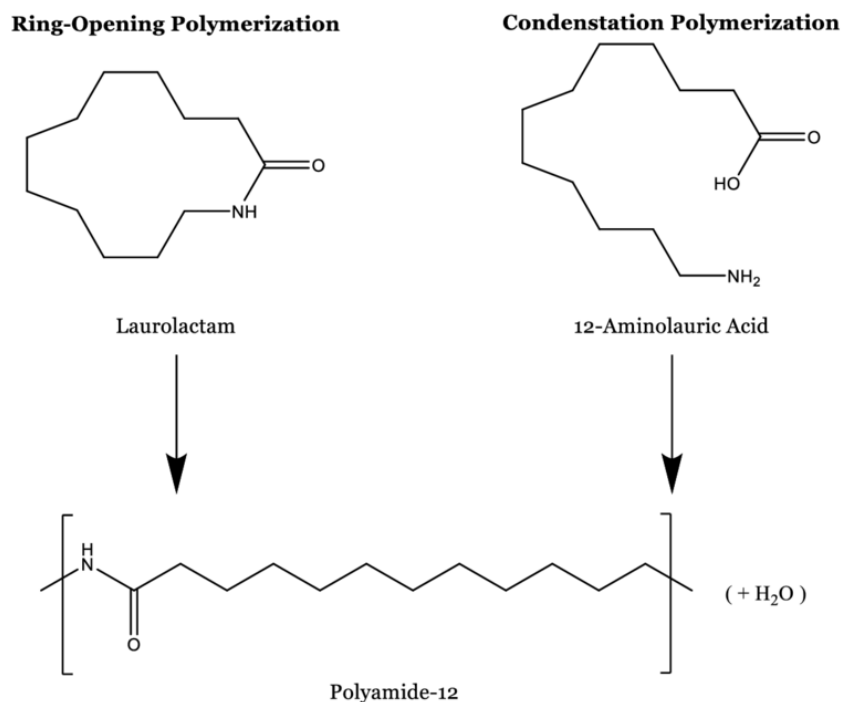
Poliamid 12 (PA 12) je organski polimer sintetskog porijekla komercijalnog naziva Najlon 12. Ubraja se u skupinu poliamida koji se dobivaju iz jedne vrste monomera koji sadrži dvije funkcionalne skupine. Lančaste je strukture koja u makromolekulskom lancu sadrži povezane funkcionalne amidne (-NHCO-) skupine s ugljikovodičnom skupinom. Amidna funkcionalna skupina nastaje povezivanje karbonilne (-C=O) i amino (-NH<sub>2</sub>) skupine tzv. peptidnom vezom. Brojčana vrijednost u nazivu poliamida odnosi se na broj ugljikovih atoma u monomernoj jedinici. Na slici 1. prikazana je strukturna formula PA 12.<sup>1</sup>



Slika 1. Strukturna formula PA 12

PA 12 danas je moguće dobiti na dva načina (slika 2.). Prvi način je kondenzacijskom polimerizacijom  $\omega$ -aminolaurinske kiseline koja se dobiva iz ricinusovog ulja. Proces dobivanja PA 12 se obično provodi pri 300 °C te se iz procesa kontinuirano odvodi voda. Vodu je potrebno uklanjati zbog toga što usporava i otežava reakciju po Le Châtelier-ovom principu. Ako se voda ne uklanja iz procesa, dobiva se PA 12 niskih molekulskih masa, odnosno kraćih molekulskih lanaca.

Drugi način dobivanja PA 12 je otvaranjem lauril-laktam prstena. Dobivanje lauril-laktam prstena provodi se na način da se prvo butadien (koji je petrokemijski produkt) prevede u ciklododekatrien te onda u sami prsten. Ovaj postupak je u industriji pogodniji za dobivanje PA 12 zbog ekonomičnosti čitavog procesa te zbog toga što voda i inicijatori ne utječu na stabilnost polimera. Današnja istraživanja su usmjerena ka dobivanju  $\omega$ -aminolaurinske kiseline iz obnovljivih izvora energije kako bi čitav proces, a i sami produkt, bio ekološki prihvatljiviji.<sup>2,3</sup> Na slici 2. prikazana su oba načina dobivanja PA 12.



**Slika 2.** Procesi za dobivanje PA 12: polimerizacija otvaranjem prstena (lijevo) lauril-laktama i kondenzacijska polimerizacija  $\omega$ -aminolaurinske kiseline (desno)<sup>4</sup>

### 2.1.1. Struktura Poliamida 12

PA 12 je semikristalan polimer, odnosno sastoji se od kristalne i amorfne faze. Istraživanja<sup>5</sup> su pokazala da se PA 12 sastoji od  $\alpha$ - i  $\gamma$ -modifikacije od koji je  $\gamma$ -modifikacija stabilnija. Ovisno o uvjetima kristalizacije, postoje polimorfi određeni kao  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\gamma$  i  $\gamma'$ .  $\alpha$  polimorf ima monoklinsku kristalnu ćeliju te se dobiva pri hlađenju taline iznad 500 MPa, taloženjem iz otopine fenol-etanola ili izvlačenjem blizu točke taljenja.  $\alpha'$  polimorf se proučava blizu točke taljenja te ima drugačiju refleksiju kristalita nego  $\alpha$ -modifikacija.  $\gamma$ -oblik se dobiva kristalizacijom taline pri atmosferskom tlaku, dok  $\gamma'$ -modifikacija kriogenim hlađenjem iz taline te naknadnom kristalizacijom pri 60 °C.  $\gamma$ -i  $\gamma'$ -modifikacije imaju slične refleksije kristalita te imaju heksagonsku kristalnu ćeliju. Pri sobnoj temperaturi PA 12 je  $\gamma$ -modifikacije heksagonske kristalne ćelije. Povišenjem temperature postaje pseudoheksagonska slagalina te prelazi u  $\alpha$ -modifikaciju. Naglim hlađenjem dolazi do ponovnog uspostavljanja heksagonske  $\gamma$ -modifikacije. Hladnim istežanjem pri 100 °C uspostavlja se struktura koja je pri 30 °C je heksagonska slagalina, ali povišenjem temperature

ne dolazi do promjene  $\gamma'$ -modifikacije već samo povećanje kristalnosti.<sup>5</sup>

### 2.1.2. Svojstva Poliamida 12

Svojstva PA 12 ovise o stupnju polimerizacije, odnosno o duljini makromolekulskih lanaca. Amidne funkcionalne skupine (-NHCO-) povezuju lance makromolekula jakim vodikovim vezama dajući polimeru dobra svojstva. Tako PA 12 ima izvanredna mehanička svojstva poput tvrdoće, vlačne čvrstoće i otpornost na abraziju za razliku od drugih poliamida kao što je Poliamid 6.

Zbog relativno dugačkog ugljikovodičnog lanca, PA 12 ima malu gustoću (1,01 g/cm<sup>3</sup>) i nisku apsorpciju vode (parafinska struktura). Također, PA 12 je podložan hidrolizi.

Temperatura taljenja PA 12 je oko 180 °C, što je najmanja temperatura taljenja u odnosu na najvažnije poliamide (poliamid 6, poliamid 6,6 itd.). Temperatura staklastog prijelaza je oko 50 °C, dok mu je temperatura kristalizacije oko 149 °C.

Filmove PA 12 karakterizira nepropusnost vlage i vode. Isto tako PA 12 ima veoma dobra električna svojstva. Općenito, PA 12 ima vrlo dobru kemijsku otpornost, tako je netopiv u metanolu i petrol-eteru i drugim organskim otapalima (benzen, butil-acetat itd.). U fenilnim otapalima i kloriranim ugljikovodicima se otapa. Kao i svi alifatski poliamidi, PA 12 je relativno stabilan na toplinu i svjetlo, a moguće je poboljšati dodatkom male količine stabilizatora.<sup>3,6,7</sup>

### 2.1.3. Primjena Poliamida 12

Zbog amidne funkcionalne skupine (-NHCO-) PA 12 ima vrlo dobra svojstva te samim time vrlo široku primjenu. Glavnu primjenu ima u industriji plastike, u proizvodnji filmova te u proizvodnji prašaka za premazivanje metala. Postupak dobivanja PA 12 lako se kontrolira (stupanj polimerizacije i karakteristike taljenja) što omogućuje održavanje konstantne raspodjele molekulskih masa.

Zbog vrlo slabe apsorpcije vode i nepropusnost vlage koristi se u električnoj industriji kao zaštita električnih žica i vodova (slika 3.), a zbog dobre kemijske postojanosti (inertnosti) vrlo je poželjan u autoindustriji i u hidrauličnim sustavima gdje se koristi za izradu cijevi otpornih na ulja i goriva.<sup>3</sup>



**Slika 3.** Izolacijska zaštita električnih žica od PA 12<sup>8</sup>

U industriji hrane je jako poželjan u obliku filma te se koristi kao „koža“ kobasica, dok se u farmaceutskoj i medicinskoj industriji koristi u obliku steriliziranih filmova i vrećica. U industriji plastike dobiva se postupkom injekcijskim prešanjem, a koristi za izradu zupčanika, vijaka te proizvodnju brodskih propelera.

U industriji premaza koristi se kao premaz metala, s time da se prvo PA 12 mora prevesti u prah te se onda vrtložnim sinteriranjem ili elektrostatskim metodama nanosi na površinu metala. Također, kao premaz se koristi u tekstilnoj industriji radi učvršćivanja materijala i u krojenju rubova bez uboda igle. Danas se isto tako koristi u izradi čarapa, donjeg rublja i kupaćih kostima zbog male apsorpcije vode, ali dobrih svojstava površine ostavljajući ugodan osjećaj.<sup>3</sup>

## **2.2. 3D TISKANJE ADITIVNOM TEHNOLOGIJOM**

Pojam „aditivna tehnologija“ danas se odnosi na sustav tehnologija za dobivanje trodimenzionalnog (3D) produkta pomoću računalno potpomognutog oblikovanog (engl. *computer aided design*, CAD) modela gradeći sami produkt u slojevima. Proizvodnja produkta primjenom aditivnih tehnologija se naziva aditivna proizvodnja (engl. *additive manufacturing*, AM). AM počela se razvijati 1980.-ih godina kao zamjena za klasične oblike proizvodnje koje imaju negativne strane poput mljevenja, glodanja ili brušenja. Neke tehnike aditivne proizvodnje, kao što je Stereolitografija i Taljenje pomoću snopa elektrona, su već ušle u komercijalnu primjenu zbog svojih prednosti (brža izrada produkta, ekonomičnost produkta, jednostavnost itd.)

Najveća prednost AM nad tradicionalnim tehnikama proizvodnje je ta što omogućuje

dobivanje produkata puno kompleksnije geometrije bez potrebe za dodatnim alatima za spajanje dijelova. Bez faktora dodatnih alata u proizvodnji i obradi produkta, ograničenja dizajna završnog produkta su manja što dovodi do većih prednosti u dizajnu, boljih performansi i iskoristivosti produkta. Smanjenje količine potrebnog alata utječe i na ekonomičnost proizvodnje. Na primjer, više nije potrebno proizvodnja velikog broja produkta kako bi se amortizirala cijena alata korištenih u procesu proizvodnje klasičnim tehnikama, samim time ušteduje novac potreban za njihovu izradu te se vremenski ušteduje dva ili više mjeseca potrebnih za njihov razvoj. Zaključno se može reći da primjena tehnika AM u dizajniranju i razvoju samog produkta ima pozitivne strane: smanjuje cijenu razvoja za 40 – 70% te vrijeme potrebno za oglašavanje tog proizvoda za 90 %.

Prije je aditivna proizvodnja AM bila korištena za „brzu izradu prototipova“ (engl. *Rapid Prototyping*, RP) zbog svojih prednosti i funkcionalnosti. Koncept aditivne proizvodnje se sve više razmatra, odnosno da se upotrebljavaju za proizvodnju konačnog produkta u različitim granama industrije, kao što su avio-svemirskoj industrija, automobilske industrije i biomedicina i druge. Tako na primjer tvrtka Boeing Company koristi aditivne tehnologije u proizvodnji F18 borbenih aviona te putničkih aviona serije 787 za izradu dijelova malih volumena. Za razliku od Boeing Company, tvrtka Saab Avitronics koristi AM za proizvodnju antena i radio-frekvencijskih kućišta u bespilotnim letjelicama smanjujući masu za 45 %.

U medicini se koristi se za izradu slušnih aparata koji se dizajniraju prema pacijentu dajući tako veću udobnost. Također, aditivna proizvodnja se može koristiti za izradu implantata i proteza. Nadalje, veliki potencijal primjene ima u osobnoj zaštiti, vojnoj i policijskoj opremljenosti te izradi opreme za vrhunске sportaše.

Iako AM ima mnoge prednosti i veliki potencijal u svim granama industrije, suočava se s velikim problemima poput uskog izbora materijala, manjka znanja o tim tehnologijama, slabe ponovljivosti i konzistentnosti produkta, stepenastog izgleda tiskanih slojeva (engl. *stair-stepping effect*) te niskog standarda za samu aditivnu proizvodnju.<sup>9</sup>

### **2.2.1. Materijali u aditivnoj proizvodnji**

S obzirom na početno stanje materijala koji se koristi, aditivne tehnologije dijele se u četiri skupine: (1) kapljevine, (2) paste, (3) krutine i (4) prašci.

#### Kapljevine

Tehnike AM koje koriste kapljevinu kao početni materijal su stereolitografija (engl.

*stereolithography*, SLA), više-mlazno modeliranje (engl. *Multi-Jet Modeling*, MJM) te prototipiranje brzim zamrzavanjem (engl. *Rapid Freezing Prototyping*, RFP). Ove vrste AM se koriste za izradu prototipova.

Stereolitografija je prva AM koja je komercijalizirana, a radi na principu da se fotosenzibilna smola ili keramička suspenzija nanosi sloj po sloj pomoću oštrice u kojoj se smola nalazi. Kada se nanese jedan sloj, sloj smole se izlaže UV svjetlu te ona očvrstne, komora se spušta za debljinu sloja i tada se nanosi novi sloj smole.

Više-mlazno modeliranje radi na istom principu kao i SLA, ali umjesto fotosenzibilne smole nanosi se fotosenzibilni akrilni polimer te se ona nanosi u slojeve pomoću velikog broja mlaznica (UV svjetlo prati mlaznice).

Prototipiranje brzim zamrzavanjem radi na principu da stvaranja leda selektivnim nanošenjem vode u slojevima koja se instatno zamrzava zbog niske temperature radne površine. RFP je AM koja još nije komercijalizirana.

U SLA tehnici se koristi suspenzija oksida cirkonija, silicija, aluminija ili drugih keramičkih čestica u smoli, dok tehnika MJM koristi vosak.

### Paste

Tehnike koje spadaju u ovu skupinu su modeliranje fuzionirajućom depozicijom (engl. *Fused Deposition Modeling*, FDM), *Robocasting* te izrada ekstruzije zamrzavanjem (engl. *Freeze-form Extrusion Fabrication*, FEF).

Modeliranje fuzionirajućom depozicijom je tehnika koja je nastala krajem 80.-ih godina prošlog stoljeća, a zasniva se na principu nanošenja rastopljenog termopolimera u slojevima koja se nalazi u mlaznici u pomičnoj glavi. Temperatura u pomičnoj glavi je za nekoliko stupnjeva viša nego talište termopolimera te se nanosi na podlogu na kojoj ona očvrstne. Kada sloj očvrstne, nanosi se novi. Ova aditivna tehnologija koristi se pri izradi prototipova.

*Robocasting* za razliku od modeliranja fuzionirajućom depozicijom koristi vodenu keramičku pastu koja se ekstrudira kroz mlaznicu nanoseći jedan sloj na pomičnu podlogu kojem treba 10-15 sekundi da se osuši. Kada se nanese sloj, podloga se spušta za debljinu sloja te počinje nanošenje drugoga sloja.

Aditivna tehnika koja je slična *Robocasting*-u je Ekstruzijsko zamrzavanje – također se koristi vodena keramička pasta, ali je razlika da kod FEF do očvršćivanja nanesenog sloja paste dolazi zamrzavanjem. Čitav uređaj postavljen je u hladnjači koja održava temperaturu nekoliko stupnjeva ispod temperature ledišta vode kako bi došlo do očvršćivanja nanesenog

sloja. Robocasting i FEF koriste se pri izradi funkcionalnih dijelova u kompleksnim strojevima gdje su potrebni mali dijelovi kompleksne geometrije.

### Krutine

U ovoj skupini se nalazi samo jedna aditivnih tehnika i to je proizvodnja laminiranih predmeta (engl. *laminated object manufacturing*, LOM). Princip rada je da se materijal za obradu nalazi u obliku tankog lista. List materijala se raširi preko pokretne podloge te ga laser reže prema CAD modelu. Kada ga laser izreže, prelazi se vrućim valjkom koji aktivira adheziju te dolazi do spajanja samih slojeva. Velika prednost LOM-a je ta što se postižu velike brzine konstruiranja završnog objekta, ali je nedostatak taj što je teško postići zadovoljavajuću kvalitetu površine završnog produkta. Tehnika je primjenjiva za materijale poput papira, polimera te metala, a koristi se za izradu prototipova.

### Prah

Tehnike AM u kojima se početni materijal nalazi u praškastom obliku su selektivno lasersko sinteriranje (engl. *Selective Laser Sintering*, SLS), lasersko taloženje metala (engl. *Laser Metal Deposition*, LMD) te trodimenzionalno printanje (engl. *Three-Dimensional Printing*, 3DP). Iz SLS-a, koji koristi prah polimera, razvile su se još dvije tehnologije, a to su selektivno lasersko taljenje (engl. *Selective Laser Melting*, SLM) te taljenje pomoću snopa elektrona (engl. *Electron Beam Melting*, EBM). Ove AM koriste se u izradi prototipova i funkcionalnih dijelova u kompleksnim strojevima gdje su potrebni mali dijelovi kompleksne geometrije

Kod SLS-a prvo se prah nanosi u komoru za debljinu sloja te se na sloj primjenjuje laser visoke energije na određenim mjestima kako bi se prah rastalio i povezao. Nakon toga se nanosi novi sloj praha te se postupak ponavlja dok nije gotov proces izrade predmeta. U eksperimentalnom dijelu ovog rada istraživana su svojstva poliamida 12 koji se koristi u SLS procesu te će proces selektivnog laserskog sinteriranja (SLS) detaljnije biti objašnjen u nastavku radu.

Selektivno lasersko taljenje je AM koja koristi prah metal i pomoću lasera ga rastali kako bi se dobio metalni produkt. Dobiveni produkt može imati i bolja mehanička svojstva u odnosu na produkt listova metala dobivenih rolanjem.

Taljenje pomoću snopa elektrona je AM veoma slična SLM-u, ali za razliku od SLM-a gdje se koriste laserske zrake, EBM koristi snop elektrona kako bi rastalio metalni prah te tako gradi produkt sloj po sloj u vakumskoj prostoriji.

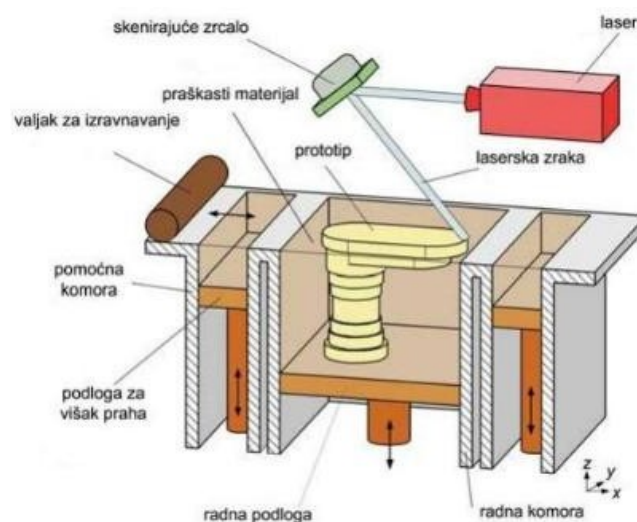
Lasersko taloženje metala je isto AM slična SLM tehnici – u obje tehnike metalni prah se tali pomoću laserske zrake. Glavna razlika između te dvije tehnike je da kod LMD-a se prah dodaje preko mlaznice na mjesta gdje nastaje sloj, dok kod SLM-a se prah dodaje u komoru preko čitavog sloja.

Trodimenzionalno printanje radi na principu nanošenja sloja praha u komoru te kroz mlaznicu (koja se nalazi na pomičnoj glavi) nanošenja tekućeg veziva na točno određena mjesta. Tekuće vezivo povezuje čestice praha tvoreći sloj očvršćivanjem. Nakon toga nanosi se novi sloj praha te se postupak ponavlja do kraja izrade predmeta.<sup>10</sup>

### 2.2.1. Selektivno lasersko sinteriranje (SLS)

Selektivno lasersko sinteriranje (SLS) za dobivanje produkta koristi prah PA 12. Sami proces izrade krajnjeg produkta provodi se u tri faze. Prva faza su dizajniranje CAD modela i prebacivanje CAD datoteke u .STL datoteku (produkt je prikazan u 2D prostoru) koju 3D printer prepoznaje te postavljanje parametara uređaja. Druga faza je gradnja samog produkta u komori uređaja, a treća (završna) faza je hlađenje (nakon završetka gradnje produkta).

SLS printer sastoji se od tri glavne komponente: sustav za prah, grijači i laser. U sustav za prah ubrajaju se radna podloga, komora za dovod praha, komora za višak praha i valjak za izravnanje.<sup>2</sup> Na slici 4. je shematski prikaz SLS 3D printera.

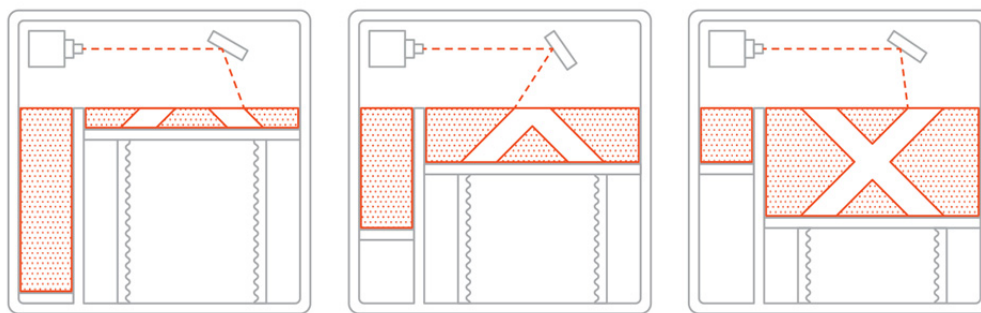


**Slika 4.** Shema 3D SLS printera.<sup>11</sup>

Kada se postave svi parametri izgradnje produkta (u prvoj fazi), započinje druga faza procesa. Radna podloga treba biti zagrijana na temperaturu od 170 °C (koja je manja od



temperature taljenja polimera), dok je temperatura komore za dovod praha oko 80 °C. Grijači se nalaze oko obje komore radi bržeg zagrijavanja. Kada je sustav zagrijan na željenu temperaturu, prah se dovodi na radnu podlogu te se valjkom ravna kako bi bio ravnomjerno raspoređen po radnoj podlozi. Višak praha se prelijeva u komoru za višak praha. Potom laserske zrake visoke energije padaju za skenirajuće zrcalo koje se pomiče po 2D putanji prema .STL datoteci. Laserske zrake padajući na određeni dio radne podloge koja je prekrivena zagrijanim prahom, tale prah te se čestice (zrna) praha povezuju. Nakon završene izrade sloja, radna podloga se spušta za debljinu sloja, dodaje se novi prah iz komore za dovod praha, valjkom se izravna prah te kreće izrada novog sloja.<sup>2</sup> Na slici 5. prikazana je shema postupka izrade produkta SLS procesom.



**Slika 5.** Prikaz izrade produkta SLS procesom<sup>12</sup>

Izrada jednog sloja 30-60 sekundi, a izrada gotovog produkta može trajati satima. Radna podloga se stalno održava na temperaturi oko 170 °C da ne bi došlo do velikih razlika u temperaturi sloja produkta i svježeg praha te samim time lošijeg povezivanja čestica praha. Prah koji nije rastaljen u procesu, zadržava se na visokoj temperaturi sve do kraja procesa izrade. Komora se stalno ispire dušikom kako bi koncentracija kisika bila niža od 5% zbog osjetljivosti praha na toplinsko-oksidativnu razgradnju.

Zadnja faza je hlađenje nakon SLS procesa. Hlađenje traje od 24 do 48 sati. Komora se mora sporo hladiti kako bi se smanjio temperaturni gradijent, odnosno da se smanje toplinska naprezanja u materijalu. Nakon hlađenja, produkt se odvaja od praha koji nije rastaljen u procesu. Dobiveni produkt ima otprilike 2 puta veću gustoću nego prah. Neiskorišteni prah iako nije bio rastaljen se odbacuje ili se dodaje u malom omjeru novom prahu.<sup>2</sup> Na slici 6. prikazan je produkt dobiven SLS procesom.



**Slika 6.** Produkt dobiven SLS procesom<sup>13</sup>

### **2.2.2. Poliamid za 3D tiskanje aditivnom tehnologijom**

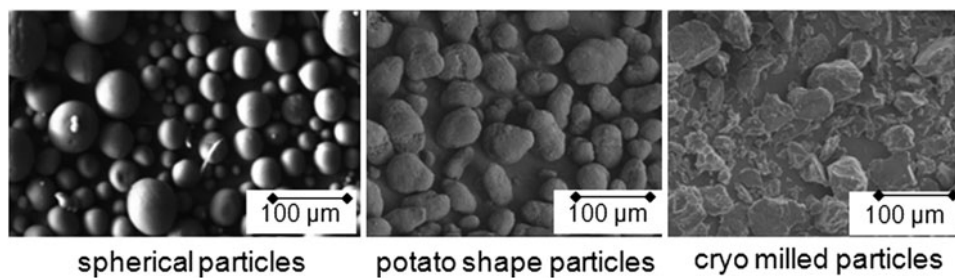
Danas se na tržištu nalazi oko 15 materijala koje je moguće koristiti u SLS 3D tiskanju. Prah poliamid 12 (PA 12) zauzima 95 % tržišta upravo zbog svojih dobrih svojstava, poznate povijesti u samom 3D tiskanju te niske cijene. Mnoga su istraživanja<sup>14</sup> usmjerena na to kako bi se ili pronašao odgovarajući materijal kao zamjena za PA 12 ili kako bi se poboljšala obnovljivost PA 12 nakon SLS procesa. Kao potencijalna zamjena za PA 12, istražuju se materijali poput polistirena (PS) i poli(eter-eter-ketona) (PEEK).

#### Svojstva čestica praha PA 12

Veliki utjecaj na svojstva završnog proizvoda 3D tiskanja ima veličina čestica praha PA 12 za koju je poželjno da se nalazi u rasponu od 45 – 90  $\mu\text{m}$ . Iako smanjenjem veličina čestica dolazi do povećanja gustoće, kvalitete površine i preciznosti izrade produkta, čestice ne smiju biti manje od 45 $\mu\text{m}$ . Ukoliko su čestice manjih veličina, otežano je ravnomjerno raspoređivanje slojeva praha po radnoj komori (zbog utjecaja elektrostatskih privlačenja među česticama). Također, ukoliko su čestice manje brže se tale i povezuju s drugim, što može dovesti do neželjenog spajanja čestica (zrna) praha. Čestice koje imaju veći promjera od 90 $\mu\text{m}$  se mogu koristiti, no tada se dobiva produkt lošijih svojstva površina pa se koriste jedino tamo gdje nisu zahtijevana vrlo dobra svojstva površina. Kod prahova multimodalne raspodjele, odnosno veličina čestica je raspodijeljena u više veličinskih razreda, moguće je napraviti kompromis jer manje čestice ulaze u šupljine između velikih čestica čime se prahu povećava gustoća, ali zadržava protočnost. Protočnost praha je moguće poboljšati i drugim

načinima, npr. dodavanjem različitih aditiva kao što je silika. Debljina sloja čestica koja se nanosi na radnu površinu prilikom 3D tiskanja je obično između 0,1 mm i 0,15 mm što odgovara 2 – 3 prosječne preporučene veličine čestica.<sup>9</sup>

Oblik i površina čestica imaju veliki utjecaj na konačna svojstva produkta. Kako bi produkt imao najbolja svojstva, poželjno je da su čestice sferičnog oblika. Gustoća produkta ovisi gustoći slaganja čestica na radnoj podlozi – što su čestice pravilnijeg oblika, to bolje popunjavaju praznine omogućavajući veću gustoću praha prilikom nanošenja na radnu podlogu te samim time i gustoću produkta.<sup>15</sup>



**Slika 7.** Čestice različitih oblika: (lijevo) sferičnog oblika, (sredina) „oblik krumpira“ i (desno) čestice dobivene krio mljevenjem<sup>15</sup>

Mala viskoznost i napetost taline PA 12 je od velike važnosti prilikom SLS procesa kako bi došlo do željenog povezivanja između čestica praha. Pogotovo je važno da talina ima nisku viskoznost pri uvjetima malih smičnih naprezanja budući da u SLS procesu nema dodatnog tlaka koji bi utjecao na gustoću.<sup>15</sup>

Poliamid 12 (PA 12) je semikristalan polimer. Povišenjem temperature ne dolazi do postepenog mekšanja, kao kod amorfni materijala, već nagli prijelaz iz krutog u viskoelastičnu kapljevinu. To rezultira manjom viskoznošću, naprema amorfni materijalima, iznad temperature taljenja što omogućuje veću gustoću te bolja mehanička svojstva. Nedostatak naprema amorfni materijalima je taj što dolazi do smanjivanja materijala hlađenjem, samim time i dolazi do pojave defekata u strukturi. Važan utjecaj ima predgrijavanje praha kako bi se smanjilo nastajanje defekata u produktu nakon printanja.<sup>9</sup>

### Predgrijavanje praha PA 12 u SLS procesu

Kako bi se dobio produkt zadovoljavajućih svojstava potrebno je predgrijati polimerni prah na temperaturu nekoliko stupnjeva ispod temperature tališta polimera. Prolaskom

laserske zrake preko čestica praha dolazi do povećanja temperature za nekoliko stupnjeva, a što uzrokuje njihovo taljenje (i na taj način olakšava spajanje).

Predgrijavanje na visoku temperaturu poželjno je kako bi se:

- (a) minimalizirala energija laserskog zračenja potrebna za taljenje praha,
- (b) smanjio toplinski gradijent između sinteriranog praha i praha koji ga okružuje, te
- (c) smanjilo termalno širenje praha uslijed djelovanja lasera.

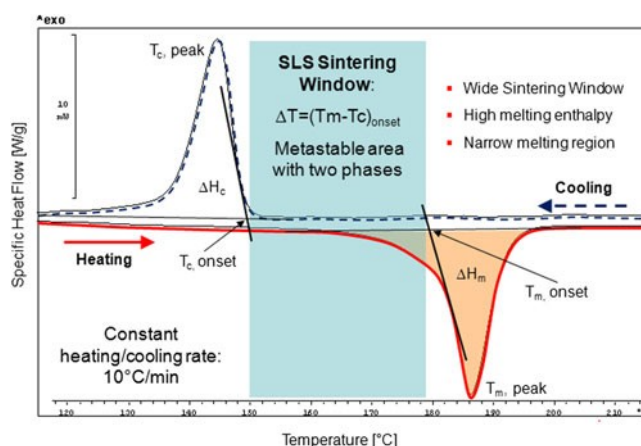
Predgrijavanjem praha se smanjuje razlika između volumena slojeva sinteriranog praha. Ako je temperatura predgrijavanja preniska, dolazi do pojave „uvijutaka“ na rubovima produkta i velikih naprezanja u materijalu uslijed hlađenja. To može uzrokovati niz problema kasnije na dobivenom produktu, kao što veća mehanička naprezanja, deformacije u strukturi, lošija svojstva. Ukoliko je temperatura previsoka, dolazi do očvršćivanja potpornog praha koji se nalazi oko produkta nakon 3D tiskanja. Očvršćivanje potpornog praha otežava uklanjanje praha od produkta te smanjuje obnovljivost.<sup>9</sup>

#### Potreba za širokim toplinskim procesnim prozorom

Važno svojstvo poliamidnog praha za korištenje u SLS procesu je široki toplinski procesni prozor (engl. „thermal processing window“). Materijali sa širokim procesnim prozorom su poželjniji za korištenje u SLS tiskanju u odnosu na materijale uskog toplinskog procesnog prozora. Iz takvih materijala sa uskim toplinskim procesnim prozorom se može dobiti produkt, potrebna je preciznija snaga lasera u kombiniranju sa boljim predgrijavanjem praha prilikom dodavanja u komoru ili bi došlo do pojave uvijanja i neprihvatljivih karakteristika produkta.

DSC termogrami (slika 8.) materijala sa širokim procesnim prozorom ukazuju na udaljenost između pikova taljenja i kristalizacije. To ukazuje da je kristalizacija spora te da će se materijal zadržati dulje u stanju taline tijekom hlađenja sprječavajući akumulaciju naprezanja u materijalu. Ako je toplinski procesni prozor uzak, dolazi do brže kristalizacije (pomak temperature taljenja prema nižim vrijednostima) što čini pojavu smanjenja materijala između slojeva i naprezanja u materijalu vjerojatnijom.

Nadalje, uzak toplinski procesni prozor utječe i na mehanička svojstva materijala. Ako je uzak toplinski procesni prozor dolazi do bržeg hlađenja produkta, a samim time do neravnomjernog hlađenja uslijed kojeg nastaju veća naprezanja unutar strukture. Takvi materijali imaju niže vrijednosti čvrstoće i istezanja pri lomu nego materijali sa širokim toplinskim procesnim prozorom.<sup>9</sup>

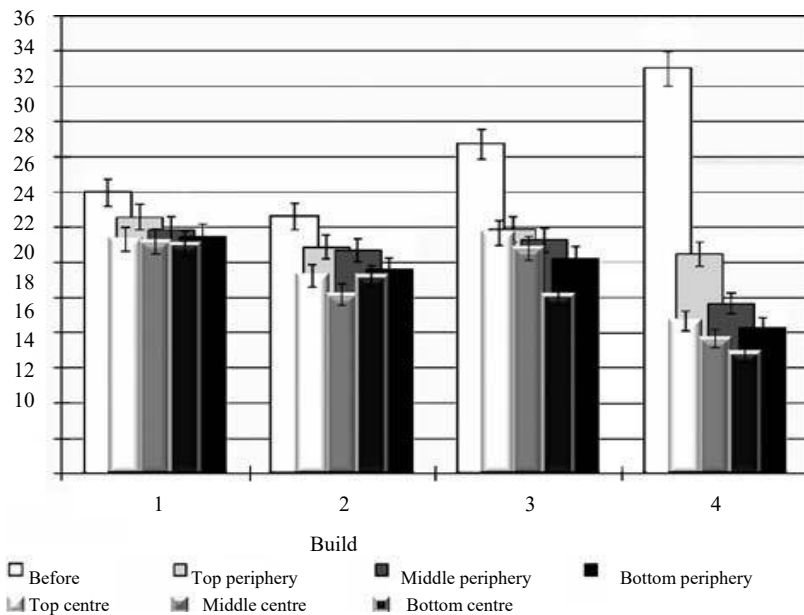


Slika 8. Prikaz toplinskog procesnog prozora na DSC termogramu<sup>15</sup>

### 2.2.3. Promjene u poliamidnom materijalu nakon 3D tiskanja

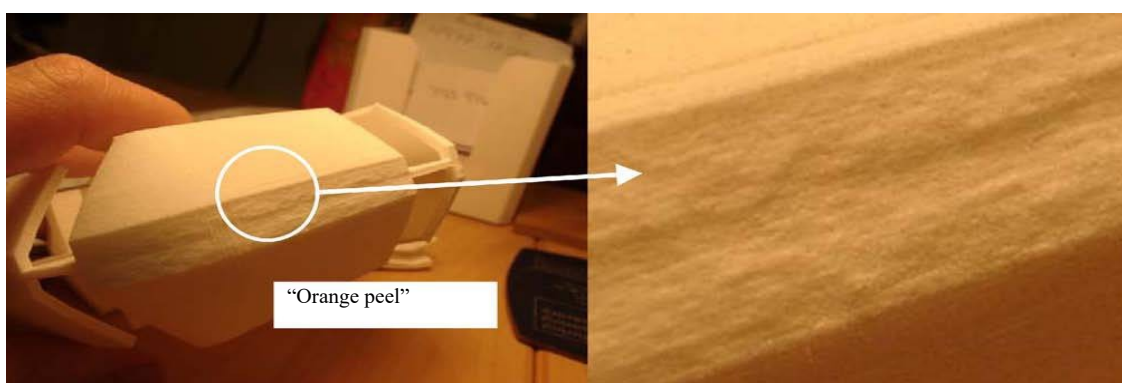
Prah PA 12 se tijekom 3D tiskanja nalazi na višoj temperaturi od temperature taljenja na kojoj ostaje sve do završetka tiskanja (početka hlađenja). Proces starenja materijala PA 12 je promjena svojstava uslijed visoke temperature na kojoj se nalazi tijekom tiskanja. Kako se u jednom SLS procesu iskoristi oko 10 – 20 % praha, radi ekonomičnosti, nesinterirani prah se često ponovno koristi.<sup>9</sup>

Kako se svaki produkt tiska u slojevima, odnosno nakon svakog sloja se dodaje novi prah materijala, tako dolazi do različite razgradnje materijala uslijed povišene temperature. Starenje praha PA 12 ovisi o mjestu na kojem se nalazi tijekom SLS procesa. Kako se tijekom tiskanja komora se održava na visokoj temperaturi (da dođe do boljeg povezivanja čestica i manjih napreznja između slojeva) te se na kraju sporo hladi. U istraživanju Dotchev-a<sup>16</sup> primjenom metode razine tečenja taline (engl. *Melt Flow Rate*, MFR) određivala se zaostala deformacija pojedinih uzoraka ovisno o dijelu komore s kojeg je uzet (slika 9.) Zbog održavanja visoke temperature u komori uzorci praha koji se nalazi u sredini te komore bili je dulje izloženi visokoj temperaturi (pri dnu najviše, na vrhu najmanje), nego uzorci na rubu (pri vrhu najmanje, dok pri dnu najviše). To je dovelo do različitih toplinskih promjena uslijed povišene temperature.<sup>16</sup>



**Slika 9.** Prikaz promjene razine tečenja teline (engl. *Melt Flow Rate*, MFR) za uzorke pojedinim mjestuma u komori na uređaju Sinterstation 2500HiQ<sup>16</sup>

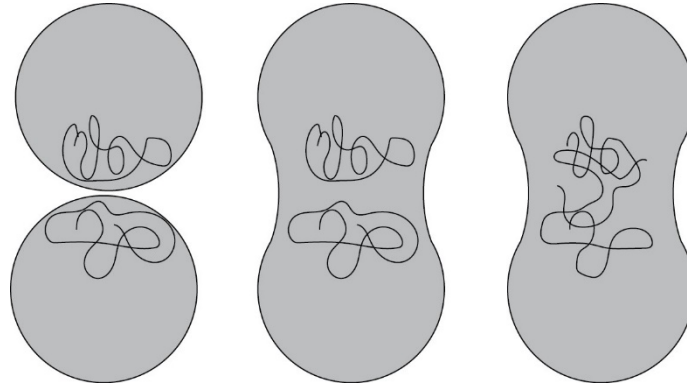
Jedno od važnih svojstva PA 12 je svojstvo površine. Produkt nakon 3D tiskanja ima finu i glatku površinu, otpornu i kemijski postojanu zbog čega je vrlo poželjan za uporabu. Korištenjem praha koji je već bio u procesu tiskanja, ali nije se iskoristio, dolazi do smanjenja njegovih svojstva površine. Ako se takav prah vrati u proces tiskanja bez dodavanja novog praha, dolazi do pojave na površine nazvane „kora naranče“ (engl. „*Orange peel*“) (slika 10.)<sup>16</sup>



**Slika 10.** (lijevo) Tekstura površine „narančine kore“; (desno) uvećana slika teksture „narančine kore“<sup>16</sup>

Kako su čestice prilikom SLS tiskanja predgrijane, prelaskom laserske zrake zahvaćene su i okolne čestice određene čestice, ali kod tih čestica dolazi do taljenja samo vanjskog dijela

makromolekule. Kako je samo vanjski dio čestice praha rastaljen, može doći do povezivanja više čestica tvoreći veće makromolekule, kao i do promjene oblika i veličine čestice (slika 11.).<sup>15,17</sup>



**Slika 11.** Shematski prikaz spajanja dviju čestica praha PA 12<sup>2</sup>

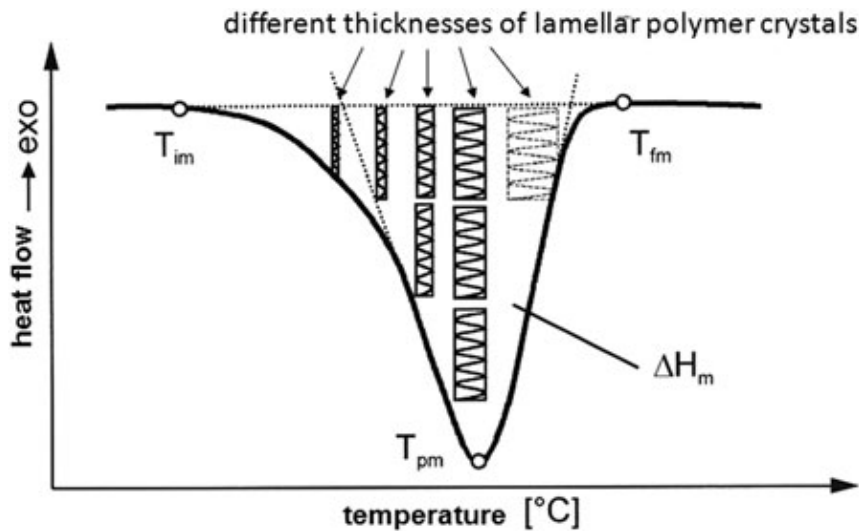
### Mehanička svojstva

Mehanička svojstva materijala također ovise o načinu pripreme materijala prije samog tiskanja, veličini i obliku čestica te o osi djelovanja sile na materijal. Ako je prah PA 12 pravilno predgrijavan te polagano ohlađen neće nastati velika naprezanja u samom materijalu, a time niti do promjena mehaničkih svojstva. Čvrstoća materijala se ne mijenja, dok se istezanje mijenja budući da je osjetljivije prema toplinskim naprezanjima. Ukoliko predgrijavanje i brzina hlađenja nisu optimalni, dolazi do pojave naprezanja i stvaranja defekata u strukturi materijala koji vode do pucanja samog produkta. Kako se veličina i oblik čestica tijekom SLS-a mijenjaju, tako utječu na mehanička svojstva. Ukoliko su čestice sferične i uske raspodjele veličina, one uveliko utječu na krajnja mehanička svojstva krajnjeg produkta.<sup>9,17</sup>

### Toplinska svojstva

Toplinska svojstva PA 12 usko su vezana uz strukturu i širinu toplinskog procesnog prozora. PA 12 je semikristalan polimer, odnosno sastoji se od amorfne i kristalne faze. U kristalnoj fazi njegovoj strukturi nalaze se kristalne lamele su međusobno povezane amorfnom fazom. Zagrijavanjem se dovodi energija sustavu te dolazi do pucanja kristalnih lamela, prvo pucaju tanje lamele (potrebna im je manja energija) te onda deblje lamele (slika

12.). Kada se narušila kristalna struktura polimer prelazi u talinu, a ponovnim hlađenjem dolazi do uspostavljanja nove kristalne strukture. Prilikom hlađenja ne dolazi do uspostavljanja jednake kristalne strukture zbog manjeg afiniteta makromolekula jedne prema drugoj. Kvalitetnim predgrijavanjem te primijenjenom manjom brzinom hlađenja moguće je vratiti veći dio kristalne strukture nakon taljenja kako bi sam materijal sačuvao svoja toplinska svojstva.<sup>15</sup>



**Slika 12.** Shematski prikaz kristalnih lamela u PA 12 u DSC termogramu.<sup>15</sup>



### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Materijali

Materijal koji je korišten u ovom radu je Poliamid 12 u obliku finog bijelog praha, kako bi se utvrdio utjecaj SLS procesa na njegova svojstva. Korišten je novi prah, druga generacija praha (odnosno prah koji je dva puta prošao SLS proces) te otpadni prah PA 12. Analizirani su uzorci u prahu te uzorci praha koji su taljeni i prešani za sve tri navedene generacije PA 12. Također, provedena je i karakterizacija otpadnog PA 12 praha koji je samo prešan. U tablici 1. prikazane su kratice pojedinih korištenih uzoraka i njihova objašnjenja radi lakšeg razumijevanja u nastavku radu.

**Tablica 1.** Kratice uzoraka i njihova objašnjenja

Kratice uzorka	Objašnjenje
PA-NP	Uzorak novog praha PA 12
PA-2GP	Uzorak 2. generacije praha PA 12
PA-OP	Uzorak otpadnog praha PA 12
PA-NB	Uzorak novog praha PA 12 koji je pretaljen i prešan
PA-2GB	Uzorak 2. generacije praha PA 12 koji je pretaljen i prešan
PA-OB	Uzorak otpadnog praha PA 12 koji je pretaljen i prešan
PA-OPR	Uzorak otpadnog praha PA 12 koji je samo prešan
PA-P	Uzorci Poliamida u prahu
PA-B	Uzorci Poliamida praha koji su pretaljeni i prešani

#### 3.2. Priprava materijala za mehanička ispitivanja

Uzorci PA 12 praha su taljeni u Brabender gnjetalici, slika 13., pri temperaturi od 200 °C te miješani brzinom od 20 okretaja u minuti. Kako bi se osiguralo da se sav prah rastalio dodatnih 5 minuta je ostavljen u Brabender gnjetalici pri 200 °C i 60 okretaja u minuti. Dobiveni uzorci su zatim vađeni iz gnjetalice te usitnjeni i ostavljeni da se ohlade na sobnoj temperaturi. Tako usitnjeni uzorci su potom prešani u kalupu, dimenzija 100mm x 100mm x 1mm, na hidrauličkoj preši Fontune (Slika 14.). Uzorci su prvo podvrgnuti predgrijavanju tijekom 5 minuta, a zatim se prešaju 7 minuta pri temperaturi od 200 °C i tlaku od 25 bara.

Nakon prešanja se uzorak hladi vodom u preši pri tlaku od 25 bara do temperature 80 °C. Kao što je spomenuto, jedan uzorak odpadnog praha PA 12 (PA-OPR) prolazi samo proces prešanja pod navedenim uvjetima.



**Slika 13.** Brabender gnjetalica (FKIT)



**Slika 14.** Hidraulička preša Fontune (FKIT)

### **3.3. Karakterizacija sustava PA**

U svrhu određivanja utjecaja SLS procesa na polimerni materijal provodi se karakterizacija sustava PA 12 diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom, DSC, termogravimetrijskom analizom, TGA, testom jednoosnog istezanja te raspodjelom veličina čestica.

### 3.3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Toplinska svojstva materijala se ispituju metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC). Tehnika se temelji na mjerenju razlike toplinskog toka ispitivanog i referentnog uzorka u funkciji temperature pri zadanom temperaturnom režimu. Uzorak se nalazi u aluminijskoj posudici te se postavlja u uređaj zajedno sa praznom referentnom aluminijskom posudicom. Uzorak se može hladiti, zagrijavati ili održavati pri konstantnoj temperaturi te zbog toga dolazi do toplinskih promjena u materijalu koje se manifestiraju kao promjene na krivulji (DSC termogramu). DSC tehnikom je moguće odrediti fazne prijelaze u materijalu u ovisnosti o temperaturi, talište ( $T_m$ ), kristalište ( $T_k$ ) i staklište ( $T_g$ ), stupanj kristaličnosti,  $X_c$ , specifični toplinski kapacitet,  $C_p$ , te topline faznih prijelaza: entalpija taljenja,  $\Delta H_m$  i entalpija kristalizacije,  $\Delta H_c$ .<sup>18</sup>



Slika 15. Shematski prikaz rada DCS instrumenta<sup>19</sup>

Princip rada DSC instrumenta prikazan je na slici 15. Uzorak mase  $\sim 10$  mg se stavi u aluminijsku posudicu s poklopcem te se se posudica zatvara pomoću ručne preše. Tako zatvoreni uzorak se postavlja na lijevi dio mjernog osjetila instrumenta, dok se na desnom dijelu nalazi referentna prazna aluminijska posudica. Ispitivanja su provedena na uređaju Mettler Toledo DSC823e, slika 16. u konstantnoj struji dušika od 50 mL/min.



**Slika 16.** Diferencijalni pretražni kalorimetar Mettler Toledo DSC823e<sup>20</sup>

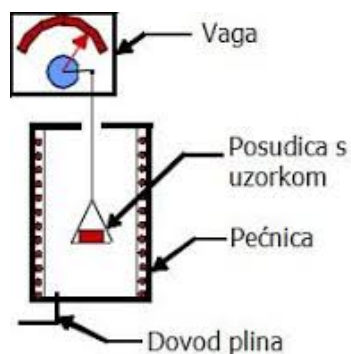
- Metoda rada:
1. Hlađenje od 25 °C do 0 °C brzinom od 10 °C/min
  2. Izotermna stabilizacija sustava na 0 °C tijekom 3 minute
  3. Zagrijavanje od 0 °C do 200 °C brzinom od 10 °C/min
  4. Izotermna stabilizacija sustava na 200 °C tijekom 3 minute
  5. Hlađenje od 200 °C do 0 °C brzinom od 10 °C/min
  6. Izotermna stabilizacija sustava na 0 °C tijekom 3 minute
  7. Zagrijavanje od 0 °C do 200 °C brzinom od 10 °C/min
  8. Hlađenje od 200 °C do 25 °C brzinom od 10 °C/min

Koracima od 1. do 3. briše se toplinska povijest uzorka. Analizom određena su toplinska svojstva uzorka, odnosno temperatura taljenja i entalpija taljenja prvog i drugog ciklusa zagrijavanja, temperatura i entalpija kristalizacije te temperatura staklišta. Analizom razlike između prvog i drugog ciklusa zagrijavanja, analizira se utjecaj SLS procesa na materijal PA 12.

### **3.3.2. Termogravimetrijska analiza**

Toplinska stabilnost uzoraka određuje se termogravimetrijskom analizom (TGA). To je tehnika kojom se mjeri promjena mase uzorka u ovisnosti o temperaturi ili vremenu dok je uzorak podvrgnut određenom temperaturnom režimu u kontroliranoj atmosferi inertnog plina (dušika) ili struji zraka. Mjerenja je moguće provoditi izotermno i neizotermno. Kod izoternog provođenja mjerenja prati se promjena mase uzorka pri konstantnoj temperaturi,

dok kod neizoternog mjerenja prati se promjena mase uzorka u ovisnosti o temperaturi uz konstantnu brzinu zagrijavanja. Tijekom zagrijavanja dolazi do razgradnje uzorka što se očituje kao gubitak mase uzorka na termogramu.<sup>18</sup>



**Slika 17.** Shematski prikaz rada termogravimetrijskog uređaja<sup>21</sup>

Shematski prikaz na slici 17. prikazuje način rada termogravimetrijskog uređaja. Analiza se provodi na uređaju TA Instruments Q 500, slika 18. Uzorci se mase ~ 10 mg stavljaju na platinsku posudicu, koja je prethodno žari kako bi se uklonile nečistoće, te se zakači na nosač. Nosač se nalazi na jednom kraku vrlo precizne vage, dok na drugom se nalazi prazna referentna posudica od platine. Uzorci se preko nosača unose u grijaću komoru gdje se važe točna masa uzorka i započinje analiza. Uzorci su podvrgnuti neizoternom zagrijavanju: od sobne temperature do 500 °C, brzinom 10 °C/min, u konstantnoj struji dušika od 50 ml/min. Iz dobivenog termograma određene su temperature razgradnje 5 % ( $T_{95}$ ), 10 % ( $T_{90}$ ), 30 % ( $T_{70}$ ), 50 % ( $T_{50}$ ), 70 % ( $T_{30}$ ) i 90 % uzorka ( $T_{10}$ ) te temperatura maksimalne brzine razgradnje ( $T_{MAX}$ ).



**Slika 18.** Termogravimetar TA Instruments Q 500<sup>22</sup>

### 3.3.3. Mehanička svojstva

Mehanička svojstva materijala predstavljaju ponašanje materijala pri djelovanju (vlačne) sile sve do loma. Mjerenja se provode na univerzalnoj mehaničkoj kidalici jednoosnim vlačnim naprezanjem ( $\sigma$ ) konstantne brzine opterećenja. Uzorak mora biti normiranog oblika i dimenzija. Prilikom naprezanja dolazi do deformacija u uzorku te njegovog istežanja ( $\varepsilon$ ). Prilikom naprezanja mjeri se sila koju materijal pruža kao otpor te se mjeri njegovo produljenje. Iz dobivene krivulje naprezanje ( $\sigma$ ) – istežanje ( $\varepsilon$ ) moguće je odrediti prekidnu ( $\sigma_b$ ) i rasteznu ( $\sigma_m$ ) čvrstoću, prekidno istežanje ( $\varepsilon_b$ ), naprezanje ( $\sigma_y$ ) i istežanje na granici popuštanja ( $\varepsilon_y$ ), istežanje pri rasteznoj čvrstoći ( $\varepsilon_m$ ), Youngov modul elastičnosti ( $E$ ) i drugo.<sup>23</sup>

Mehanička svojstva pripremljenih uzoraka PA 12 ispitana su na univerzalnoj mehaničkoj kidalici Zwick 1445 (slika 19.). Iz dobivenih prešanih pločica pripremljeno je 5 epruveta dimenzija 100 mm x 10 mm za svaki ispitivani uzorak. Debljina epruveta izmjerena je mikrometrom na krajevima i u sredini iz čega je izračunata prosječna debljina. Debljina, dimenzija i oblik epruvete te vrsta testa, temperatura prostorije i vlažnosti zraka unijete su u računalni program koji upravlja kidalicom. Brzina jednoosnog istežanja je bila 50 mm/min. Rezultati mjerenja su prosječne vrijednosti 5 mjerenja za svaki uzorak.



Slika 19. Univerzalna kidalica Zwick 1445<sup>24</sup>

### 3.3.4. Raspodjela veličina čestica

Raspodjela veličina čestica određena je primjenom laserske difrakcije čestica koje su suspendirane u kapljevitom mediju. Princip metode temelji se na interakciji laserskih zraka sa česticama pri čemu dolazi do raspršenja zraka za određeni kut. Laserske zrake prvo prolaze kroz različite optičke filtere kako bi se dobile monokromatske, koherentne i paralelne zrake. Raspršene zrake prolaze kroz uzorak te dolaze do Fourier-ovih leća koje fokusiraju zrake na detektor. U računalnom programu dobiva se kumulativna ( $Q_3$ ) i diferencijalna ( $dQ_3$ ) raspodjela veličina čestica.<sup>25</sup>

Volumna raspodjela veličina čestica određena je laserskom difrakcijom na instrumentu Shimadzu Sald 3101 (slika 20.) u mokrim uvjetima. Uređaj se ispire vodovodnom vodom. Svaki uzorak praha PA 12 se uzorkuje i onda suspendira u demineraliziranoj vodi. U računalnom programu se postavljaju parametri mjerenja. Mjerenje se provodi u rasponu od 0,05  $\mu\text{m}$  do 3000  $\mu\text{m}$ . Iz dobivenih krivulja kumulativne i deferencijalne raspodjele određene su njihove karakteristične vrijednosti,; medijan raspodjele ( $x_{50}$ ), najučestalija veličina u promatranom kolektivu ( $x_{\text{mode}}$ ) te Sauterov srednji promjer ( $x_{3,2}$ ).



**Slika 20.** Analizator veličina čestica laserskom difrakcijom Shimadzu Sald 3101 (FKIT)

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

Kako bi se utvrdio utjecaj SLS procesa na prah PA 12 istraživana su toplinska svojstva i stabilnost te raspodjela veličina čestica. Uzorci prahova su također pretaljeni u Brabenderu i prešani na hidrauličkoj preši te su ispitana njihova toplinska svojstva, toplinska stabilnost i mehanička svojstva kako bi se istražile struktura i svojstva za moguću potencijalnu primjenu otpadnog praha.

### 4.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) u neizotermnim uvjetima određena su toplinska svojstva PA 12 za uzorke praha (PA-P), uzorci koji su pretaljeni i prešani (PA-B) i jedan uzorak otpadnog praha koji je prešan (PA-OPR). Postupak provođenja DSC metode i način dobivanja uzoraka opisani su ranije u eksperimentalnom dijelu (poglavlje 3.3.1.). Na slikama 21. – 23. prikazani su termogrami PA 12 za praškaste uzorke na kojima su vidljiva 3 segmenta mjerenja: prvi ciklus zagrijavanja, ciklus hlađenja te drugi ciklus zagrijavanja. Krivulje se normaliziraju, to jest svode se na jediničnu masu radi lakše usporedbe rezultata. Temperaturne promjene i entalpije tijekom tih promjena ovisne su o starosti uzorka i njegovoj pripremi za analizu.

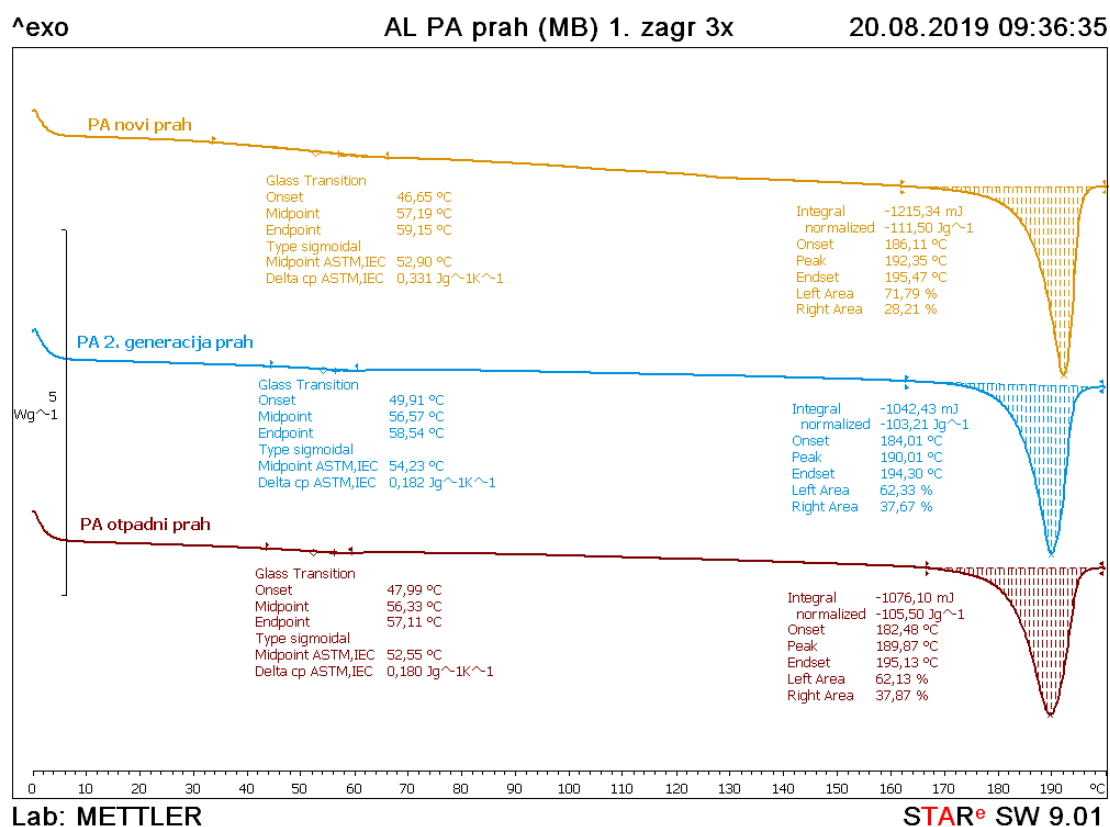
U ovome radu su proučavane promjene koje se odvijaju u strukturi PA 12 tijekom SLS-a. Analizirani su podatci prvog i drugog ciklusa zagrijavanja kako bi se opisale promjene u materijalu tijekom SLS-a procesa. Tijekom ciklusa zagrijavanja vidljivo je da dolazi do dvije promjene u materijalu. Prva promjena u materijalu, koja se odvija na temperaturama od 35 °C do 60 °C, je prijelaz iz staklastog stanja u viskoelastično stanje i naziva se staklištem ( $T_g$ ) materijala i vezano je za amorfnu komponentu poliamida. Druga promjena u materijalu je talište, odnosno prelazak iz viskoelastičnog stanja u talinu, koje se manifestira kao endotermni pik i ono se odvija na puno višim temperaturama od staklišta, a vezano je za kristalnu komponentu poliamida. Temperature taljenja ( $T_m$ ) uzoraka za prvi ciklus zagrijavanja su između 180 °C i 193 °C, dok se kod drugog ciklusa zagrijavanja talište nalazi na nešto nižim temperaturama, odnosno između 179 °C i 182 °C.

Tijekom ciklusa hlađenja nastaje egzotermni pik kristalizacije iz kojeg je vidljivo da je došlo do potpune kristalizacije. To ukazuje da je nastala kristalna struktura, odnosno da je brzina kristalizacije veća nego brzina hlađenja pa materijal ima vremena za formiranje

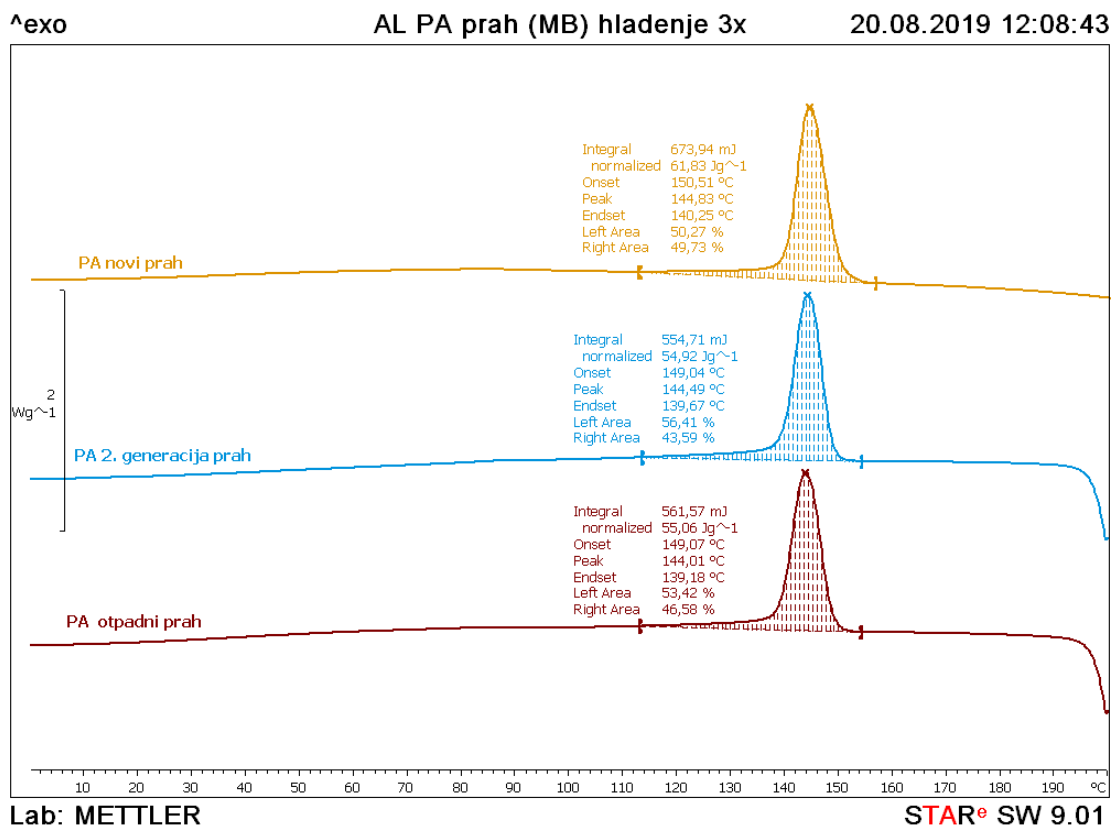


strukture. Temperatura kristalizacije ( $T_c$ ) manifestira se kao maksimum egzotermnog pika te se nalazi između 144 °C i 149 °C.

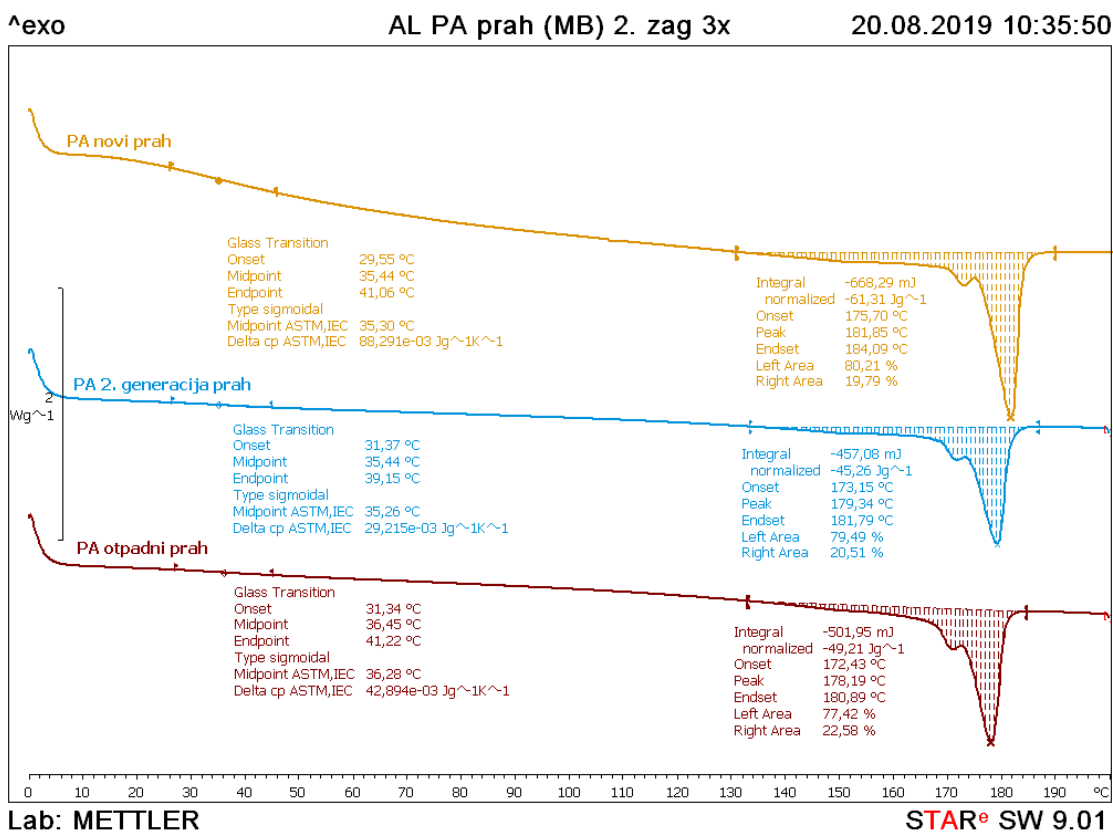
Entalpija taljenja ( $\Delta H_m$ ) i entalpija kristalizacije ( $\Delta H_c$ ) uzoraka određene su kao integrirana površina endotermnih pikova krivulje zagrijavanja, odnosno ispod egzotermnog pika krivulje hlađenja. Vrijednosti entalpija taljenja uzoraka prvog ciklusa zagrijavanja su od 50 J g<sup>-1</sup> do 112 J g<sup>-1</sup>, a drugog ciklusa zagrijavanja su od 45 J g<sup>-1</sup> do 62 J g<sup>-1</sup>, dok je entalpija kristalizacije između 54 J g<sup>-1</sup> i 65 J g<sup>-1</sup>.



Slika 21. DSC termogram 1. ciklusa zagrijavanja praškastih uzoraka PA 12



Slika 22. DSC termogram ciklusa hlađenja praškastih uzoraka PA 12



Slika 23. DSC termogram 2. ciklusa zagrijavanja praškastih uzoraka PA 12

U tablici 2. prikazane su vrijednosti temperaturnih promjena te vrijednosti entalpija ovisno o pojedinom uzorku PA 12 tijekom prvog ciklusa zagrijavanja, ciklusa hlađenja i drugog ciklusa zagrijavanja kako bi se vidio utjecaj starosti uzorka i način pripreme na toplinska svojstva materijala.

**Tablica 2.** Vrijednosti dobivene DSC analizom pojedinih uzoraka Poliamida 12

Uzorci	$T_{g1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{g2}/^{\circ}\text{C}$	$T_c/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_c/\text{J g}^{-1}$	$T_{m1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{m2}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{m1}/\text{J g}^{-1}$	$\Delta H_{m2}/\text{J g}^{-1}$
PA-NP	57,2	35,4	144,8	61,8	192,4	181,9	111,5	61,3
PA-2GP	56,6	35,4	144,5	54,9	190,0	179,3	103,2	45,3
PA-OP	56,3	36,5	144,0	55,1	189,9	178,2	105,5	49,2
PA-NB	50,6	41,7	148,2	64,6	181,7	179,9	55,1	51,8
PA-2GB	41,9	42,8	145,4	63,1	181,9	180,6	52,0	49,1
PA-OB	42,5	43,6	145,4	64,9	180,9	179,7	51,4	50,4
PA-OPR	42,9	45,1	144,5	63,6	181,4	179,9	52,1	48,4

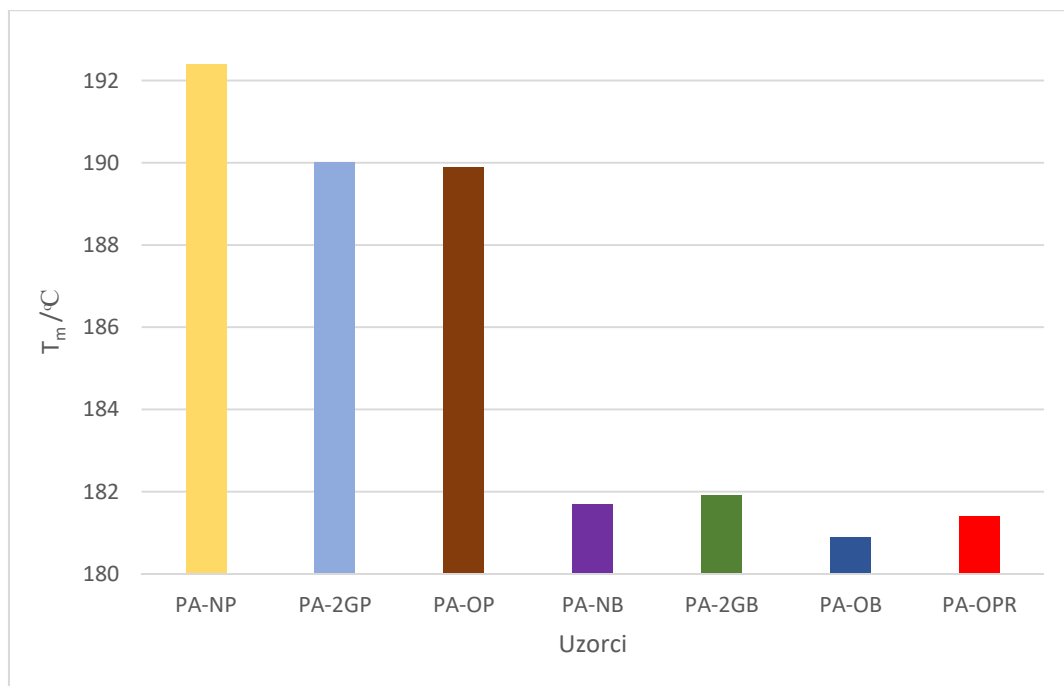
Iz DSC termograma prvog zagrijavanja za uzorke PA-P (slika 21.) vidljivo je da zagrijavanjem dolazi do smanjenja, ali i proširenja endoternog pika što je prah PA 12 više puta bio izložen SLS procesu. U istraživanju Josupeit i sur.<sup>26</sup> takva promjena u PA 12 objašnjena je na nekoliko načina. Prvo objašnjenje takvog ponašanja je da dolazi do proširenja raspodjele veličina makromolekula što je uzorak više puta prošao kroz SLS proces, odnosno da je u procesu došlo do proširenja raspodjele molekulskih masa u materijalu. Drugo objašnjenje se veže uz to da je došlo do različitih utjecaja visoke temperature na polimer ovisno o mjestu gdje se nalazio sami prah u komori tijekom SLS procesa.

Kako je temperatura taljenja vezana za kristalnu komponentu polimera, ona nam direktno govori koliko je energije potrebno utrošiti kako bi došlo do narušavanja kristalne strukture te prelaska polimera u talinu. Promjena temperature taljenja kod uzoraka praha PA 12 prilikom prvog ciklusa zagrijavanja nam ukazuje kako SLS proces utječe na njegova toplinska svojstva. Kod uzoraka praha PA-12 (slika 24.) vidljivo je da je temperatura taljenja uzorka druge generacije praha (PA-2GP) nešto niža nego za uzorak novog praha (PA-NP). Moguće objašnjenje takvog smanjenja vrijednosti temperatura taljenja s porastom broja ciklusa koji je prah PA 12 prošao proces SLS-a da je došlo do smanjenja uređenosti kristalne strukture. Promjena temperature tališta posljedica je raspada jednog dijela kristalnih lamela uslijed visokih temperatura u SLS procesu, a hlađenjem se nije uspostavila prvobitna

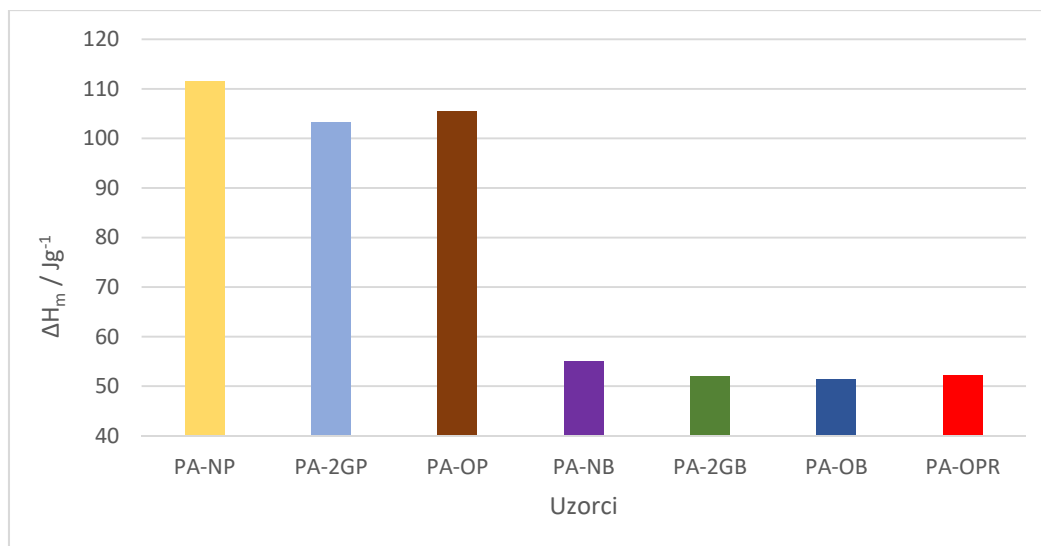
struktura.

Iz podataka promjena entalpije u prvom ciklusu zagrijavanja uzoraka PA-P (slika 25.) vidljivo je da dolazi do malog smanjenja entalpija što je prah PA 12 više ciklusa bio izložen SLS procesu. Kako nam promjena entalpije taljenja govori koliko je energije potrebno utrošiti za narušavanje kristalne strukture, daje nam direktnu vezu koliki je udio kristalne faze. Tijekom SLS procesa zbog izloženosti povišenoj temperaturi dolazi do smanjenja udjela kristalne faze u PA 12.

Kod uzoraka koji su pretaljeni i prešani te uzorka koji je samo prešan (PA-B i PA-OPR) vidljivo je da nema velike promjene u temperaturi taljenja i promjeni entalpije taljenja u prvom ciklusu zagrijavanja. To ukazuje da imaju približno jednaku kristalnu strukturu i jednak udio kristalne strukture. Naime, kako su uzorci prvo pretaljeni i prešani došlo je do narušavanje njihove prvobitne kristalne strukture, a kasnije nekontroliranim hlađenjem se nije uspostavila kristalna struktura kao prije zagrijavanja. To i je razlog zbog čega ti uzorci imaju i dosta nižu temperaturu taljenja i entalpiju taljenja naprema uzorcima praha.



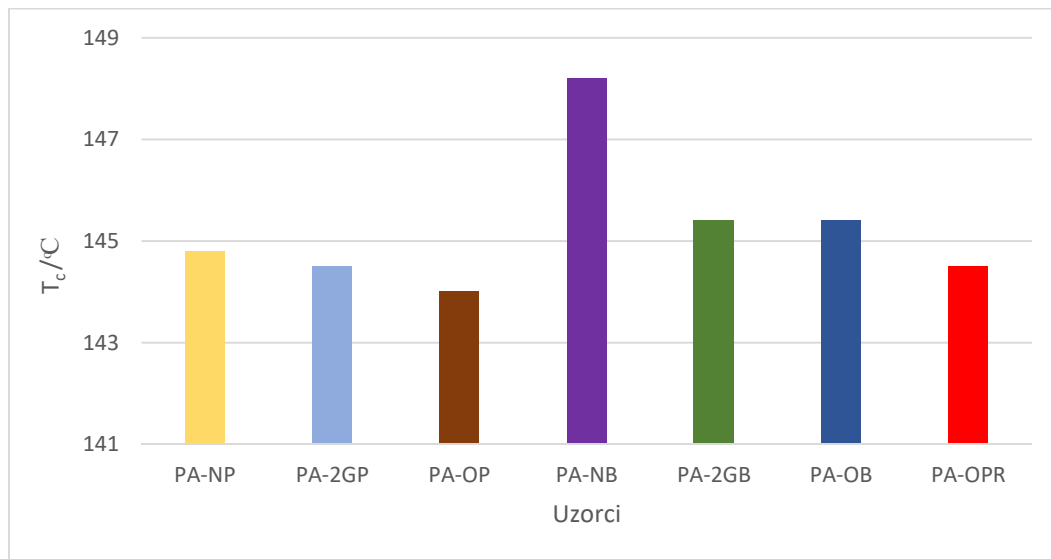
**Slika 24.** Grafički prikaz promjene temperature taljenja prvog ciklusa zagrijavanja ovisno o generaciji i načinu pripreme uzorka Poliamida 12



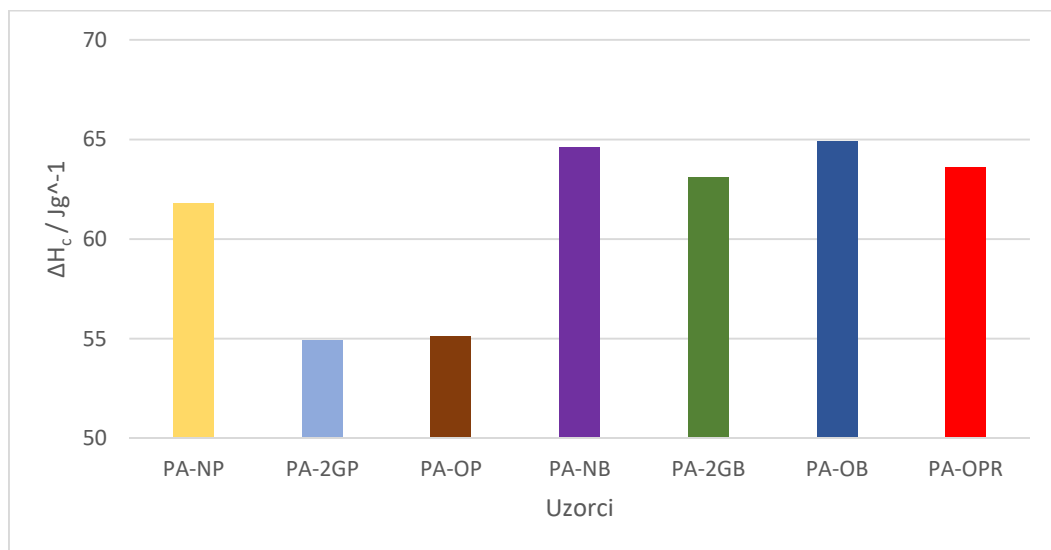
**Slika 25.** Grafički prikaz promjene entalpije taljenja prvog ciklusa zagrijavanja ovisno o generaciji i načinu pripreme uzorka Poliamida 12

Prilikom hlađenja taline praha dolazi do kristalizacije na približno jednakim temperaturama (slika 26.). Kako temperatura kristalizacije ukazuje na brzinu kristalizacije, vidljivo je da kod uzoraka praha ona je približno jednaka. Uspoređujući DSC termograme prvog ciklusa zagrijavanja i ciklusa hlađenja za uzorke praha (slika 21. i 22.) vidljivo je da dolazi do suženja toplinskog procesnog prozora. Do sužavanja procesnog prostora dolazi zbog pomicanja temperature taljenja na niže vrijednosti dok temperatura kristalizacije se ne mijenja. Sužavanjem toplinskog procesnog prozora istraživanja Goodridge i sur.<sup>9</sup> pokazuju da dolazi većih napreznja u strukturi hlađenjem, odnosno dolazi do promjene napreznja i istežanja pri lomu. Takva promjena se može objasniti na taj način da što je PA 12 bio više puta izložen SLS procesu došlo je do većeg raspada jednog dijela kristalnih lamela, a ne mogu se natrag formirati kristalizacijom. Nadalje vidljivo je iz promjene entalpije kristalizacije (slika 27.) za PA-P da je ona niža za drugu generaciju praha (PA-2GP) u odnosu na novi prah (PA-NP). Promjena entalpije kristalizacije ukazuje kolika se energija oslobodi pri kristalizaciji te nam daje informaciju koliko kristalne faze nastaje. To znači da PA-NP ima najveću količinu kristalne faze u svojoj strukturi te da ona opada što je prah više puta bio izložen SLS procesu. Uspoređujući entalpije taljenja i entalpije kristalizacije za uzorke PA-P vidljivo je veliko odstupanje. Prema literaturi<sup>17</sup> moguće objašnjenje toga je da prilikom ciklusa hlađenja bila prevelika brzina hlađenja (10 °C/min) i da kristali nisu imali dosta vremena kako bi se posložili u prostoru te se samim time uređenost kristalne strukture smanjila i nastalo je manje kristalne faze.

Kod uzoraka koji su pretaljeni vidljivo je iz slike 26. da uzorak PA-NB ima nekoliko stupnjeva višu temperaturu kristalizacije u odnosu na druge pretaljene uzorke. To ukazuje da taj uzorak ima nešto bržu kristalizaciju nego drugi pretaljeni uzorci. Ostatak pretaljenih uzoraka ima približno jednake vrijednosti temperatura kristalizacije što ukazuje da imaju podjednake brzine kristalizacije. Entalpije kristalizacije pretaljenih uzoraka su vrlo slične što ukazuje da imaju skoro jednaki udio kristalne faze.



**Slika 26.** Grafički prikaz promjene temperature kristalizacije ovisno o generaciji i načinu priprave uzorka Poliamida 12

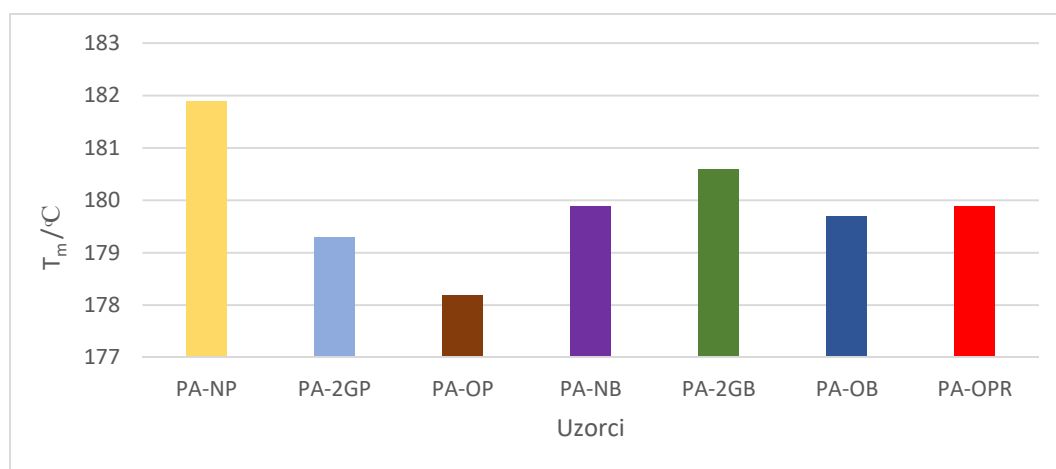


**Slika 27.** Grafički prikaz promjene entalpije kristalizacije ovisno o generaciji i načinu priprave uzorka Poliamida 12

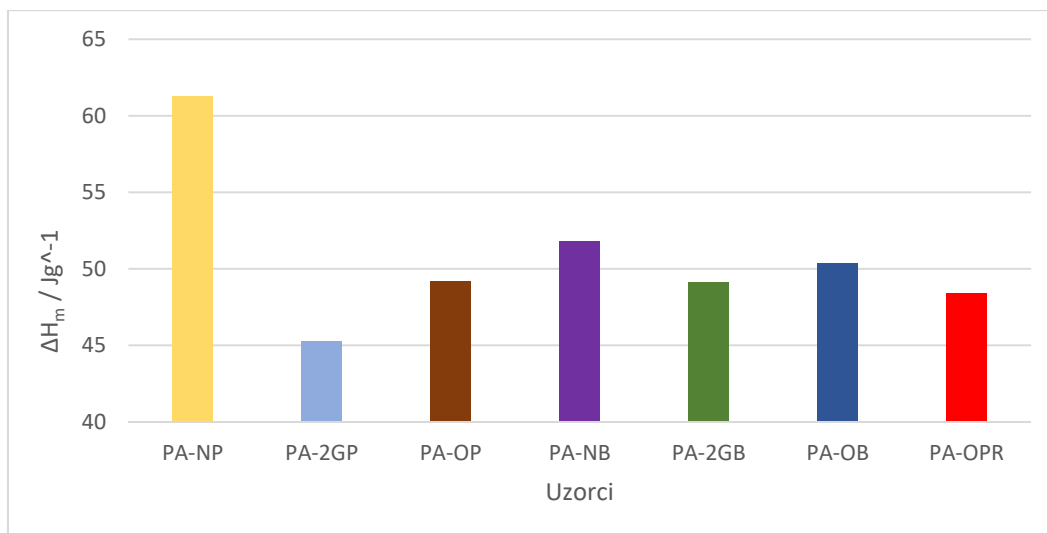
Iz DSC termograma (slika 23.) vidljivo je da prilikom taljenja u drugom ciklusu dolazi do pojave dvostrukog pika koja se prema literaturi<sup>17</sup> objašnjava postojanjem više modifikacija PA 12:  $\alpha$ -modifikacija i  $\gamma$ -modifikacija, od kojih je  $\gamma$ -modifikacija stabilnija te se ona tali na višim temperaturama. Prilikom hlađenja taline nastale su dvije modifikacije koje koegzistiraju jedna s drugom u PA 12. Drugo objašnjenje toj pojavi, prema literaturi<sup>27</sup>, objašnjeno je pomoću efekta rekristalizacije. Naime, prilikom zagrijavanja dolazi do taljenja jednog dijela nestabilnijih kristala koji se onda odmah kristaliziraju u stabilnije kristale.

Iz promjena temperature taljenja (slika 28.) drugog ciklusa zagrijavanja za uzorke praha vidljivo je da se ona snižava što je prah više puta korišten u SLS procesu. Vidljiva je velika razlika vrijednosti temperatura taljenja prvog i drugog ciklusa. Entalpija taljenja drugog ciklusa zagrijavanja (slika 29.) je znatno niža nego u prvom ciklusu što ukazuje da se prilikom taljenja manje kristalne faze rastalilo. Na takvu promjene kristalne strukture u drugom ciklusu zagrijavanje utjecalo je ciklus hlađenja. Kako su uzorci rastaljeni u prvom ciklusu, izgubili su kristalnu strukturu hlađenjem je nastala kristalna struktura, ali manjeg udjela kristalnosti.

Uspoređujući prvi i drugi ciklusa zagrijavanja pretaljenih uzoraka (slika 28 i slika 29.) vidljivo da su temperature taljenja podjednake vrijednosti dok su entalpije taljenja nešto niže u drugom ciklusu zagrijavanja. To ukazuje da su im kristalne strukture slične, ali da dolazi do malo smanjenja udjela kristalne faze u drugom zagrijavanju. Naime, prilikom pretaljivanja te nekontroliranim hlađenjem došlo je do nastajanja kristalne strukture koja se raspada ponovnim taljenjem u prvom ciklusu zagrijavanja. Prilikom ciklusa hlađenja, ono je kontrolirano, ali dolazi do formiranja identične kristalne strukture kao i nakon pretaljivanja uzorka.



**Slika 28.** Grafički prikaz promjene temperature taljenja drugog ciklusa zagrijavanja ovisno o generaciji i načinu pripreme uzorka Poliamida 12



**Slika 29.** Grafički prikaz promjene entalpije taljenja drugog ciklusa zagrijavanja ovisno o generaciji i načinu pripreve uzorka Poliamida 12

Iz dobivene DSC analize je vidljivo da prilikom SLS procesa dolazi do snižavanja vrijednosti temperatura taljenja i entalpija taljenja kod uzoraka praha. To ukazuje na to što je više puta uzorak praha prošao SLS proces to se smanjila njegova uređenost kristalne faze te udio kristalnosti. Kod uzoraka koji su pretaljeni nema znatnije razlike u vrijednostima temperature taljenja i entalpije taljenja nakon prvog i drugog ciklusa zagrijavanja. To ukazuje da se pretaljivanjem i onda nekontroliranim hlađenjem uspostavlja struktura koja je jednaka kao i kod kontroliranog hlađenja. Isto tako vidljiva je razlika taljenja uzoraka u prahu i uzoraka koji su prvo pretaljeni. To znači da samo određeni dio kristalne strukture PA 12 nakon prvog taljenja se može kristalizirati, neovisno bilo to kontrolirano ili nekontrolirano hlađenje.

## 4.2. Termogravimetrijska analiza

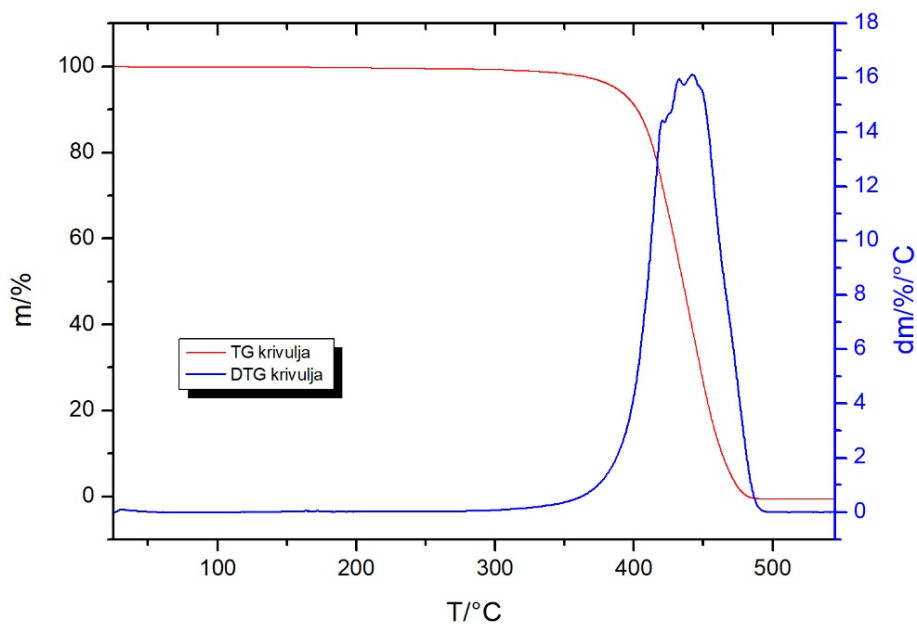
Metodom termogravimetrijske analize (TGA) u neizotermnim uvjetima u struji dušika određivala se toplinska stabilnost uzoraka PA 12 te utjecaj SLS procesa. Princip i postupak izvođenja TGA metode opisan je u eksperimentalnom dijelu (poglavlje 3.3.2.). Iz termogravimetrijske (TG) krivulje određuju se temperature pri određenom postotku razgradnje uzoraka: 5% ( $T_{95}$ ), 10% ( $T_{90}$ ), 30% ( $T_{70}$ ), 50% ( $T_{50}$ ), 70% ( $T_{30}$ ) i 90% ( $T_{10}$ ). Iz diferencijalne termogravimetrijske (DTG) krivulje može se odrediti temperatura pri kojoj je brzina razgradnje najveća ( $T_{MAX}$ ). U tablici 3. su prikazane sve određene vrijednosti.



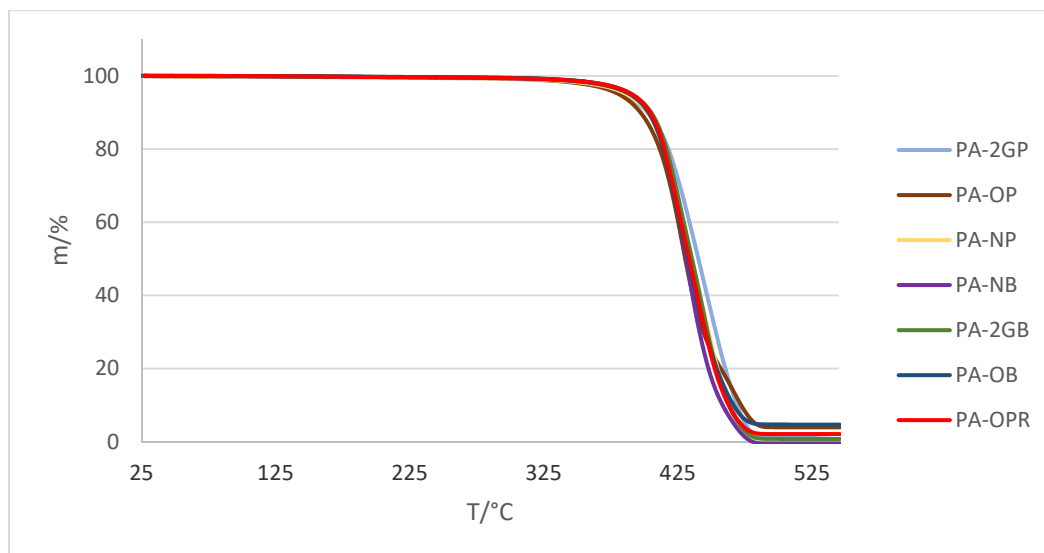
**Tablica 3.** Vrijednosti dobivene termogravimetrijskom analizom pojedinih uzoraka PA 12

Uzorak	$T_{95}/^{\circ}\text{C}$	$T_{90}/^{\circ}\text{C}$	$T_{70}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50}/^{\circ}\text{C}$	$T_{30}/^{\circ}\text{C}$	$T_{10}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{MAX}}/^{\circ}\text{C}$
PA-NP	386,8	402,4	422,2	435,3	447,9	463,6	431,9
PA-2GP	383,9	402,3	426,5	440,3	453,3	469,2	442,3
PA-OP	381,0	397,2	419,4	430,5	444,1	472,2	428,2
PA-NB	389,3	403,9	421,9	431,3	441,2	458,4	424,7
PA-2GB	390,8	405,1	423,4	435,6	447,2	463,0	426,2
PA-OB	389,6	403,1	420,6	432,6	445,5	466,5	422,5
PA-OPR	390,6	404,5	421,5	433,5	445,5	463,0	424,2

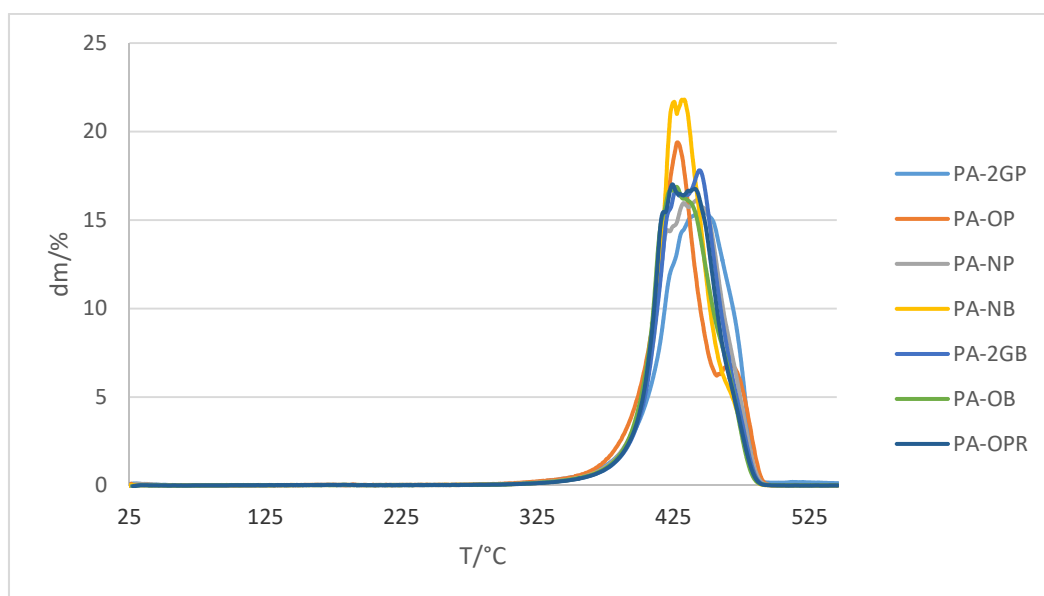
Toplinska razgradnja ispitivanih uzoraka odvija se u jednom ili dva stupnja. Na slici 30. prikazana je toplinska razgradnja uzorka PA-NP koja se odvija u jednom stupnju. Na slici 31. prikazane su TG krivulje, a na slici 32. DTG krivulje svih korištenih uzoraka PA 12 u ovom radu.



**Slika 30.** TG i DTG krivulja za uzorak novog praga PA 12



**Slika 31.** TG krivulje svih ispitivanih uzoraka PA 12

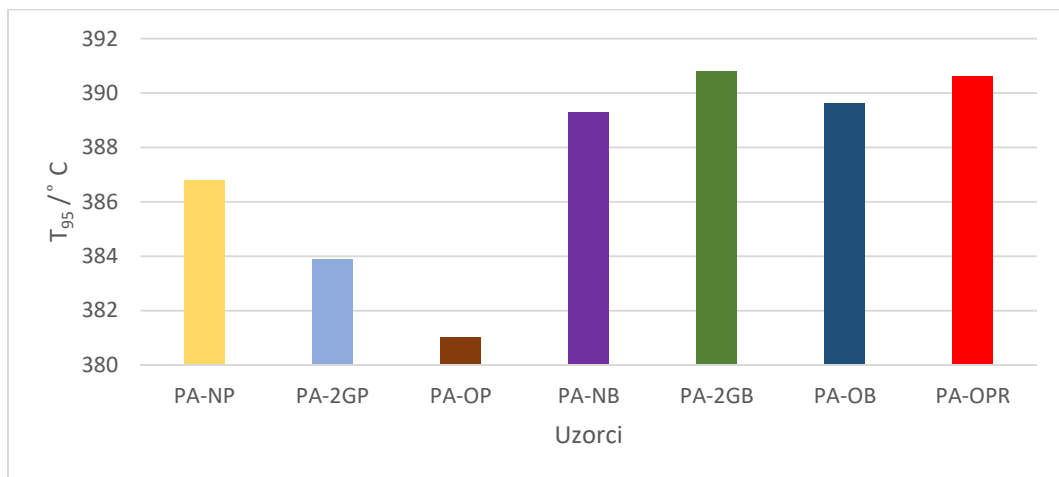


**Slika 32.** DTG krivulje svih ispitivanih uzoraka PA 12

Na slici 32. vidljivo je da dolazi do razgradnje u dva stupnja kod uzorka otpadnog poliamidnog praha (PA-OP). Također, vidljiva je pojava 2 – 4 pika ili „rame“ na vrhu maksimuma razgradnje za uzorke koji se razgrađuju u jednom stupnju. Prema literaturi Haines<sup>27</sup> ta pojava se objašnjava preklapanjem sporijih i brzih reakcija u makromolekulama što se očitava kao gradijentna promjena na DTG krivulji.

Temperatura pri kojoj je došlo do 5% razgradnje uzorka PA 12 definirana je kao temperatura početka razgradnje. Iz tablice 3. te grafičkog prikaza (slika 33.) vidljivo je da kod uzorka u prahu (PA-NP) ima najvišu vrijednost temperature početka razgradnje (386,8 °C), a otpadni prah (PA-OP) ima najmanju (381,0 °C). To ukazuje da je uzorak PA-NP toplinski

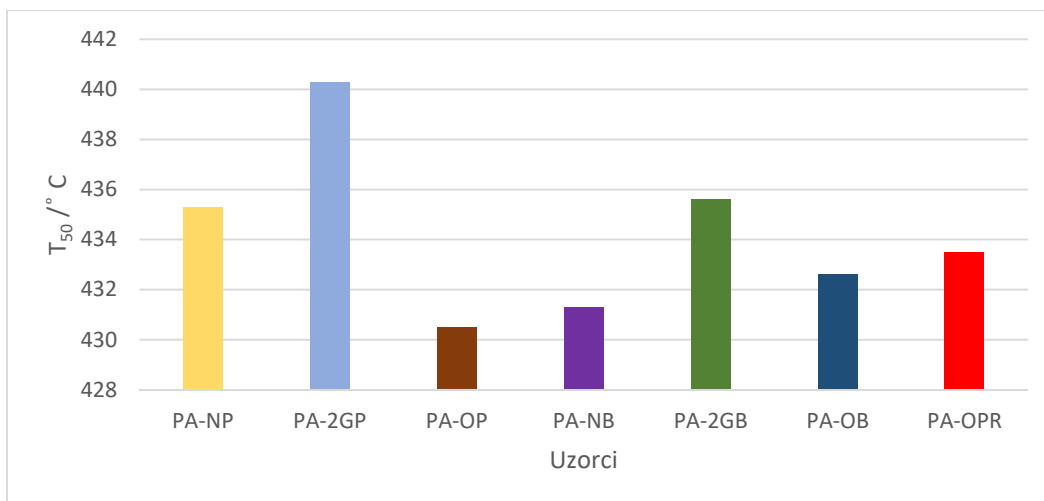
najstabilniji, a PA-OP najmanje toplinski stabilan na početku razgradnje. Kod uzoraka pretaljenih uzoraka PA 12 različitih generacija nema veće promjene u vrijednosti temperatura što ukazuje da im je toplinska stabilnost slična. Nadalje, kod uzoraka PA 12 koji su prvo pretaljeni i prešani ili samo prešani (PA-B i PA- OPR) temperatura početka razgradnje se odvija pri većim temperaturama u odnosu na uzorke PA 12 u prahu. Moguće objašnjenje veće stabilnosti uzoraka koji su prvo pretaljeni je ta da prilikom taljenja je došlo do povezivanja amidnih skupina s dužim makromolekulskim lancima.



**Slika 33.** Grafički prikaz temperature 5%-tnog gubitka mase ( $T_{95}$ ) za sve ispitivane uzorke Poliamida 12

Vidljivo je da trend 10% toplinske razgradnje ( $T_{10}$ ) ne odstupa znatno od trenda na početku razgradnje, ali se smanjuje razlika u toplinskoj stabilnosti između uzoraka prahova (PA-P) i pretaljenih uzoraka (PA-B i PA-OPR).

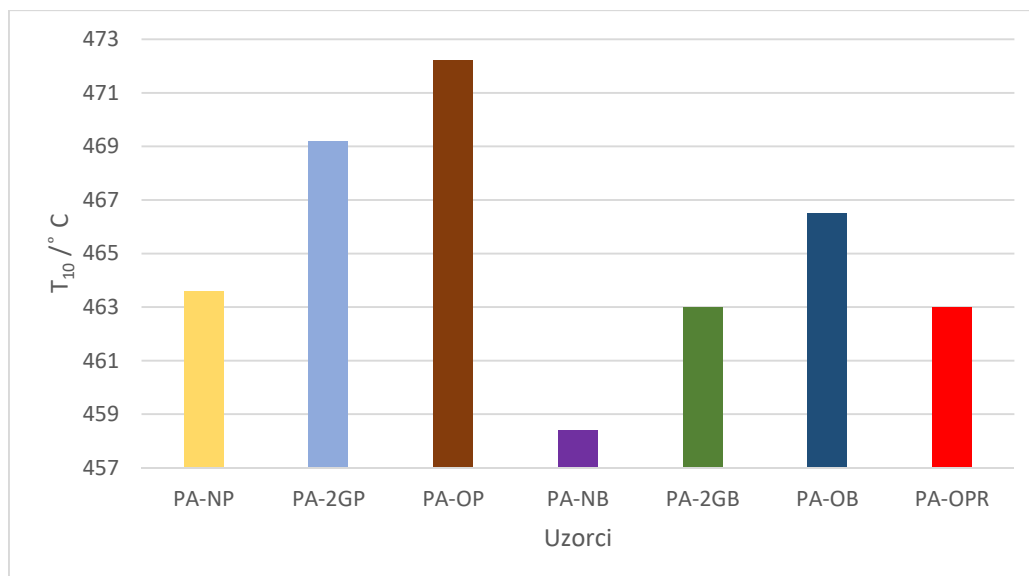
Vrijednosti temperatura pri kojima dolazi do 50% razgradnje ( $T_{50}$ ) uzoraka dane su u tablici 3. i prikazane na slici 34. Uočljiv je sličan trend promjene temperature razgradnje kod uzoraka praha (PA-P) i uzoraka koji su pretaljeni PA 12 (PA-B i PA-OPR). Iz grafičkog prikaza vidljivo je da uzorci PA-P i PA-B imaju slične vrijednosti temperatura razgradnje što ukazuje da su podjednako toplinski stabilni u ovoj fazi razgradnje. Pri 50% razgradnji uzorka najveću toplinsku stabilnost imaju uzorci PA 2. generacije (uzorci u prahu i uzorci koji su pretaljeni) što ukazuje da uzorci koji su dva puta bili izloženi SLS procesu imaju najveću toplinsku stabilnost prilikom razgradnje polovice svoje mase.



**Slika 34.** Grafički prikaz temperature 50%-tnog gubitka mase ( $T_{50}$ ) za sve ispitivane uzorke Poliamida 12

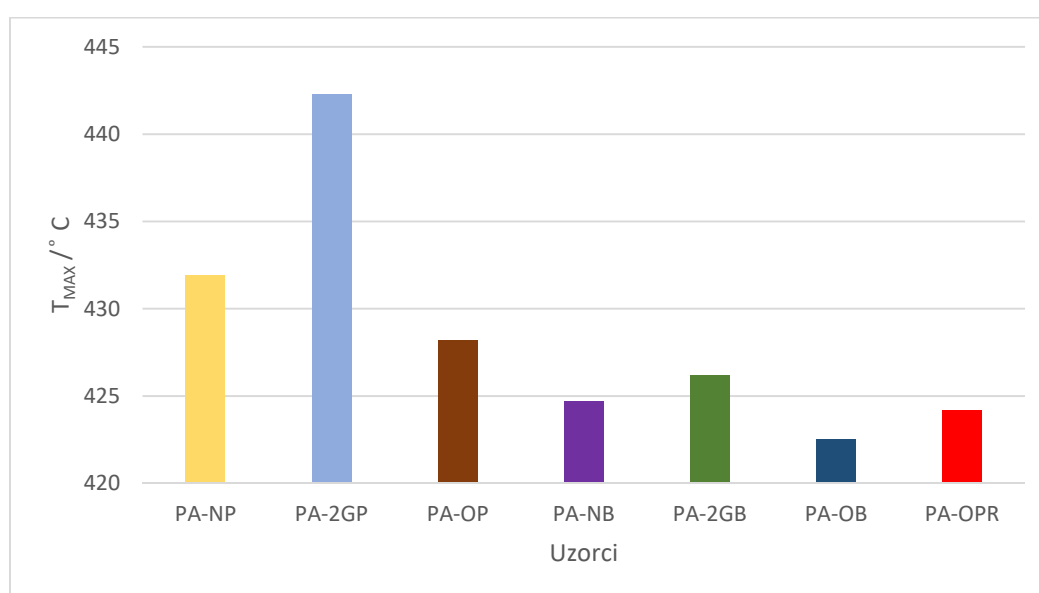
Kasnija faza toplinske razgradnje uzoraka je kada izgube 70% početne mase. Iz tablice 3. vidljivo je da uzorci praha PA 12 (PA-P) imaju nešto višu temperaturu razgradnje nego uzorci koji su prvo pretaljeni (PA-B) što ukazuje da su toplinski stabilniji u ovoj fazi razgradnje. Također, vidljivo je da uzorci PA-OB i PA-OPR imaju slične vrijednosti temperature razgradnje što upućuje da im je toplinska stabilnost podjednaka.

Završna faza razgradnje materijala je kada uzorak PA 12 izgubi 90% početne mase. Na slici 35. dan je grafički prikaz vrijednosti temperature razgradnje za sve uzorke. Kod uzoraka praha PA 12 (PA-P) vidljivo da je došlo do drugačijeg trenda toplinske stabilnosti. Uzorak otpadnog praha ima najvišu temperaturu razgradnje, dok uzorak novog praha ima najnižu. Vidljivo je da što je više puta prah bio u SLS procesu da se temperatura završetaka razgradnje povisuje. Trend vrijednosti temperature završetka razgradnje kod uzoraka koji su prvo pretaljeni (PA-B) je sličan onome kao i kod uzoraka u prahu (PA-P), ali su vrijednosti temperatura za pretaljene uzorke nešto niže.



**Slika 35.** Grafički prikaz temperature 90%-tnog gubitka mase ( $T_{10}$ ) za sve ispitivane uzorke Poliamida 12

Iz grafičkog prikaza na slici 36. te iz podataka u tablici 3. vidljiva je promjena temperature maksimalne brzine razgradnje za pojedini uzorak. Kod uzoraka PA-P dolazi do povećanja vrijednosti temperature maksimalne brzine razgradnje za uzorak PA-2GP (za  $11^\circ\text{C}$ ), ali onda se smanjuje vrijednost temperature kod PA-OP. To ukazuje da će se uzorak 2. generacije praha najkasnije razgraditi. Kod uzoraka koji su prvo pretaljeni vidljivo je da s promjenom generacije ne dolazi do velike promjene u temperaturama najveće brzine degradacije. Te vrijednosti su nešto niže nego kod uzoraka praha, a mogući razlog tome je da su ti pretaljeni uzorci prošli dodatnu degradaciju tijekom pretaljivanja.

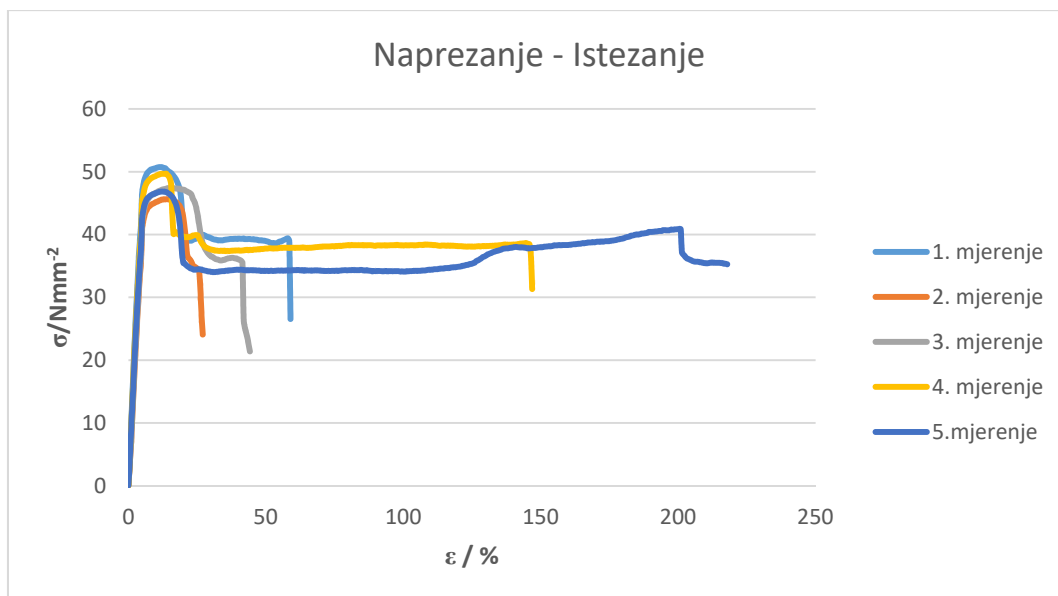


**Slika 36.** Grafički prikaz ovisnosti temperature maksimalne brzine razgradnje ( $T_{MAX}$ ) za sve ispitivane uzorke PA 12

Iz provedene TGA analize je moguće zaključiti o toplinskoj stabilnosti uzoraka PA 12. Vrijednosti temperatura početka razgradnje ukazuje koji je uzorak najstabilniji. Iz dobivenih podataka moguće je zaključiti da je najstabilniji uzorak novog praha PA 12, a uzorak otpadnog praha najmanje stabilan. Kod uzoraka koji su prvo pretaljeni vidljivo je da se vrijednosti temperatura razgradnje ne razlikuju što znači da su podjednake toplinske stabilnosti. Isto tako je vidljivo da su vrijednosti temperatura početka razgradnje pretaljenih uzorka više nego kod uzoraka praha što ukazuje da je toplinska stabilnost pretaljenih uzoraka veća. U kasnijim stadijima razgradnje stabilnost uzoraka praha kao i iz njih pretaljenih uzoraka raste s brojem ciklusa korištenja u SLS procesu. Iz vrijednosti temperatura maksimalne brzine degradacije uočeno je da će se svi uzorci otprilike razgraditi u isto vrijeme povećanjem temperature (osim uzorka praha 2. generacije koji će se kasnije razgraditi).

### **4.3. Mehanička svojstva**

Utjecaj SLS procesa na mehanička svojstva PA12 ispitan je jednoosnim rasteznim testom. Na slici 37. prikazane su krivulje 5 mjerenja naprezanje ( $\sigma$ ) – istezanje ( $\varepsilon$ ) uzorka pretaljenog iz novog praha PA 12 iz kojih je vidljivo veliko rasipanje prekidnih vrijednosti. Moguće objašnjenje toga je da je tijekom pretaljivanja uzoraka došlo do različite razgradnje pojedinih dijelova uzoraka, odnosno da su neki dijelovi praha PA 12 (PA-P) bili više izloženi toplinskoj degradaciji tijekom pripreme uzorka za mehanička mjerenja. Također, s obzirom na to da su uzorci pripremani iz praha mikrometarskih dimenzija, moguće je da su u uzorku tijekom taljenja zaostali uklopci zraka koji uzrokuju popuštanje i kidanje materijala. Kako je došlo do velikog rasipanja vrijednosti naprezanja i istezanja pri lomu, analizirani su podaci pri malim vrijednostima deformacije to jest naprezanje ( $\sigma_y$ ) i istezanje ( $\varepsilon_y$ ) u točki popuštanja te sekantni modul elastičnosti ( $E$ ).



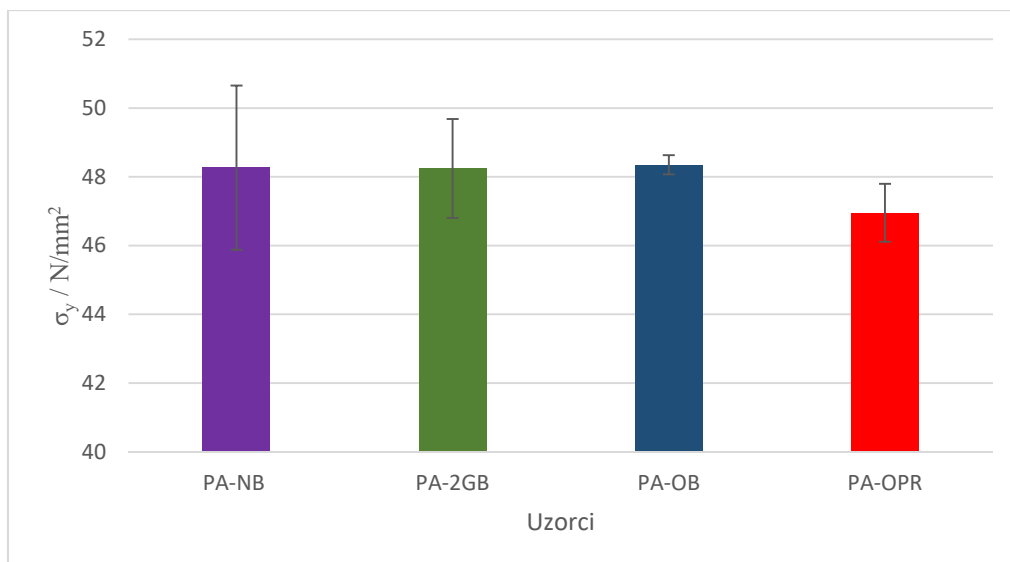
**Slika 37.** Grafički prikaz krivulja naprezanje ( $\sigma$ ) – istezanje ( $\epsilon$ ) za uzorak PA-NB

Iz krivulja naprezanje – istezanje dobivene su vrijednosti naprezanja ( $\sigma_y$ ) i istezanja ( $\epsilon_y$ ) u točki popuštanja te sekantnog modula elastičnosti ( $E$ ), a čije su vrijednosti dane u tablici 4.

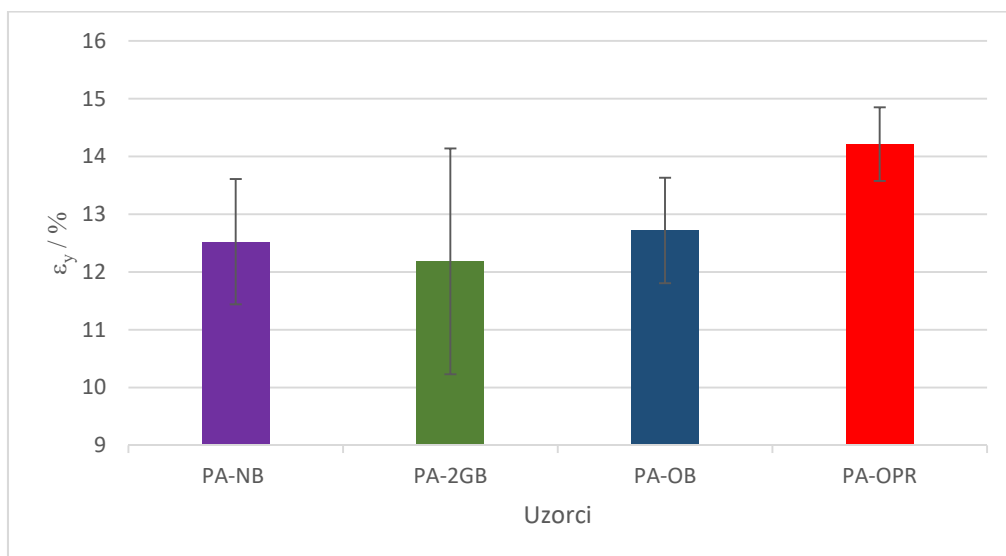
**Tablica 4.** Rezultati dobiveni testom istezanja u jednoj osi za uzorke materijala PA 12

Uzorak	$\sigma_y/\text{Nmm}^{-2}$	$\epsilon_y/\%$	$E/\text{Nmm}^2$
PA-NB	$48,27 \pm 2,39$	$12,53 \pm 1,09$	$703,95 \pm 78,90$
PA-2GB	$48,24 \pm 1,44$	$12,19 \pm 1,96$	$631,58 \pm 55,35$
PA-OB	$48,35 \pm 0,28$	$12,72 \pm 0,91$	$774,87 \pm 45,49$
PA-OPR	$46,95 \pm 0,84$	$14,22 \pm 0,64$	$688,54 \pm 91,40$

Vrijednosti naprezanja u točki popuštanja ( $\sigma_y$ ) prikazane su na slici 38., dok su vrijednosti istezanja u točki popuštanja ( $\epsilon_y$ ) prikazane na slici 39. Vidljivo je da se povećanje broja ciklusa praha u SLS procesu nije znatno utjecalo na vrijednosti naprezanja i istezanja u točki popuštanja uzorka pripremljenih iz prahova pretaljivanjem. Josupeit i sur.<sup>26</sup> u svojim istraživanjima analizirali su naprezanje i istezanje PA 12 u točki loma. Dobivene se vrijednosti naprezanja i istezanja u točki loma se nisu znatno mijenjale što je uzorak PA 12 više puta prošao SLS proces.



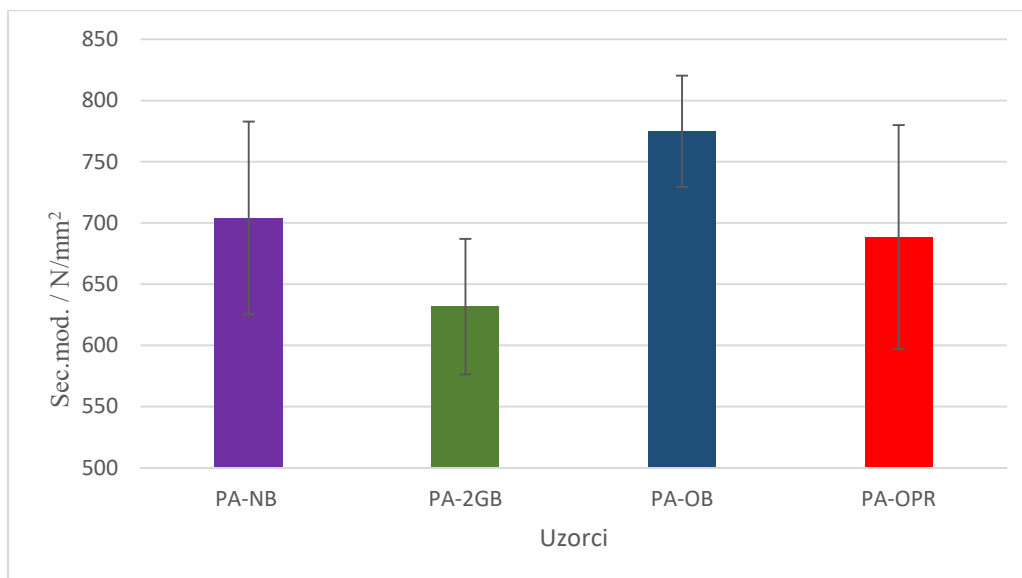
**Slika 38** Grafički prikaz promjene naprezanja u točki popuštanja ( $\sigma_y$ ) za pretaljene uzorke PA 12



**Slika 39** Grafički prikaz promjene istežanja u točki popuštanja ( $\epsilon_y$ ) za pretaljene uzorke PA 12

Vrijednosti sekantnog modula elastičnosti ( $E$ ) prikazane su na slici 40. Sekantni modul elastičnosti predstavlja omjer naprezanja i istežanja, ali određen pri malim istežanjima (od 0,05 % do 0,25 %). U istraživanjima F. Knoop i V. Schoepnera<sup>17</sup> analiziran je Youngov modul elastičnosti, te daju objašnjenje porasta modula elastičnosti što je uzorak više puta prošao SLS proces može poprimiti veća naprezanja bez pojave trajne deformacije u materijalu. Moguće objašnjenje odstupanja u 2. generaciji uzorka PA 12 je to da je prilikom pretaljanja došlo do zaostalih uklopaka mjehurića zraka u uzetom uzorku.





**Slika 40** Grafički prikaz promjene sekantnog modula ( $E$ ) pretaljene uzorke PA 12

Analizirajući dobivene podatke za naprezanje i istežanja u točki popuštanja te sekantnog modula moguće je vidjeti promjenu mehaničkih svojstava s porastom generacije uzorka. Vidljivo je da ne dolazi do značajne promjene kod naprezanja i istežanja u točki popuštanja materijala porastom generacije uzorka. Iz dobivenih vrijednosti sekantnog modula je vidljivo da s rastom generacije dolazi do laganog porasta što ukazuje da PA 12 može podnijeti veća naprezanja bez da dođe do pojave trajne deformacije.

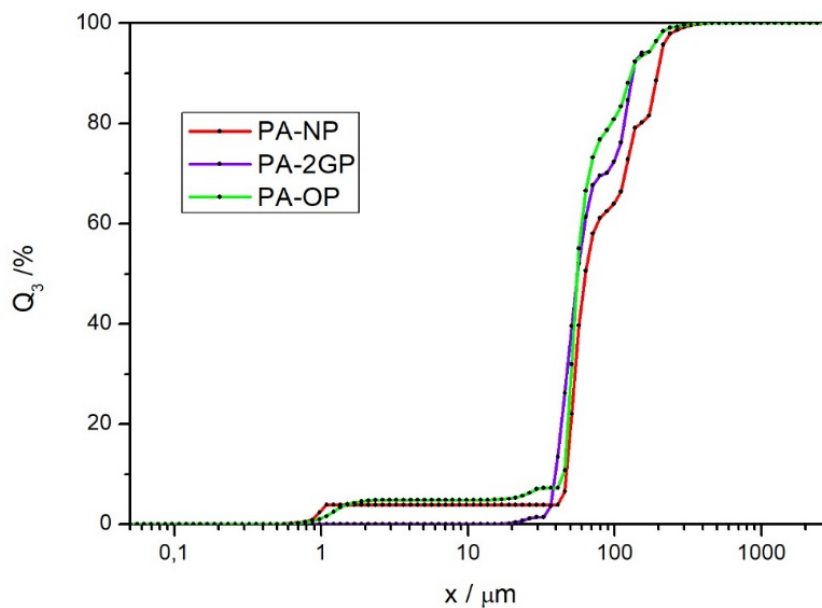
#### 4.4. Raspodjela veličina čestica

Raspodjela veličina čestica analizirana je na principu laserske difrakcije koja je ranije opisana u eksperimentalnom dijelu (poglavlje 3.3.4.). Iz dobivene kumulativne ( $dQ_3(x)$ ) te diferencijalne ( $Q_3(x)$ ) raspodjele veličina čestica određene su vrijednosti karakteristične veličine raspodjele za svaki uzorak PA-P. Te veličine su medijan raspodjele ( $x_{50}$ ), najučestalija veličina u promatranom kolektivu ( $x_{mode}$ ) te Sauterov srednji promjer ( $x_{3,2}$ ). One definiraju pojedinu raspodjelu te su prikazane u tablici 5.

**Tablica 5.** Vrijednosti karakterističnih veličina za pojedinu raspodjelu uzoraka PA 12

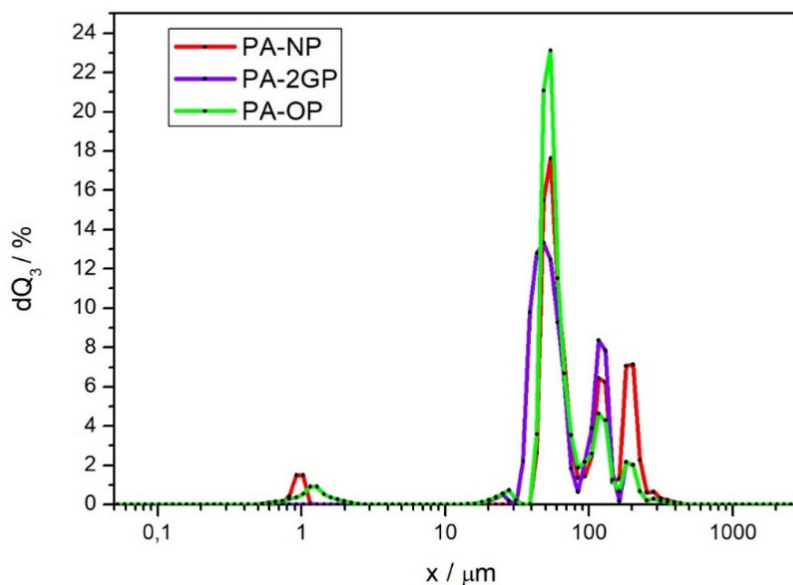
Uzorak	PA-NP	PA-2GP	PA-OP
$x_{50} / \mu\text{m}$	64,693	56,158	55,731
$x_{mode} / \mu\text{m}$	54,169	48,526	54,169
$x_{3,2} / \mu\text{m}$	189,089	153,712	154,103

Na slici 41. prikazana je kumulativna raspodjela veličina čestica uzoraka praha (PA-P) koja prikazuje ukupan udio čestica manjih od određene veličine. Vidljivo je da je došlo do pomicanja veličina čestica prema manjim veličinama što je uzorak prošao više ciklusa SLS procesa. Dobiveni rezultati nisu u skladu s literaturom<sup>2</sup> koja ukazuje da treba doći do sljepljivanja čestica i povećanja njihove veličine. Naime, prilikom SLS procesa nema nikakvog mehaničkog naprezanja čestica koje bi dovelo do njihovog smanjivanja.



**Slika 41.** Grafički prikaz kumulativne raspodjele veličina čestica za uzorke praha PA 12

Na slici 42. prikazana je diferencijalna raspodjela veličina čestica. Takva raspodjela ukazuje koliko se čestica nalazi u određenom veličinskom razredu. Iz prikazane raspodjele se vidi da prah PA 12 ima multi-modalnu raspodjelu. To ukazuje da postoji više veličinskih razreda unutar raspodjele čestica PA 12. Što je uzorak prošao više ciklusa SLS procesa dolazi do smanjivanja čestica na veličinu od 50 μm. Takvi rezultati se ne slažu s literaturom<sup>2</sup>. Kako je prah izložen visokoj temperaturi tijekom SLS procesa dolazi do sljepljivanja jednog dijela čestica iako nije bio iskorišten. Kako je ranije navedeno, u SLS procesu ne postoji nikakva mehanička naprezanja koja bi dovela do smanjenja veličina čestica.



**Slika 42.** Grafički prikaz diferencijalne raspodjele veličina čestica za uzorke praha PA 12

Iz provedene analize dobivene su vrijednosti i krivulje raspodjele veličina čestica. Unatoč višestrukome mjerenju svakog od uzoraka prilikom provođenja mjerenja uzorke praha PA12 bilo je veoma teško suspendirati u demineraliziranoj vodi te se on ljepljivo na stijenke komore u instrument. Zbog navedenih problema tijekom eksperimenta moguće je da nisu dobiveni korektni podaci raspodjele veličina čestica. Potrebna su daljnja istraživanja s boljom pripremom uzoraka kako bi se dobili stvarni podaci.

## 5. ZAKLJUČCI

Iz rezultata dobivenih u ovom radu vezano za cilj istraživanja I (Istražiti promjene koje PA prah prolazi tijekom višestukog korištenja u SLS procesu) obrazloženog u Uvodu ovog rada, mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) pokazali su da povećanjem broja korištenja praha dolazi do promjena u kristalnoj strukturi PA praha. Temperatura taljenja se smanjuje što upućuje da se povećanjem broja ciklusa korištenja praha u SLS procesu smanjuje uređenost kristalne strukture. Uočena promjena posljedica je taljenja jednog dijela kristalnih lamela uslijed visokih temperatura u SLS procesu, a hlađenjem se ne uspostavlja prvobitna struktura.

Entalpija taljenja smanjuje se s povećanjem broja ciklusa SLS-a koji je prah prošao, odnosno tijekom SLS procesa zbog izloženosti povišenoj temperaturi smanjuje se udio kristalne faze u prahu.

Navedene promjene smanjenja uređenosti i količine kristalne faze nisu znatne.

- Rezultati termogravimetrijske analize (TGA) pokazali su za uzorke praha da se povećanjem broja korištenja u SLS procesu smanjuje njegova toplinska stabilnost na početku razgradnje. Ta promjena ukazuje da na početku razgradnje dolazi do razgradnje manje stabilnog segmenta poliamida te se taj udio smanjuje što je uzorak više puta bio izložen SLS procesu.

Na kraju razgradnje dolazi do suprotnoga trenda promjene temperature razgradnje, odnosno ona raste što je uzorak praha bio više puta izložen SLS procesu. To ukazuje da na kraju toplinske razgradnje dolazi do razgradnje više stabilnog segmenta, čiji se udio povećava što je prah više puta bio izložen SLS procesu.

- Provedenom analizom raspodjele veličina čestica dobivene su vrijednosti koje se ne slažu s literaturnim podacima. Uslijed problema tijekom mjerenja nije bilo moguće dobiti pouzdane vrijednosti. Potrebna su dodatna mjerenja sa preciznijom pripremom uzorka.

Iz rezultata dobivenih u svrhu utvrđivanja cilja istraživanja II (Istražiti promjene u strukturi i svojstvima pretaljenih uzoraka PA za moguću daljnju primjenu) koje je obrazloženo u Uvodu ovog rada, mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) ukazuju da pretaljivanjem ne dolazi do značajnih promjena u strukturi što je Poliamid 12 više puta bio izložen SLS procesu. Nakon pretaljivanja temperatura taljenja se neznatno mijenja te nije došlo do značajne promjene vrijednosti entalpije što znači da uređenost i količina kristalne strukture se ne mijenjaju znatno s porastom broja ciklusa koje je prah prošao u SLS procesu.

Usporedbom vrijednosti temperatura i entalpija taljenja prešanih uzoraka i uzoraka u prahu može se zaključiti da pretaljeni uzorci imaju znatno niže vrijednosti temperatura i entalpija taljenja. To ukazuje da se pretaljivanjem djelomično gubi uređenost kristalne strukture i znatno smanjuje udio kristalne faze u uzorku.

- Rezultati termogravimetrijske analize (TGA) pretaljenjih uzoraka ukazuju da se toplinska stabilnost na početku razgradnje ne mijenja znatno s povećanjem broja ciklusa materijala u SLS procesu. Vidljivo je da se na početku razgrađuje jednak udio manje stabilnog segmenta materijala neovisno koliko je puta bio izložen SLS procesu. Na kraju razgradnje dolazi do promjene trenda razgradnje, odnosno povišenja vrijednosti temperature razgradnja što je materijal bio više ciklusa izložen SLS procesu. To ukazuje da u pretaljenim uzorcima dolazi do povećanja udjela najstabilnijeg segmenta poliamida što je on više ciklusa bio u SLS procesu.

Navedene promjene toplinske stabilnosti nisu znatne.

- Testom jednoosnog istetanja uočeno je da nema značajne promjene u vrijednostima naprezanja i istezanja u točki popuštanja s povećanjem broja ciklusa SLS-a. Porast vrijednosti sekantnog modula upućuje da s povećanjem broja ciklusa SLS-a pretaljeni materijal može podnijeti veće naprezanje bez da u materijalu dođe do trajne deformacije. Znatno rasipanje prekidnog naprezanja i deformacije predstavljaju ozbiljno ograničenje korištenja otpadnog praha za druge moguće primjene.

## 6. SIMBOLI

PA 12 – Poliamid 12

3D – Trodimenzionalno

CAD – kompjutorski potpomognut dizajn (engl. *Computer Aided Design*)

SLS – Selektivno lasersko sinteriranje (engl. *Selective Laser Sintering*)

AM – Aditivna proizvodnja (engl. *Additive Manufacturing*)

RP – Brzo prototipiranje (engl. *Rapid Prototyping*)

SLA – Stereolitografija (engl. *Stereolithography*)

MJM – Više-mlazno modeliranje (engl. *Multi-Jet Modeling*)

RFP – Prototipiranje brzim zamrzavanjem (engl. *Rapid Freezing Prototyping*)

UV – Ultraljubičasto zračenje

FDM – Modeliranje fuzionirajućom depozicijom (engl. *Fused Deposition Modeling*)

FEF – Izrada ekstruzije zamrzavanjem (engl. *Freeze-form Extrusion Fabrication*)

LOM – Laminiranih predmeta (engl. *Laminated Object Manufacturing*)

LMD – Lasersko taloženje metala (engl. *Laser Metal Deposition*)

3DP – Trodimenzionalno printanje (engl. *Three-Dimensional Printing*)

SLM – Selektivno lasersko taljenje (engl. *Selective Laser Melting*)

EBM – Taljenje pomoću snopa elektrona (engl. *Electron Beam Melting*)

PS – Polistiren

PEEK – Poli(eter-eter-keton)

MFR – Razina tečenja taline (engl. *Melt Flow Rate*)

PA-NP – Novi prah Poliamida 12

PA-2GP – 2. generacija praha Poliamida 12

PA-OP – Otpadni prah Poliamida 12

PA-NB – Pretaljeni i prešani novi prah Poliamida 12

PA-2GB – Pretaljeni i prešani prah 2 generacije Poliamida 12

PA-OB – Pretaljeni i prešani otpadni prah Poliamida 12

PA-OPR – Prešani otpadni prah Poliamida 12

DSC – Diferencijalna pretražna kalorimetrija

TGA – Termogravimetrijska analiza

$T_m$  – Temperatura taljenja

$T_k$  – Temperatura kristalizacije

$T_g$  – Temperatura staklišta  
 $X_c$  – Stupanj kristaličnosti  
 $C_p$ , Temperatura staklišta  
 $\Delta H_m$  – Promjena entalpije taljenja  
 $\Delta H_c$  – Promjena entalpije kristalizacije  
 $T_{95}$  – Temperatura razgradnje 5 % mase uzorka  
 $T_{90}$  – Temperatura razgradnje 10 % mase uzorka  
 $T_{70}$  – Temperatura razgradnje 30 % mase uzorka  
 $T_{50}$  – Temperatura razgradnje 50 % mase uzorka  
 $T_{30}$  – Temperatura razgradnje 70 % mase uzorka  
 $T_{10}$  – Temperatura razgradnje 90 % mase uzorka  
 $T_{MAX}$  – Temperatura maksimalne brzine razgradnje  
 $m_{ost}$  – Maseni udio zaostao nakon razgradnje  
 $\sigma$  – Naprezanje  
 $\varepsilon$  – Istezanje  
 $\sigma_b$  – Prekidna čvrstoća  
 $\sigma_m$  – Rastezna čvrstoća  
 $\varepsilon_b$  – Prekidno istezanje  
 $\sigma_y$  – Naprezanje na granici popuštanja  
 $\varepsilon_y$  – Istezanje na granici popuštanja  
 $\varepsilon_m$  – Istezanje pri rasteznoj čvrtoći  
 $E$  – Youngov modl elastičnosti  
 $Q_3$  – Kumulativna raspodjela veličina čestica  
 $dQ_3$  – Diferencijalna raspodjela veličina čestica  
 $x_{50}$  – Medijan raspodjele  
 $x_{mode}$  – Najučestalija veličina u promatranom kolektivu  
 $x_{3,2}$  – Sauterov srednji promjer

## 7. LITERATURA

1. Janović, Z., Polimerizacije i polimeri, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, (1997) 176-183
2. Duddleston, L. J. L.; Polyamide (Nylon) 12 Powder Degradation During The Selective Laser Sintering Process; Master of science thesis, University of Wisconsin - Madison 2015.
3. Griehl, W., Ruestem, D., Nylon-12-Preparation, Properties, and Applications, Ind. Eng. Chem., 62 (1970) 3, 16–22
4. [https://www.researchgate.net/figure/The-polymerization-of-PA12-from-either-lauro-lactam-or-12-aminolauric-acid-via-a-ROP-or\\_fig6\\_281078350](https://www.researchgate.net/figure/The-polymerization-of-PA12-from-either-lauro-lactam-or-12-aminolauric-acid-via-a-ROP-or_fig6_281078350) (pristup 27. kolovoza 2019.)
5. Dencheva, N., Nunes, T. G., Oliveira, M. J., Denchev, Z.; Crystalline Structure of Polyamide 12 as Revealed by Solid-State <sup>13</sup>C NMR and Synchrotron WAXS and SAXS; (2005) 3721-3733
6. Craig, A.A., Imrie, C. T., Effect of Backbone Flexibility on the Thermal Properties of Side-Group Liquid-Crystal Polymers, *Macromolecules*, 1999, 32, 6215-6220
7. Asadinezhad, A., Yavari, A., Jafari, S.H, Khonakdar, H.A., Böhme, F., Hässler, R., Phase Morphology and Thermal Characteristics of Binary Blends Based on PTT and PA12, *Polymer Bulletin* 54, (2005) 205–213
8. <https://www.usplastic.com/catalog/item.aspx?itemid=23328> (pristup 02. rujna 2019.)
9. Goodridge, R.D., Tuck, C.J., Hague; R.J.M., Laser sintering of polyamides and other polymers; *Progress in Materials Science* (2012) 229-267
10. Guo, N., Leu, M. C., Additive manufacturing: technology, applications and research needs; *Front. Mech. Eng.* (2013) 8(3): 215–24
11. Strišković, A., 3D ispisne tehnologije; Završni rad, Fakultet elektrotehnike, računarstva i informacijskih tehnologija Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera, Osijek, 2017.
12. <https://www.3dhubs.com/knowledge-base/introduction-sls-3d-printing> (pristup 01. rujna 2019.)
13. <https://www.3dhubs.com/knowledge-base/how-design-parts-sls-3d-printing> (pristup 01. rujna 2019.)



14. Schmidt, J., Sachsa, M., Blümela, C., Winzera, B., Tonia, F., Wirtha, K. E., Peukerta W, A novel process chain for the production of spherical SLS polymer powders with good flowability, *Procedia Engineering*, 102 (2015) 550 – 556
15. Schmid, M., Amado, A., Wegener, K., Materials perspective of polymers for additive manufacturing with selective laser sintering; (2014.) 1825-1831
16. Dotchev, K., Yusoff, W., Recycling of polyamide 12 based powders in the laser sintering process; (2009.) 192–203
17. Knoop, F., Schoeppner, V. Mechanical and thermal properties of FDM parts manufactured with polyamide 12, (2015) 935-948
18. Menczel, J.D., Prime, R.B., Thermal analysis of polymers, Wiley Online Library, (2009.) 7-319
19. <https://dokumen.tips/documents/diferencijalna-pretrazna-kalorimetrija-dscdocx.html> (pristup 31. kolovoz 2019.)
20. [https://www.mt.com/mt\\_ext\\_files/Editorial/Generic/8/dsc\\_brochure\\_0x000249470002551200057135\\_files/51724159C.pdf](https://www.mt.com/mt_ext_files/Editorial/Generic/8/dsc_brochure_0x000249470002551200057135_files/51724159C.pdf) (pristup 31. kolovoz 2019.)
21. <https://repositorij.kemija.unios.hr/islandora/object/kemos%3A79/datastream/PDF/view> (pristup 31. kolovoz 2019.)
22. <http://www.tainstruments.com/pdf/TGA%20Brochure.pdf> (pristup 31. kolovoz 2019.)
23. Nielsen, L. E., Landel, R. F.; Mechanical properties of polymers and composites, Second edition, (1993.) 6-10
24. [https://lbb2-mhh.de/wp\\_lbb/de/materialpruefmaschinen-zwick-1445/](https://lbb2-mhh.de/wp_lbb/de/materialpruefmaschinen-zwick-1445/) (pristup 31. kolovoz 2019.)
25. Ma, Z., Merkus, H. G., De Smet, J.G.A.E., Heffels, C., Scarlett, B.; New developments in particle characterization by laser diffraction: size and shape, *Powder Tehnology*; 111 (2000) 66–78
26. Josupeit, S., Lohn, J., Hermann, E., Gessler, M., Tenbrink, S., Schmid, H.J., Material properties of laser sintered Polyamide 12 as function of build cycles using low refresh rates, 540-547
27. Haines, P.J., Principles of thermal analysis and calorimetry, RSC Paperbacks, UK, 2002., str.12

## ŽIVOTOPIS

Matija Brkić [REDACTED] Završio Opću gimnaziju „A. G. Matoš“ u Samoboru 2013. godine i te godine upisuje preddiploski studij Kemija i inženjerstvo materijala na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije. Za vrijeme preddiplomskog studija odrađivao studentsku praksu u laboratoriju za kontrolu kvalitete proizvoda u farmaceutskoj tvrtci Pliva d.o.o.