

# Proizvodnja i karakterizacija funkcionalnog filamena na osnovi cikloolefinskog kopolimera

---

Labaš, Ivana

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

*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:149:677593>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-22**



*Repository / Repozitorij:*

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



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ**

**Ivana Labaš**

**ZAVRŠNI RAD**

**Zagreb, rujan 2022.**

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidatkinja Ivana Labaš

Predala je izrađen završni rad dana: 13. rujna 2022.

Povjerenstvo u sastavu:

prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu  
doc. dr. sc. Vesna Očelić Bulatović, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu  
doc. dr. sc. Anita Šalić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 16. rujna 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ivana Labaš

PROIZVODNJA I KARAKTERIZACIJA FUNKCIONALNOG  
FILAMENTA NA OSNOVI CIKLOOLEFINSKOG KOPOLIMERA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Članovi povjerenstva: prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

doc. dr. sc. Vesna Očelić Bulatović

doc. dr. sc. Anita Šalić

Zamjena: doc. dr. sc. Zvonimir Katančić

Zagreb, rujan 2022.

*Zahvaljujem mentoru prof. dr. sc. Domagoju Vrsaljku na pruženoj mogućnosti izvođenja ovog završnog rada, predloženoj temi, izvrsnom mentorstvu i stručnim savjetima kojima mi je uvelike pomogao pri izradi istog.*

*Također veliko hvala asistentima Ivanu Karlu Cingesaru, mag. ing. oecoing. i Marijanu-Peri Markoviću, mag. chem. ing. na velikoj pomoći, strpljenju, izdvojenom vremenu i korisnim savjetima tijekom izvođenja i pisanja rada.*

*Posebnu zahvalu posvećujem svojoj obitelji i prijateljima bez čijeg povjerenja i podrške tijekom studija, ovo ne bi bilo ni moguće.*

## SAŽETAK

Aditivna proizvodnja (engl. *Additive Manufacturing*, AM) predstavlja skup postupaka pomoću kojih se mogu izraditi dijelovi, odnosno predmeti relativno komplicirane geometrije na temelju računalnog 3D modela, sloj po sloj. Aditivnim se postupcima uspješno mogu izraditi prototipovi, kalupi i alati velike preciznosti te funkcionalni dijelovi za uporabu. No, brzina izrade, izbor materijala i dimenzije modela zasad su ograničene.

Proizvodnja rastaljenim filamentom (FFF) je najraširenija vrsta aditivne proizvodnja, a temelji se na procesu ekstruzije materijala kroz glavu 3D-pisača. Glava pisača pritom tali polimer, odnosno filament, rastaljeni filament polaže se na podlogu pisača, a objekt se izrađuje sloj po sloj.

Cilj ovog rada bio je proizvesti funkcionalni filament od cikloolefinskog kopolimera (COC) uz dodatak punila, TiO<sub>2</sub> i CNT, promjera 1,75 mm uz mogućnost odstupanja  $\pm 5\%$ . Titanijev dioksid se odlikuje fotokatalitičkim svojstvima zbog čega se koristi kao fotokatalizator, dok su ugljikove nanocjevčice korištene u svrhu poboljšanja fotokatalitičke aktivnosti TiO<sub>2</sub>. Pomoću tako pripremljenih kompozita, moguće je uz prisutnost Sunčeve ili UV svjetlosti razgraditi onečišćivala u vodi.

Proizvedeni filament korišteni su za ispis epruveta pomoću 3D-pisača proizvođača Zortrax M200.

Od deset pripremljenih filamenata, samo su od šest uzoraka ispisane epruvete. Ispisani uzorci epruveta karakterizirani su ispitivanjem mehaničkih svojstava kidalicom te termogravimetrijskom analizom (TGA).

Ispitivanjem mehaničkih svojstava uzoraka utvrđeno je da je uzorak COC100 najveće krutosti od ispitivanih uzoraka, dok je uzorak COC-10T-0,1C najmanje krutosti.

Termogravimetrijskom analizom triju uzoraka sa različitim udjelom punila, utvrđeno je da toplinska razgradnja uzorka COC-15T-0,25C započinje pri najvišoj temperaturi, što znači da je ujedno i veće toplinske postojanosti od ostalih uzoraka.

**Ključne riječi: aditivna proizvodnja, filament, cikloolefinski kopolimer, kidalica, TGA**

## SUMMARY

Additive manufacturing is a set of processes that can produce parts of objects with relatively complicated geometry based on a 3D computer model, layer by layer. Prototypes, molds and high-precision tools, as well as functional parts for use, can be made successfully using additive processes. However, the speed of production, the choice of materials and the dimensions of the model are currently limited.

Fused Filament Fabrication (FFF) is the most widely used type of additive manufacturing and is based on the process of extruding material through the head of a 3D printer. The print head melts the polymer, i.e. the filament, the melted filament is placed on the print plate and the object is fabricated layer by layer.

The aim of this work was to produce a functional filament from cyclic olefin copolymer (COC) with the addition of TiO<sub>2</sub> and CNT fillers, with a diameter of 1.75 mm and the possibility of  $\pm 5\%$  deviation. Titanium dioxide is characterized by photocatalytic properties, so it is used as a photocatalyst, while carbon nanotubes were used to improve the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>. Using composites thus produced, it is possible to degrade pollutants in the water in the presence of sunlight or UV light.

The fabricated filaments were used to print test tubes using a Zortrax M200 3D printer.

Of the ten filaments prepared, only six filaments could be used to print test samples. The printed test samples were characterized by testing the mechanical properties on a UTM and by thermogravimetric analysis (TGA).

When the mechanical properties of the samples were examined, it was found that the COC100 sample was the stiffest, while the COC-10T-0,1C sample was the least stiff.

By thermogravimetric analysis of three samples with different filler content, it was found that the thermal decomposition of sample COC-15T-0,25C starts at the highest temperature, which means that it is also more thermally stable than the other samples.

**Keywords: additive manufacturing, filaments, cyclic olefin copolymer, UTM, TGA**

# SADRŽAJ

1	UVOD .....	1
2	TEORIJSKI DIO .....	2
2.1	Polimeri .....	2
2.2	Podjela polimera .....	2
2.2.1	Podjela polimera prema podrijetlu .....	2
2.2.2	Podjela prema reakcijskom mehanizmu nastajanja .....	3
2.2.3	Podjela prema vrsti ponavljajućih jedinica .....	3
2.2.4	Podjela prema oblicima makromolekula .....	4
2.2.5	Podjela prema primjenskim svojstvima .....	5
2.2.6	Podjela prema uređenosti makromolekulske strukture .....	6
2.3	Svojstva polimera .....	6
2.3.1	Mehanička svojstva .....	6
2.4	Polimerni materijal .....	11
2.4.1	Cikloolefinski kopolimer .....	11
2.5	Funkcionalna punila .....	12
2.5.1	Titanijev dioksid (TiO <sub>2</sub> ) .....	13
2.5.2	Ugljikove nanocjevčice (CNT) .....	15
2.6	Aditivna proizvodnja .....	16
2.6.1	Proizvodnja rastaljenim filamentom .....	18
2.7	Priprema filamenata ekstrudiranjem .....	19
2.7.1	Jednpužni ekstruder .....	21
2.7.2	Dvopužni ekstruder .....	21
3	EKSPERIMENTALNI DIO .....	22
3.1	Materijali .....	22
3.1.1	Polimer .....	22
3.1.2	Funkcionalna punila .....	22
3.2	Priprema kompozita .....	22
3.3	Uređaj za pripremu kompozita .....	23
3.3.1	Dvopužni ekstruder .....	23
3.3.2	Granulator .....	24
3.4	Uređaj za pripremu filamenta .....	25
3.5	Autodesk Fusion 360 .....	26
3.6	3D-pisač .....	27
3.7	Z-SUITE .....	28



3.8	Uređaji za karakterizaciju materijala .....	29
3.8.1	Kidalica .....	29
3.8.2	Termogravimetrijska analiza (TGA) .....	29
4	REZULTATI I RASPRAVA .....	32
4.1	Priprema kompozita .....	32
4.2	Karakterizacija uzoraka .....	34
4.2.1	Mehanička svojstva .....	34
4.2.2	Toplinska svojstva .....	35
5	ZAKLJUČAK .....	39
6	LITERATURA .....	40

# 1 UVOD

Naziv polimer složenica je grčkog podrijetla i sastoji se od riječi *poli* što znači mnogo i *meros* što znači dio, odnosno „mnogo dijelova“. Relativne molekulske mase polimera u rasponu su od nekoliko tisuća do nekoliko milijuna, a dobivaju se modifikacijama prirodnih molekulskih tvari i sintetskim metodama polimerizacije.<sup>1</sup>

Obradom polimera i promjenom njihovih svojstava, proširuje im se područje primjere. U svrhu poboljšanja svojstva konačnog kompozitnog materijala, u polimernu se matricu dodaju punila. Tako dobiveni kompozitni materijali mogu se odlikovati svojstvima poput velike čvrstoće, tvrdoće i krutosti te brojnim drugim.<sup>2,3</sup>

Aditivna proizvodnja predstavlja skup postupaka kojima se mogu izraditi dijelovi relativno komplicirane geometrije na temelju računalnog 3D modela, sloj po sloj, u relativno kratkom vremenu. Tehnologija 3D-ispisa je zapravo je automatizirani, aditivni proces proizvodnje za proizvodnju 3D čvrstih predmeta pomoću softvera za računalno potpomognuti dizajn (CAD), Autodesk Fusion 360. Neki od najvažnijih postupaka aditivne proizvodnje su: stereolitografija (SLA), selektivno lasersko sinteriranje (SLS), proizvodnja rastaljenim filamentom (FFF) i slično.<sup>4,5</sup>

Proizvodnja rastaljenim filamentom je najraširenija i najjeftinija vrsta aditivne proizvodnje koja se temelji procesu ekstruzije materijala kroz glavu pisača. Osnovni materijal koji se pritom koristi čine polimeri i dolaze u obliku plastične niti namotane na kotur, a naziva se filamentom. Glavne prednosti FFF ispisa su raširenost, jednostavan način ispisa te mogućnost ispisa brojnih materijala.<sup>5,6</sup>

Cilj ovog rada bio je proizvesti i karakterizirati filamente na osnovi cikloolefinskog kopolimera uz dodatak punila  $\text{TiO}_2$  i CNT.  $\text{TiO}_2$  pokazuje izrazita fotokatalitička svojstva na temelju kojih djeluje kao fotokatalizator, dok se CNT koristi u svrhu poboljšanja fotokatalitičkog učinka  $\text{TiO}_2$ .<sup>7,8</sup>

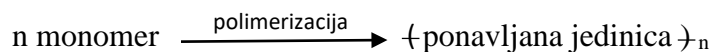
Za ispis epruveta koristi se postupak proizvodnje rastaljenim filamentom. Model epruvete izrađen je u programu Autodesk Fusion 360, a za 3D-ispis je korišten 3D-pisač Zortrax M200. Ispisane epruvete karakterizirane su pomoću mehaničke kidalice i termogravimetrijske analize te su im određena mehanička i toplinska svojstva.

## 2 TEORIJSKI DIO

### 2.1 Polimeri

Naziv polimer prvi je uporabio švedski kemičar Jöns Jakob Berzelius još 1833. godine, nazvavši tako kemijske pojave koji imaju jednaki sastav, a razlikuju se veličinom molekulske mase. Relativne molekulske mase polimera u rasponu su od nekoliko tisuća do nekoliko milijuna. Polimerima se ujedno smatraju visokomolekulski spojevi koji nastaju povezivanjem velikog broja niskomolekulskih spojeva, monomera, povezanih kemijskim, odnosno kovalentnim vezama u dugački lanac, a taj se proces naziva polimerizacija.<sup>1</sup>

Broj ponavljanih jedinica pojedine polimerne molekule naziva se stupanj polimerizacije,  $\overline{DP}$  (engl. *Degree of Polymerization*) dok njegov produkt s molekulskom masom ponavljane jedinice ( $M_0$ ) tvori molekulsku masu polimera ( $\overline{M}_n$ ).<sup>1</sup>



$$\overline{M}_n = \overline{DP} \cdot M_0, \text{ odnosno } \overline{DP} = \frac{\overline{M}_n}{M_0}$$

Polimeri s malim stupnjem polimerizacije, oko deset, a molekulske mase  $\overline{M}_n \leq 1500$ , nazivaju se oligomerima i to su uobičajeno viskozne kapljevine ili lako taljive krutine i lako su topljivi. Polimeri s većim stupnjem polimerizacije i molekulskim masama većim od 10000 otapaju se uz prethodno bubrenje i općenito stvaraju čvrste filmove ili vlakna.<sup>1</sup>

Pretežito su organskog podrijetla i sastoje se uglavnom od ugljika, vodika, dušika, kisika i sl. Polimeri su rjeđe anorganskog podrijetla i tada ne sadrže ugljik već elemente poput bora, silicija, sumpora, fluora, klora i sl. Polimeri se dobivaju modifikacijama prirodnih molekulskih tvari i sintetskim metodama polimerizacije.<sup>1</sup>

### 2.2 Podjela polimera

#### 2.2.1 Podjela polimera prema podrijetlu

1. Prirodni i/ili biopolimeri - vrsta polimera koja nastaje biosintezom u živim organizmima (proteini, peptidi, DNA i RNA u kojima su monomerne jedinice: šećer, 3 amino i nukleinske kiseline) i/ili se kemijski sintetiziraju iz bioloških sirovina kao što su šećer, škrob, prirodne masti i ulja. Uz navedene, ostali važniji predstavnici prirodnih polimera su celuloza, kaučuk, svila, vuna i pamuk.<sup>2</sup>

2. Modificirani prirodni polimeri - polimeri promijenjenih kemijskih struktura kako bi se dobila nova, primjenjiva svojstva. Neki od modificiranih polimera su modificirane bjelančevine, škrobni plastomeri, celulozni acetati.<sup>2</sup>

3. Sintetski polimeri - nastaju kemijskom sintezom iz niskomolekulskih spojeva poput ugljena, nafte, zemnog plina i sl.<sup>2</sup>

### 2.2.2 Podjela prema reakcijskom mehanizmu nastajanja

1. Stupnjeviti (kondenzacijski) mehanizam – polimeri nastaju reakcijom monomera koji sadrže funkcionalne skupine, najčešće karboksilne, alkoholne, esterske, amino i sl. Tijekom stupnjevitih polimerizacija dolazi do nestanka monomera i postupnog porasta stupnja polimerizacije (vrijednosti od 200 do 500), odnosno molekulske mase. Najzastupljenije stupnjevite polimerizacije su reakcije polikondenzacije tijekom kojih dolazi do eliminacije vode, alkohola, amonijaka i sl.<sup>16</sup>

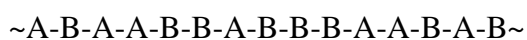
2. Lančani (adicijski) mehanizam – lančane se reakcije zbivaju u tri faze: inicijacija, propagacija i terminacija, a inicirane su reaktivnim česticama koje nastaju od odgovarajućih spojeva, inicijatora. Reaktivne čestice mogu biti slobodni radikali, anioni i kationi pa tako razlikujemo lančane reakcije potaknute radikalnim, anionskim i kationskim mehanizmima. Nakon inicijacije, kada se monomeri adiraju na lanac, slijedi rast lanca što karakterizira fazu propagacije. Pritom duljina lanca ovisi o broju adicija monomera prije terminacije. Zatim slijedi terminacija, odnosno posljednja faza koja označava kraj polimerizacije, kada su svi monomeri reagirali te se inaktivira rastući kraj lanca.<sup>2,16</sup>

### 2.2.3 Podjela prema vrsti ponavljajućih jedinica

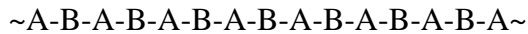
1. Homopolimeri – polimeri čije su molekule izgrađene od jedne vrste ponavljajućih jedinica.<sup>2,17</sup>

2. Kopolimeri – polimeri koji se sastoje od više vrsta ponavljajućih jedinica. Redoslijed pojavljivanja ponavljajućih jedinica u makromolekuli može biti različit pa kopolimeri mogu biti:<sup>2,17</sup>

a) Statistički kopolimeri – ponavljajuće jedinice u makromolekuli pojavljuju se slučajnim redoslijedom: <sup>2,17</sup>



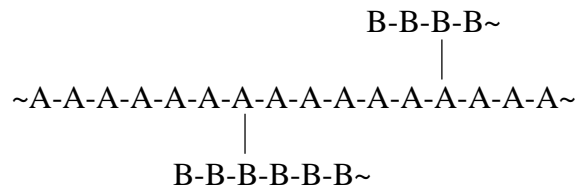
b) Alternirajući kopolimeri – ponavljajuće jedinice u makromolekuli pojavljuju se pravilnim redoslijedom: <sup>2,17</sup>



c) Blok kopolimeri – u lančastom se nizu naizmjenice smjenjuju duži odsječci s jednom ili drugom vrstom ponavljajućih jedinica: <sup>2,17</sup>



d) Cijepljeni (kalemljeni, graft) kopolimeri – na dugačkom lancu glavnog tipa ponavljajućih jedinica kemijski su vezani lanci drugog tipa ponavljajućih jedinica: <sup>2,17</sup>



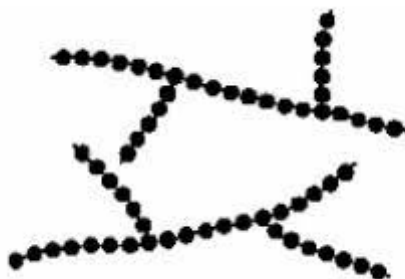
#### 2.2.4 Podjela prema oblicima makromolekula

1. Linearne makromolekule – ponavljajuće jedinice linearno su vezane u kontinuirani lanac bez grananja i umrežavanja. Kako sadrže velik broj ponavljajućih jedinica, tako krajnje skupine nemaju znatnog utjecaja na konačna svojstva polimera.<sup>2</sup>



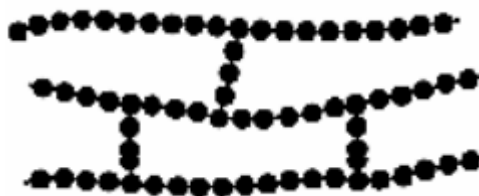
Slika 2.1. Shematski prikaz linearnih makromolekula <sup>17</sup>

2. Granate (razgranate) makromolekule – na ponavljajuće jedinice glavnog lanca makromolekule vezani su bočni lanci, uglavnom manjeg stupnja polimerizacije.<sup>17</sup> Pritom, raspored i veličina bočnih lanaca određuju svojstva makromolekule. Ako su bočni lanci kraći u odnosu na glavni lanac, makromolekula će zadržati većinu svojstava linearne makromolekule. Polimeri s kraćim bočnim lancima imaju veću središnjost struktura, a molekule su im gušće pakirane, što rezultira većom gustoćom te samim time i većim stupnjem kristalnosti.<sup>17</sup>



Slika 2.2 Shematski prikaz granatih makromolekula <sup>17</sup>

3. Umrežene, trodimenzionalne makromolekule – bočni lanci međusobno su povezani kovalentnim vezama. Umrežene makromolekule ne sadrže glavni lanac, već su ponavljajuće jedinice spojene u trodimenzionalnu mrežu zbog čega su im svojstva bitno različita u odnosu na linearne polimere. Nastaju i naknadnim međusobnim povezivanjem linearnih makromolekula kovalentnim vezama. Tipičan primjer je povezivanje poliizoprenskih molekula prirodnog kaučuka u prisutnosti sumpora, procesom poznatim pod nazivom vulkanizacija.<sup>1</sup>



Slika 2.3. Shematski prikaz umrežene makromolekule <sup>17</sup>

### 2.2.5 Podjela prema primjenskim svojstvima

Sintetski polimeri opći je naziv za poliplaste (plastični materijali) koji se s obzirom na svojstva dijele na plastomere i duromere.<sup>17</sup>

#### 1. Poliplasti

a) Plastomeri su linearne i razgranate makromolekule koje zagrijavanjem omekšavaju, a hlađenjem prelaze u čvrsto stanje. Ciklus zagrijavanja i hlađenja može se ponavljati bezbroj puta ukoliko pritom ne dođe do kemijskih reakcija koje bi izazvale promjenu strukture.

Primjeri plastomera: poliamid (PA), polikarbonat (PC), polietilen (PE), polipropilen (PP) i sl.<sup>17</sup>

b) Duromeri su umrežene strukture nastale kovalentnim povezivanjem polimernih lanaca. Nakon sinteze ne mogu se ponovno taliti i zato ih nije moguće oblikovati u taljevini ili otopini. Ponovnim zagrijavanjem ne omekšavaju već izgaraju, što znači da su termostabilni i

ne mogu se plastično oblikovati. Duromeri su tipično tvrdi polimeri te im je zbog toga omogućena primjena kao konstrukcijskih materijala. Primjeri duromera: epoksidna smola (EP), poliuretani (PU), nezasićeni poliestri (UP) i sl.<sup>16,17</sup>

2. Elastomeri se na sobnoj temperaturi mogu istezati do najmanje dvostruke početne duljine te se nakon prestanka djelovanja vanjske sile vraćaju u početni položaj. Makromolekule elastomera slične su opruzi. Makromolekulski lanci u elastomeru povezani su slabim kovalentnim kemijskim vezama. Primjeri elastomera: prirodni i sintetski kaučuci, silikoni, poliuretani.<sup>17</sup>

### **2.2.6 Podjela prema uređenosti makromolekulske strukture**<sup>2,17</sup>

1. Amorfni polimeri – uređenost atoma prisutna je tek na malim udaljenostima (reda veličine srednjih međuatomskih razmaka)

2. Kristalasti polimeri – djelomično uređene strukture

3. Kristalni polimeri – pravilne, uređene strukture

### **2.3 Svojstva polimera**

Svojstva su posljedica sastava i strukture polimerne molekule. Određivanjem svojstava moguće je opisati polimerni materijal, na temelju čega se određuje kvaliteta i područje primjene polimera.<sup>3</sup>

#### **2.3.1 Mehanička svojstva**

Mehanička svojstva su posljedica strukturnog stanja materijala. Strukturno stanje nekog materijala dobiva se obradom materijala određenog (kemijskog) sastava određenim tehnološkim postupkom. Izborom materijala i odgovarajućeg tehnološkog postupka postiže se ciljano (mikro)strukturno stanje koje će dati željena mehanička ili neka druga svojstva.<sup>3</sup>

Mehanička svojstva podrazumijevaju deformacije materijala do kojih dolazi pod utjecajem nekog od oblika mehaničkog naprezanja. Te deformacije ponajprije ovise o kemijskoj prirodi, a zatim o strukturi makromolekula u polimernim materijalima, poput molekulske mase i njene raspodjele, stupnju kristalnosti i umreženost, dodatcima i sl.<sup>3</sup>

Deformacije predstavljaju relativne pomake među česticama koji se očituju kao promjene oblika i dimenzija tijela.<sup>18</sup>

Deformacije se mogu svrstati u tri skupine:<sup>17</sup>

- savršeno elastične deformacije

- viskoelastične deformacije
- plastične deformacije

Savršeno elastična (Hookeova) deformacija je povrativa (reverzibilna). Deformacija je najčešće proporcionalna uloženom naprezanju, a nakon prestanka djelovanja vanjskog opterećenja materijal se vraća u prvobitni položaj.<sup>17</sup>

Viskoelastična deformacija je kombinacija elastične i plastične deformacije. Nakon prestanka djelovanja vanjskog opterećenja, u materijalu djelomično zaostaje trajna deformacija. Viskoelastična deformacija je karakterizirana pojavama puzanja i relaksacije.<sup>17</sup>

Plastična deformacija je trajna deformacija koja nastaje zbog ireverzibilnog premještanja jedne molekule u odnosu na drugu. Plastična se deformacija naziva i viskoznom tečenjem te se za njutnovske kapljevine odvija po Newtonovom zakonu.<sup>17</sup>

S obzirom na navedene deformacije, čvrsta tijela mogu biti elastična, viskoelastična i plastična.

Mehanička svojstva materijala mogu se podijeliti na razne načine pa tako razlikujemo podjelu:<sup>18</sup>

1. s obzirom na način djelovanja opterećenja:
  - tlak
  - vlak
  - izvijanje
  - uvijanje (torzija)
  - smicanje
  - savijanje
2. s obzirom na trajanje:
  - kratkotrajno
  - dugotrajno
3. s obzirom na promjenjivost u vremenu:
  - statičko
  - dinamičko
4. s obzirom na način loma:
  - žilava
  - krta (krhka)



Osnovna svojstva i mehaničke karakteristike materijala su: čvrstoća, elastičnost, duktilnost, krhkost, žilavost i tvrdoća.

Čvrstoća predstavlja sposobnost materijala da se opire deformaciji i prijelomu. Izražava se kao prekidna (rastezna) čvrstoća ili kao maksimalno naprezanje.<sup>3,18</sup>

Elastičnost opisuje sposobnost materijala da se nakon prestanka djelovanja opterećenja vrati u početni položaj.<sup>3,18</sup>

Duktilnost opisuje svojstvo materijala da se značajnije deformira prije pojave loma.<sup>18</sup>

Krhkost opisuje sklonost materijala pojavi loma bez značajnijih plastičnih deformacija.<sup>18</sup>

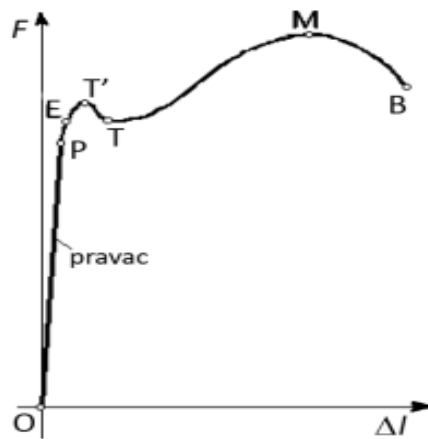
Žilavost je sposobnost materijala da plastičnom deformacijom razgradi naprezanja i na taj način povisi otpornost materijala na krti lom.<sup>18</sup>

Tvrdoća opisuje otpornost materijala lokalnom prodiranju drugog, znatno tvrdjeg tijela.<sup>18</sup>

Najkorisnija i najčešće primjenjiva metoda određivanja mehaničkih svojstava polimernih materijala je utvrđivanje ponašanja u uvjetima naprezanje-deformacija. Mehanička svojstva materijala najčešće se ispituju rasteznim ispitivanjem ili statičkim vlačnim testom na mehaničkoj kidalici. Ispitni uzorci, cilindrične ili plosnate epruvete, izlažu se kontinuiranom vlačnom opterećenju do pojave loma. Kao rezultat rastezanja uzorka dobije se dijagram kidanja vlačne sile ( $F$ ) o produljenju ( $\Delta l$ ) na osnovu kojeg se konstruira dijagram naprezanje-istezanje, odnosno  $\sigma$ - $\varepsilon$  dijagram. Utjecaj naprezanja ( $\sigma$ ) određuje se na ukupno produljenje ( $\varepsilon$ ):<sup>3,18</sup>

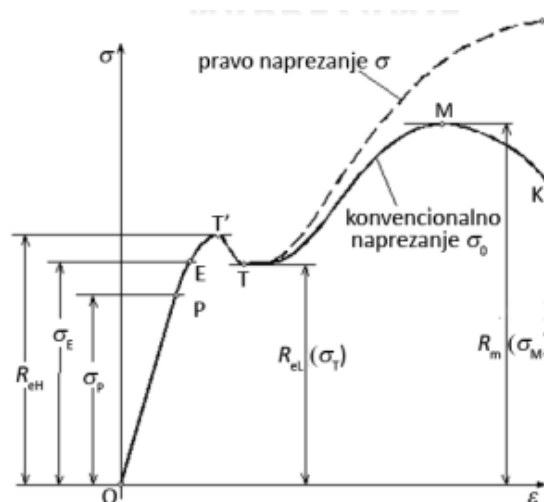
$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} [\%] \quad (1)$$

gdje je  $l_0$  početna duljina, a  $l$  konačna duljina ispitnog tijela, odnosno epruvete.



Slika 2.4. Grafički prikaz ovisnosti sile ( $F$ ) o produljenju ( $\Delta l$ )<sup>18</sup>

Na dijagramu ovisnosti vlačne sile,  $F$ , o produljenju,  $\Delta l$ , prisutno je nekoliko različitih područja. Područje krivulje od ishodišta ( $O$ ) do točke  $P$  jest područje proporcionalnosti jer je sila proporcionalna produljenju, a za opis te ovisnosti koristi se Hookeov zakon. Točka  $P$  predstavlja granicu proporcionalnosti. Do točke  $E$  deformacija je i dalje elastična, što znači da se nakon prestanka djelovanja sile epruveta može vratiti u početni oblik. Točka  $E$  predstavlja granicu elastičnosti. Nakon točke  $E$  javlja se trajna ili plastična deformacija te se epruveta više ne može vratiti u početni oblik već zauzima novi. Do točke  $T'$ , povećanjem produljenja,  $\Delta l$ , raste i sila,  $F$ , i u toj se točki pojavljuje “vrat“ na epruveti. Nakon točke  $T'$ , daljnja deformacija se događa bez povećanja opterećenja sve do točke  $T$ . U točki  $T$ , uz porast produljenja povećava se sila sve do točke  $M$ . Nakon točke  $M$  produljenje i dalje raste, ali se sila smanjuje. Konačno, u točki  $B$  nastupa lom epruvete te ona ujedno predstavlja i prekidno istežanje.<sup>3,18</sup>



Slika 2.5. Grafički prikaz ovisnosti naprežanja ( $\sigma$ ) o istežanju ( $\epsilon$ )<sup>18</sup>

Provedenim rasteznim ispitivanjem dobivene su karakteristične točke u  $\sigma$ - $\varepsilon$  dijagramu: granica proporcionalnosti ( $\sigma_P$ ), granica elastičnosti ( $\sigma_E$ ), rastezna (vlačna) čvrstoća ( $\sigma_M$ ) i prekidno naprezanje ( $\sigma_B$ ), dok se u odnosu na početnu duljinu epruvete dobiva prekidno, odnosno ukupno istežanje ( $\varepsilon_B$ ). Nadalje,  $\sigma_{eH}$  predstavlja gornju granicu tečenja, dok  $\sigma_{eL}$  predstavlja donju granicu tečenja.<sup>3,18</sup>

Naprezanje predstavlja silu koja djeluje na jedinicu površine u nekom zamišljenom presjeku opterećenog tijela, a opisano je izrazom:<sup>3,18</sup>

$$\sigma = \frac{F}{S_0} \text{ [N/mm}^2\text{]} \quad (2)$$

gdje je:

$F$  - sila, [N]

$S_0$  - površina poprečnog presjeka epruvete, [mm<sup>2</sup>].

Svako naprezanje u području u kojem vrijedi Hookeov zakon izaziva samo elastičnu, odnosno povrativu deformaciju. Hookeov je pravac u tom području s gornje strane ograničen granicom razvlačenja (tečenja),  $\sigma_e$ . Granica razvlačenja,  $\sigma_e$  predstavlja naprezanje kod kojeg se epruveta produljuje uz konstantno ili privremeno smanjenje naprezanja, a dana je izrazom:<sup>3</sup>

$$\sigma_e = \frac{F_e}{S_0} \text{ [N/mm}^2\text{]} \quad (3)$$

gdje je:

$F_e$  - sila tečenja, [N]

$S_0$  - površina početnog poprečnog presjeka, [mm<sup>2</sup>].

Naprezanje kod maksimalne sile naziva se vlačna ili rastezna čvrstoća,  $\sigma_m$  i jednaka je omjeru maksimalne sile,  $F_m$  i površine početnog poprečnog presjeka,  $S_0$ .<sup>3</sup>

$$\sigma_m = \frac{F_m}{S_0} \text{ [N/mm}^2\text{]} \quad (4)$$

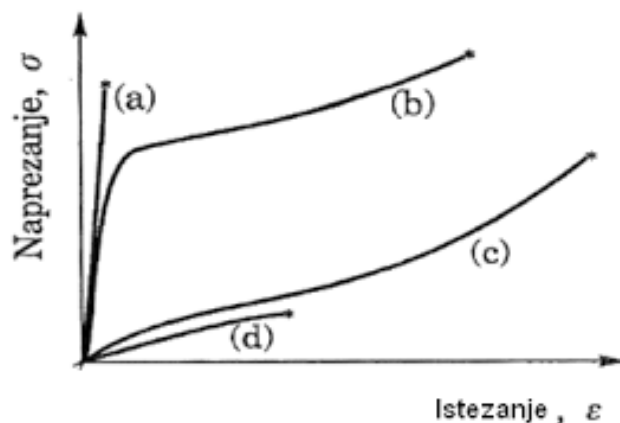
Konačno naprezanje,  $\sigma_k$  predstavlja naprezanje kod kojeg dolazi do loma epruvete, a dano je izrazom:<sup>3</sup>

$$\sigma_k = \frac{F_k}{S_0} \text{ [N/mm}^2\text{]} \quad (5)$$

gdje je:

$F_k$  - konačna sila, [N]

$S_0$  - površina početnog poprečnog presjeka, [mm<sup>2</sup>].



Slika 2.6. Deformacijske krivulje naprežanje ( $\sigma$ ) – istežanje ( $\epsilon$ )  
za karakteristične polimerne materijale <sup>1</sup>

Oblici krivulja naprežanje-istežanje ovise o vrsti materijala, temperaturi i brzini deformacije i jako se razlikuju za pojedine skupine polimernih materijala. Kruti i krti plastomeri (a) odlikuju se velikim vrijednostima modula elastičnosti i prekidne čvrstoće te malim prekidnim istežanjem. Tvrdi i žilavi materijali (b) srednjeg su modula elastičnosti, izrazite granice razvlačenja i velike prekidne čvrstoće. Savitljivi i žilavi elastomerni materijali (c) malog su modula elastičnosti te vrlo velikog prekidnog istežanja i prekidne čvrstoće. Savitljivi i lomljivi materijali (d) odlikuju se vrlo malim modulom elastičnosti, niskom prekidnom čvrstoćom i umjerenim prekidnim istežanjem.<sup>1</sup>

## 2.4 Polimerni materijal

### 2.4.1 Cikloolefinski kopolimer

Cikloolefinski kopolimeri (engl. *Cyclic Olefin Copolymer*, COC) predstavljaju novu klasu polimernih materijala koji pokazuju svojstva visoke temperature staklastog prijelaza, prozirnosti, slabe apsorpcije vlage i niske dvolomnosti. Kako cikloolefinski kopolimeri slabo apsorbiraju vlagu, to ih čini prikladnijim za injekcijsko prešanje.<sup>15</sup>

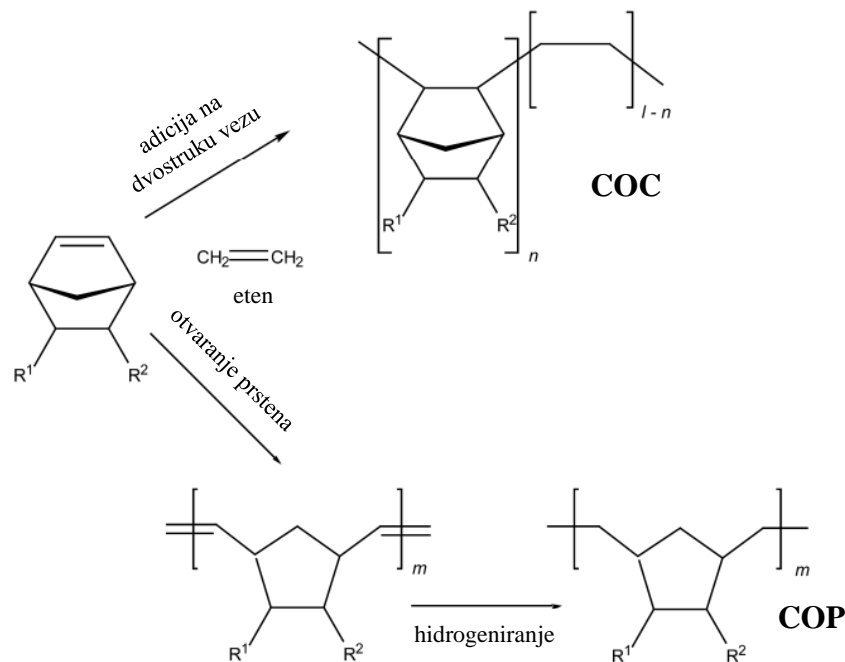
Mnogi cikloolefini poput ciklobutena, ciklopentena, ciklooktena, norbornena i njihovih supstituiranih spojeva mogu biti uspješno polimerizirani ili kopolimerizani.<sup>11</sup> Cikloheksan se, za razliku od njih, nije mogao polimerizirati do nedavno. Nemogućnost polimerizacije cikloheksana leži u velikoj stabilnosti njegovog prstena i konformaciji uvijene stolice, no širok raspon Ziegler-Natta katalizatora, odnosno metalocen/metilaluminoksana (MAO) i drugih katalizatora, omogućili su sintezu polimera sa novim svojstvima i primjenama.<sup>11</sup>

Reakcije polimerizacije cikloalkena mogu se odvijati otvaranjem dvostruke veze (adicijskom polimerizacijom) ili otvaranjem prstena te upravo zbog toga postoji nekoliko vrsta

cikloolefinskih kopolimera (slika 2.7.). Cikloolefinski kopolimeri nastaju lančanom kopolimerizacijom cikličkog monomera norbornena s etenom. Norbornen je ciklički ugljikovodik koji se sastoji od cikloheksenskog prstena sa metilenskim mostom u središtu prstena, odnosno između 1. i 4. ugljikovog atoma. Kopolimer norbornena s etenom je amorfan, transparentan i pokazuje visok indeks loma svjetlosti.<sup>11</sup>

Ostala tipična svojstva navedenog kopolimera su:<sup>9</sup>

- velika čvrstoća, tvrdoća i krutost
- slabo istezanje
- niska gustoća
- izvrsna biokompatibilnost
- dobra otpornost na kiseline i lužine
- dobra električna i izolacijska svojstva
- dobra obradivost taline



Slika 2.7. Polimerizacija cikloolefinskog kopolimera<sup>15</sup>

## 2.5 Funkcionalna punila

Punila su tvari koje se dodaju polimernoj matrici kako bi se poboljšala svojstva konačnog kompozitnog materijala, na način da povećavaju modul elastičnosti te tlačnu ili vlačnu čvrstoću kompozita.<sup>10</sup> Na poboljšanje mehaničkih svojstava utječu tako da smanjuju pokretljivost polimernih lanaca koji su u dodiru s punilom. Uz prethodno navedena svojstva,

također mogu povećati tvrdoću i toplinsku postojanost kompozitnog materijala. Ipak, glavna uloga punila podrazumijeva mijenjanje toplinske i električne vodljivost matrice te poboljšanje toplinskih svojstava. Punila mogu djelovati i kao antioksidansi, lubrikanti, pigmenti (primjerice kreda i  $\text{TiO}_2$ ), toplinski, foto- i bio- stabilizatori, usporavala gorenja itd.<sup>10</sup>

Najjeftinija i najraširenija su mineralna punila čijim se dodatkom poboljšavaju tvrdoća i stabilnost kompozita, otpornost na trošenje i toplinska postojanost. Predstavnici mineralnih punila su  $\text{CaCO}_3$ , talk  $[\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ , kaolin  $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ , tinjci,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  i brojni drugi.<sup>10</sup>

### 2.5.1 Titanijev dioksid ( $\text{TiO}_2$ )

Titanijev dioksid je prirodni mineral koji se javlja u 3 polimorfne modifikacije: anatas, rutil i brukit, među kojima je rutil najstabilniji. Anatas i rutil kristaliziraju u tetragonskom kristalnom sustavu, dok brukit kristalizira u rompskom kristalnom sustavu.<sup>13</sup> Zbog malih veličina čestica, slabe apsorpcije i visoke refleksije svjetla, titanijev dioksid je idealan za postizanje visoke neprozirnosti te je poznatiji kao bijeli pigment.



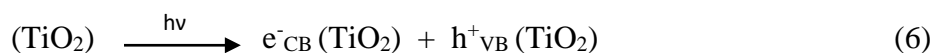
Slika 2.8. Polimorfne modifikacije  $\text{TiO}_2$ : rutil, anatas, brukit <sup>21,22,23</sup>

Titanijev dioksid pokazuje izrazita fotokatalitička svojstva zbog visoke apsorpcije zračenja u ultraljubičastom (engl. *Ultraviolet*, UV) području svjetlosti. Na temelju toga, titanijev dioksid djeluje kao fotokatalizator, a primarna mu je uloga uklanjanje onečišćujućih tvari iz zraka.<sup>7</sup>

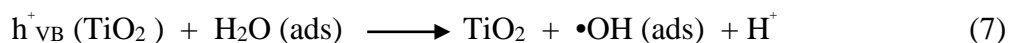
Pojam fotokatalizator označava tvar koja, nakon apsorpcije kvanta svjetlosti, u pobuđenom stanju sudjeluje u kemijskim pretvorbama reaktanata, pri čemu nastaju reakcijski međuprodukti, a sam fotokatalizator regenerira se nakon svakog ciklusa. Prema tome, fotokataliza je promjena u kinetici kemijske reakcije potaknuta djelovanjem svjetla u kontaktu s aktivnim tvarima nazvanim fotokatalizatori.<sup>7</sup> Katalizirana fotoliza (fotoreakcija) ili kataliza

fotokemijske reakcije označava povećanje učinkovitosti fotokemijskih reakcija zbog neposredne ekscitacije (pobude) fotokemijski aktivnih reaktanata (koji se lako adsorbiraju) reakcijom tih reaktanata s tvarima koje djeluju kao katalizatori (promotori) kemijskih pretvorbi spomenutih reaktanata.<sup>7</sup>

Elektronsku strukturu poluvodiča čine popunjena valentna vrpca (VB) i prazna vodljiva vrpca (CB), a odijeljene su energijskim područjem koje ne sadrži za elektrone dopuštene energetske nivoe i naziva se zabranjena zona,  $E_g$ . Energija potrebna za pobuđivanje elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu ovisi o širini zabranjene zone. Kada se poluvodički materijal poput  $\text{TiO}_2$  izloži djelovanju fotona energije  $h \cdot \nu$ , koja može biti jednaka ili veća od zabranjene zone poluvodiča, elektron  $e^-_{\text{CB}}$  se pobuđuje iz valentne u vodljivu vrpcu te nastaje šupljina,  $h^+_{\text{VB}}$  prema reakciji:<sup>7</sup>

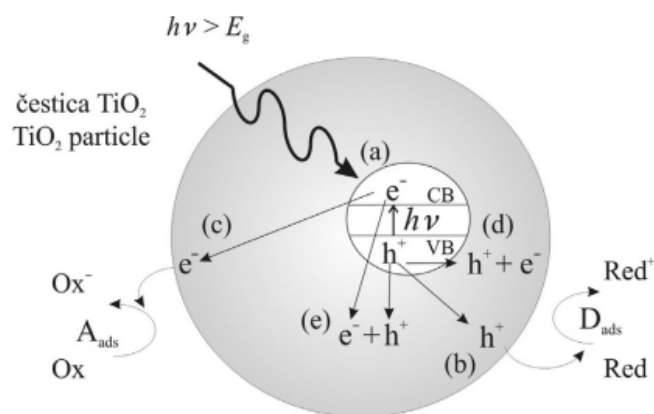


Šupljine, kao jaka oksidacijska sredstva, djeluju reakcijom s adsorbiranom molekulom vode ili s hidroksilnim ionom na površini  $\text{TiO}_2$  te pritom nastaju hidroksilni,  $\bullet\text{OH}$  radikali:<sup>7</sup>



$\bullet\text{OH}$  radikali potom kemijski reagiraju s onečišćivačima, odnosno razgrađuju ih.<sup>7</sup>

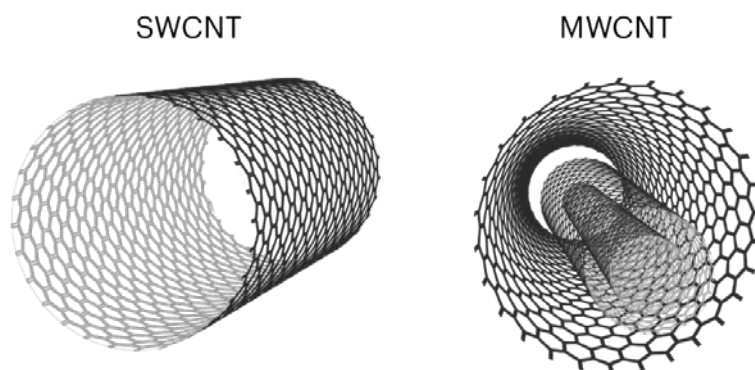
Ovakva kataliza koja se zasniva na  $\text{TiO}_2$  naziva se *heterogena poluvodička kataliza*. Specifičnost heterogenog fotokatalitičkog sustava proizlazi iz same izvedbe fotoreaktora koja uključuje prisutnost izvora svjetlosti, različitih vrsta plinovitih reaktanata (plinovite onečišćujuće tvari, vodena para, kisik) i poluvodičkog fotokatalizatora. Da bi se osigurala zadovoljavajuća učinkovitost takvog sustava i željeni stupanj razgradnje onečišćivala, vrlo je važno osigurati dobar kontakt između različitih sudionika u sustavu. Heterogena fotokataliza uključuje fotoaktivaciju poluvodičkog katalizatora, a primjena odgovarajućeg izvora svjetlosti omogućava nastajanje parova elektron–šupljina, koji imaju ključnu ulogu u mehanizmu fotokatalitičke reakcije.<sup>7</sup>



Slika 2.9. Glavni procesi u čestici poluvodiča  $\text{TiO}_2$ : (a) nastajanje para elektron–šupljina, (b) oksidacija adsorbirane molekule D, (c) redukcija adsorbirane molekule A, (d) rekombinacija na površini čestice i (e) rekombinacija u unutrašnjosti čestice <sup>7</sup>

### 2.5.2 Ugljikove nanocjevčice (CNT)

Ugljikove nanocjevčice (engl. *Carbon Nanotubes*, CNT) su jedna od alotropskih modifikacija ugljika, a ujedno predstavljaju i veliku grupu nanomaterijala koji se odlikuju različitim fizikalnim i kemijskim svojstvima. Ugljikove nanocjevčice su oblikom poput listića grafita smotanog u cilindar bez rubova.<sup>8</sup> Postoje ugljikove nanocjevčice s jednom stijenkom (engl. *Single Wall Nanotubes*, SWNT) čiji je promjer manji od 1 nm te ugljikove nanocjevčice s više stijenki (engl. *Multi Wall Nanotubes*, MWNT) čiji promjer može biti veći i od 100 nm.<sup>8</sup>



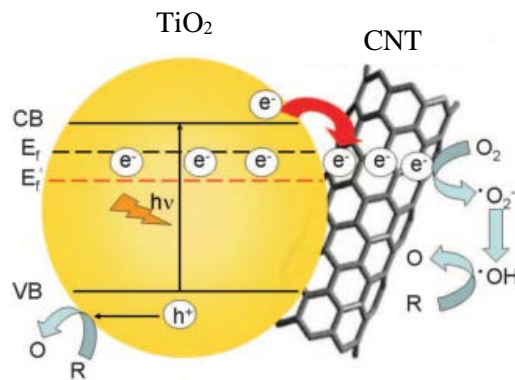
Slika 2.10. Shematski prikaz nanocjevčica sa jednom stijenkom (SWNT) i više stijenki (MWNT) <sup>24</sup>

Svojstva koja karakteriziraju ugljikove nanocjevčice su: mala masa, električna vodljivost (poluvodiči su), toplinska vodljivost (toplinski stabilna do visokih temperatura), mehanička svojstva (smatraju se najčvršćim materijalom), mogućnost postizanja visokih promjena kutova, izvijanja i drugih deformacija koje su potpuno povratne.<sup>8</sup> Pored navedenih svojstava ugljikovih nanocjevčica, valja spomenuti da postoji zabrinutost zbog



njihovog negativnog učinka na zdravlje i okoliš. Sve je više istraživanja koja ukazuju da nanočestice i nanoobjekti mogu predstavljati opasnost za zdravlje budući da mogu biti udahnute, progutane, apsorbirane kroz kožu ili na drugi način unesene u tijelo. Nanočestice bi mogle djelovati toksično na naš organizam, vezanjem za enzim ili protein, te bi na taj način onemogućile njihove funkcije ili bi pak u organizmu izazvale trajne lokalne upale na mjestu gdje su adsorbirane.<sup>28</sup>

Nanocjevčice se ujedno koriste i kao punila za modificiranje svojstava polimera. Kompozitni sustav koji sadrži TiO<sub>2</sub> i CNT predstavljaju dobar primjer sustava sa poboljšanim fotokatalitičkim svojstvima poluvodiča. Hoffmann i suradnici predložili su mehanizam koji će objasniti poboljšanje takvih fotokatalitičkih svojstava (Slika 2.11.).<sup>14</sup>



Slika 2.11. Shematski prikaz sustava TiO<sub>2</sub>/CNT<sup>14</sup>

Fotoni visoke energije pobuđuju elektrone iz VB na CB anatasa, odnosno jedne od dviju fotokatalitički aktivnih alotropskih modifikacija TiO<sub>2</sub>. Fotogenerirani elektroni nastali u području prostornog naboja dalje se prenose u CNT sve dok se razine TiO<sub>2</sub> i CNT-a ne izjednače, dok na TiO<sub>2</sub> ostaju šupljine koje sudjeluju u redoks reakcijama.<sup>14</sup>

## 2.6 Aditivna proizvodnja

Aditivna proizvodnja (AP) (engl. *Additive Manufacturing*, AM) predstavlja skup postupaka kojima se mogu izraditi dijelovi relativno komplicirane geometrije na temelju računalnog 3D-modela, sloj po sloj, u relativno kratkom vremenu.<sup>4,5</sup> Brza proizvodnja prototipova (engl. *Rapid Prototyping*, RP) počela se razvijati 1980-ih godina i tada se upotrebljavala samo za izradu prototipova, no istovremeno se razvijala i brza proizvodnja kalupa, odnosno alata (engl. *Rapid Tooling*, RT), koja je zajedno s RP činila brzu proizvodnju (engl. *Rapid Manufacturing*, RM). Prema normi ASTM F42, od 2009. rabi se izraz aditivna proizvodnja.<sup>5</sup>

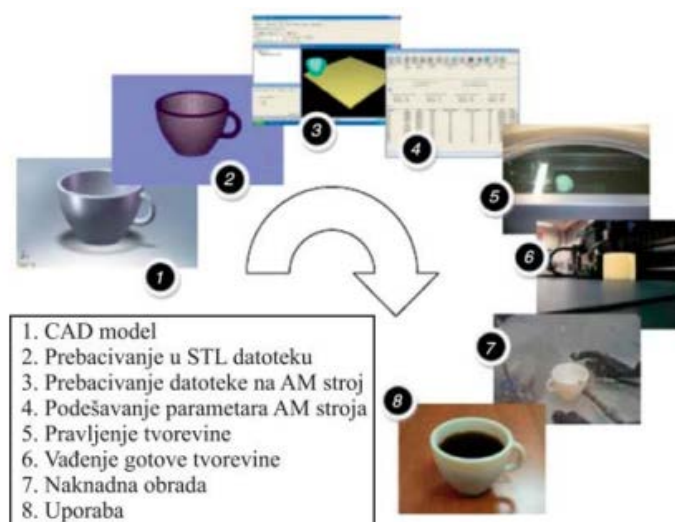
Od izuma prvih sustava za proizvodnju tehnikom sloj po sloj, korišteni su različiti nazivi za njih, od kojih su trodimenzionalni ispis (3D-ispis) i aditivna proizvodnja (AP) zasad najprihvaćeniji te se koriste kao sinonimi. Dok se izraz 3D-ispis komercijalno popularizira i koristi u široj javnosti, aditivna proizvodnja je prije tehnički izraz koji su prihvatile prerađivačke industrije i organizacije za standardizaciju, kao što su ISO i ASTM.<sup>4</sup> Tehnologija 3D-ispisa je zapravo je automatizirani, aditivni proces proizvodnje 3D čvrstih predmeta pomoću softvera za računalno potpomognuti dizajn (CAD), Autodesk Fusion 360, FreeCAD, Blender i slično. Tehnologija 3D-ispisa je zapravo način stvaranja stvrdnutog materijala sloj po sloj.<sup>4</sup>

Aditivnim se postupcima jednako uspješno mogu izraditi prototipovi, kalupi i alati velike preciznosti te funkcionalni dijelovi za uporabu. No, brzina izrade, izbor materijala i dimenzije modela zasad su ograničene. Pri aditivnim postupcima najčešće se upotrebljavaju polimerni materijali poput akrilonitril/butadien/stirena (ABS), poliamida (PA), polikarbonata (PC), poli(metil-metakrilata) (PMMA), poliuretani, epoksidne smole, ali i čelik, aluminij, titan i druge lake legure.<sup>5</sup> Važni čimbenici koji utječu na izbor materijala su: mehanička svojstva, pogodnost za korištenje kao završnog predmeta, jednostavnost završne obrade, niža cijena materijala te olakšano rukovanje i skladištenje materijala.<sup>4,5,28</sup>

Neki od najvažnijih postupaka aditivne proizvodnje su: stereolitografija (engl. *Stereolithography*, SLA), selektivno lasersko sinteriranje (engl. *Selective Laser Sintering*, SLS), proizvodnja rastaljenim filamentom (engl. *Fused Filament Fabrication*, FFF), PolyJet postupak (PJM) itd.<sup>5</sup>

U svim postupcima proizvodnje tvorevina, faze izrade su iste i sastoje se od:<sup>5</sup>

- izrade CAD modela
- pretvaranja CAD modela u STL datoteku
- prebacivanja STL datoteke na AM stroj
- podešavanja parametara AM stroja (debljina sloja, snaga, brzina)
- pravljenja prototipa
- vađenja prototipa (pritom treba paziti da je temperatura u radnom prostoru stroja dovoljno niska za sigurno rukovanje)
- naknadne obrade, ako je potrebna (čišćenje viška materijala, odstranjivanje potporne strukture, bojenje itd.)
- uporabe



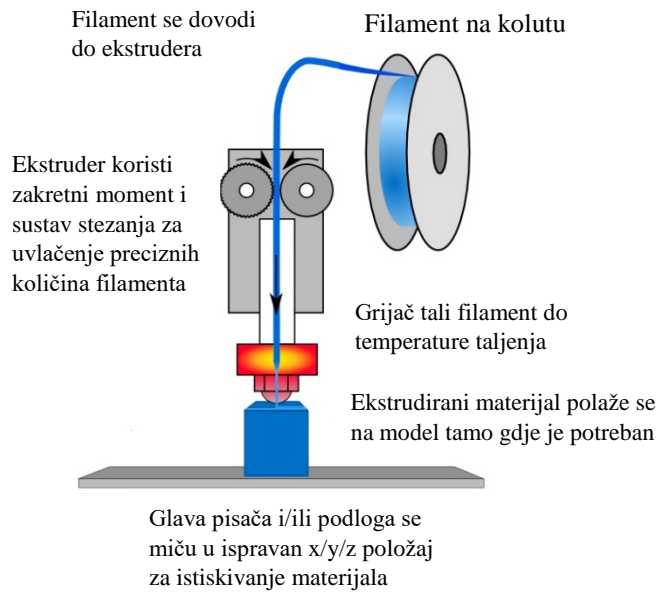
Slika 2.12. Faze AM postupka <sup>5</sup>

### 2.6.1 Proizvodnja rastaljenim filamentom

Proizvodnja rastaljenim filamentom je najraširenija i najjeftinija vrsta aditivne proizvodnje koja se temelji na procesu ekstruzije materijala kroz glavu pisača. Osnovni materijal koji se pritom koristi čine polimeri i dolaze u obliku plastične niti namotane na kotur, a naziva se filamentom. Filamenti mogu biti promjera od 1,75 mm ili 3,00 mm uz odstupanje od  $\pm 5\%$ , a najčešće se koriste polimeri ABS (akrilonitril/butadien/stiren) i PLA (polilaktid).<sup>6</sup>

U glavi FFF pisača nalaze se zupčanci koji uvlače filament do grijača koji tali polimer. Rastaljeni polimer zatim izlazi kroz glavu pisača pomoću mlaznice koja se nalazi nadomak podlozi za ispis. Kako se glava 3D-pisača pomiče, tako se rastopljene niti plastike, odnosno filameta, polažu na podlogu za ispis i objekt se izrađuje sloj po sloj. Nakon što je završen čitav sloj, glava 3D-pisača se pomiče gore za visinu jednog sloja te započinje ispis novog sloja.<sup>6</sup>

Ovisno o FFF pisaču, postoji mogućnost micanja glave u smjeru x, y i z osi. Ti pomaci omogućeni su pomoću vertikalnih navoja koji pomiču glavu gore-dolje te horizontalnih “tračnica” koje služe za pomicanje glave u smjeru x i y osi.<sup>6</sup>



Slika 2.13. Shematski prikaz FFF procesa <sup>25</sup>

Glavne prednosti FFF ispisa su raširenost, jednostavan način ispisa te mogućnost ispisa brojnih materijala. Najveći je nedostatak što zbog tehnike ispisa sloj po sloj postoji mogućnost da ispisani modeli nemaju jednaku čvrstoću u svim smjerovima opterećenja.

U ovom je radu korišten pisaa marke Zortrax M200 (slika 2.14.).

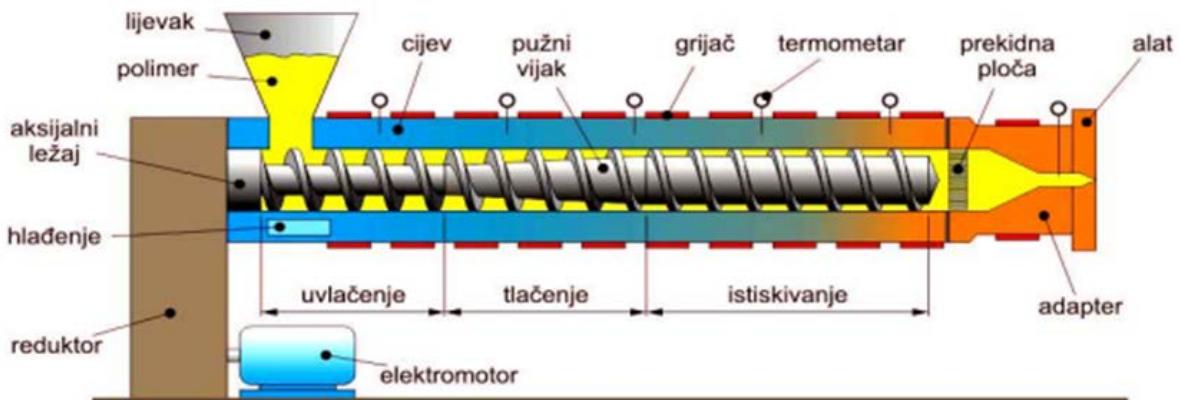


Slika 2.14. Pisaa Zortrax M200 <sup>26</sup>

## 2.7 Priprema filameta ekstrudiranjem

Ekstruzija je mehanički i toplinski kontinuirani proces preoblikovanja plastičnih masa kod kojeg dolazi do istiskivanja taljevine polimera kroz mlaznicu (dizu). Tijekom ekstruzije dolazi do zagrijavanja materijala, taljenja, umješavanja pomoću pužnog vijka te transporta do

dize kroz koju se istiskuje. Istisnuti polimer očvršćuje hlađenjem, a naziva se ekstrudat, odnosno filament. Ekstruzijom se prerađuju polimeri, a dobivaju se razni proizvodi poput cijevi, žica, štapova, punih i šupljih profila i sl. Karakteristike ekstrudera u velikoj mjeri ovise o geometriji ključnih elemenata, pužnog vijka i cilindra. Pužni vijak je najvažniji dio ekstrudera i smješten je unutar cilindra. Opskrbljen je grijačima i kanalima za hlađenje, što omogućava uspostavu željene temperature.<sup>19,20</sup>



Slika 2.15. Shematski prikaz ekstrudera<sup>19</sup>

Zadaća pužnog vijka je sljedeća:<sup>19</sup>

- transport granula ili praha kroz cilindar s odgovarajućim zonama zagrijavanja
- umješavanje i homogenizacija rastaljene mase
- usmjeravanje taljevine prema mlaznici i istiskivanje kroz mlaznicu uz odgovarajući pritisak

Kod ekstrudera razlikujemo tri zone:<sup>19</sup>

1. zona punjenja (uvlačna zona) – pužni vijak uvlači polimer i transportira ga do zone stlačivanja
2. zona stlačivanja – pužni vijak stlačuje uvučeni polimer i pretvara ga u taljevinu
3. istisna zona – pužni vijak istiskuje dobro homogeniziranu i izmiješanu taljevinu

Ekstruderi se mogu podijeliti na više načina, no najčešća je podjela prema konstrukciji cilindra za taljenje. Pritom se razlikuju klipni ekstruder i ekstruder s jednim ili više (najčešće dva) pužnih vijaka. Osnovna razlika između jedno- i dvopužnih ekstrudera je u mehanizmu transporta unutar uređaja.<sup>20</sup>

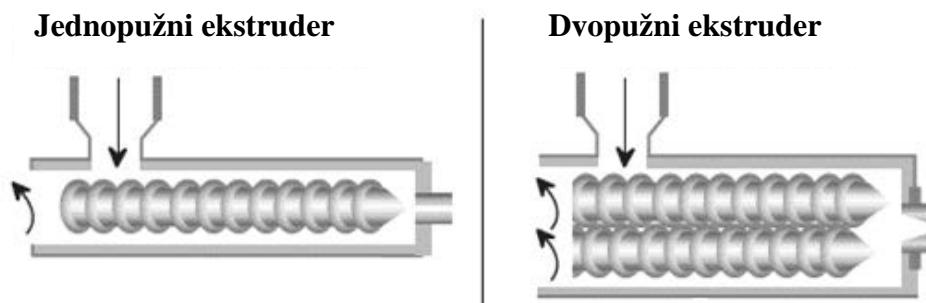
### 2.7.1 Jednpužni ekstruder

U jednpužnom ekstruderu transport materijala proizlazi iz razlika sila trenja i smicanja na mjestima dodira materijala s pužnim vijkom i kućištem.<sup>20</sup>

Kod jednpužnog ekstrudera na jednom kraju ekstrudera smještena je hranilica, koja služi za doziranje materijala, dok je na drugom kraju mlaznica kroz koju se istiskuje rastaljena masa koja se potom hladi. Jednpužni ekstruderi su prikladni za postizanje visokih tlakova zavisno o dužini pužnice, dubini kanala, usponu puža i prividnoj viskoznosti materijala.<sup>20</sup>

### 2.7.2 Dvopužni ekstruder

Kod dvopužnog ekstrudera dva paralelna pužna vijka rotiraju u cilindru, u istom ili suprotnom smjeru. Kako je onemogućeno okretanje materijala zajedno s pužnim vijkom, u ovom je slučaju trenje od manjeg značaja nego kod jednpužnih ekstrudera. Dvopužni ekstruderi koriste se i za preradu praha koji se teže transportira jer su miješanje i kapacitet homogenizacija puno veći nego kod jednpužnih ekstrudera. Upravo zbog toga je sam mehanizam transporta kompliciraniji. Nakon izlaska iz dize, ekstrudat pokazuje trenutni porast gustoće kao posljedicu elastičnog istežanja, izazvane elongacijskim tokom u dizi. Uslijed elastičnog ponašanja taljevine može doći i do nastajanja napuknuća jer pri velikoj brzini rotacije pužnog vijka elastična deformacija taljevine može postati toliko velika da nastaju neobično oblikovani izradci ili hrapave površine.<sup>19,20</sup>



Slika 2.16. Shematski prikaz jednpužnog i dvopužnog ekstrudera <sup>27</sup>

### **3 EKSPERIMENTALNI DIO**

#### **3.1 Materijali**

##### **3.1.1 Polimer**

(a) Cikloolefinski kopolimer (COC)

U ovom je radu korišten cikloolefinski kopolimer (COC) u obliku prozirnih granula, proizvođača TOPAS. Cikloolefinski kopolimer korišten je za pripremu kompozita s određenim udjelom punila. Gustoća mu iznosi  $1,02 \text{ g/cm}^3$ , a talište mu je na  $235 \text{ }^\circ\text{C}$ . Navedeni polimer odlikuje visoka čvrstoća, niska gustoća, visoka transparentnost, dobra obradivost taline te dobra električna i izolacijska svojstva.

##### **3.1.2 Funkcionalna punila**

(b) Titanijev dioksid ( $\text{TiO}_2$ ) – P25

Titanijev dioksid ( $\text{TiO}_2$ ) je mineralno punilo, poznatije kao bijeli pigment. Odlikuje se fotokatalitičkim svojstvima zbog čega se koristi kao fotokatalizator. U radu je korišten titanijev dioksid P25 tvrtke Evonik, a sastoji se od anatasa i rutila pomiješanih u omjeru 75:25.

(c) Ugljikove nanocjevčice

Iako se ugljikove nanocjevčice odlikuju iznimnim mehaničkim i električnim svojstvima, u ovom su radu korištene u svrhu poboljšanja fotokatalitičke aktivnosti titanijevog dioksida. Ugljikove nanocjevčice predstavljaju drugu vrstu punila, a punilo koje je korišteno u radu je tvrtke Aldrich. Radi se o ugljikovim nanocjevčicama s više stijenki (MWNT), promjera 50-90 nm, s udjelom ugljika većim od 95 %.

#### **3.2 Priprema kompozita**

Kompoziti su pripremljeni postupkom suhog miješanja (engl. *dry blending*) matrice i punila kako bi se smjesa homogenizirala. Materijali su izvagani prema Tablici 1, a masa svakog kompozita iznosila je 200 g.

**Tablica 1.** Maseni udjeli i izvagane mase materijala

<b>uzorak</b>	<b>w(COC)</b> /%	<b>w(TiO<sub>2</sub>)</b> /%	<b>w(CNT)</b> /%	<b>m(COC)</b> /g	<b>m(TiO<sub>2</sub>)</b> /g	<b>m(CNT)</b> /g
COC100	100,00	0,00	0,00	200,00	0,00	0,00
COC-5T-0C	95,00	5,00	0,00	190,00	10,00	0,00
COC-5T-0,1C	94,90	5,00	0,10	189,80	10,00	0,20
COC-5T-0,25C	94,75	5,00	0,25	189,50	10,00	0,50
COC-10T-0C	90,00	10,00	0,00	180,00	20,00	0,00
COC-10T-0,1C	89,90	10,00	0,10	179,80	20,00	0,20
COC-10T-0,25C	89,75	10,00	0,25	179,50	20,00	0,50
COC-15T-0C	85,00	15,00	0,00	170,00	30,00	0,00
COC-15T-0,1C	84,90	15,00	0,10	169,80	30,00	0,20
COC-15T-0,25C	84,75	15,00	0,25	169,50	30,00	0,50

### 3.3 Uređaj za pripremu kompozita

#### 3.3.1 Dvopužni ekstruder

Nakon pripreme kompozita, uslijedio je proces ekstruzije. Za ekstrudiranje je korišten dvopužni ekstruder Rondol 21 mm LAB TWIN (slika 3.1.).



Slika 3.1. Dvopužni ekstruder Rondol 21 mm LAB TWIN

Prethodno pripremljena smjesa dodaje se u hranilicu ekstrudera te pomoću dvaju pužnih vijaka prolazi kroz temperaturne zone. Dvopužni ekstruder sadrži 5 temperaturnih zona oko



pužnog vijka i temperaturu dize. U 1. zoni temperatura iznosi 200 °C, u 2. zoni 225 °C, dok je u ostalim zonama temperatura 235 °C. Brzina miješanja iznosi 70 okretaja u minuti (engl. *Revolutions Per Minute*, rpm).

Temperatura od 235 °C predstavlja talište cikloolefinskog polimera te ujedno i temperaturu dize kroz koju izlazi polimer. Kako se kuglice cikloolefinskog polimera zbog visoke temperature u cilindru ne bi slijepile ili degradirale, temperatura 1. i 2. zone je nešto niža. Dobiveni ekstrudati (slika 3.2.) potom su ohlađeni u kadi s vodom.



Slika 3.2. Dobiveni ekstrudati sa punilom CNT (sivi)  
i bez punila CNT (žuti)

### 3.3.2 Granulator

Nakon ekstruzije i hlađenja ekstrudata, ekstrudat se uvodi u granulator (slika 3.3.) koji ga sjecka u granule, a dobivene granule sakupljane su u plastične vrećice (slika 3.4.).



Slika 3.3. Granulator



Slika 3.4. Granule ekstrudata nakon sjeckanja u granulatoru

### 3.4 Uređaj za pripremu filameta

Kako je pomoću dvopužnog ekstrudera teško kontrolirati promjer, za dobivanje filameta konačnog promjera korišten je jednopužni ekstruder Noztek Pro (slika 3.5.). Jednopužni ekstruder se sastoji od motora, hranilice (u koju se unosi smjesa), termopara (koji mjeri temperaturu dize kroz koju izlazi filament) te od ventilatora koji hladi filament. Korištena je diza promjera 1,75 mm jer je isti promjer filamenata potreban za 3D-ispis željenog predmeta, odnosno epruveta. Za dobivanje filameta od čistog cikloolefinskog kopolimera (COC100) temperatura je podešena na 202 °C, dok je za dobivanje ostalih filamenata temperatura podešena na 210 °C. Filamenti dobiveni jednopužnim ekstruderom prikazani su na slici 3.6.



Slika 3.5. Jednopužni ekstruder Noztek Pro

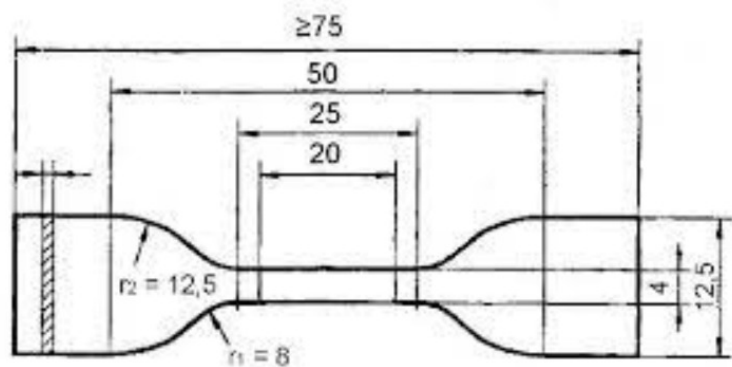
Dobivenim filamentima je pomičnom mjerkom (slika 3.6.) izmjeren promjer na svakih 10-15 cm te je izračunata standardna devijacija i aritmetička sredina svakog uzorka u računalnom programu Excel (tablica 2).



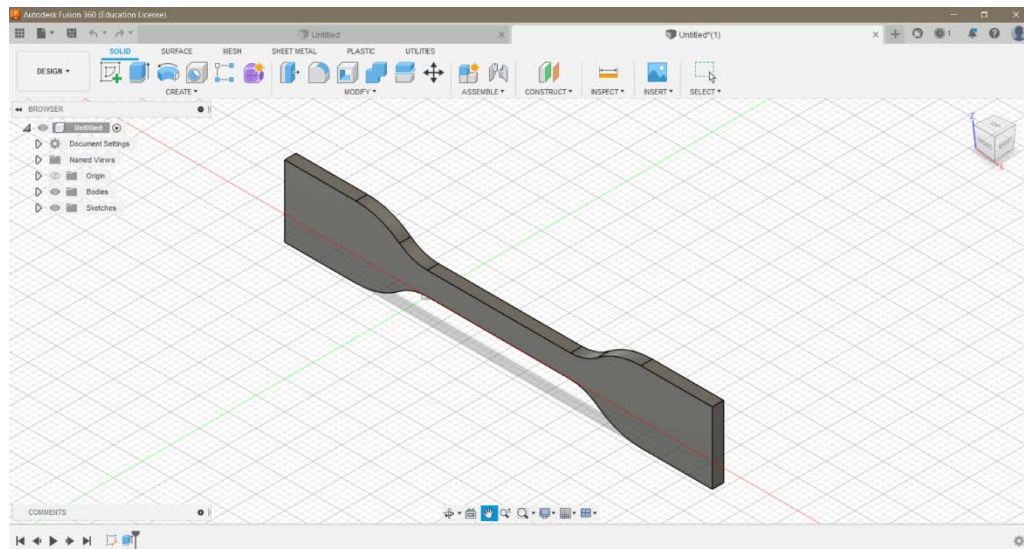
Slika 3.6. Pomična mjerka (pomično mjerilo)

### 3.5 Autodesk Fusion 360

U CAD programu Autodesk Fusion 360 izrađen je model epruvete koji se želi ispisati pomoću 3D-pisača. Epruveta je izrađena prema normi ISO 527-2:2012, vrsta 5A, odnosno prema skici sa pripadajućim dimenzijama koje su zadane u milimetrima (slika 3.7.). Model epruvete izrađen u programu Autodesk Fusion 360 prikazan je na Slici 3.8.



Slika 3.7. Skica za izradu epruvete sa pripadajućim dimenzijama u mm,  
ISO 527-2:2012



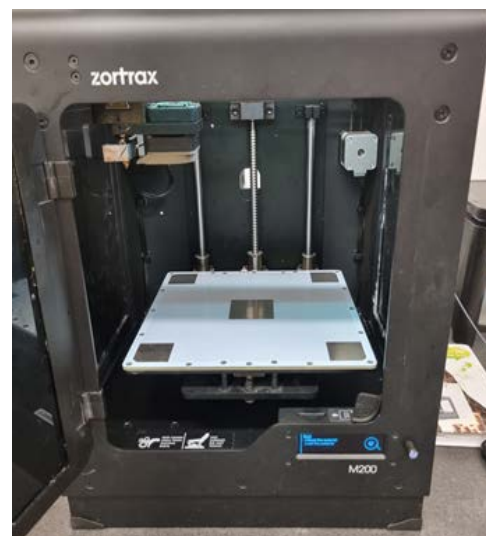
Slika 3.8. Model epruvete izrađen u programu Autodesk Fusion 360

### 3.6 3D-pisač

Nakon izrade konačnog modela epruvete, uslijedio je 3D-ispis. Pri tom je korišten pislač proizvođača Zortrax (slike 3.9. i 3.10.).



Slika 3.9. 3D-pisač Zortrax M200



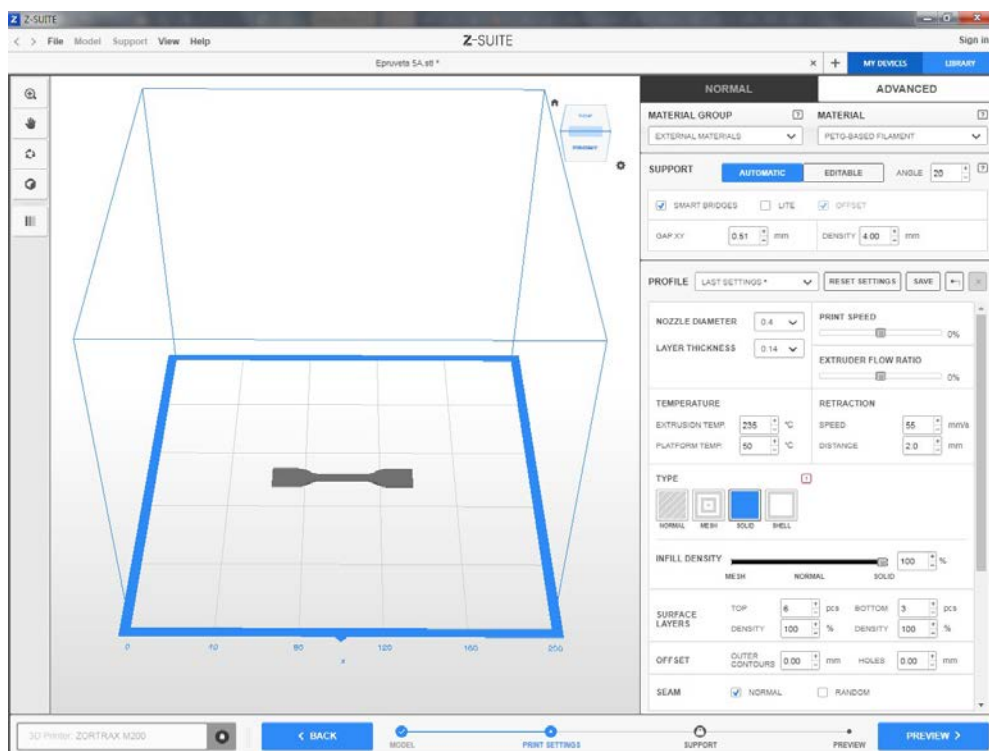
3.10. Unutrašnjost 3D-pisala

Prije samog ispisa epruvete potrebno je zadati adekvatne postavke. Temperatura dize iznosi 235 °C, odnosno 245 °C, temperatura podloge 50 °C, dok je razlika visine između *rafta* i modela (engl. *First Layer Gaps*, FLG) 0,51 mm. Ostale postavke navedene su u Tablici 2. Od svakog uzorka ispisano je 5 epruveta (ukoliko je bilo moguće). Za ispis jedne epruvete potrebno je 24 minute i 1,4 m filameta. Kako su pojedini filamenti bili vrlo kruti, na pojedinim su

mjestima pucali te su samim time bili prekratki za ispis epruvete, stoga je bilo potrebno početi 3D-ispis ispočetka.

### 3.7 Z-SUITE

Z-SUITE je računalni program dizajniran isključivo za Zortrax uređaje. Program priprema modele za 3D-ispis na način da se u STL datoteci podijele u slojeve određene veličine te se spremaju u .zcode/.zcodex formatu. Z-SUITE omogućuje promjenu i prilagodbu postavki ispisa poput veličine modela, debljine sloja, vrste ispune, temperature ispisa, temperature podloge i sl.



Slika 3.11. Primjer modela epruvete sa zadanim postavkama u računalnom programu Z-SUITE

Postavke ispisa za sve su uzorke jednake i zadane su u Tablici 2., a modeli epruveta ispisani su bez potporne strukture.

**Tablica 2.** Postavke ispisa prema softverom zadanim PET-G based filament

Razlika visine rafta i podloge (mm)	Promjer dize (mm)	Debljina sloja (mm)	Temperatura ekstrudiranja (°C)	Temperatura podloge (°C)	Retraction speed (mm/s)	Retraction distance (mm)
0,51	0,40	0,14	235,00	50,00	55,00	2,00

### 3.8 Uređaji za karakterizaciju materijala

#### 3.8.1 Kidalica

Za ispitivanje mehaničkih svojstava ispisanih uzoraka koristi se kidalica UTM 1445 Zwick Röell, Njemačka (slika 3.16.). U praksi se najčešće koriste univerzalne kidalice na kojima se uzorak može opterećivati vlačno, tlačno i savojno, a u ovom je radu ispitivana vlačna čvrstoća materijala. Kidalicom se upravlja preko računala s kojim je povezana.



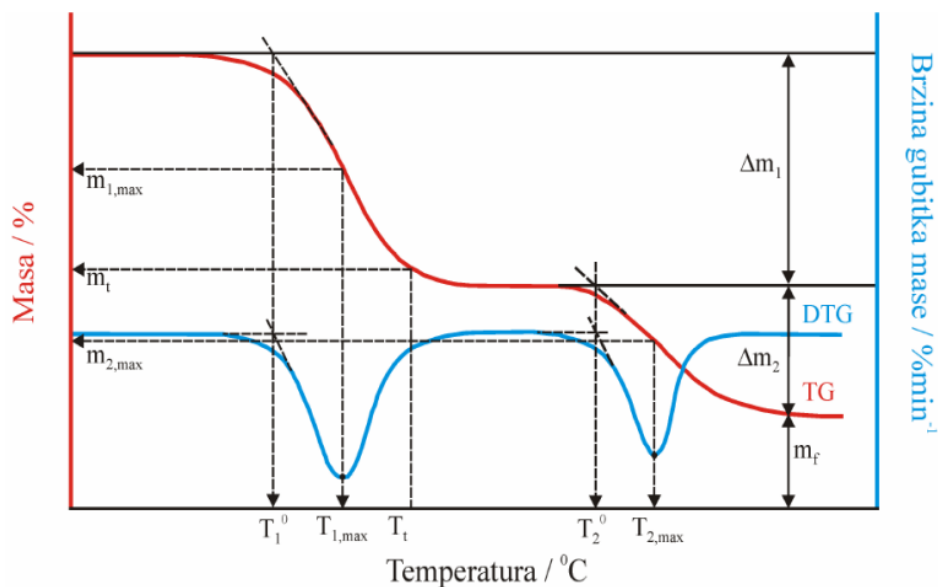
Slika 3.12. Mehanička kidalica UTM 1445 Zwick Röell, Njemačka

U računalni program unesu se određene postavke poput početne duljine epruvete,  $L_0$  koja iznosi 45 mm, te brzina istezanja ispitnog uzorka,  $V$  koja iznosi 10 mm/min. Epruveta se postavi između dvije čeljusti kidalice od kojih je jedna pomična, dok je druga fiksna. Epruveta se podvrgne istezanju brzinom od 10 mm/min sve do loma, odnosno kidanja materijala. Kao rezultat rasteznog ispitivanja na računalu se dobije grafička ovisnost naprezanja o istezanju te nam daje uvid u cjelovito ponašanje materijala od početnog elastičnog istezanja do konačnog kidanja. Pomoću dobivenog grafičkog prikaza moguće je odrediti vrijednosti naprezanja ( $\sigma_Y$ ) i istezanja ( $\epsilon_Y$ ) u točki popuštanja, vlačnu čvrstoću ( $\sigma_M$ ) i istezanje kod vlačne čvrstoće ( $\epsilon_M$ ), naprezanje ( $\sigma_B$ ) i istezanje ( $\epsilon_B$ ) u točki loma, Youngov modul ( $E$ ) i rad loma ( $W$ ).

#### 3.8.2 Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza (engl. *Thermogravimetric Analysis*, TGA) je jedna od najčešće korištenih toplinskih tehnika kojom se prati promjena mase uzorka u ovisnosti o

temperaturi ili vremenu, tijekom zagrijavanja uzorka u uvjetima kontrolirane atmosfere dušika, zraka ili kisika. Termogravimetrijska mjerenja se mogu podijeliti na neizotermna i izotermna. Tijekom neizotermnih mjerenja uzorak se zagrijava određenom brzinom, dok se kod izotermnih mjerenja uzorak zagrijava konstantnom temperaturom, a promjena mase uzorka ovisna je o vremenu. Primjenom tehnike dinamičke termogravimetrijske analize moguće je provesti karakterizaciju polimera. Rezultat mjerenja termogravimetrijske analize predstavljaju TG i DTG krivulja (slika 3.13.).<sup>12</sup>



Slika 3.13. TG (crveno) i DTG (plavo) kao rezultat ispitivanja toplinskih svojstava materijala termogravimetrijskom analizom <sup>12</sup>

TG krivulja predstavlja ovisnost promjene mase o temperaturi, dok se deriviranjem TG krivulje dobije DTG krivulja koja predstavlja ovisnost brzine promjene mase o temperaturi. Za karakterizaciju polimernih materijala obično se koriste posudice od platine, aluminija i keramičke, ovisno o temperaturi pri kojoj su provedena mjerenja, a u ovom su radu korištene posudice od platine.<sup>12</sup>

Provođenje TGA mjerenja sastoji se od nekoliko koraka:<sup>12</sup>

- tariranja prazne posudice
- postavljanja uvjeta mjerenja (temperaturno područje, brzina zagrijavanja te protok plina)
- postavljanja uzorka u posudicu
- zatvaranja peći
- pokretanja eksperimenta.

Mjerenja su provedena na instrumentu TGA Q500 (TA Instruments) (slika 3.14.) za uzorke COC100 mase 12,1150 mg, COC-15T-0C mase 8,5970 mg te za uzorak COC-15T-0,25C mase 12,4730 mg.



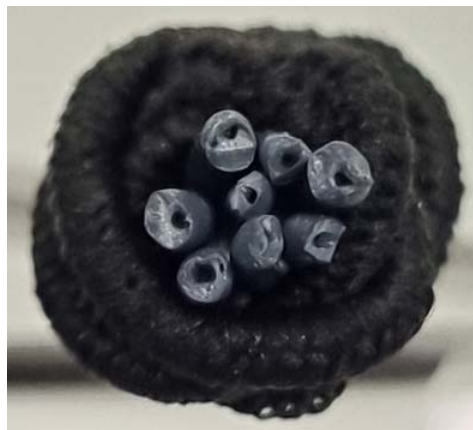
Slika 3.14. Uređaj za termogravimetrijsku analizu TGA Q500



## 4 REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1 Priprema kompozita

Kompozitni materijali pripremljeni su postupkom suhog miješanja određenog udjela matrice i punila, nakon čega je uslijedio postupak ekstruzije. Dvopužnim ekstruderom marke Rondol pripremljeni su filament pri određenim uvjetima temperatura. Temperatura prve zone pritom iznosi 200 °C, temperatura druge zone 225°C, a temperatura ostalih zona 235°C, dok brzina miješanja iznosi 70 okretaja u minuti. Proces ekstruzije je kontroliran navedenim temperaturama kako ne bi došlo do sljepljivanja ili degradacije cikloolefinskog polimera. Dobiveni ekstrudati ohlađeni su u kadi s vodovodnom vodom, nakon čega su pomoću granulatora isjeckani u granule. Granule su zatim korištene za dobivanje konačnog filameta pomoću jednopužnog ekstrudera. Pritom je korištena diza promjena 1,75 mm jer je navedeni promjer filameta potreban za 3D-ispis epruveta. Tijekom izrade filameta, kod pojedinih filameta došlo je do promjene morfoloških svojstava, odnosno nastala je rupa duž cijelog filameta (slika 4.1.). Konačni filament koji su korišteni za 3D-ispis epruveta prikazani su na Slici 4.2.



Slika 4.1. Rupe na filamentima nakon ekstrudiranja



Slika 4.2. Konačni filament koji su korišteni za 3D-ispis epruveta

Jednopusnim ekstruderom su teško dobiveni zadovoljavajući promjeri filamenata jer ih nije bilo moguće izvlačiti jednakom brzinom, stoga je za neke filamente odstupanje aritmetičke sredine od zadanog promjera iznosilo iznad 5 %. U Tablici 3 navedeni su uzroci, uspješnost izrade filamena sa pripadajućom aritmetičkom sredinom i standardnom devijacijom te konačno, ispis epruveta.

**Tablica 3.** Uspješnost izrade filamena i ispisa epruvete za pripadajuće uzorke

Uzorak	Aritmetička sredina (mm)	Standardna devijacija (mm)	Izrada filamena	Ispis epruvete
COC100	1,88	0,06	+	+
COC-5T-0C	1,82	0,12	+	+
COC-5T-0,1C	1,85	0,12	+	+
COC-5T-0,25C	1,82	0,05	+	+
COC-10T-0C	1,88	0,08	+	+
COC-10T-0,1C	1,81	0,07	+	+
COC-10T-0,25C	1,91	0,08	+	samo jedna
COC-15T-0C	1,92	0,13	+	-
COC-15T-0,1C	2,03	0,09	+	-
COC-15T-0,25C	1,99	0,14	+	-

Zbog prevelikog odstupanja aritmetičke sredine od zadanog promjera, na kraju je ispisano po 5 epruveta od prvih šest uzoraka, dok za zadnjih četiri uzoraka ispis epruveta nije bio moguć zbog prevelikog promjera filamenata. 3D-ispisane epruvete prikazane su na Slici 4.2.



Slika 4.2. Uspješno 3D-ispisane epruvete

Tijekom ispisa pojedinih epruveta, iste su se počele ljuštiti, ispis je bio prekinut te se krenulo ispočetka (slika 4.3.).



Slika 4.3. Neuspješno 3D-ispisana epruveta

## 4.2 Karakterizacija uzoraka

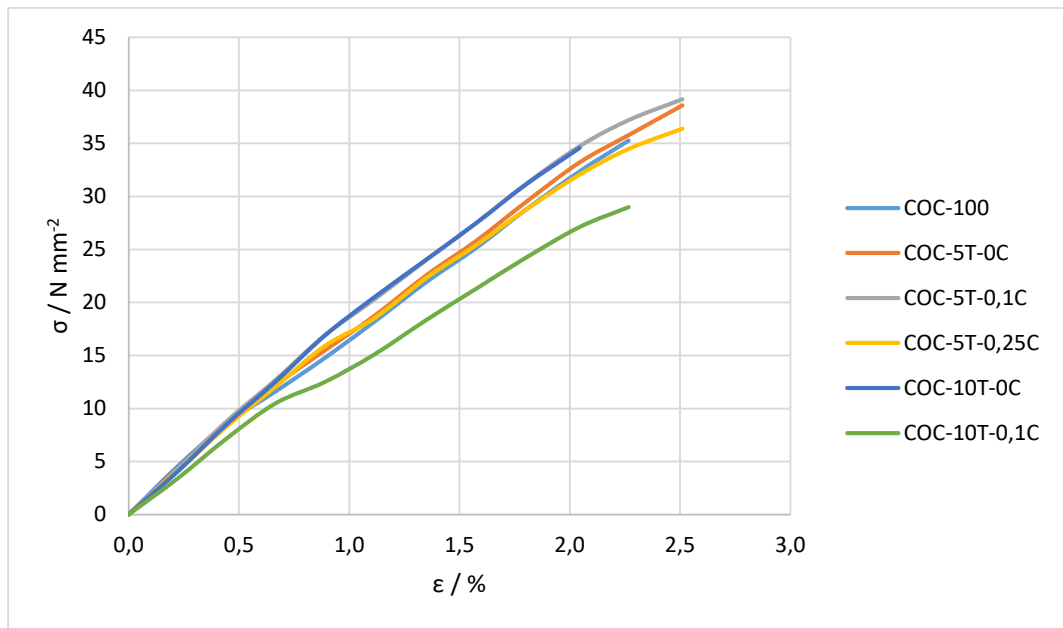
Kako bi se dobio što bolji uvid u svojstva ispitanih kompozitnih materijala, provedeno je mehaničko ispitivanje na kidalici i termogravimetrijska analiza.

### 4.2.1 Mehanička svojstva

Mehanička svojstva materijala određena su rasteznim ispitivanjem na mehaničkoj kidalici UTM 1445 proizvođača Zwick Röell, Njemačka. Kao rezultat rasteznog ispitivanja na računaru je dobivena grafička ovisnost naprezanja o istezanju od početnog istezanja do konačnog kidanja, pomoću čega su određene vrijednosti vlačne čvrstoće ( $\sigma_M$ ) i istezanja kod vlačne čvrstoće ( $\varepsilon_M$ ), Youngov modul ( $E$ ) i rad loma ( $W$ ). Pripadajuće vrijednosti za ispitivane uzorke dane su u Tablici 4.

**Tablica 4.** Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava epruveta na osnovi cikloolefinskog kopolimera

Uzorak	$\sigma_M$ / N mm <sup>-2</sup>	$\varepsilon_M$ / %	$E$ / N mm <sup>-2</sup>	$W$ / N m
COC100	38,87	2,27	899,73	0,34
COC-5T-0C	39,21	2,51	715,87	0,25
COC-5T-0,1C	39,46	2,51	702,15	0,24
COC-5T-0,25C	37,89	2,51	660,84	0,25
COC-10T-0C	35,94	2,04	662,15	0,19
COC-10T-0,1C	30,60	2,27	557,90	0,18



Slika 4.4. Grafički prikaz ovisnosti naprežanja o istezanju reprezentativnih uzoraka COC-a sa različitim udjelima  $\text{TiO}_2$  i CNT

Iz grafičkog prikaza (slika 4.4.) vidljiv je trend porasta vlačne čvrstoće, odnosno dodatkom punila čistom COC-u vlačna čvrstoća se povećava i postiže maksimum za uzorak COC-5T-0,1C, a daljnjim dodatkom punila se vlačna čvrstoća smanjuje i najmanja je za uzorak COC-10T-0,1C. Isto tako, uočavamo da su svi kompoziti krti jer nakon početnog, elastičnog istezanja, pucaju bez plastičnog rastezanja te zbog toga u Tablici 4. nisu dane vrijednosti naprežanja ( $\sigma_Y$ ) i istezanja ( $\epsilon_Y$ ) u točki popuštanja. Od ispitanih se materijala svi ponašaju slično te na temelju toga zaključujemo da dodatak punila nema značajan utjecaj na mehanička svojstva materijala. Među ispitanim materijalima, uzorci COC-5T-0C, COC-5T-0,1C i COC-5T-0,25C odlikuju se najvećim i jednakim istezanjem pri vlačnoj čvrstoći, dok se uzorak COC-10T-0C odlikuje najmanjim istezanjem. Usporedimo li vrijednosti Youngovog modula i vrijednosti rada, ovdje isto uočavamo trend. Smanjenjem udjela COC-a, a povećanjem udjela  $\text{TiO}_2$  i CNT, dolazi do smanjenja vrijednosti Youngovog modula i rada. Najveću vrijednost Youngovog modula pokazuje uzorak COC100, što znači da je najveće krutosti među ispitanim uzorcima, dok je najmanje krutosti uzorak COC-10T-0,1C. Time zaključujemo da dodatkom punila Youngov modul pada, a istezanje raste. Najveći rad loma ima uzorak COC100, što znači da ima i najveću žilavost jer je rad loma mjera žilavosti.

#### 4.2.2 Toplinska svojstva

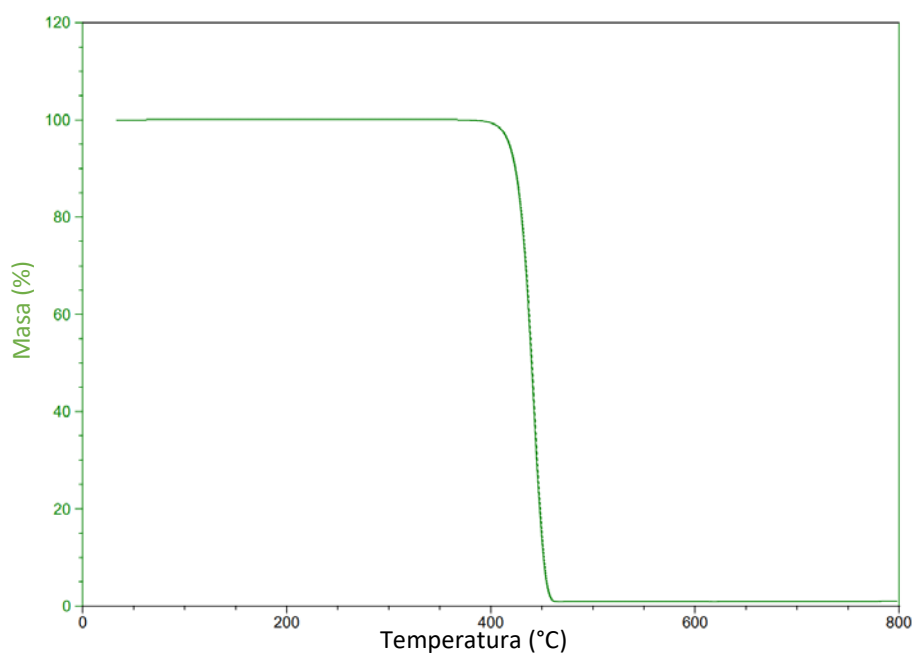
Termogravimetrijska analiza triju uzoraka provedena je na uređaju TGA Q500 (TA Instruments) sljedećom metodom:

- 1: Zagrijavanje brzinom 10 °C/min sve do 600 °C
- 2: Izotermalna stabilizacija u trajanju od 2 min
- 3: Promjena plina sa dušika na zrak
- 4: Zagrijavanje brzinom 10 °C/min sve do 800 °C.

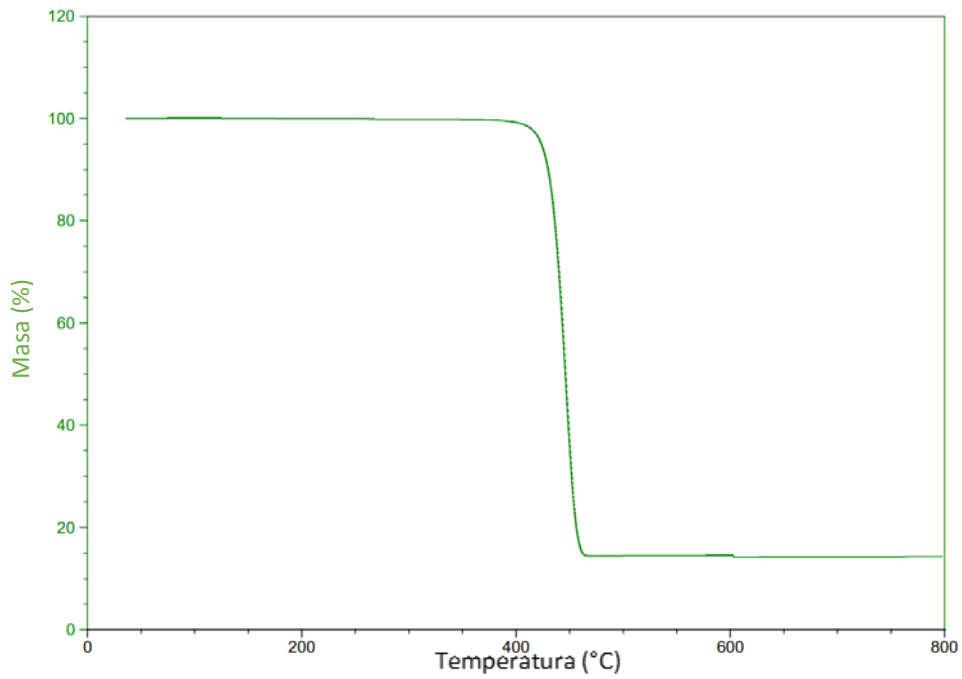
TGA je provedena za sljedeća tri uzorka: COC100, COC-15T-0C i COC-15T-0,25C, a rezultati analize dani su u Tablici 5 te na Slikama 4.5, 4.6 i 4.7.

**Tablica 5.** Vrijednosti temperature početka razgradnje (engl. *onset*) i gubitka mase tijekom provedbe termogravimetrijske analize

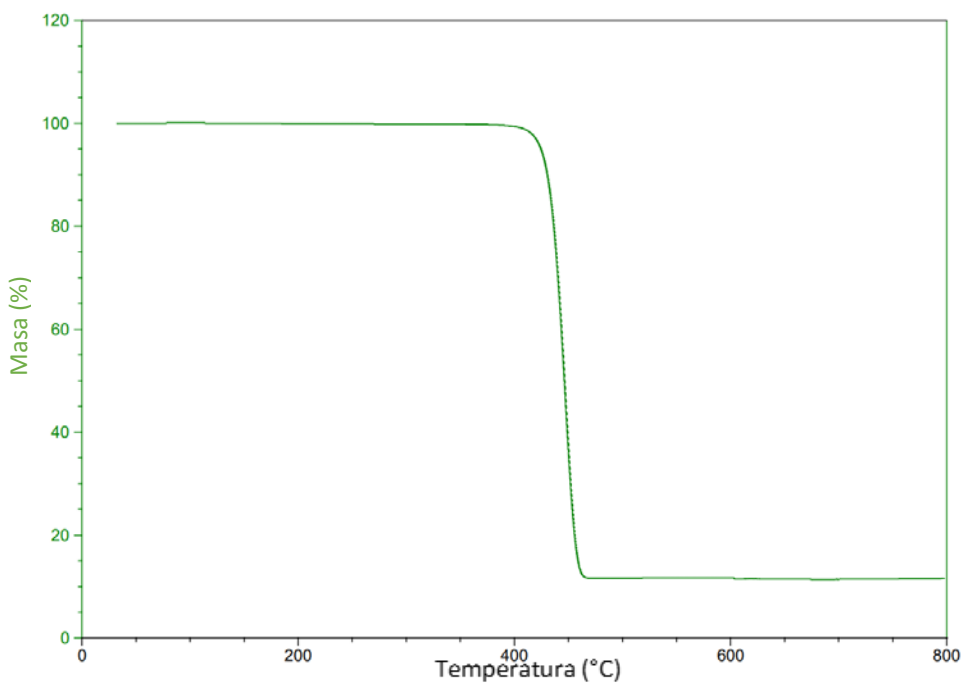
Uzorak	Temperatura početka razgradnje (°C)	Masa (%)
COC100	427,3	99,16
COC-15T-0C	430,0	85,72
COC-15T-0,25C	431,2	88,43



Slika 4.5. TG krivulja za uzorak COC100



Slika 4.6. TG krivulja za uzorak COC-15T-0C



Slika 4.7. TG krivulja za uzorak COC-15T-0,25C

Usporedimo li vrijednosti temperature početka razgradnje ispitivanih uzoraka, vidljiv je trend pomicanja temperature početka razgradnje prema višoj temperaturi dodatkom punila. Time zaključujemo da dodatkom punila dolazi do početka razgradnje na višim temperaturama. Kako je temperatura početka razgradnje najviša za uzorak COC-15T-0,25C, zaključujemo da

je veće toplinske postojanosti u odnosu na druga dva ispitivana uzorka. Tijekom pirolize uzorka kompozita, organski dio nestaje, a anorganski dio (punilo) zaostaje na površini te predstavlja zaštitni sloj i sprječava proces pirolize.

S druge strane, gubitak mase za ispitane uzorke ne pokazuje trend pomicanja gubitaka mase. Najveći gubitak mase prisutan je kod uzorka COC100 zato što se radi o homogenom uzorku koji ne sadrži anorgansku fazu, odnosno punilo, dok je najmanji gubitak mase prisutan kod uzorka COC-15T-0C jer je nakon toplinske razgradnje zaostalo najviše punila. Isto tako, kod uzorka COC-15T-0,25C vidljivo je da analizirani uzorak nije homogen jer gubitak mase iznosi 88,4 %, a trebao bi iznositi 84-85 %.

## 5 ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je proizvesti filamente na osnovi cikloolefinskog kopolimera uz dodatak punila, titanijevog dioksida i ugljikovih nanocjevčica. Mehanička svojstva tako pripremljenih kompozita ispitana su kidalicom, a toplinska svojstva ispitana su termogravimetrom. Kako je tijekom pripreme konačnih filamenata dvopužnim ekstruderom teško kontrolirati promjer od 1,75 mm te je promjer za uzorke s većim udjelom  $\text{TiO}_2$  i CNT odstupao više od 5 %, sa tim filamentima nije bilo moguće ispisati željeni model epruveta. 3D-ispis bio je moguć za prvih šest uzoraka, od zadanih deset.

Ispitivanjem mehaničkih svojstava na kidalici vidljiv je trend u porastu vlačne čvrstoće, odnosno dodatkom punila ( $\text{TiO}_2$  i CNT) povećava se vlačna čvrstoća i postiže maksimum za uzorak COC-5T-0,1C, a daljnjim dodatkom punila se smanjuje i najmanja je za uzorak COC-10T-0,1C. Nadalje, zaključujemo da su kompozitni materijali krti jer nakon početnog, elastičnog istezanja, pucaju bez plastičnog rastezanja. Uzorci COC-5T-0C, COC-5T-0,1C i COC-5T-0,25C odlikuju se najvećim i jednakim istezanjem pri vlačnoj čvrstoći, dok se uzorak COC-10T-0C odlikuje najmanjim istezanjem. Smanjenjem udjela COC-a, a povećanjem udjela punila, dolazi do smanjenja vrijednosti Youngovog modula i rada. Najveću vrijednost Youngovog modula i rada loma pokazuje uzorak COC100, dok najmanju vrijednost Youngovog modula i rada loma pokazuje uzorak COC-10T-0,1C. Time zaključujemo da je uzorak COC100 najveće krutosti među ispitanim uzorcima, dok je najmanje krutosti uzorak COC-10T-0,1C.

Ispitivanjem toplinskih svojstava triju uzoraka termogravimetrijskom analizom, uočen je trend pomicanja temperature početka razgradnje prema višoj temperaturi dodatkom punila. Time zaključujemo da je dodatkom punila kompozitni materijal veće stabilnosti te će mu razgradnja započeti na višoj temperaturi od uzorka manjeg udjela punila. Kod uzorka COC-15T-0,25C vidljivo je da analizirani uzorak nije homogen jer gubitak mase iznosi 88,4 %, a trebao bi iznositi 84-85 %.



## 6 LITERATURA

- 1) Janović, Z., Polimerizacije i polimeri, HDKI- Kemija u industriji, Zagreb, 1997., str. 1-8., 116.-119.
- 2) Govorčin Bajsić, E., Nastavni materijali iz kolegija Struktura i svojstva polimernih materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2021.
- 3) Alar, Ž., Ćorić, D., Odabrana poglavlja iz mehaničkih svojstava materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2016., str. 5., 16.-20.
- 4) Halicioglu, F.H., Koralay, S., Analiza primjenjivosti metoda aditivne proizvodnje u građevinskim projektima, Građevinar 72 (2020) 335-349.  
DOI: <https://doi.org/10.14256/JCE.2334.2018>
- 5) <https://hrcak.srce.hr/file/147943> (pristup 30.06.2022.)
- 6) <https://www.3dglobe.net/fdmfff> (pristup 01.07.2022.)
- 7) Jović, F., Tomašić, V., Heterogena fotokataliza: Osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka, Kem. Ind, 60. (2011) 387-403.
- 8) Lučić Blagojević, S., Nastavni materijali iz kolegija Uvod u nanotehnologiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2022.
- 9) URL: [https://topas.com/sites/default/files/files/Products\\_E\\_170406.pdf](https://topas.com/sites/default/files/files/Products_E_170406.pdf)  
(pristup 31.8.2022.)
- 10) Macan J., Interna skripta iz kolegija Kompozitni materijali, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2020., str. 1.-3., 45.- 48.
- 11) Matyjaszewski, K., Möller, M., Polymer Science: A comprehensive reference, Elsevier B.V., 2012., str. 843.
- 12) Govorčin Bajsić, E., Nastavni materijali iz kolegija Karakterizacija materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2022.
- 13) Oshida, Y., Bioscience and Bioengineering of Titanium Materials, Elsevier B.V., 2013., str. 95.-96.

14) Wang, H., Zhang, L., Chen, Z., Hu, J., Li, S., Wang, Z., Liu, J., Wang, X., Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances, Royal Society of Chemistry, 4 (2014) 1-7.

DOI: 10.1039/c4cs00126e

15) J. Y. Shin, J. Y. Park, C. Liu, J., He, S. C. Kim, Chemical structure and physical properties of cyclic olefin copolymers, IUPAC Technical Report, 5 (2005) 801-814.

DOI: 10.1351/pac200577050801

16) Hrnjak-Murčić, Z., Nastavni materijali iz kolegija Polimeri i polimerizacijski procesi, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2021.

17) Kovačić, T., Struktura i svojstva polimera, Kemijsko tehnološki fakultet, Split, 2010., str. 1.-15.

18) Vrsaljko, D., Nastavni materijali iz kolegija Mehanika materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2018.

19) Govorčin Bajsić, E., Interna skripta Prerada polimera, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2017., str. 21.-23.

20) Lovrić, T., Proces u prehrambenoj industriji s osnovama prehrambenog inženjerstva, HINUS, Zagreb, 2003., str. 288-290.

21) URL: <https://elite-dangerous.fandom.com/wiki/Rutile> (pristup 07.07.2022.)

22) URL: <https://www.mindat.org/photo-87609.html> (pristup 07.07.2022.)

23) URL: <http://www.koval.hr/blageky/kristali/bar/brukit.html>

(pristup 07.07.2022.)

24) URL: <https://tuball.com/articles/multi-walled-carbon-nanotubes>

(pristup 07.07.2022.)

25) URL: <https://www.janosh.hr/3d-ispis/> (pristup 04.07.2022.)

26) URL: <https://nl.otelo.be/catalogus/3d-printer-zortrax-m200/zortrax-1429188895305-skg.html>

(pristup 04.07.2022.)

27) URL: <https://lubrizolcdmo.com/technical-briefs/hot-melt-extrusion/>

(pristup 07.07.2022.)

28) <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=69979> (pristup 02.09.2022.)

29) Kurajica, S., Nastavni materijali iz kolegija Uvod u nanotehnologiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2021.