

# Priprema naprednih funkcionalnih filamenata

---

**Brnadić, Gabriela**

**Master's thesis / Diplomski 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:149:027431>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-30**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Gabriela Brnadić

# DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Gabriela Brnadić

PRIPREMA NAPREDNIH FUNKCIONALNIH FILAMENATA

DIPLOMSKI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva:

izv. prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

izv. prof. dr. sc. Krunoslav Žižek

doc. dr. sc. Igor Dejanović

Zagreb, srpanj 2019.

*Zahvaljujem asistentu Filipu Caru, mag. ing. oecoing. na suradnji, korisnim savjetima, ugodnoj atmosferi i utrošenom vremenu za pomoć pri provedbi eksperimentalnog dijela rada.*

*Također, zahvaljujem mentoru izv. prof. dr. sc Domagoju Vrsaljku na iskazanom povjerenju, susretljivosti, pomoći pri provedbi eksperimenata te na stručnim savjetima i sugestijama tijekom pisanja rada.*

*Hvala mojim prijateljima i kolegama koji su mi bili podrška tijekom studija i zaslužni su za nezaboravne studentske dane.*

*Najveće hvala mojim roditeljima, bratu i sestri na podršci i povjerenju koje su mi ukazali tokom studija.*

# SAŽETAK

## Priprema naprednih funkcionalnih filamenata

Aditivna tehnologija, poznatija pod nazivom tehnologija 3D-ispisa, omogućuje izradu širokog spektra proizvoda u kratkom vremenskom periodu, postupkom nanošenja materijala sloj po sloj. Izrada proizvoda temelji se na računalnom CAD (engl. *Computer-aided design*) modelu, pri čemu se od konačnog produkta 3D-ispisa zahtjeva određena mehanička stabilnost, kvaliteta, dimenzijska točnost i preciznost. U postupcima aditivne proizvodnje moguće je koristiti niz različitih materijala, a najčešće se koriste polimerni materijali.

U ovome radu izrađeni su monolitni nosači s ugrađenom katalitički aktivnom tvari različitih masenih udjela (1 %, 5 %, 7,5 % i 10 %). Monolitni nosači katalizatora u praksi nalaze široku primjenu u obradi otpadnih plinova, a primjenom tehnologije 3D-ispisa otvaraju se mogućnosti izrade takvih nosača od različitih materijala i složenijih struktura koje bi konvencionalnim postupcima bilo vrlo teško postići. Provedena je termogravimetrijska analiza devet komercijalnih polimernih materijala, na osnovu čega su odabrana dva toplinski najstabilnija (Z-PCABS i Z-GLASS) jer pokazuju najmanje gubitke mase pri povišenim temperaturama. Zatim su izrađeni testni nosači na osnovu kojih se odabrala najstabilnija struktura kanala monolita, te su na tim materijalima provedeni testovi postojanosti oblika na povišenim temperaturama, gdje se polimer Z-PCABS pokazao stabilnim na temperaturi 170 °C. U polimerni materijal Z-GLASS procesom ekstrudiranja umiješana je katalitički aktivna tvar titanijev(IV) oksid ( $\text{TiO}_2$ ) u navedenim masenim udjelima, tako da su dobiveni funkcionalni filamenti promjera pogodnih za 3D-ispis. Tehnologijom proizvodnje rastaljenim filamentom (engl. *Fused Filament Fabrication*, FFF) izrađeni su monolitni nosači katalizatora, od pripremljenih filamenata, a postepeni porast koncentracije  $\text{TiO}_2$  u izrađenim nosačima vidljiv je po pojačanom intenzitetu bijele boje. Dobiveni funkcionalni filamenti karakterizirani su na način da su im ispitana mehanička svojstva, određeni maseni protoci taljevina, te provedbom termogravimetrijske analize.

**Ključne riječi:** aditivna proizvodnja, proizvodnja rastaljenim filamentom, polimeri, ekstrudiranje, monolitni nosači katalizatora

## SUMMARY

### Preparation of advanced functional filaments

Additive manufacturing, better known as 3D-printing, allows the production of a wide range of products over a relatively short time period, making objects by applying material layer-by-layer. Product design is based on a computer CAD (*Computer-aided design*) model, whereby the final 3D-printed product requires the appropriate quality, mechanical properties, dimensional accuracy and precision. Wide range of materials can be used in additive manufacturing processes.

In this paper monolithic catalyst supports were made with different weight ratios of catalyst (1 %, 5 %, 7,5 % and 10 %). Monolithic catalyst supports in practice have a wide application in waste gas treatment and by using 3D-printing technology it is possible to produce catalyst supports of different materials and complex structures, which would be very difficult to achieve by conventional methods. Nine commercial polymeric materials were characterized by thermogravimetric analyses. Based on this results two of the most high-temperature stable materials (Z-PCABS and Z-GLASS) were chosen. Then monolithic supports based on the most stable canal structure were produced. These materials shape stability was tested at high-temperature (170 °C). By extrusion processes, Z-GLASS polymeric material was mixed with catalytically active titanium(IV) oxide (TiO<sub>2</sub>) and functional filaments that could be used in additive manufacturing were prepared. Those functional filaments were used for printing monolithic catalyst supports by fused filament fabrication (FFF). The gradual increase of the TiO<sub>2</sub> concentration in prepared monoliths is visible in higher intensity of white color. Functional filaments were characterized by the mechanical properties, melt flow rate (MFR) and thermogravimetric analysis.

**Keywords:** additive manufacturing, fused filament fabrication, polymers, extrusion, monolithic catalyst supports

# Sadržaj

|  |    |
|--|----|
| 1. Uvod .....  | 1  |
| 2. Opći dio .....  | 2  |
| 2.1. Polimeri .....  | 2  |
| 2.1.1. Podjela polimera .....  | 3  |
| 2.1.2. Svojstva polimera.....  | 5  |
| 2.1.2.1. Mehanička svojstva .....  | 5  |
| 2.1.3. Reološka svojstva polimerne taljevine - određivanje viskoznosti ..... | 8  |
| 2.1.4. Najčešće korišteni polimeri u 3D-ispisu .....                         | 10 |
| 2.1.4.1. Akrolonitril/butadien/stiren (ABS) .....                            | 10 |
| 2.1.4.2. Polikarbonati (PC).....   | 11 |
| 2.1.4.3. Polistiren visoke žilavosti (HIPS) .....                            | 11 |
| 2.1.4.4. Polietilen (PE) .....   | 12 |
| 2.1.4.5. Poli(etilen-tereftalat) obogaćen glikolom (PET-G).....              | 13 |
| 2.2. Polimerni kompoziti .....   | 14 |
| 2.2.1. Funkcionalna punila.....  | 14 |
| 2.2.1.1. Titanijev(IV) oksid .....   | 15 |
| 2.3. Aditivna proizvodnja .....  | 16 |
| 2.3.1. Stereolitografija (SLA) .....   | 17 |
| 2.3.2. Selektivnog laserskog sinteriranje (SLS).....                         | 18 |
| 2.3.3. Proizvodnja rastaljenim filamentom (FFF).....                         | 19 |
| 2.4. Priprava filamenata ekstruzijom .....                                   | 20 |
| 3. Eksperimentalni dio.....  | 22 |
| 3.1. Ispitivani polimerni materijali .....                                   | 22 |
| 3.2. Provedba isptivanja.....  | 24 |
| 3.2.1. Termogravimetrijska analiza polimera .....                            | 24 |
| 3.2.2. 3D-ispis monolitnih nosača.....                                       | 26 |
| 3.2.3. Testovi postojanosti oblika na povišenoj temperaturi .....            | 28 |
| 3.2.4. Izrada filamenata s ugrađenom katalitički aktivnom tvari.....         | 29 |
| 3.2.5. Određivanje mehaničkih svojstava .....                                | 31 |
| 3.2.6. Ispitivanje viskoznosti polimernih kompozita .....                    | 33 |
| 4. Rezultati i rasprava.....   | 35 |
| 4.1. Toplinska svojstva polimernih materijala.....                           | 35 |

|  |    |
|--|----|
| 4.2. Izrađeni testni nosači i rezultati testova postojanosti oblika na povišenim temperaturama ..... | 47 |
| 4.3. Priprave filamenata s umiješanim TiO <sub>2</sub> u polimernu matricu .....                     | 52 |
| 4.4. Mehanička svojstva .....  | 55 |
| 4.5. Viskoznost polimernih kompozita.....  | 56 |
| 5. Zaključak .....   | 58 |
| 6. Popis simbola i akronima .....  | 60 |
| 7. Literatura .....  | 62 |



## 1. Uvod

Naziv polimer dolazi od grčkih riječi *poli* (mnogo) i *meros* (dio), a prvi put ga je upotrijebio J. J. Berzelius 1833. godine za spojeve koji imaju jednak sastav, a razlikuju se prema veličini molekulske mase. Polimeri su makromolekule koje nastaju sintezom manjih molekula, monomera (od nekoliko desetaka do više stotina tisuća), a relativna molekulska masa može iznositi i do nekoliko milijuna. Mogu biti prirodnog, modificiranog prirodnog i sintetskog porijekla. Polimerni materijali predstavljaju tehnički upotrebljive tvari koje uz osnovnu polimernu matricu sadrže i brojne dodatke za poboljšanja određenih svojstava. Danas, oni predstavljaju jedne od najvažnijih preradbenih materijala jer mogu poslužiti kao zamjena uobičajenim materijalima poput metala, keramike, drveta, stakla, a također potiču napredak u raznim ljudskim djelatnostima.

Aditivna proizvodnja je proces povezivanja materijala pri pravljenju objekata izravno iz 3D računalnih modela, najčešće sloj na sloj. Produkti aditivne proizvodnje mogu sadržavati kompleksne detalje koje nije moguće ili je vrlo teško načiniti klasičnim postupcima praoblikovanja (injekcijsko prešanje ili lijevanje). Danas se aditivna tehnologija ponajviše primjenjuje u proizvodnji raznih prototipova i kalupa, elektroničkoj industriji, medicini i stomatologiji za proizvodnju proteza i implantata zrakoplovnoj i automobilskoj industriji, građevini itd. Primjena ovog postupka također pozitivno utječe i na okoliš jer smanjuje emisije ugljikovog dioksida tijekom cijelog postupka proizvodnje.

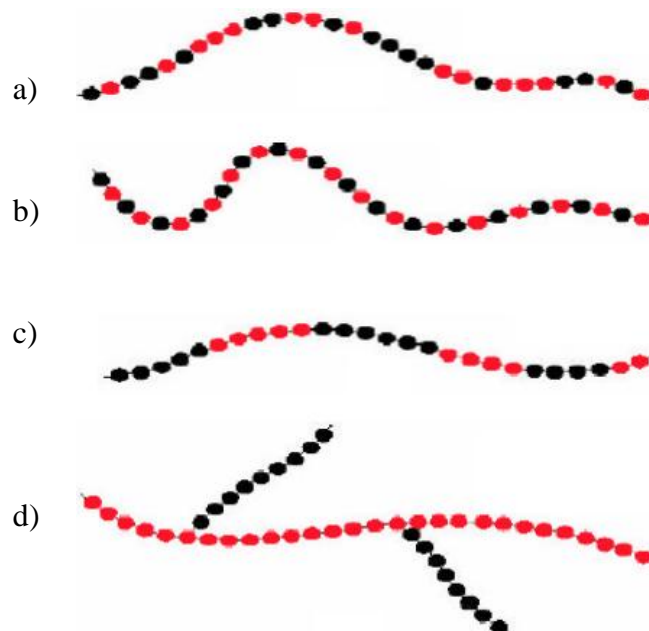
Cilj ovog rada je procesom ekstruzije izraditi monolitne nosače katalizatora pripremom funkcionalnih filamenata s ugrađenom katalitički aktivnom tvari. Monolitni nosači katalizatora u praksi nalaze široku primjenu u obradi otpadnih plinova, a najčešće se dobivaju tako da se sloj katalitički aktivne komponente nanese na stjenku ili unutar stjenke osnovne, inertne monolitne strukture. Danas se najčešće upotrebljavaju inertni nosači izrađeni od kordijeritne keramike koju karakteriziraju velika mehanička čvrstoća, velika otpornost na povišene temperature i temperaturne šokove, niski koeficijent toplinskog širenja, te velika poroznost. Razvojem aditivne tehnologije otvorene su mogućnosti izrade nosača raznih vrsta materijala, složenije geometrije i ugradnje katalitički aktivne komponente u samu strukturu nosača.

## 2. Opći dio

### 2.1. Polimeri

Polimerizacija je kemijska reakcija kojom vezivanjem manjih molekula, monomera, kovalentnom vezom nastaju makromolekule odnosno polimeri (grč. *poly* – mnogo; *mer* – jedinica). Polimerni spojevi mogu se sastojati od linearnih, razgranatih ili umreženih makromolekula unutar kojih su međusobno povezane jednake strukturne jedinice (monomeri). Monomeri mogu biti bifunkcionalni i višefunkcionalni. Bifunkcionalni monomeri dvostrukim ili trostrukim vezama i funkcionalnim grupama tvore linearne polimerne lance, koji se zatim, ako se radi o višefunkcionalnom monomeru bočno povezuju i time tvore umrežene strukture. Čvrsti polimeri se sastoji od većeg broja monomera, od nekoliko desetaka do više stotina tisuća, a relativna molekulska masa može iznositi i do nekoliko milijuna.<sup>1</sup>

Polimeri koji sadrže samo jednu vrstu monomera nazivaju se homopolimeri, dok kopolimeri sadrže dvije vrste monomera, koje mogu biti raspoređene statistički (slika 1. a)), alternirajući kopolimeri (slika 1. b)), blok kopolimeri (slika 1. c)) i cijepljeni ili graft kopolimeri gdje su kratke grane jedne vrste monomera bočno vezane za glavni lanac druge vrste monomera (slika 1. d)).<sup>2</sup>



**Slika 1.** Prikaz strukturnih građa kopolimera: a) statistička, b) alternirajući kopolimeri, c) blok kopolimeri, d) cijepljeni ili graft kopolimeri<sup>3</sup>

Za razliku od organskih i anorganskih spojeva koji imaju točno određenu molekulsku masu, gotovo svi visokomolekulski polimeri imaju statističku raspodjelu monomernih jedinica, veličina i masa što uzrokuje polidisperznost odnosno neuniformnost makromolekulskog sustava.

Polimerni materijali predstavljaju tehnički upotrebljive tvari koji uz osnovnu polimernu matricu sadrže i brojna punila za poboljšanja određenih svojstava. Različitim metodama uz mogućnost kombiniranja s drugim polimerima ili vrstama materijala, prerađuju se u gotove proizvode. Danas, oni predstavljaju jedne od najvažnijih preradbenih materijala jer mogu poslužiti kao zamjena uobičajenim materijalima poput metala, keramike, drveta, stakla, a također potiču napredak u raznim ljudskim djelatnostima. Sve je veća njihova primjena u elektroničkoj, kemijskoj i avionskoj industriji, brodogradnji, poljoprivredi, građevinarstvu, proizvodnji ambalaže i slično.<sup>1</sup>

### **2.1.1. Podjela polimera**

S obzirom na karakteristike postoje različite podjele polimera, a to su:

#### 1. S obzirom na porijeklo polimera:<sup>4</sup>

- prirodni (nalaze se u prirodi kao dijelovi biljaka i životinjskih tkiva, npr. bjelančevine, nukleinske kiseline, celuloza),
- modificirani prirodni (promijenjene kemijske strukture kako bi se dobila nova funkcionalna svojstva, npr. celulozni acetat, modificirane bjelančevine, škrobni plastomeri),
- sintetski (nastaju kemijskom sintezom iz niskomolekulskih spojeva poput nafte, zemnog plina, ugljena i slično)

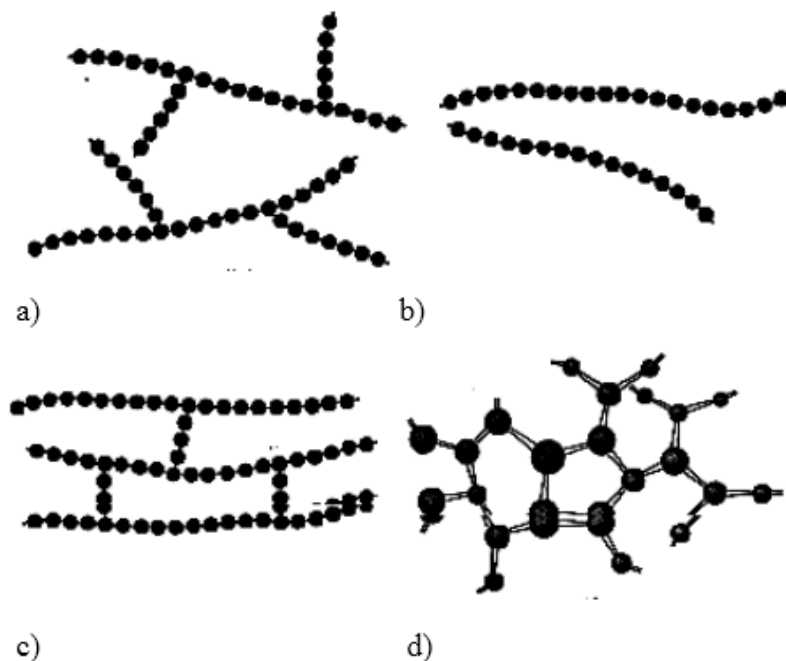
#### 2. Prema vrsti ponavljajućih jedinica:<sup>5</sup>

- homopolimeri (sadrže samo jednu vrstu monomera, npr. polistiren, polietilen, polipropilen),
- kopolimeri (sadrže dvije ili više vrsta monomera npr. akrilonitril/butadien/stiren (ABS), poli(etilen-glikol) (PEG)).

#### 3. Prema obliku makromolekule:<sup>5</sup>

- linearni - imaju visok stupanj simetrije i budući da se sastoje od velikog broja ponavljajućih jedinica, krajnje skupine nemaju značajan utjecaj na svojstva polimera (slika 2. a)),

- razgranati - sastoje se od određenog broja bočnih lanaca vezanih za osnovni lanac (slika 2. b)),
- umreženi - nastaju međusobnim vezivanjem bočnih lanaca, koji sadrže veći broj funkcionalnih skupina, kovalentnom vezom (slika 2. c)),
- trodimenzionalni - nastaju naknadnim kovalentnim vezivanjem linearnih makromolekula, tipičan je primjer proces vulkanizacije (slika 2. d)).



**Slika 2.** Podjela polimera prema obliku makromolekule: a) linearni, b) razgranati, c) umreženi, d) trodimenzionalni<sup>6</sup>

#### 4. Prema reakcijskom mehanizmu polimerizacije:<sup>1</sup>

- adicijski (lančani) – polimerizacija mnogih nezasićenih monomera, najčešće alkena i diena. Molekule tih spojeva potrebno je prvo pobuditi i dovesti u aktivni centar, što se postiže dodatkom inicijatora ili katalizatora koji lako stvaraju slobodne radikale,
- kondenzacijski (stupnjeviti) - reakcija monomera koji sadrže funkcionalne skupine (npr. hidroksilne, karbonilne, halidne, amino-skupine i slično) uz izdvajanje vode, alkohola, amonijaka itd. Karakteristika ove vrste polimerizacije je da se može prekinuti u bilo kojem trenutku i monomeri međusobno reagiraju bez upotrebe inicijatora.

#### 5. Prema fizičko-kemijskim svojstvima:<sup>4</sup>

- plastomeri (termoplasti) – zagrijavanjem omekšavaju, a hlađenjem ponovno otvrdnjavaju,
- duromeri (duroplasti) – nakon oblikovanja ostaju kruti, a zagrijavanjem ne omekšavaju,
- elastomeri (guma) – imaju svojstvo elastične deformacije i pri sobnoj temperaturi su u gumastom stanju.

#### 6. Prema uređenosti nadmolekulske strukture:<sup>7</sup>

- kristalasti – pravilan raspored molekula,
- amorfni – nepravilan raspored molekula.

### 2.1.2. Svojstva polimera

Svojstva polimera mogu se definirati kao značajke koje se određuju standardnim metodama ispitivanja, a dijele se u dvije skupine, mehanička i nemehanička svojstva. Mehanička svojstva odnose se na ispitivanje ponašanja materijala uslijed djelovanja mehaničkog naprezanja, a najvažnija mehanička svojstva su čvrstoća, žilavost i tvrdoća. Najvažnija nemehanička svojstva polimera su gustoća, toksičnost, otpornost prema agresivnim medijima, toplinske i električne karakteristike.<sup>8</sup>

#### 2.1.2.1. Mehanička svojstva

Mehaničkim svojstvima opisuje se ponašanje polimera pri deformaciji zbog djelovanja vanjske sile. Deformacija polimera može biti elastična (Hookeova), viskoelastična i plastična.

- *Savršeno elastična (Hookeova) deformacija* je trenutna i povratna (reverzibilna), karakteristična za čvrsta tijela. Proporcionalna je uloženom naprezanju i ne ovisi o brzini i vremenu deformacije.
- *Viskoelastična deformacija* je kombinacija elastične deformacije i deformacije tečenja, te je obnovljiva u vremenu. Značajka je viskoelastičnih tijela odnosno elastičnih nekapljevutih tijela koja imaju unutarnje trenje. Karakteriziraju je vrlo složena ovisnost deformacije i naprezanja, te ovisnost o vremenu djelovanja naprezanja.
- *Plastična deformacija (viskozno tečenje)* je trajna deformacija koja nastaje zbog ireverzibilnog premještanja jedne molekule u odnosu na druge. Prisutna

je u kapljevinama i čvrstim tvarima, a opisuje se viskoznošću (naprezanje – brzina deformacije).<sup>9</sup>

Čvrstoća je svojstvo otpornosti materijala prema pojavi loma, trajnih (plastičnih) deformacija ili oštećenja. Razlikujemo krte i žilave lomove. Značajka krtog loma je pojava relativno male deformacije pri iznenadnom lomu ispitivanog materijala, dok je za žilave lomove karakteristična trajna deformacija prije samog loma.<sup>8,10</sup> Eksperimentalno najčešće se ispituje vlačna čvrstoća materijala koja opisuje otpor materijala prilikom istezanja. Postoje još i tlačna i savojna čvrstoća vrijednosti uglavnom bliskih vlačnoj čvrstoći. Određivanje vlačne čvrstoće provodi se na kidalici, gdje se kao ispitivani materijal koriste epruvete određenih dimenzija. Ispitivano tijelo (epruveta) rasteže se na kidalici uzduž glavne osi konstantnom brzinom dok ne pukne ili dok sila  $F$  ili produljenje  $\Delta l$  ne dosegnu određenu vrijednost. Ukupno produljenje epruvete  $\varepsilon$  računa se prema izrazu:

$$\varepsilon = (l - l_0)/l_0, \quad (1)$$

$l_0$  je početna duljina epruvete, a  $l$  konačna duljina.

Linearni (početni) dio krivulje definiran je Hookeovim zakonom, gdje je naprezanje proporcionalno deformaciji:

$$\sigma = E * \varepsilon \quad (2)$$

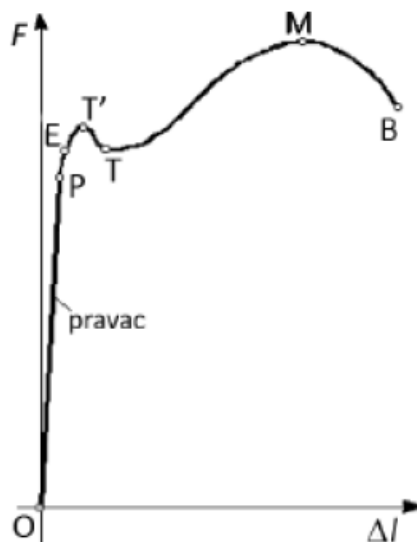
gdje je  $\sigma$  naprezanje,  $E$  modul elastičnosti (Youngov modul) odnosno konstanta proporcionalnosti koja se računa iz nagiba pravca.

Korelacija između naprezanja i vlačne sile  $F$  dane je izrazom:

$$\sigma = F/S_0 \quad (3)$$

gdje je  $S_0$  površina poprečnog presjeka ispitivanog tijela.<sup>11</sup>

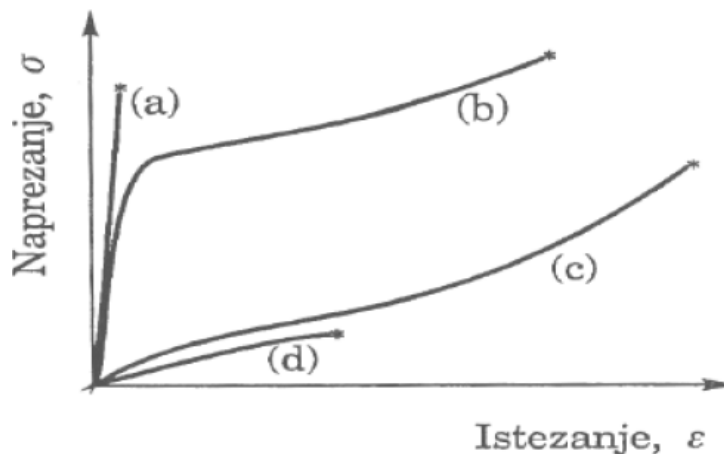
Slika 3. prikazuje deformacijsku krivulju čija karakteristična područja ovise o vrsti materijala, a predstavlja ovisnost produljenja epruvete o vlačnoj sili.



**Slika 3.** Grafički prikaz karakterističnih područja i točki na deformacijskoj krivulji<sup>10</sup>

Prema slici 3. vidljivo je da je do točke P ovisnost produljenja epruvete o vlačnoj sili, linearna, te je do točke E ta promjena elastična, odnosno materijal se prestankom djelovanja vanjske sile vraća u početni oblik. Nakon točke E materijal prelazi u područje plastičnog produljenja, odnosno prestankom djelovanja vlačne sile ne može se vratiti u prvobitno stanje, dolazi do trajne deformacije polimera. U točki T' dolazi do pojave „vrata“ na epruveti, odnosno to je točka popuštanja materijala. Maksimalno naprezanje koje polimer može podnijeti naziva se vlačna čvrstoće i određuje se iz točke M. U točki B dolazi do loma materijala (prekidno naprezanje).

Ovisno o vrsti polimernih materijala, razlikuju se četiri karakteristične krivulje naprezanje – istežanje prikazane na slici 4. Krivulja a) predstavlja krute i krte plastomere, krivulja b) predstavlja tvrde i žilave polimerne materijale, krivulja c) karakteristična je za savitljive i žilave elastomere i krivulja d) za mekane i lomljive materijale.



**Slika 4.** Krivulje ovisnosti naprežanja o istežanju karakterističnih polimernih materijala<sup>10</sup>

*Žilavost* se može definirati kao svojstvo materijala koje govori o sposobnosti apsorpiranja mehaničke energije, uzrokovane vanjskim, uglavnom udarnim opterećenjem, putem plastične deformacije materijala. Količina energije koja se utroši za plastičnu deformaciju i lom predstavlja mjeru žilavosti materijala. Prema pojavi prisutnosti odnosno odsutnosti plastične deformacije prije nastanka loma ispitivanog tijela razlikuju se žilavi i krhki lomovi. Kod žilavog loma prisutno je svojstvo plastične deformacije u svim koracima širenja pukotine sve dok ne dođe do loma. Svojstvo materijala da se lomi bez prethodne pojave plastične deformacije naziva se krhki lom.<sup>12</sup>

*Tvrdoća* je svojstvo otpornosti materijala prema prodiranju drugog, znatno tvrđeg tijela odnosno to je otpornost prema trošenju ili habanju. Može se izraziti i kao otpor materijala prema plastičnoj deformaciji. Mjerenje tvrdoće jedan je od najraširenijih postupaka određivanja mehaničkih svojstava jer je mjerenje vrlo brzo i jednostavno, te se pomoću izmjerene tvrdoće često mogu procijeniti i druga mehanička svojstva kao što je npr. vlačna čvrstoća. Standardne metode mjerenja tvrdoće su: metoda po Vickersu, metoda po Rockwellu, metoda po Brinellu i metoda po Shoreu. Mjeri se sila potrebna da se penetrator utisne u ispitivani materijal i površina otiska na temelju čega se tvrdoća izračunava kao njihov omjer.<sup>10,12</sup>

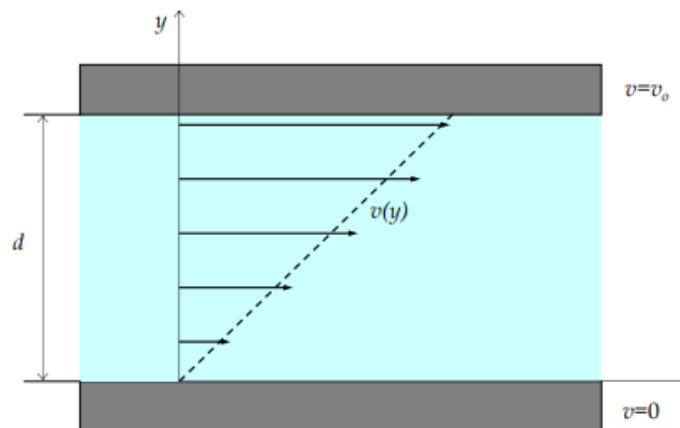
### **2.1.3. Reološka svojstva polimerne taljevine - određivanje viskoznosti**

Veličine koje definiraju reološko ponašanje polimerne taljevine su smična viskoznost, naprezanje kod smicanja i ekstenzijska viskoznost. Viskoznost se može definirati kao unutarnji otpor fluida smičnoj deformaciji. Za razliku od sile trenja koja se javlja na dodirnoj plohi između dva fluida u gibanju, sila otpora javlja se u unutrašnjosti fluida i djeluje na tijelo u smjeru gibanja. Pojam viskoznosti prvi uvodi I. Newton (1642. – 1727.) jednostavnim pokusom kod kojeg se između dvije ploče ulije tanak sloj tekućine (slika 5.). Fluid se giba u obliku zamišljenih slojeva koji se kreću različitim brzinama, a mjeri se sila potrebna da se gornja ploča pomiče konstantnom brzinom, dok donja ploča miruje. Iz rezultata ovog pokusa uočeno je da sila je  $F$  (N) proporcionalna površini ploče  $A$  (m<sup>2</sup>) i gradijentu brzine  $dv/dy$  (s<sup>-1</sup>):

$$F = \eta A \frac{dv}{dy} \quad (4)$$

gdje je  $\eta$  (Pa s) konstanta proporcionalnosti koja se još naziva i apsolutni ili dinamički koeficijent viskoznosti.





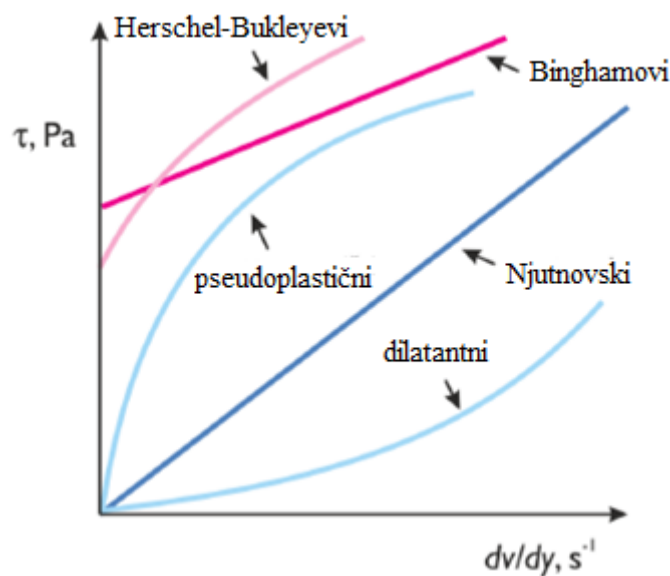
**Slika 5.** Newtonov pokus za određivanje viskozne sile<sup>13</sup>

Zatim se uvodi pojam smično naprezanje,  $\tau$  (Pa), koje predstavlja smičnu silu po jedinici površine ploče, iz čega proizlazi izraz:

$$\tau = \eta \frac{dv}{dy} \quad (5)$$

S obzirom na funkcionalnu ovisnost fluidi se mogu podijeliti na njutnovske i nenjutnovske fluide. Njutnovski fluidi su oni fluidi kod kojih je smično naprezanje proporcionalno brzini smicanja odnosno viskoznost ostaje konstantna promjenom brzine smicanja ( $\eta = \text{konst.}$ ). Viskoznost njutnovskih fluida mijenja se promjenom temperature ili tlaka, dok viskoznost nenjutnovskih fluida osim tlaka i temperature, ovisi i o brzini smicanja. Nenjutnovski fluidi mogu se podijeliti u dvije skupine: Ostwald de Waelleovi fluidi (pseudoplastični i dilatantni) i viskoplastični fluidi (Herschel-Bukleyevi i Binghamovi), slika 6.<sup>13,14</sup>

Kod polimernih materijala viskoznost se često određuje mjerenjem masenog protoka polimerne taljevine, čiji je odnos obrnuto proporcionalan. Tehnika se zasniva na određivanju mase i vremena istjecanja polimernog materijala iz zagrijanog spremnika pod opterećenjem utega određene mase. Osim ove tehnike, za određivanje viskoznosti moguće je koristiti kapilarni i rotacijski viskozimetar.

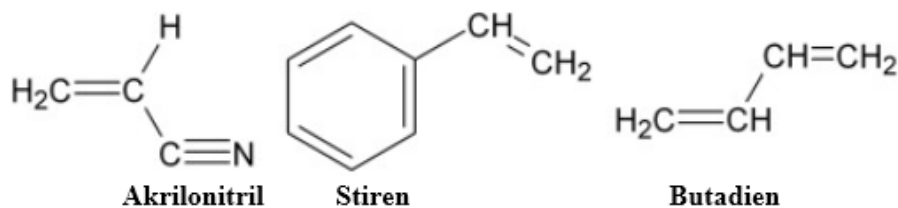


**Slika 6.** Grafički prikaz njutnovskih i nenjutnovskih fluida<sup>13</sup>

## 2.1.4. Najčešće korišteni polimeri u 3D-ispisu

### 2.1.4.1. Akrilonitril/butadien/stiren (ABS)

Akrilonitril/butadien/stiren je amorfni, termoplastični polimer koji nastaje sintezom tri monomera: akrilonitrila, butadiena i stirena (slika 7.). Pojam „termoplastika“ predstavlja način na koji materijal reagira na toplinu, odnosno termoplastični materijali zagrijavanjem postaju tekućine i imaju staklište (za ABS to je 105 °C). Staklište (temperatura staklastog prijelaza) je temperatura pri kojoj kruta tvar prelazi u viskoelastično stanje. Mogu se grijati do temperature približno jednakoj talištu, ohladiti i ponovno koristiti. Zbog toga se često primjenjuju u procesu ekstrudiranja, te se naknadno recikliraju.<sup>15</sup> Udjeli monomera unutar polimera ABS kreću se za akrilonitril od 15 % do 35 %, butadien od 5 % do 30 % i stiren 40 % do 60 %. Stiren poboljšava preradbena svojstva i tvrdoću konačnog produkta ABS-a, butadien povećava elastičnost žilavost mješavine, a akrilonitril poboljšava kemijsku i toplinsku stabilnost.<sup>16,17</sup>

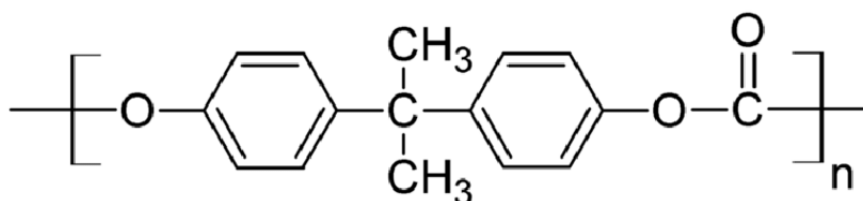


**Slika 7.** Monomeri čijom sintezom nastaje akrilonitril/butadien/stiren<sup>18</sup>

Cijena ABS-a je relativno niska, kreće između tržišnih cijena polipropilena (PP) i polikarbonata (PC). Najčešće primjene ABS-a su izrada električnih alata, plastičnih zaštita na zidnim utičnicama, igračaka (npr. LEGO), cjevovoda, sportske opreme, automobilskih dijelova itd.<sup>15,18</sup>

#### 2.1.4.2. Polikarbonati (PC)

Polikarbonati su poliesteri ugljične kiseline i dihidroksi spojeva (slika 8.), a komercijalni proizvodi su plastomerni materijali. To su amorfni, prozirni i bezbojni materijali, visokog sjaja površine. Karakteriziraju ih visoka toplinska stabilnost tako da se mogu upotrebljavati pri temperaturama do 120 °C, bez obzira na temperaturne promjene. Također pokazuju dobru krutost, otpornost na UV zračenje i abraziju, te sporo gore. Nedostatak polikarbonata su to što mehanička svojstva slabe nakon dužeg izlaganja vlazi iznad 60 °C i imaju slabu otpornost na organska otapala.<sup>17</sup>



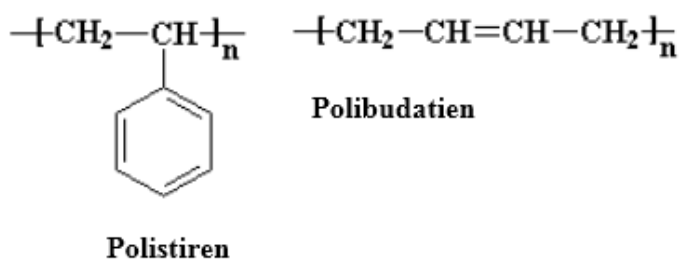
Slika 8. Strukturni prikaz polikarbonata<sup>19</sup>

Polikarbonati se koriste za izradu proizvoda visoke otpornosti na udarce i transparentnost kao što je proizvodnja neprobojnog stakla. Koriste se i za izradu plastičnih leća u naočalama, medicinskih uređaja, dijelova za auta, zaštitne opreme, staklenike, digitalne diskove i slično. Toplinski su vrlo stabilni i mogu se kombinirati s vatrostalnim materijalima bez značajne degradacije materijala.<sup>20</sup>

#### 2.1.4.3. Polistiren visoke žilavosti (HIPS)

Polistiren je amorfni, termoplastični polimer koji se lako prerađuje u različite vrste poluproizvoda kao što su pjene i filmovi. Dobar je električni izolator i kemijski otporan na razrijeđene kiseline i baze. To je čvrst i vrlo tvrd materijal koji puca pri istezanjima do 1 %. Dodatkom kaučuka, najčešće polibutadiena, povećava se žilavost materijala, elastičnost i otpornost na udarna opterećenja. Miješanjem ova dva polimera dobiva se polistiren visoke žilavosti (engl. *High Impact Polystyrene*, HIPS), (slika 9.) koji puca pri istezanjima do 60 %. Komercijalni HIPS može sadržavati razne omjere polistirena i polibutadiena, a najčešći

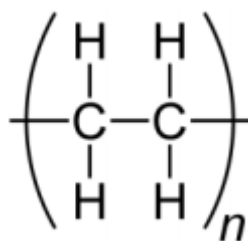
udio polibutadiena iznosi 3 % do 12 %.Karakteriziraju ga dobra preradbena svojstva i mogućnost recikliranja, sjaj i dobra dimenzijska stabilnost. Svojstva HIPS-a kontroliraju se količinom i tipom elastomernog materijala, veličinom i raspodjelom veličina čestica polistirena u matrici, volumenom elastomerne faze i stupnjem umreženja . Najčešće sadrži 5 % do 7 % elastomerne komponente što čini ukupni volumni iznos od 20 % do 30 %.<sup>17,21,22</sup>



**Slika 9.** Monomeri polistirena visoke žilavosti<sup>23</sup>

#### 2.1.4.4. Polietilen (PE)

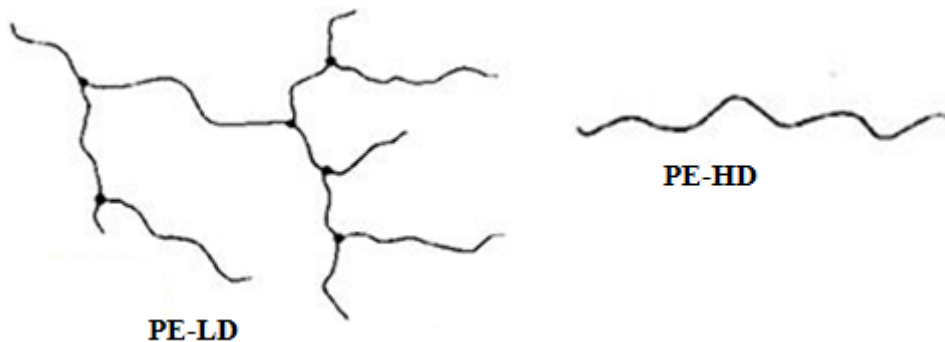
Polietilen je jedan od najčešće korištenih termoplastičnih polimera u svijetu. Po kemijskoj strukturi ubraja se među najjednostavnije polimere (slika 10.). Karakteriziraju ga visok modul elastičnosti, visoke vrijednosti žilavosti, niska cijena, kemijska stabilnosti i otpornost prema štetnom utjecaju vlage. Mehanička svojstva ovise o gustoći polimera, stupnju umreženosti, te veličini i raspodjeli molekulskih masa. Porastom gustoće polietilena raste mu prekidna čvrstoća, tvrdoća, krutost i modul elastičnosti. Usku raspodjelu molekulskih masa ima polietilen visoke gustoće (PE-HD), a široka raspodjela molekulskih masa karakteristična je za polietilen niske gustoće (PE-LD).<sup>5,24</sup>



**Slika 10.** Struktura polietilena<sup>25</sup>

Slika 11. prikazuje makromolekulsku struktura polietilena niske gustoće i poletilena visoke gustoće. Vidljivo je da polietilen niske gustoće ima duge i razgranate lance, a povećanjem broja kratkih lanaca ili njihove duljine smanjuje se kristalnost, PE-LD ima udio

kristalne faze 60 % do 75 %. Polietilen visoke gustoće ima linearnu strukturu i velik udio kristalne faze (90 % do 92 %).<sup>25</sup>

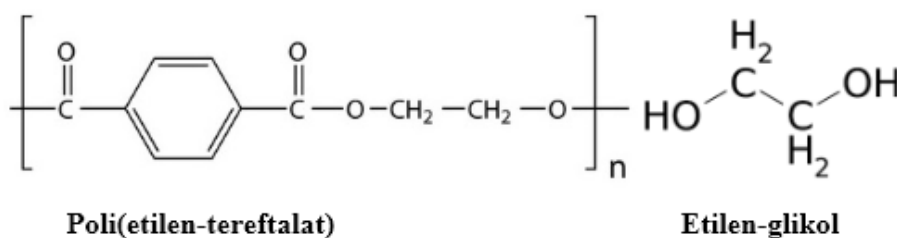


**Slika 11.** Usporedba struktura polietilena niske i visoke gustoće<sup>26</sup>

Polietilen se primjenjuje kao električni izolacijski materijal zbog niske električne provodnosti. Koristi se za proizvodnju plastičnih vrećica, ambalaža za mlijeko i hranu, cijevi za vodu i slično.<sup>24</sup>

#### 2.1.4.5. Poli(etilen-tereftalat) obogaćen glikolom (PET-G)

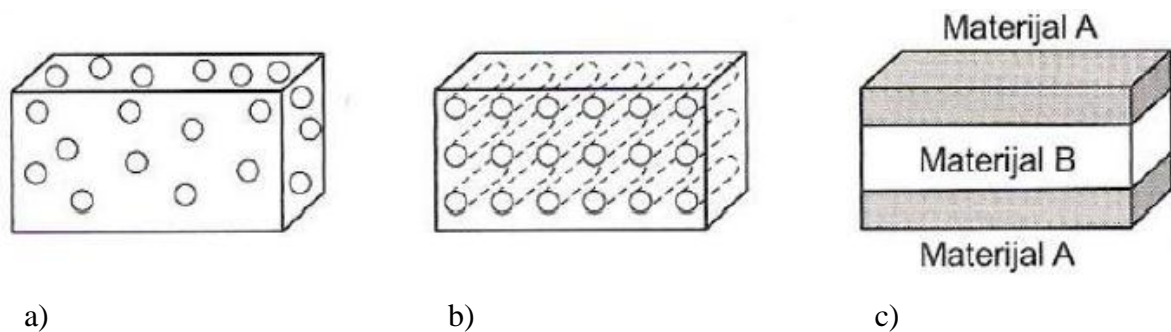
Poli(etilen-tereftalat) obogaćen glikolom (PET-G), (slika 12.), nastaje stupnjevitom polimerizacijom tereftalne kiseline (ili njezinih estera) i etilenglikola u taljevini. Od poli(etilen-tereftalata) (PET), razlikuje se što dodatno sadrži skupine glikola.<sup>27</sup> To je amorfni, termoplastični polimer, visoke udarne čvrstoće i kemijske otpornosti, a zbog dobrih plinskih barijernih svojstava često se upotrebljava za skladištenje materijala osjetljivih na okoliš.<sup>28</sup> U praksi se upotrebljava u medicini, prehrambenoj industriji, gdje služi kao ambalaža, zatim za proizvodnju električnih uređaja i slično. Zbog mogućnosti recikliranja često se koristi kao konstrukcijski plastomerni materijal. Kod primjene u okolišnim uvjetima vrlo je važno dodavanje UV stabilizatora kako ne bi došlo do njihove djelomične razgradnje.



**Slika 12.** Strukture komponenti PET-G-a<sup>29,30</sup>

## 2.2. Polimerni kompoziti

Polimerni kompoziti mogu se definirati kao umjetno proizvedeni materijali koji se sastoje od kontinuirane faze (polimerne matrice) i ojačala (punila) kao dispergirane faze. Formirani kompoziti mogu se podijeliti na kompozite s česticama, vlaknima ojačani kompoziti i slojeviti (sendvič) kompoziti (slika 13.).<sup>31</sup>



**Slika 13.** Osnovna podjela kompozita: a) kompoziti s česticama, b) vlaknima ojačani kompoziti, c) slojeviti kompoziti<sup>31</sup>

### 2.2.1. Funkcionalna punila

Punila su čvrste tvari koje se dodaju u svrhu modifikacije fizikalnih i kemijskih svojstava polimera, te značajno doprinose kvaliteti samog produkta tako što prodiru u pore, impregniraju, stvaraju površinske interakcije ili kemijski se povezuju sa osnovnom komponentom, ovisno o veličini i obliku čestica.<sup>32</sup> Neki od glavnih razloga korištenja punila su:

- smanjenje cijene gotovog proizvoda,
- poboljšanje obrade materijala,
- kontrolu gustoće materijala,
- poboljšanje optičkih svojstava,
- poboljšanje toplinskih, električnih i mehaničkih svojstava (tvrdoća, krutost, abrazija i otpornost na lom materijala),
- smanjenje gorivosti i povećanje vodootpornosti,
- ojačavanje matrice ili kompatibilizaciju polimernih materijala.<sup>33,34</sup>

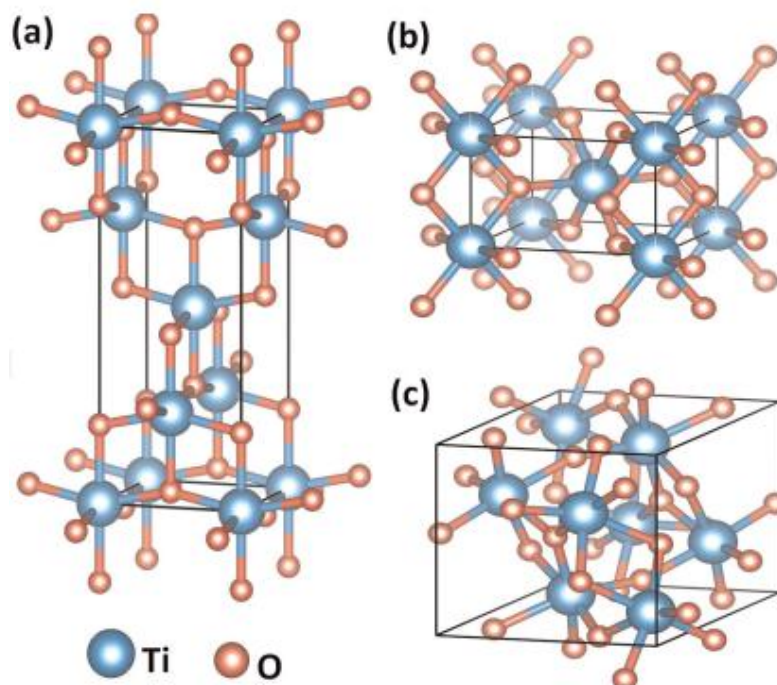
Punila mogu biti organska i anorganska, a prema podrijetlu dijele se na vlaknasta za poboljšanje mehaničkih svojstava i nevlaknasta za poboljšanje preradbenih svojstava. Primjenjuju se i kao vrlo fini prašci različitih veličina i oblika čestica (sferične, štapićaste i

čestice nepravilnih oblika). Punila sferičnog oblika čestica bolje se dispergiraju u polimernoj matrici u odnosu na ona nepravilnog oblika.<sup>34</sup>

Određena punila zbog kemijskog sastava i djelovanja na polimernu matricu nazivaju se funkcionalnim punilima, te poboljšavaju mehanička, toplinska i barijerna svojstva. Mogu djelovati i kao inhibitori korozije ili kao visokoučinkoviti filtri za apsorpciju UV-zračenja.<sup>35</sup>

### 2.2.1.1. Titanijev(IV) oksid

Titanijev(IV) oksid komercijalno je postao dostupan 1916. godine, iako je kemijski identificiran već 1791. godine.<sup>32</sup> Njegova primjena temelji se na fizičkim karakteristikama gdje ima dvije osnovne funkcije: bojanje i zamagljivanje, a kao fotokatalizator primjenjuje se pri fotokatalitičkoj degradaciji kemikalija u vodi i zraku.  $\text{TiO}_2$  je toplinski stabilan na temperaturama preko  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , netoksičan, potiče oksidaciju organskih spojeva, te kemijski i biološki inertan.<sup>36</sup> Elementarni  $\text{TiO}_2$  pojavljuje se u tri kristalni modifikacije: rutil, brukit i anatas (slika 14.). U prirodi se najčešće nalazi rutilna sirovina čijom preradom i djelovanjem s kloridnom kiselinom nastaje titanijev tetraklorid ( $\text{TiCl}_4$ ) koji se zatim spaljuje i nastaje oksid koji se koristi u industriji.



**Slika 14.** Kristalne modifikacije  $\text{TiO}_2$ : a) anatas (tetragonska), b) rutil (tetragonska), c) brukit (ortorombska)<sup>20</sup>

TiO<sub>2</sub> se dodaje kao punilo polimerima radi poboljšanja mehaničkih i toplinskih svojstava, te smanjuje brzinu degradacije polimera apsorpcijom dijela svjetla. TiO<sub>2</sub> djeluje kao fotokatalizator apsorpcijom fotona UV-zračenja te sudjeluje u kemijskim pretvorbama reaktanata, a za odvijanje samog procesa potrebni su samo atmosferski kisik i sunčeva svjetlost. Ubrzava kemijske reakcije i djelovanjem UV-zračenja razgrađuje organske spojeve (npr. ugljikovodike iz ispušnih plinova automobila).

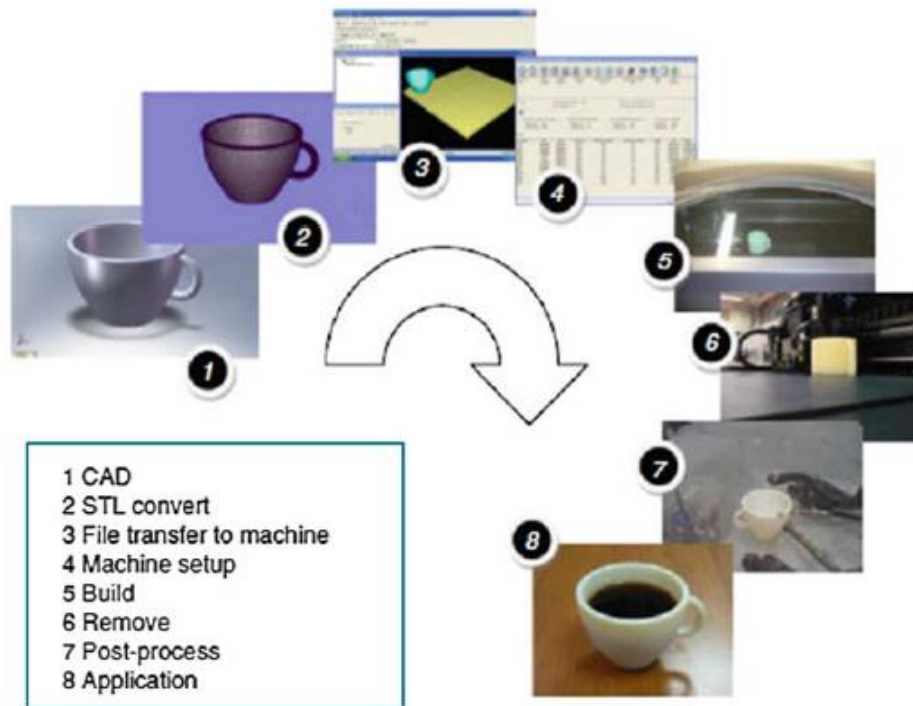
### 2.3. Aditivna proizvodnja

Prema definiciji međunarodne komisije *ASTM International Committee F42*, aditivna proizvodnja (engl. *Additive Manufacturing* – AM) je proces povezivanja materijala pri pravljenju objekata izravno iz 3D računalnih modela, najčešće sloj na sloj, što je suprotno suptraktivnom načinu proizvodnje. U početku se aditivna proizvodnja temeljila na uporabi isključivo polimernih materijala, međutim razvojem sustava za preradu praškastih metala sve je veća primjena i metalnih materijala poput nehrđajućeg čelika, titanijevih legura, kobalt-kroma, zlata i slično. Produkti aditivne proizvodnje mogu sadržavati kompleksne detalje koje nije moguće ili je vrlo teško načiniti klasičnim postupcima praoblikovanja (injekcijsko prešanje ili lijevanje). Primjena ovog postupka također pozitivno utječe i na okoliš jer smanjuje emisije ugljikovog monoksida tijekom cijelog postupka proizvodnje.<sup>38</sup>

Proizvodnja željenog predmeta aditivnim postupcima sastoji se od nekoliko koraka (slika 15.). Prvi korak je izrada 3D-geometrijskog modela u nekom CAD programu koji se zatim sprema u STL (engl. *stereolithography*) datoteku, koja model prikazuje kao mrežu povezanih trokuta. 2009. godine uvedena je nova datoteka AMF (engl. *Additive Manufacturing File*) koja omogućuje rezanje ovog modela u horizontalne slojeve. Osim samog predmeta potrebno je izraditi i potpurnu strukturu koja će spriječiti deformiranje tvorevine tijekom izrade slojeva. Nakon podešavanja parametara ispisa slijedi izrada i vađenje gotovog proizvoda. Konačni produkt često je potrebno i naknadno obraditi (čišćenje viška materijala, odstranjivanje podloge, bojanje i slično).<sup>39</sup>

3D-ispis inženjerima daje jasan uvid u proces dizajna proizvoda, mogućnost isticanja različitih parametara, te brzo i jednostavno uočavanje i ispravljanje grešaka tijekom proizvodnje. Kvaliteta i izgled prototipa izrađenog na ovaj način su povećani. Postupci aditivne proizvodnje primjenjuju se u mnogim područjima: građevini, arhitekturi, zračnoj, vojnoj, stomatološkoj i medicinskoj industriji, molekularnoj kemiji, modi, obrazovanju i slično.<sup>40</sup>





**Slika 15.** Faze aditivne proizvodnje<sup>41</sup>

Ovisno o vrsti materijala koja se upotrebljava tijekom aditivne proizvodnje, može se podijeliti na kapljevite materijale, materijale u obliku praha i krute materijale.<sup>39</sup>

Ovisno o tehnologiji izrade slojeva i dobivanja konačnog produkta, postupci AM mogu biti:<sup>27</sup>

- raspršivanje materijala (PolyJet),
- fotopolimerizacija (stereolitografija - SLA),
- očvršćivanje pomoću digitalno obrađenog svjetlosnog signala (DLP),
- selektivno lasersko sinteriranje (SLS),
- trodimenzionalni ispis (3DP),
- proizvodnja rastaljenim filamentom (FFF),
- laminiranje objekta (LOM).

### **2.3.1. Stereolitografija (SLA)**

Princip izrade prototipa ovom metodom temelji se na fotopolimerizaciji gdje utjecajem UV-zračenja na sloj kapljevite polimerne smole dolazi do njenog očvršćivanja. SLA uređaj sastoji se od radne podloge koja je udaljena od vrha površine polimera za debljinu jednog sloja i uronjena u kupku tekuće smole, izvora ultraljubičaste svjetlosti, te odgovarajućih upravljačkih programa za izradu željenog modela. Laser generira i zatim fokusira UV-svjetlost koja skenira sloj polimera iznad podloge koji očvršćuje. Radna podloga se spušta za

debljinu idućeg sloja, nanosi se novi sloj smole i taj postupak se ponavlja sve do završetka izrade prototipa. Budući da se radi o proizvodnji u kapljevitom području potrebno je osigurati stabilan položaj objekta pomoću potporne strukture, koja se po završetku uklanja. Prototip se vadi iz kupke tekuće smole, ispire u otapalu i naknadno umrežava ponovnom izlaganju UV-zračenja.<sup>42,43</sup>

Nedostatak ovog procesa je relativno visoka cijena materijala i održavanja lasera, te potreba za naknadnim umrežavanjem fotopolimera. Međutim, velika prednost ove metode je precizna izrada predmeta te se često koristi u biomedicini i pri dizajniranju proizvoda s pokretnim dijelovima.<sup>42,44</sup>

### **2.3.2. Selektivnog laserskog sinteriranje (SLS)**

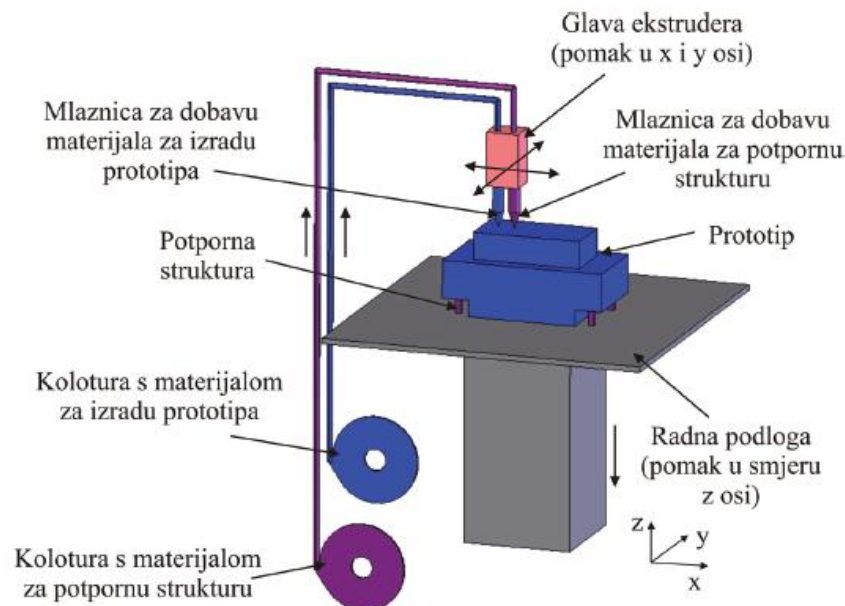
Selektivno lasersko sinteriranje jedan je od najvažnijih aditivnih postupaka te omogućuje upotrebu gotovo svih materijala koji se mogu preraditi u praškastom obliku (metali, legure, keramika, polimeri).<sup>45</sup>

Fini prah odabranog materijala zagrijava se snopom laserskih zraka što omogućuje sinteriranje čestica praha. Radna podloga se zagrijava na temperaturu nešto nižu od temperature taljenja materijala kako bi se izbjegle toplinske deformacije proizvoda i olakšalo prijanjanje sloja na prethodno naneseeni sloj. Nakon svakog izrađenog sloja radna ploha se spušta za debljinu sloja i na nosi se novi sloj praha do konačne izrade proizvoda zadanog CAD modela. Ravnomjerno doziranje praškastog materijala omogućuje se pomoću rotirajućeg valjka, a višak praha koji nije srastao služi kao potporna struktura pri izradi modela i može se ukloniti po završetku izrade te ponovno upotrijebiti. Nakon izrade cijelog proizvoda, potrebno ga je ostaviti da se hladi do sobne temperature, a preranim izlaganjem okolnoj atmosferi može doći do degradacije polimera. Čitav postupak proizvodnje odvija se u komori ispunjenoj inertnim plinom kako bi se izbjegla oksidacija površine i izgaranje čestica praškastog materijala.<sup>42,43</sup>

Prednost ovog postupka je što ne zahtjeva izradu posebnih potpornih struktura pa je moguće postići značajnu uštedu materijala te je izrada modela vrlo precizna. Također, zbog upotrebe širokog spektra materijala koristi se za proizvodnju raznih vrsta predmeta pa tako i za izradu dijelova zrakoplova, u medicini i stomatologiji i slično. Međutim, nedostatak ove metode je mala brzina izrade i mogućnosti nastanka toplinskih oštećenja materijala.

### 2.3.3. Proizvodnja rastaljenim filamentom (FFF)

Proizvodnja rastaljenim filamentom je aditivni postupak gdje polimerni materijal prolazi kroz pokretnu glavu pisača koji nanosi na podlogu odabrani termoplastični materijal u omekšanom stanju, nanese sloj na sobnoj temperaturi brzo očvršćuje i veže se za podlogu ili prethodni sloj materijala. Temperatura cijelog sustava podešena je na temperaturu malo nižu od tališta materijala kako bi potrošnja energije bila što manja. Nakon izrade prvog sloja, radna podloga se spušta za debljinu novog sloja koji se zatim ekstrudira. U proizvodnji se mogu pojaviti mjehurići zraka koji se uklanjaju ekstrudiranjem veće količine materijala u tom području, ali time se snižava točnost izgleda objekta u odnosu na zadani 3D-model.<sup>39,42,43</sup> Shematski prikaz FFF postupka prikazan je na slici 16.



**Slika 16.** Postupak proizvodnje rastaljenim filamentom<sup>42</sup>

Prilikom izrade predmeta složenije geometrije formira se potporna struktura postupkom s dvije mlaznice gdje kroz jednu prolazi željeni polimerni materijal, a kroz drugu materijal za potporna strukturu koji može biti topiv u vodi ili drugim otapalima ili se mehanički odstranjuje. Između predmeta i potporna struktura ostaje određena zračnost tako da se mogu lako odvojiti.<sup>39</sup>

Prednost ove metode je što se tijekom same proizvodnje vizualno može promatrati procesi na radnoj podlozi. Koriste se neotrovni materijali bez mirisa koji nisu štetni za ljudsko zdravlje i okoliš. Zbog jednostavnosti i niske cijene ovaj postupak se često primjenjuje u proizvodnji jeftinih plastičnih predmeta. Međutim, točnost i kvaliteta kreirane površine je

manja u odnosu na plastične predmete nastale aditivnim postupcima na bazi praškastih materijala.<sup>43</sup>

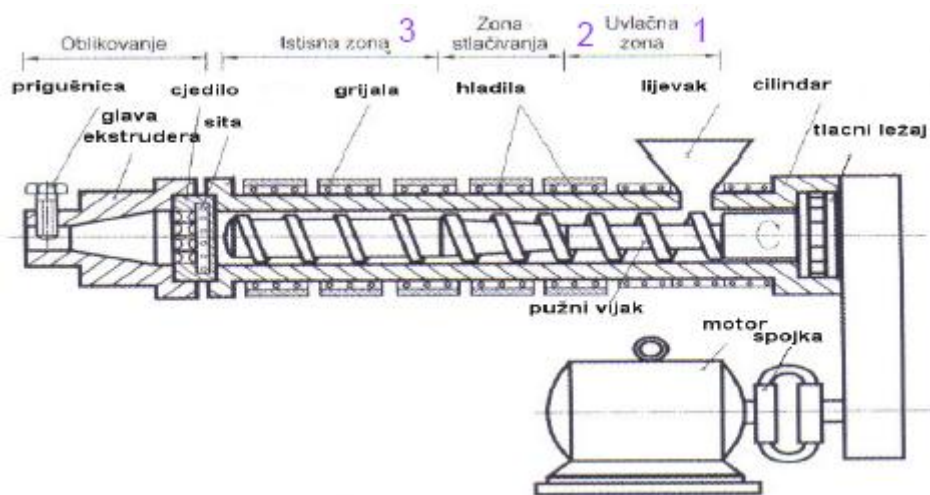
#### **2.4. Priprava filamenata ekstruzijom**

Razvoj procesa ekstrudiranja polimernih materijala predstavljao je velik izazov u industriji jer je cilj proizvesti materijal određenih karakteristika po najnižoj cijeni. Složenost i podešavanje mnogih procesnih parametara znatno otežavaju kontrolu postupka ekstrudiranja. Danas je to dobro uspostavljena tehnika koja se primjenjuje u proizvodnji aluminijskih, limnih i plastičnih materijala. Glavni zadaci ekstruzije su poboljšanje kvalitete materijala, smanjenje vremena trajanja ciklusa, te niži troškovi proizvodnje. Sustav kontrole procesa ekstruzije sastoji se od podešavanja nekoliko parametara poput regulatora temperature, brzine vrtnje pužnog vijka, njegove geometrije i slično.<sup>46,47</sup>

Ekstrudiranje je kontinuirani postupak prerade granula polimera koje se transportiraju pomoću pužnog vijka do zagrijanog dijela na ekstruderu gdje se tale te dalje potiskuju kroz diznu. Istisnuti polimer hlađenjem postaje krući i tvrdi te se dobiva ekstrudat odnosno filament.<sup>34</sup> Ekstrudiranjem se proizvode tzv. poluproizvodi ili beskonačni proizvodi (ekstrudati). To su npr. cijevi, štapovi, filmovi, folije, ploče, izolacije kablova itd.<sup>48</sup> To je proces nastajanja novog materijala u kontroliranim uvjetima. Kontrola temperature tijekom procesa definira ponašanje nastalog materijala i njegovu krutost. Proces ekstruzije omogućuju dobro umiješavanje komponenti i jednoliku disperziju čestica u polimernoj matrici.<sup>46,47</sup> Većina ekstrudera sastoji se od tri dijela:

1. Sustav za dodavanje i transport materijala
2. Sustav u kojem nastaje ekstrudat
3. Dodatna oprema za hlađenje, rezanje i skupljanje materijala.<sup>46</sup>

Unutar cilindra ekstrudera smješten je pužni vijak koji ujedno predstavlja i najvažniji dio uređaja (slika 17.). Tu su smješteni i grijači te kanali za hlađenje koji omogućuju uspostavu i održavanje željene temperature prerade polimera. Zadaća pužnog vijka je transport materijala kroz odgovarajuće zone zagrijavanja, umiješavanje i homogenizacije rastaljene smjese te usmjeravanje i potiskivanje taljevine kroz diznu. Na jednom kraju ekstrudera nalazi se hranilica za doziranje materijala, a na drugom mlaznica kroz koju se istiskuje materijal i zatim hladi u kadici s vodom. Razlikuju se tri zone unutar ekstrudera: zona punjenja (uvlačna zona), zona stlačivanja i istisna zona (slika 17.).<sup>34,49</sup>



**Slika 17.** Shematski prikaz uređaja za ekstrudiranje<sup>49</sup>

Dvopužni ekstruder za razliku od jednopužnog sadrži dva paralelna pužna vijka koji mogu rotirati u istom ili suprotnom smjeru. Njegova velika prednost je što omogućuje bolje miješanje i homogenizaciju preradbene smjese, te koristi se za preradu materijala koji se teško transportira i sprječava istjecanje polimernog materijala prema natrag.<sup>34,50</sup>

### 3. Eksperimentalni dio

#### 3.1. Ispitivani polimerni materijali

U ovom radu ispitano je devet polimernih materijala (Tablica 1.) koji se koriste tijekom 3D-ispisa proizvodnjom rastaljenim filamentom. Za izradu modela spomenutom tehnikom upotrebljavaju se materijali u obliku filamenata.

**Tablica 1.** Analizirani polimerni materijali i njihovi proizvođači

| Materijal                                     | Kratica  | Proizvođač                   |
|---|----------|------------------------------|
| Polietilen niske gustoće                      | PE-LD    | Dow Europe GmbH, Švicarska   |
| Polietilen visoke gustoće                     | PE-HD    | Dow Europe GmbH, Švicarska   |
| Akrilonitril/butadien/stiren                  | ABS+GOLD | Devil Design Sp. J., Poljska |
| Akrilonitril/butadien/stiren                  | Z-PCABS  | Zortrax S.A., Poljska        |
| Poli(etilen-tereftalat), modificiran glikolom | Z-PETG   | Zortrax S.A., Poljska        |
| Akrilonitril/butadien/stiren                  | Z-UTRAT  | Zortrax S.A., Poljska        |
| Akrilonitril/butadien/stiren                  | Z-ABS    | Zortrax S.A., Poljska        |
| Poli(etilen-tereftalat), modificiran glikolom | Z-GLASS  | Zortrax S.A., Poljska        |
| Polistiren visoke žilavosti                   | Z-HIPS   | Zortrax S.A., Poljska        |

S obzirom na to da su većinom analizirani komercijalni Zortrax-ovi filamenti, njihovi sastavi i temperature ekstruzije prikazani su u tablici 2.

**Tablica 2.** Sastavi i temperature ekstruzije Zortrax materijala<sup>51</sup>

| <b>Z-ABS (<math>T_{\text{ekstruzije}} = 275 \text{ }^{\circ}\text{C}</math>)</b>         |                        |                         |                         |                         |                |                        |                       |
|--|------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------|------------------------|-----------------------|
| $w$ (ABS), %   | $w$ (stabilizatori), % | $w$ (lubrikanti), %     | $w$ (mineralno ulje), % | $w$ (loj), %            | $w$ (vosak), % |                        |                       |
| 90-100   | 0-3                    | 0-3                     | 0-2                     | 0-2                     | 0-2            |                        |                       |
| <b>Z-ULTRAT (<math>T_{\text{ekstruzije}} = 260 \text{ }^{\circ}\text{C}</math>)</b>      |                        |                         |                         |                         |                |                        |                       |
| $w$ (ABS), %   | $w$ (stabilizatori), % | $w$ (lubrikanti), %     | $w$ (mineralno ulje), % | $w$ (loj), %            | $w$ (vosak), % | $w$ (PC), %            | $w$ (antioksidans), % |
| 90-100   | 0-5                    | 0-2                     | 0-4                     | 0-4                     | 0-4            | 0-3                    | < 2                   |
| <b>Z-PCABS (<math>T_{\text{ekstruzije}} = 260 - 290 \text{ }^{\circ}\text{C}</math>)</b> |                        |                         |                         |                         |                |                        |                       |
| $w$ (ABS), %   | $w$ (PC), %            | $w$ (stabilizatori), %  | $w$ (lubrikanti), %     | $w$ (mineralno ulje), % | $w$ (loj), %   | $w$ (vosak), %         | $w$ (antioksidans), % |
| 55-65  | 30-35                  | 0-5                     | 0-2                     | 0-4                     | 0-4            | 0-4                    | < 2                   |
| <b>Z-HIPS (<math>T_{\text{ekstruzije}} = 250 - 260 \text{ }^{\circ}\text{C}</math>)</b>  |                        |                         |                         |                         |                |                        |                       |
| $w$ (HIPS), %  |                        | $w$ (stabilizatori), %  |                         | $w$ (lubrikanti), %     |                | $w$ (loj), %           |                       |
| 90   |                        | 0-4                     |                         | 0-4                     |                | 0-2                    |                       |
| <b>Z-PETG (<math>T_{\text{ekstruzije}} = 260 \text{ }^{\circ}\text{C}</math>)</b>        |                        |                         |                         |                         |                |                        |                       |
| $w$ (PET-G), %   |                        |                         | $w$ (stabilizatori), %  |                         |                | $w$ (lubrikanti), %    |                       |
| 96   |                        |                         | 0-4                     |                         |                | 0-4                    |                       |
| <b>Z-GLASS (<math>T_{\text{ekstruzije}} = 250 - 260 \text{ }^{\circ}\text{C}</math>)</b> |                        |                         |                         |                         |                |                        |                       |
| $w$ (PET-G), %   |                        | $w$ (staklena vlakna) % |                         | $w$ (lubrikanti), %     |                | $w$ (stabilizatori), % |                       |
| 80   |                        | 8-12                    |                         | 0-4                     |                | 0-4                    |                       |

PE-LD, komercijalnog naziva DOW<sup>TM</sup> PE-LD 150E, zaprimljen je u obliku granula, gustoće 0,921 g cm<sup>-1</sup> i temperature ekstrudiranja od 170 °C do 230 °C.<sup>52</sup> Često se primjenjuje za proizvodnju krutih proizvoda poput plastičnih boca i vrećica, te ambalaža za mlijeko.

PE-HD komercijalnog naziva DOW<sup>TM</sup> HDPE KT 10000 UE, također je zaprimljen u obliku granula, gustoće 0,964 g cm<sup>-3</sup> i temperature tališta 131 °C.<sup>53</sup> Predstavlja vrlo stabilan polimer prema štetnom UV-zračenju s uskom raspodjelom molekulske mase. U polimerne mješavine često se dodaje kako bi im se povećala krutost materijala, udarna čvrstoća i otpornost prema deformiranju proizvoda. Upotrebljava se za proizvodnju razne ambalaže.

ABS+GOLD je termoplastični polimer, zaprimljen u obliku filameta promjera 1,75 mm ( $\pm 0,05$  mm), gustoće  $1,04 \text{ g cm}^{-3}$  i tališta  $94 \text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>54</sup>

Z-PCABS je toplinski i mehanički stabilan polimerni materijal, otporan na štetno UV-zračenje i razna kemijska otapala. Primjenjuje se za izradu kućišta i dijelova u automobilske industriji.

Z-PETG je polimerni materijal, po svojstvima sličan Z-GLASS-u, ali nepropustan za svjetlost. To je kemijski vrlo otporan materijal, stabilan u prisutnosti kiselog ili bazičnog medija, te se primjenjuje u automobilske industriji i u proizvodnji raznih plastičnih ambalaža.

Z-ULTRAT je mehanički i toplinski stabilan, te kemijski vrlo otporan materijal. Koristi se za izradu kućišta i raznih dijelova za koje je bitna otpornost na okolišno djelovanje.

Z-ABS, također vrlo stabilan polimerni materijal dobrih mehaničkih svojstava, često korišten u 3D-ispisu raznih predmeta. Upotrebljava se za proizvodnju igraćaka, mehaničkih dijelova i prototipova.

Z-GLASS je polimer koji u svom sastavu sadrži staklena vlakna što ovaj materijal čini propusnim za svjetlost, te se zbog tog specifičnog izgleda često upotrebljava za proizvodnju dekorativnih predmeta, a može poslužiti i kao zamjena krhkog stakla. Kemijski je otporan i dobro podnosi izloženost solima, kiselinama, bazama i raznim otapalima, te je idealan za industrijsku proizvodnju prototipova i automobilskih dijelova.

Z-HIPS zbog velikog udjela polistirena visoke žilavosti u svom sastavu koristi se za 3D-ispis modela velikih dimenzija. Zahvaljujući ovom svojstvu upotrebljava se za proizvodnju prototipova strojeva i drugih industrijskih dijelova bez potrebe za naknadnom obradom.<sup>55</sup>

## **3.2. Provedba isptivanja**

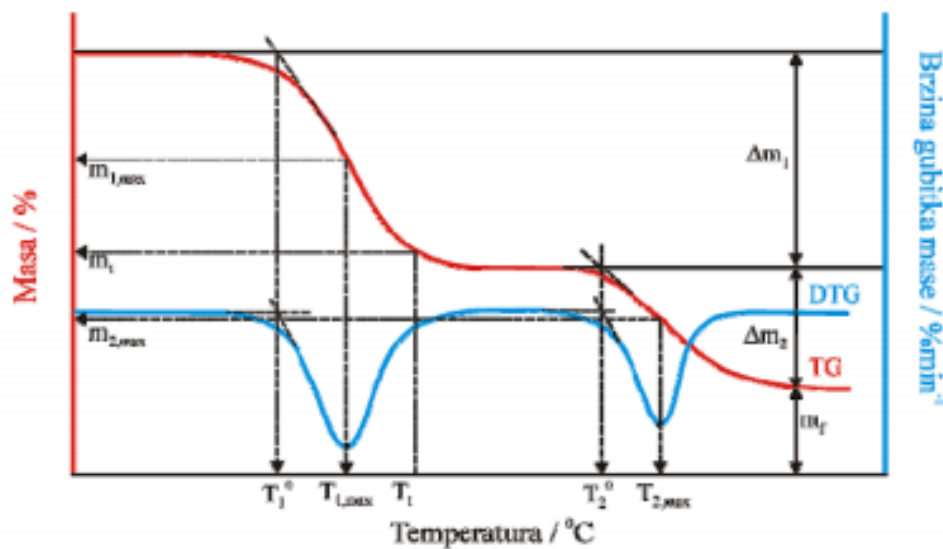
### **3.2.1. Termogravimetrijska analiza polimera**

Termogravimetrijska analiza (engl. *Thermogravimetric Analysis, TGA*) je najčešće korištena toplinska tehnika za procjenu stabilnosti polimera kontinuiranim praćenjem promjene mase uzorka u funkciji temperature ili vremena u uvjetima kontrolirane atmosfere (dušik, zrak, kisik). Izotermna termogravimetrija predstavlja promjenu (gubitak) mase uzorka u ovisnosti o vremenu, pri konstantnoj temperaturi. Gubitak mase uzorka njegovim zagrijavanjem određenom brzinom u zadanom temperaturnom intervalu prati se neizotermnom (dinamičkom) termograviterijom.<sup>56</sup>

Toplinska stabilnost polimera definira se kao temperatura početka razgradnje uzorka pri definiranoj brzini zagrijavanja, gdje se kao karakteristične vrijednosti mogu uzeti i temperature npr. 2 %, 3 %, 5 % - tnog ili 10 % - tnog gubitka mase.



Termogravimetrijska analiza često se koristi za karakterizaciju i identifikaciju materijala, te je pogodna za praćenje fizikalno-kemijskih promjena u uzorku uzrokovanim isparavanjem, sublimacijom, dehidratacijom, gorenjem, reakcijom s plinovima iz atmosfere. Neizotermna termogravimetrijska krivulja pokazuje niz manje ili više oštih gubitaka mase međusobno odvojenih platoima konstantne mase, a predstavlja promjenu mase uzorka u ovisnosti o temperaturi (slika 18.). Deriviranjem TG krivulje dobije se tzv. DTG krivulja koja predstavlja ovisnost brzine promjene mase o temperaturi, a pokazuje seriju signala koji odgovaraju pojedinim stupnjevima razgradnje uzorka.<sup>57,58</sup>



**Slika 18.** Prikaz određivanja značajki termogravimetrijskih krivulja<sup>59</sup>

Najvažnije značajke TG i DTG krivulja (slika 18.) su:

$T^{\circ}$  – temperatura početka razgradnje (on set) - određuje se kao sjecište tangenti povučenih uz baznu liniju i uz silazni dio DTG krivulje u točki minimuma ( $^{\circ}\text{C}$ ),

$T_{\text{max}}$  – temperatura pri maksimalnoj brzini pirolize ( $^{\circ}\text{C}$ ),

$\alpha_m$  – konverzija pri maksimalnoj brzini razgradnje

$m_f$  – konačna masa uzorka (g),

$R_{\text{max}}$  – brzina gubitka mase uzorka (%),

$m$  – gubitak mase uzorka (g).

Mjerenja su provedena na uređaju za termogravimetrijsku analizu TGA Q500 2910 (TA Instruments) (slika 19.) u struji zraka. Testirani su polimerni materijali navedeni u poglavlju 3.1. Uzorci su rezani na približno jednake veličine i vagani u platinaste posudice.

Ispitivanja su provedena uz brzinu zagrijavanja  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  pri čemu je temperaturno područje bilo  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



**Slika 19.** Uređaj za termogravimetrijsku analizu Q500

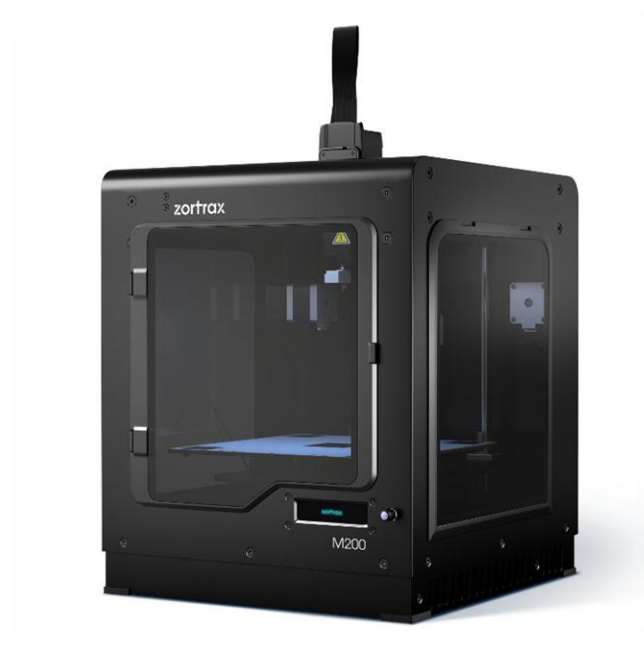
U ovome radu se iz termogravimetrijske krivulje (TGA) određivala toplinska stabilnost polimernih i dobivenih kompozitnih materijala uz gubitke mase od 0,5 %, 1 %, 2 %, 3 % i 5 %.

### **3.2.2. 3D-ispis monolitnih nosača**

Monolitni nosači katalizatora najčešće se dobivaju tako da se sloj katalitički aktivne komponente nanese na stjenku ili unutar stjenke osnovne, inertne monolitne strukture. Danas se najčešće upotrebljavaju inertni nosači izrađeni od kordijeritne keramike koju karakteriziraju velika mehanička čvrstoća, velika otpornost na povišene temperature i temperaturne šokove, niski koeficijent toplinskog širenja, te velika poroznost. Razvojem aditivne tehnologije otvorene su mogućnosti izrade nosača raznih vrsta materijala, složenije geometrije i ugrađene katalitički aktivne komponente u samu strukturu nosača.

Testni nosači polimera odabranih na temelju termogravimetrijske analize izrađeni su na 3D-pisaču M200 (slika 20.). Princip rada ovog uređaja temelji se na FFF postupku opisanim u poglavlju 2.3.3., a sama izrada započinje konstruiranjem virtualnog modela proizvoda u CAD programu. Izrađeni 3D-model sprema se u STL datoteku, te učitava u

računalni program tzv. *slicer* koji dijeli model u horizontalne slojeve definirane visine kako bi se dobio uvid u unutrašnju strukturu kreiranog oblika i eventualno podesili određeni parametri poput gustoće, vrsta ispune proizvoda, temperature podloge i dizne, brzine ispisa, također omogućuje dimenzioniranje kreiranog objekta i potporne strukture.



**Slika 20.** 3D-pisač M200 proizvođača Zortrax<sup>60</sup>

U ovom radu za izradu CAD modela korišten je softverski paket Autodesk Fusion 360, a kao računalni program za podešavanje parametara ispisa korišten je računalni program Z-Suite (tzv. *slicer*) koji je prvenstveno namijenjen za izradu proizvoda od Zortrax-ovih filamenata gdje se odabirom određenih Zortrax-ovih filamenata automatski podešavaju najpovoljniji uvjeti ispisivanja. Moguć je i ispis predmeta načinjenih od nekih vanjskih materijala gdje je potrebno samostalno podesiti uvjete ispisa. Ovaj program omogućuje punjenje unutrašnjosti stjenke različitim strukturama, puna struktura ili mrežasta struktura (saće, kvadratna i kombinacija većih osmerokuta i manjih kvadrata (slika 21.)). Nakon podešavanja parametara ispisa i izrade konačnog 3D-modela, datoteka se eksportira u .zcode formatu.



**Slika 21.** Strukture punjenja unutrašnjosti stjenke

Ispisivanje zadanog 3D-modela započinje prolaskom filamenta odabranog polimernog materijala kroz glavu pisača, zagrijava se, tali, te diznom nanosi na radnu podlogu, sloj po sloj i na sobnoj temperaturi brzo očvršćuje. Nakon izrade prvog sloja, radna podloga se spušta za debljinu novog sloja i zatim se ekstrudira novi sloj. Postupak se ponavlja do stvaranja konačnog proizvoda. Sama izrada odvija se na način da se prvo formira podloga od polimernog materijala koja omogućuje stabilno formiranje zadanog modela. Nakon stvaranja podloge, tiskaju se vanjski rubovi proizvoda, a zatim unutrašnjost definirane strukture.<sup>42</sup>

U ovom radu ispisani su testni nosači od komercijalnih Zortrax-ovih filamenata Z-PCABS i Z-GLASS, a nakon toga i od pripremljenih funkcionalnih filamenata koji u svojoj strukturi sadrže fotokatalitičku tvar  $\text{TiO}_2$  u različitim masenim koncentracijama.

### **3.2.3. Testovi postojanosti oblika na povišenoj temperaturi**

Kako bi se utvrdilo ponašanje i toplinska stabilnost odabranih polimernih materijala provedeni su testovi postojanosti oblika izrađenih nosača na povišenim temperaturama. Testiranjem deformacije i pogoršanja uporabnih svojstava monolitnih nosača za praktičnu primjenu u reaktoru, važno je da ne dođe do blokiranja i začepjenja kanala jer bi time znatno pala učinkovitost istog, odnosno to bi značajno smanjilo mehaničke značajke katalizatora i učinkovitost katalitičke razgradnje. Ovi testovi provedeni su na način da su dobiveni nosači zagrijavani u laboratorijskoj peći 45 min od sobne temperature do povišenih temperatura (150 °C, 170 °C, 180 °C, 300 °C i 350 °C) i zatim 45 min bili izloženi konstantnoj, definiranoj povišenoj temperaturi. Kako bi se simulirao plašt reaktora, polimerni nosači obavijeni su aluminijskom folijom.

### 3.2.4. Izrada filamenata s ugrađenom katalitički aktivnom tvari

Za pripremu kompozita koji se sastoji od polimerne matrice (Z-GLASS) i punila (titanijev(IV) oksid –  $\text{TiO}_2$ ) različitih koncentracija, koristio se dvopužni ekstruder Rondol 21 mm LAB TWIN (slika 22.). Parametri koji se podešavaju na ovom uređaju su temperatura i brzina okretaja pužnih vijaka. Cilindar ekstrudera sastoji se od pet temperaturnih zona u kojima je za svaku moguće podesiti određenu temperaturu koja odgovara odabranom polimernom materijalu. U zoni 1 je podešena najniža temperatura ( $160\text{ }^\circ\text{C}$ ) u odnosu na ostale i tu se odvija doziranje materijala, zatim paralelni pužni vijci transportiraju polimer prema zagrijanijim zonama, tako je u zoni 2 temperatura nešto veća ( $200\text{ }^\circ\text{C}$ ). U zonama 3 i 4 temperatura je podešena na  $230\text{ }^\circ\text{C}$  kako bi se polimer u potpunosti rastalio, a u zoni 1 (na izlazu iz dizne) temperatura je iznosila  $215\text{ }^\circ\text{C}$  kako bi se dobio filament odgovarajućeg promjera. Brzina okretaja pužnih vijaka iznosila je  $60\text{ okr. min}^{-1}$ .

Korišteno punilo AEROXIDE  $\text{TiO}_2$  P25 je fotokatalizator proizvođača Evonik Resource Efficiency GmbH. Karakteriziraju ga velika specifična površina, kemijska i toplinska stabilnost, izvanredna katalitička i fotokatalitička efikasnost.



**Slika 22.** Dvopužni ekstruder Rondol 21 mm LAB TWIN

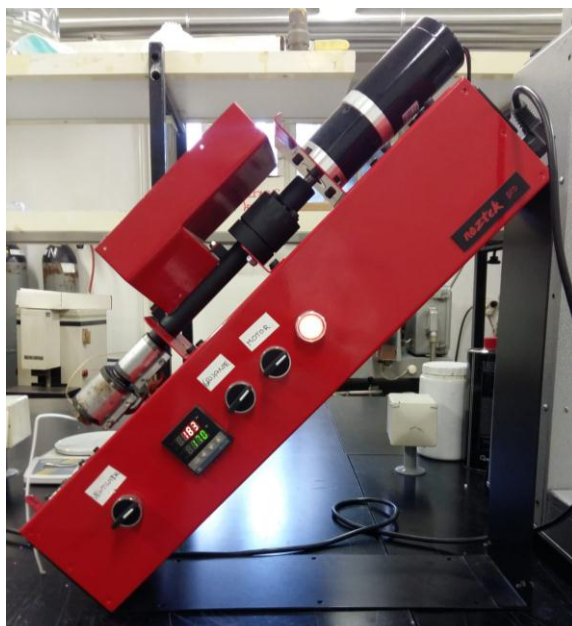
Pripremljen je usitnjeni čisti Z-GLASS, te mješavine Z-GLASS-a i punila  $\text{TiO}_2$  dodanog u različitim masenim udjelima (1 %, 5 %, 7,5 % i 10 %) tako da je ukupna masa svake smjese iznosila 120 g. Čisti Z-GLASS pripremljen je kako bi se ispitalo ima li toplinska obrada (ekstruzija) značajan utjecaj na toplinsku stabilnost i mehanička svojstva materijala.

Pripremljeni uzorci su izmiješani te dozirani u ekstruder od manje prema većoj koncentraciji. Dobiveni ekstrudati hlađeni su vodom u kadici koja se nalazi u sklopu samog ekstrudera. Nakon hlađenja i sušenja ekstrudirani čisti polimerni materijal i kompoziti su usitnjeni u sjeckalici (slika 23.).



**Slika 23.** Uređaj za usitnjavanje polimernog materijala

Za pripravu filamenata s prethodno ugrađenom katalitički aktivom tvari u polimernoj matrici korišten je komercijalni laboratorijski jednopužni ekstruder Noztek Pro (slika 24.). Ovaj ekstruder omogućuje regulaciju temperature i korištenje dizna različitih promjera, te sadrži ventilator koji hladi filament pri izlazu iz dizne. Ekstrudiranje je moguće u temperaturnom intervalu od 50 °C do 600 °C, a definiranu temperaturu moguće je postići u vrlo kratkom vremenu. Ova verzija ekstrudera ima 17,5 N m DC motor koji radi samo pri jednoj brzini vrtnje. Proizvodi 1 kg filameta u 3 do 4 sata, ovisno o materijalu koji se koristi.<sup>50</sup>



**Slika 24.** Jednopusni ekstruder Noztek Pro

### **3.2.5. Određivanje mehaničkih svojstava**

Usitnjeni kompozitni materijali koji sadrže punilo  $\text{TiO}_2$  u različitim koncentracijama ravnomjerno su stavljeni u kalup koji se nalazi između dvije metalne ploče obložene teflonskom folijom. Uzorci su prešani na hidrauličkoj preši Fontune (slika 25. a)) tako da su prvo zagrijavani 3 minute i prešani 4 minute tlakom od 12 MPa, na temperaturi 220 °C. Nakon prešanja uzorci su ohlađeni do sobne temperature na hidrauličkoj preši Dake (slika 25. b)) pri tlaku 6 MPa, te su dobiveni kompozitni materijali u obliku pločica iz kojih su rezane epruvete dimenzija 10 cm x 1 cm (dužina x širina).





a)



b)

**Slika 25.** Hidrauličke preše: a) Fontune, b) Dake

Za ispitivanje mehaničkih svojstava pripremljenih uzoraka koristi se kidalica UTM 1445, proizvođača Zwick Röell AG, Njemačka (slika 26.). Ona omogućuje ispitivanje rastezne čvrstoće, odvajanja, relaksacije, histereze i smika. Povezana je s računalom pomoću kojeg se upravlja kidalicom.



**Slika 26.** Kidalica Zwick, UTM 1445

Ispitivanja su provedena pri brzini istezanja  $10 \text{ mm min}^{-1}$  i razmaku čeljusti 30 mm na isprešanim uzorcima epruveta za svaki kompozitni materijal. Epruveta se postavlja između čeljusti kidalice, te se jedna čeljust kontinuirano pomiče definiranom brzinom dok ne dođe do loma materijala. Računalnom obradom podataka dobije se grafička ovisnost naprezanja o



istezanju. Rasteznim ispitivanjem dobivaju se vrijednosti naprezanja kod popuštanja  $\sigma_Y$  (MPa), istezanja kod popuštanja  $\varepsilon_Y$  (%), vlačne čvrstoće  $\sigma_M$  (MPa), istezanja kod vlačne čvrstoće  $\varepsilon_M$  (%), prekidnog naprezanja  $\sigma_B$  (MPa), prekidnog istezanja  $\varepsilon_B$  (%), Youngovog modula  $E$  (MPa) te rada loma  $W$  (N m).

### 3.2.6. Ispitivanje viskoznosti polimernih kompozita

Pripremljenim kompozitnim uzorcima koji uz polimernu matricu Z-GLASS sadrže i punilo  $TiO_2$  u različitim masenim udjelima (1 %, 5 %, 7,5 % i 10 %) određena je viskoznost, ispitivanjem masenog protoka taljevine (engl. *Meltflow Rate*, MFR), čiji je odnos obrnuto proporcionalan. Ispitivanje je provedeno na uređaju prikazanom na slici 27., na kojemu je moguće podešavanje radne temperature, odnosno temperature ispisa komercijalnog Z-GLASS, 250 °C. Princip rada uređaja zasniva se na tome da se u otvor zagrijanog spremnika umetne dizna i spremnik napuni određenim polimernim materijalom (6 g do 8 g) te zagrijava oko 30 s do 50 s prije nego se postavi klip s utegom od 2,16 kg koji potiskuje taljevinu. Kada uzorak pod djelovanjem utega, krene jednoliko izlaziti započinje se s mjerenjem vremena toka taljevine, uz rezanje materijala prije nego dodirne donju plohu kako bi se osigurao jednolik tok. S mjerenjem vremena se završava u trenutku kada taljevina ponovno krene nejednoliko izlaziti iz dizne. Izdvojeni materijali se zatim važu na analitičkoj vagi te se iz dobivenih podataka vremena i mase uzorka računa MFR za svaki materijal. MFR predstavlja masu uzorka koja isteče iz zagrijanog spremnika kroz diznu u vremenu od 10 minuta, pri definiranoj temperaturi i masi utega, a računa se prema izrazu:

$$MFR = (600 / t) * m \quad (6)$$

$t$  – vrijeme prolaska uzorka kroz diznu iz grijanog spremnika (s),

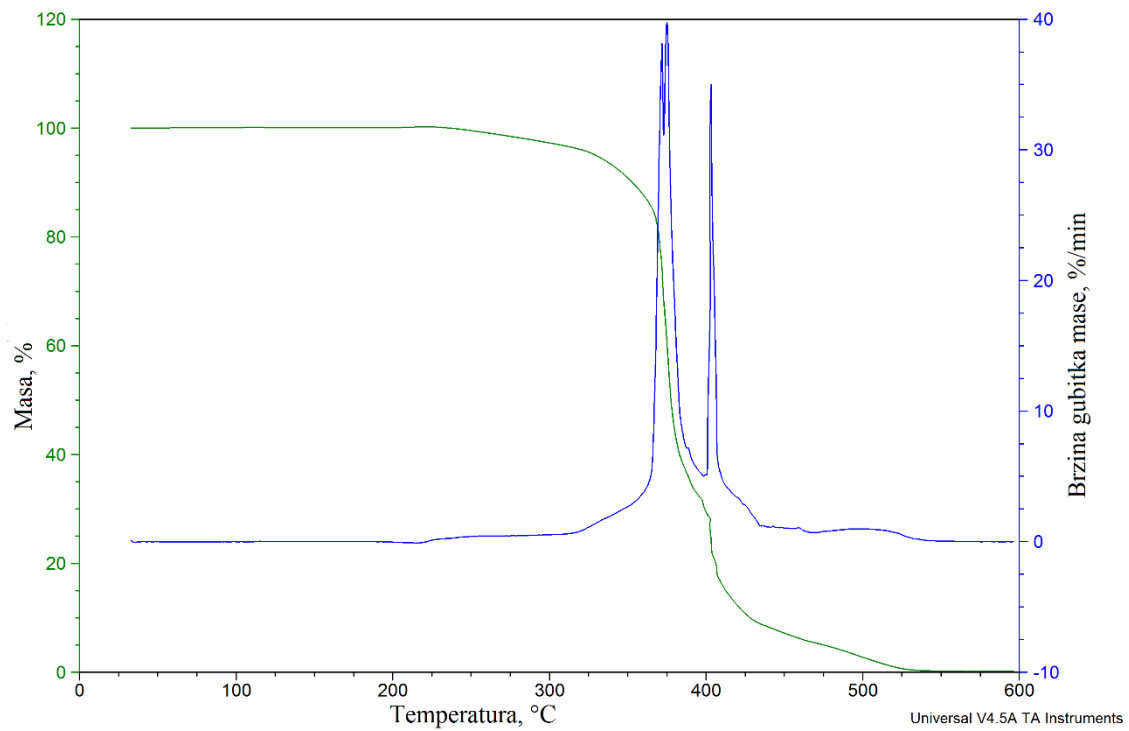
$m$  – masa uzorka (g).



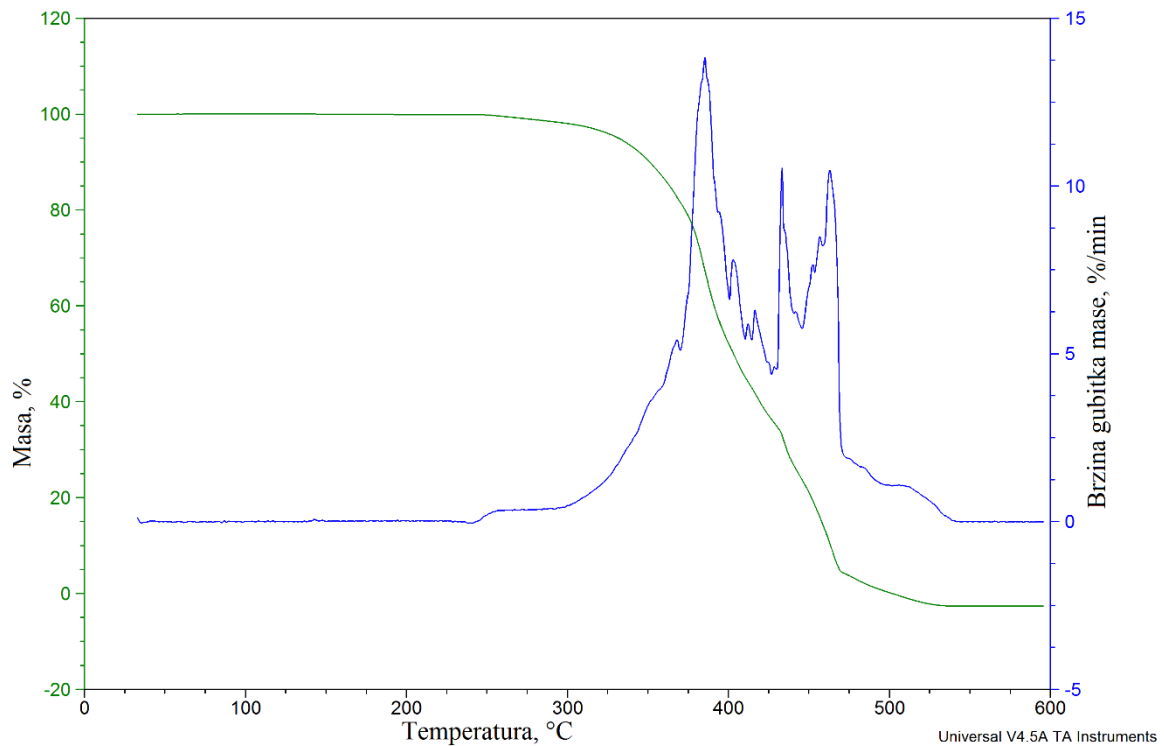
**Slika 27.** Uređaj za određivanje masenog protoka taljevine

## 4. Rezultati i rasprava

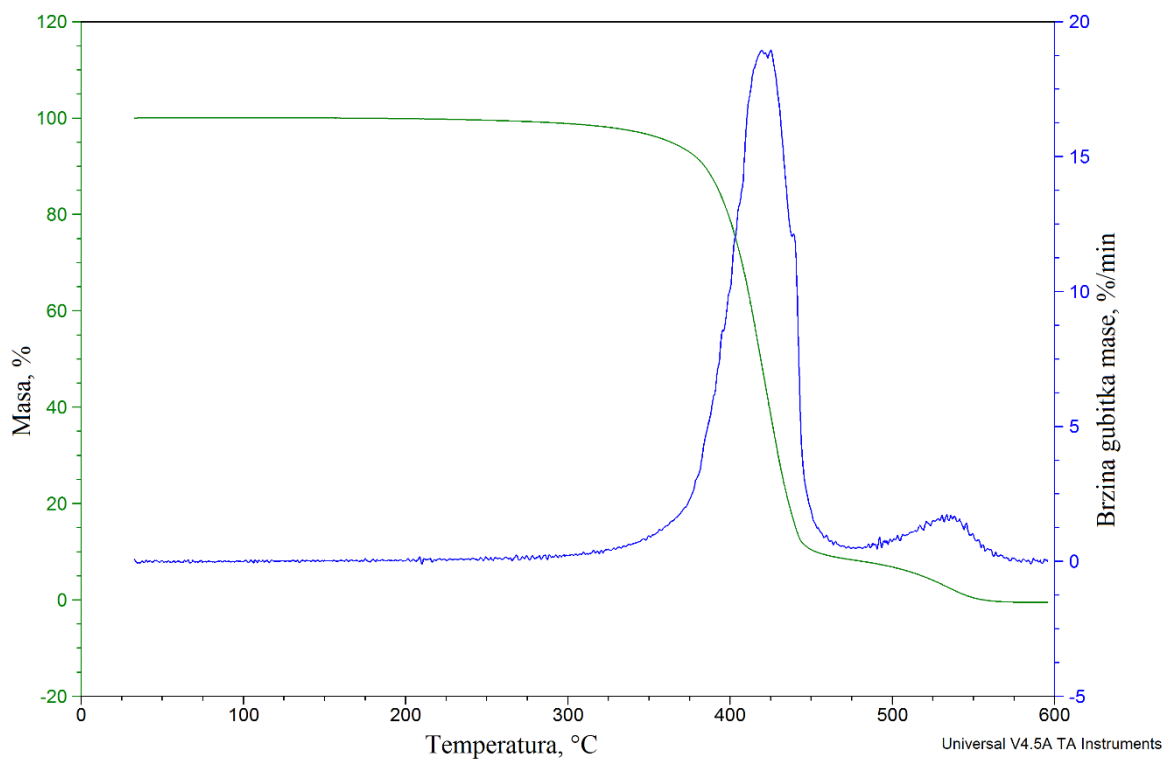
### 4.1. Toplinska svojstva polimernih materijala



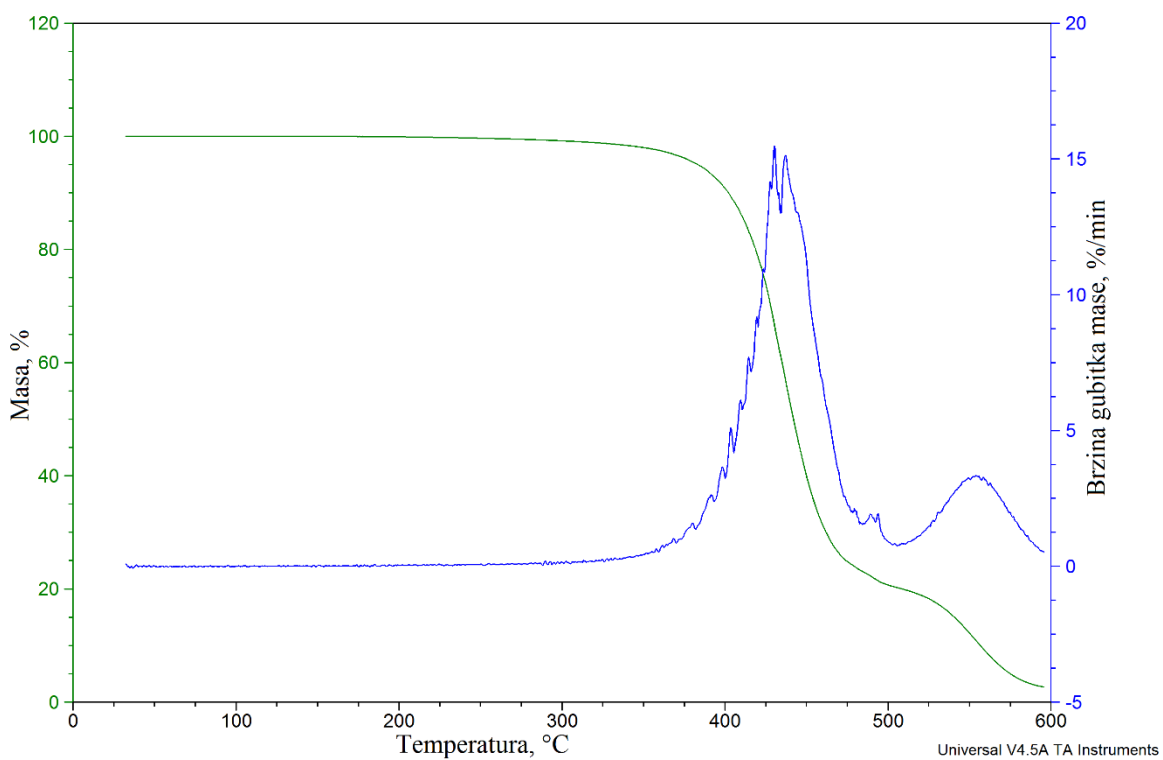
Slika 28. TG i DTG krivulje za PE-LD



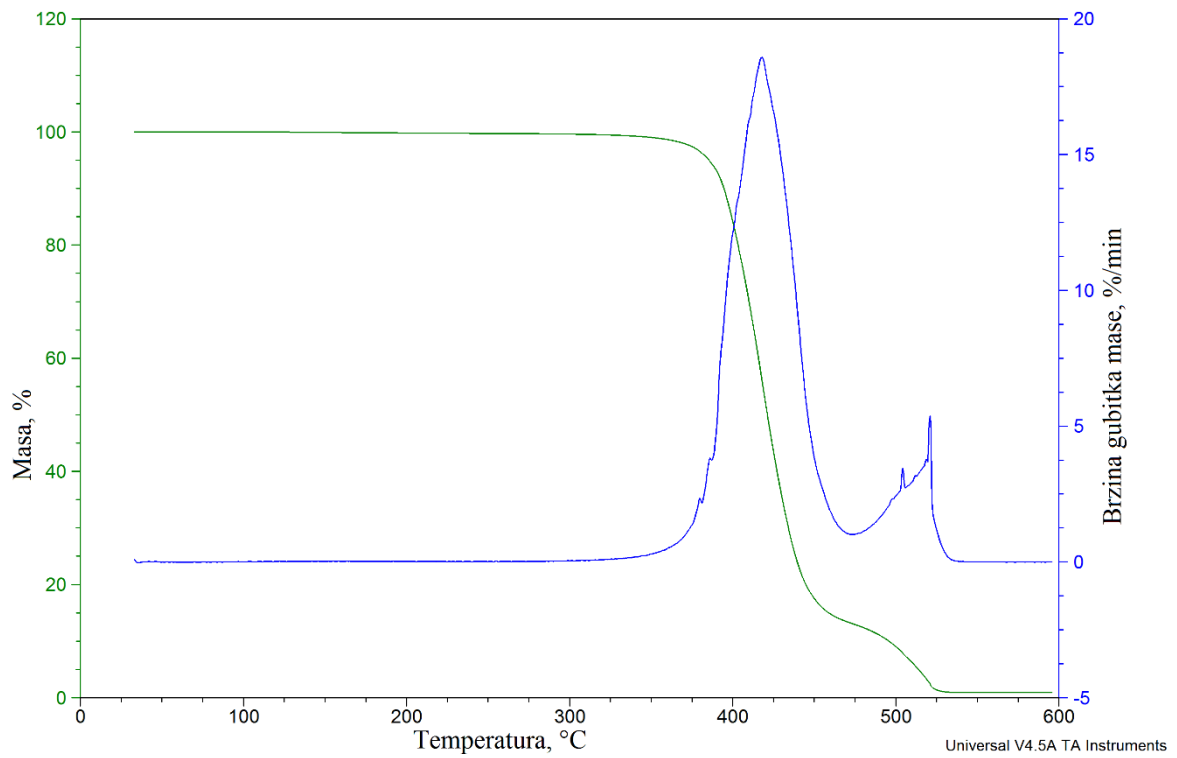
Slika 29. TG i DTG krivulje za PE-HD



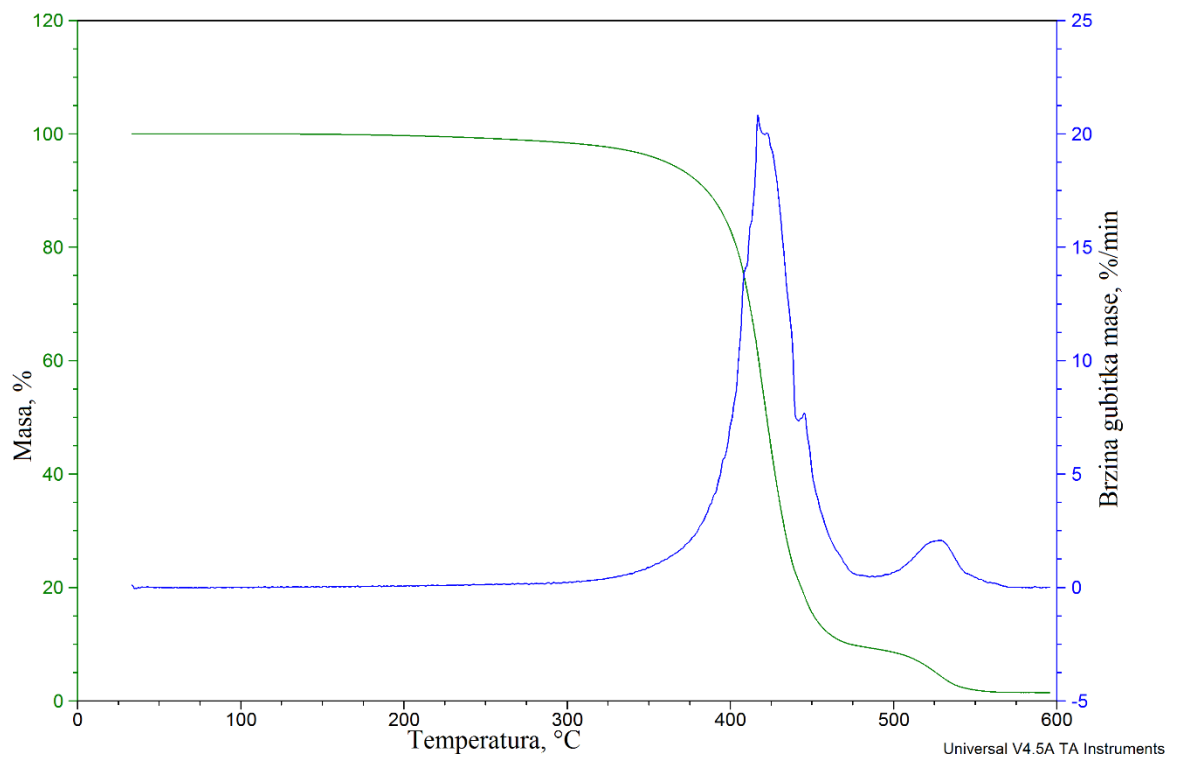
**Slika 30.** TG i DTG krivulje za ABS+GOLD



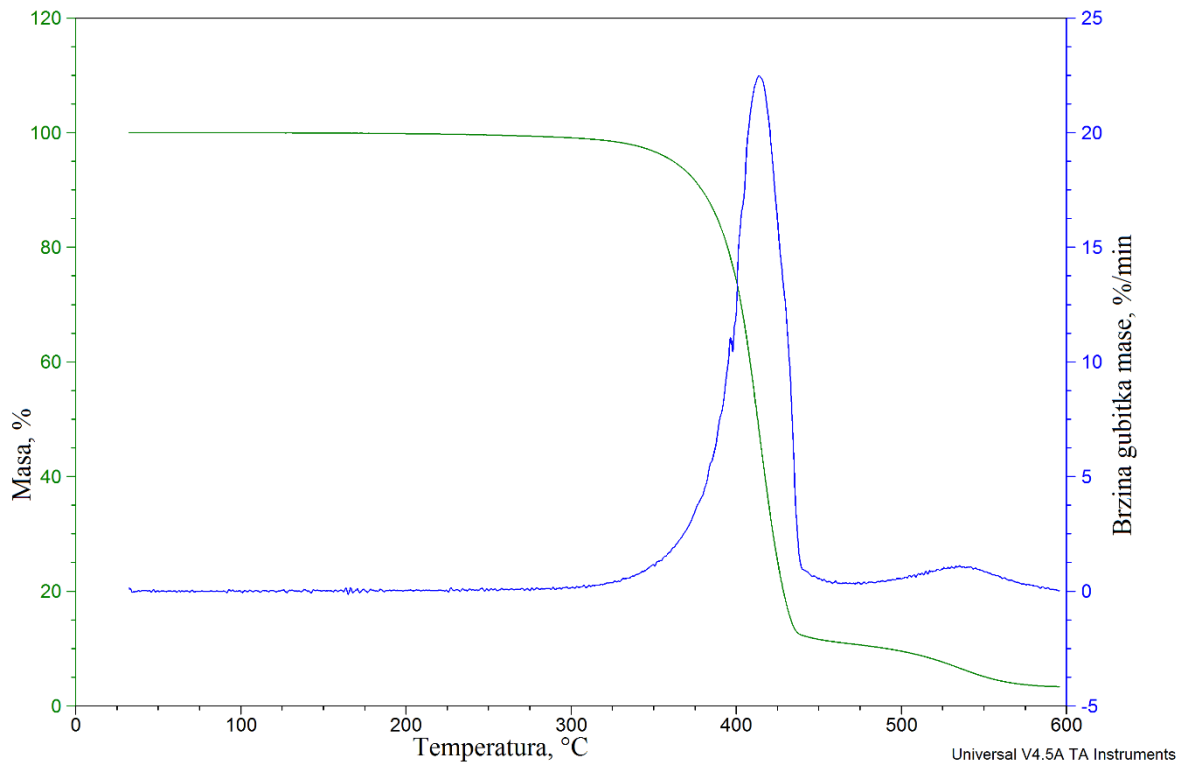
**Slika 31.** TG i DTG krivulje za Z-PCABS



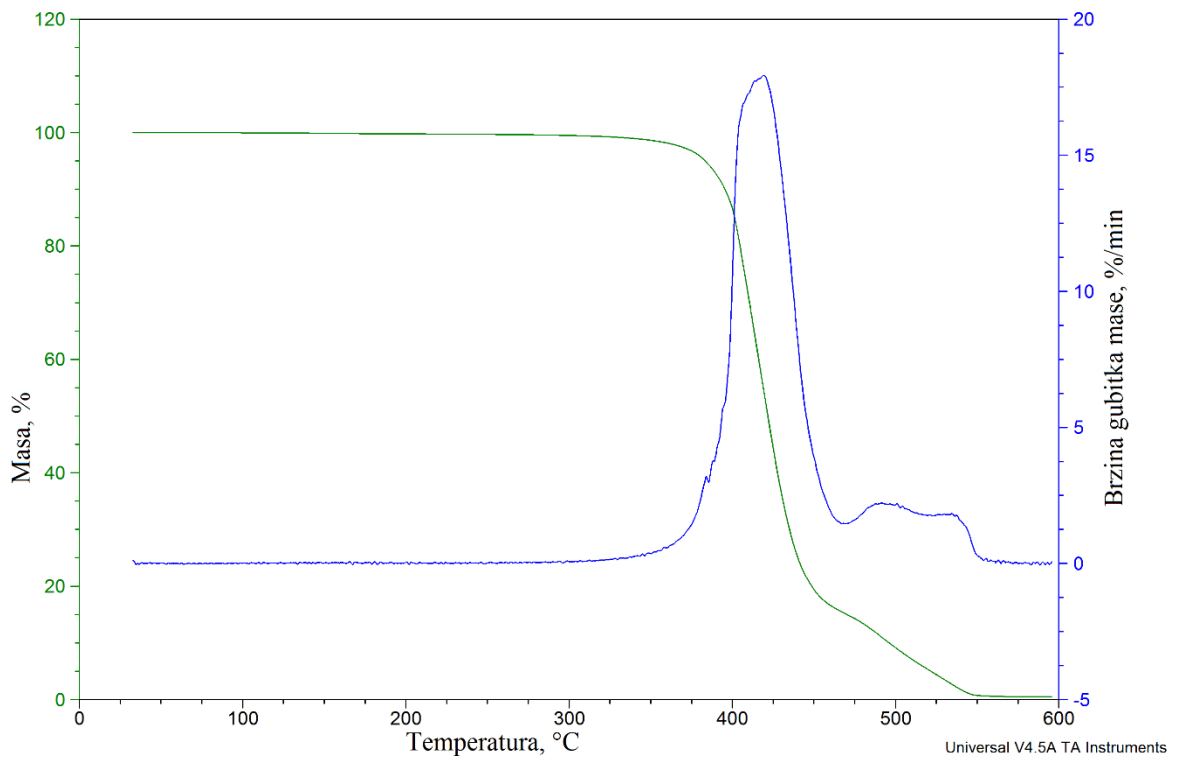
**Slika 32.** TG i DTG krivulje za Z-PETG



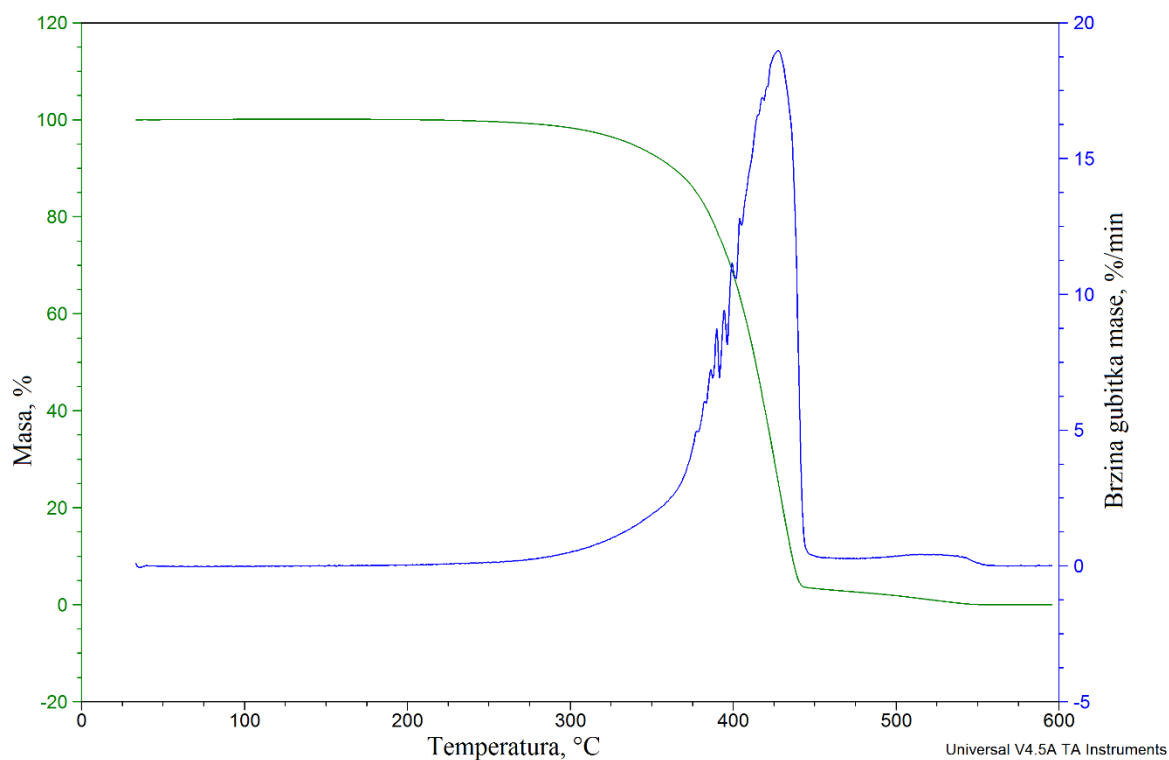
**Slika 33.** TG i DTG krivulje za Z-ULTRAT



**Slika 34.** TG i DTG krivulje za Z-ABS



**Slika 35.** TG i DTG krivulje za Z-GLASS

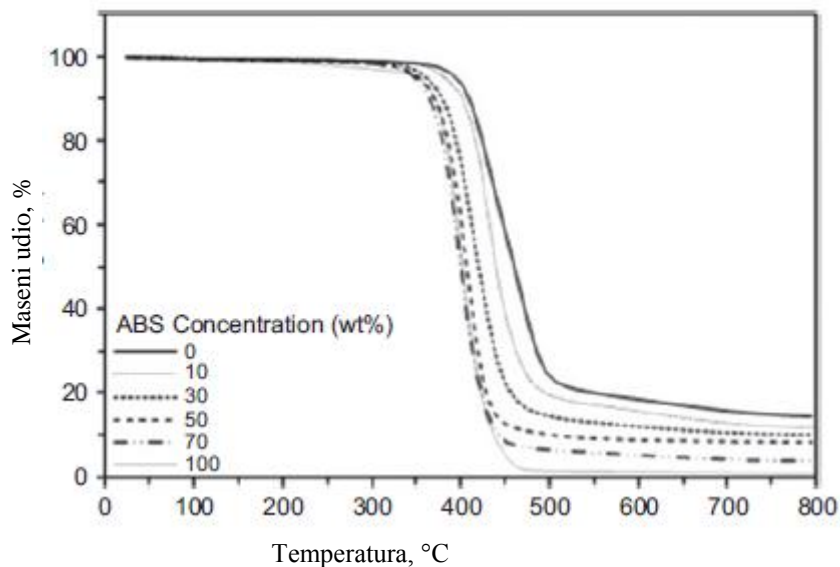


**Slika 36.** TG i DTG krivulje za Z-HIPS

**Tablica 3.** Prikaz temperatura početka gubitka masa  
(0,5 %, 1 %, 2 %, 3 % i 5 %)

|                                | Masa   |       |       |       |       |
|--------------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|
|                                | 99,5 % | 99 %  | 98 %  | 97 %  | 95 %  |
| <b><i>T</i> (LDPE), °C</b>     | 251,4  | 262,9 | 285,4 | 303,5 | 329,5 |
| <b><i>T</i> (HDPE), °C</b>     | 260,8  | 274,6 | 300,2 | 315,7 | 331,6 |
| <b><i>T</i> (ABS+GOLD), °C</b> | 255,7  | 289,2 | 327,2 | 344,2 | 363,3 |
| <b><i>T</i> (Z-PCABS), °C</b>  | 271,9  | 312,4 | 350,5 | 366,5 | 383,0 |
| <b><i>T</i> (Z-PETG), °C</b>   | 318,9  | 350,4 | 369,4 | 377,4 | 385,4 |
| <b><i>T</i> (Z-ULTRAT), °C</b> | 222,0  | 266,5 | 312,5 | 337,0 | 361,0 |
| <b><i>T</i> (Z-ABS), °C</b>    | 261,4  | 303,4 | 335,0 | 347,5 | 361,5 |
| <b><i>T</i> (Z-GLASS), °C</b>  | 299,3  | 338,3 | 362,8 | 372,8 | 383,3 |
| <b><i>T</i> (Z-HIPS), °C</b>   | 258,4  | 282,9 | 306,4 | 320,4 | 337,4 |

Iz termograma dobivenih termogravimetrijskom analizom polimera određene su temperature početka pirolize ispitivanih uzoraka iz 0,5 %, 1 %, 2 %, 3 % i 5 %-tnog gubitka mase. Najstabilnijim materijalima pokazali su se Zortrax-ovi filamenti Z-PCABS, Z-PETG i Z-GLASS jer toplinska razgradnja navedenih polimera započinje na višim temperaturama u odnosu na ostale uzorke.

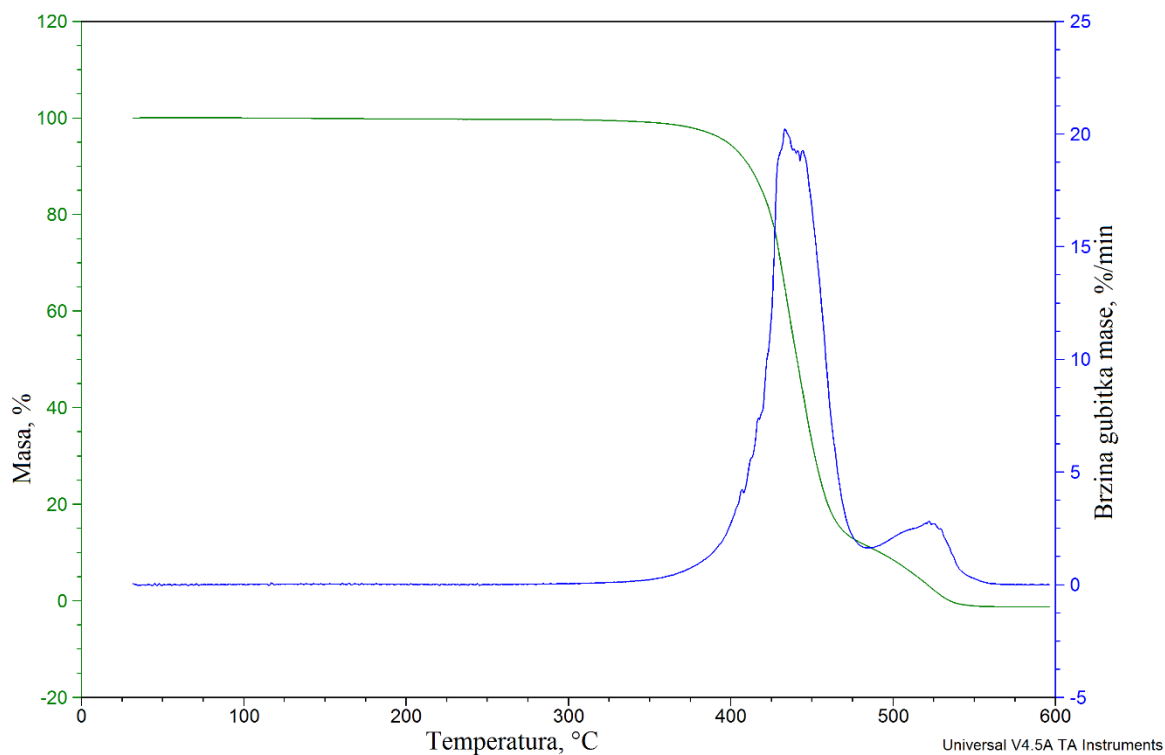


**Slika 37.** Rezultati TGA za mješavinu PC/ABS sa različitim udjelima ABS-a.<sup>61</sup>

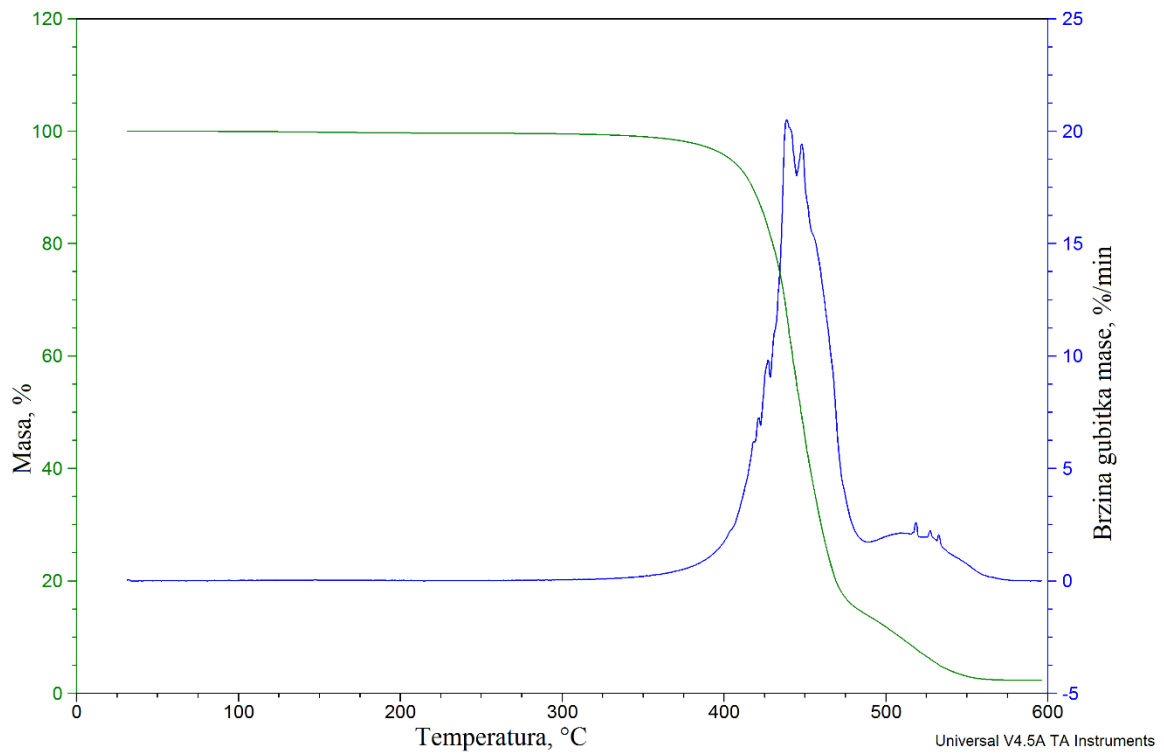
Slika 37. prikazuje termogravimetrijske krivulje čistih polimera polikarbonata (PC) i akrilonitril/butadien/stirena (ABS), te njihovih mješavina s različitim udjelima ABS. Analiza je provedena u određenom temperaturnom području, od sobne temperature ( $\approx 22\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) do  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  u struji dušika i brzini zagrijavanja  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . Prema ovom istraživanju<sup>61</sup> ustanovljeno je da toplinska stabilnost ABS-a značajno niža u odnosu na PC, te je preostala masa ovog polimera na temperaturi  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  oko 15 % veća od mase ABS-a na istoj temperaturi. Odnosno, povećanjem udjela ABS-a u mješavini smanjuje se toplinska stabilnost materijala. Miješanjem ova dva polimera omogućuje se razvoj materijala sa selektivno poboljšanim svojstvima što rezultira nastankom toplinski i mehanički stabilnim, te fleksibilnim polimernim materijalom. Preporuka je da se ABS umiješava u manjoj koncentraciji u odnosu na PC kako bi se ostvarila veća toplinska stabilnost polimerne mješavine. U ovom radu ispitivani Z-PCABS, udjela ABS-a 55 % do 65 %, pokazao se toplinski najstabilnijim polimerom.



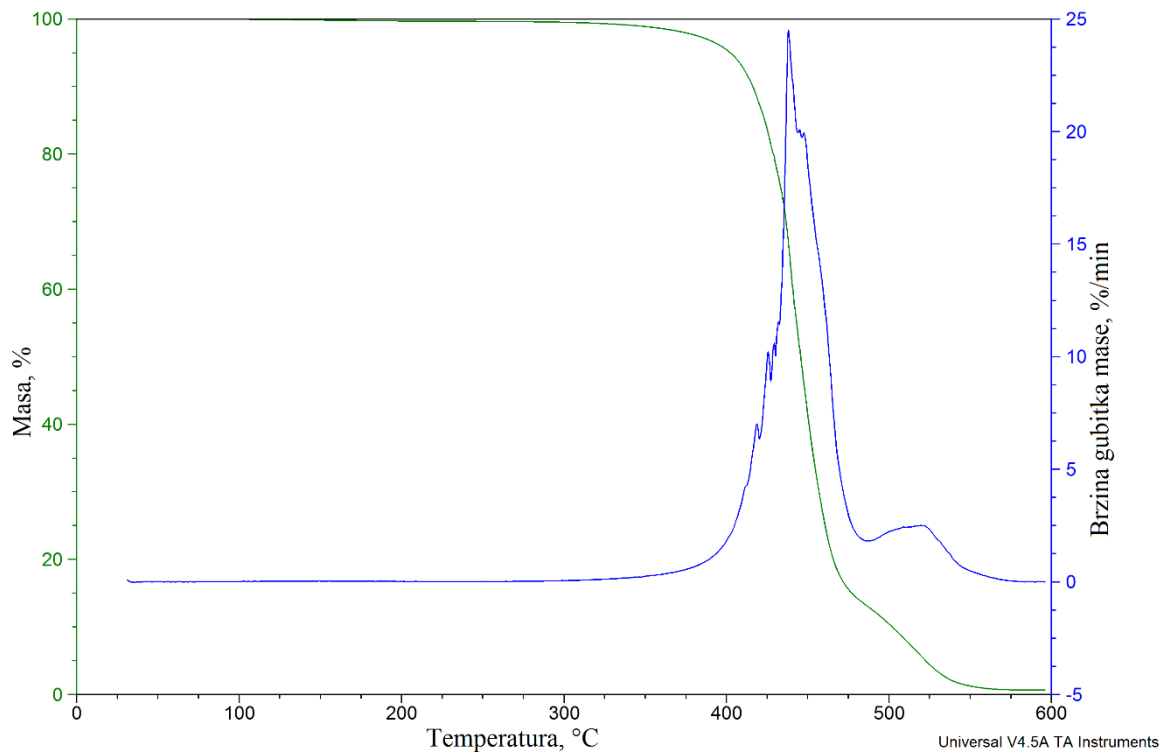
Na slikama 38. do 42. prikazane su TG i DTG krivulje pripremljenih polimernih kompozita s različitim udjelima punila  $\text{TiO}_2$ . Iz dobivenih termograma određene su temperature početka pirolize uzoraka iz 0,5 %, 1 %, 2 %, 3 % i 5 %-tnog gubitka mase i prikazane u tablici 4.



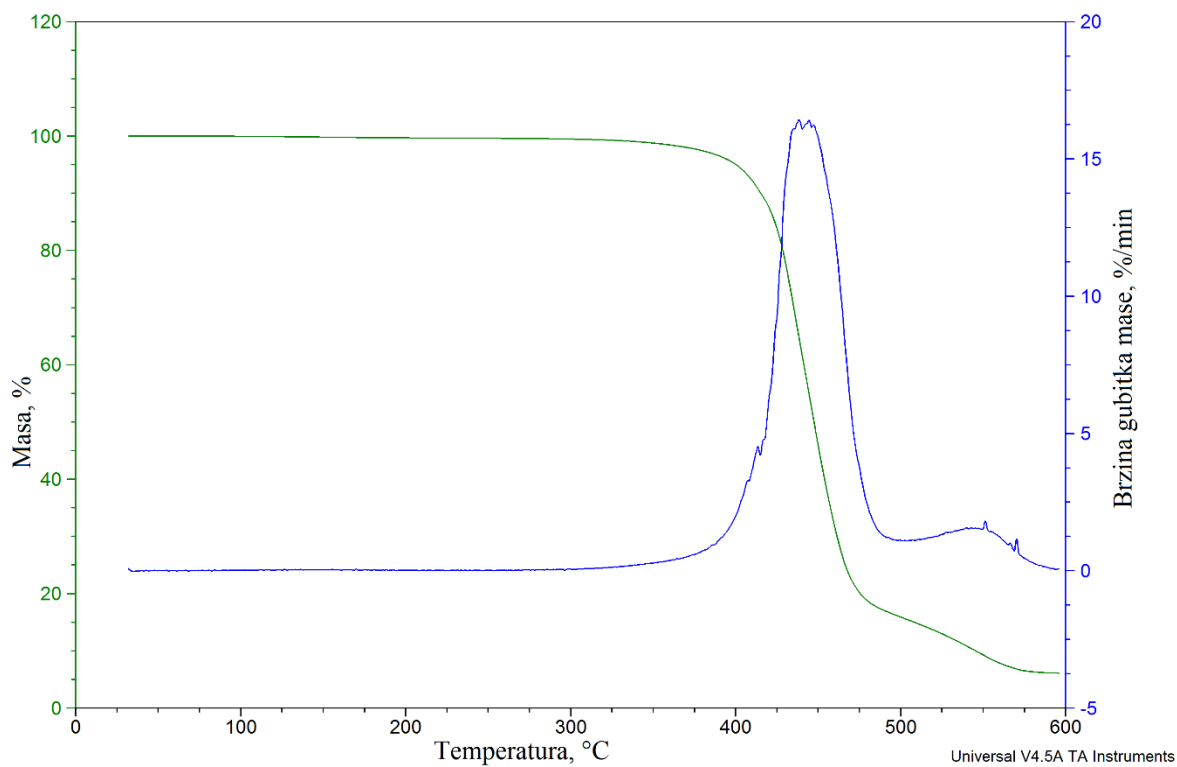
**Slika 38.** TG i DTG krivulje za Z-GLASS ekstrudirani



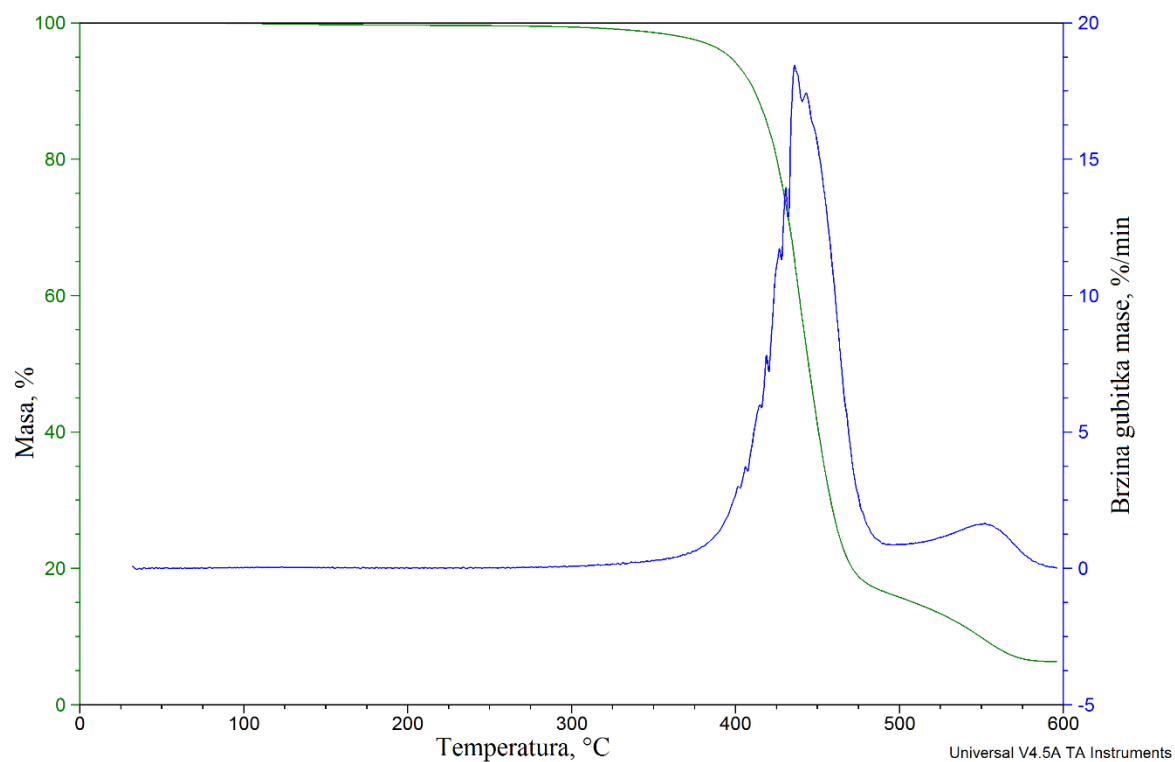
**Slika 39.** TG i DTG krivulje za Z-GLASS + 1 % TiO<sub>2</sub>



**Slika 40.** TG i DTG krivulje za Z-GLASS + 5 % TiO<sub>2</sub>



**Slika 41.** TG i DTG krivulje za Z-GLASS + 7,5 % TiO<sub>2</sub>

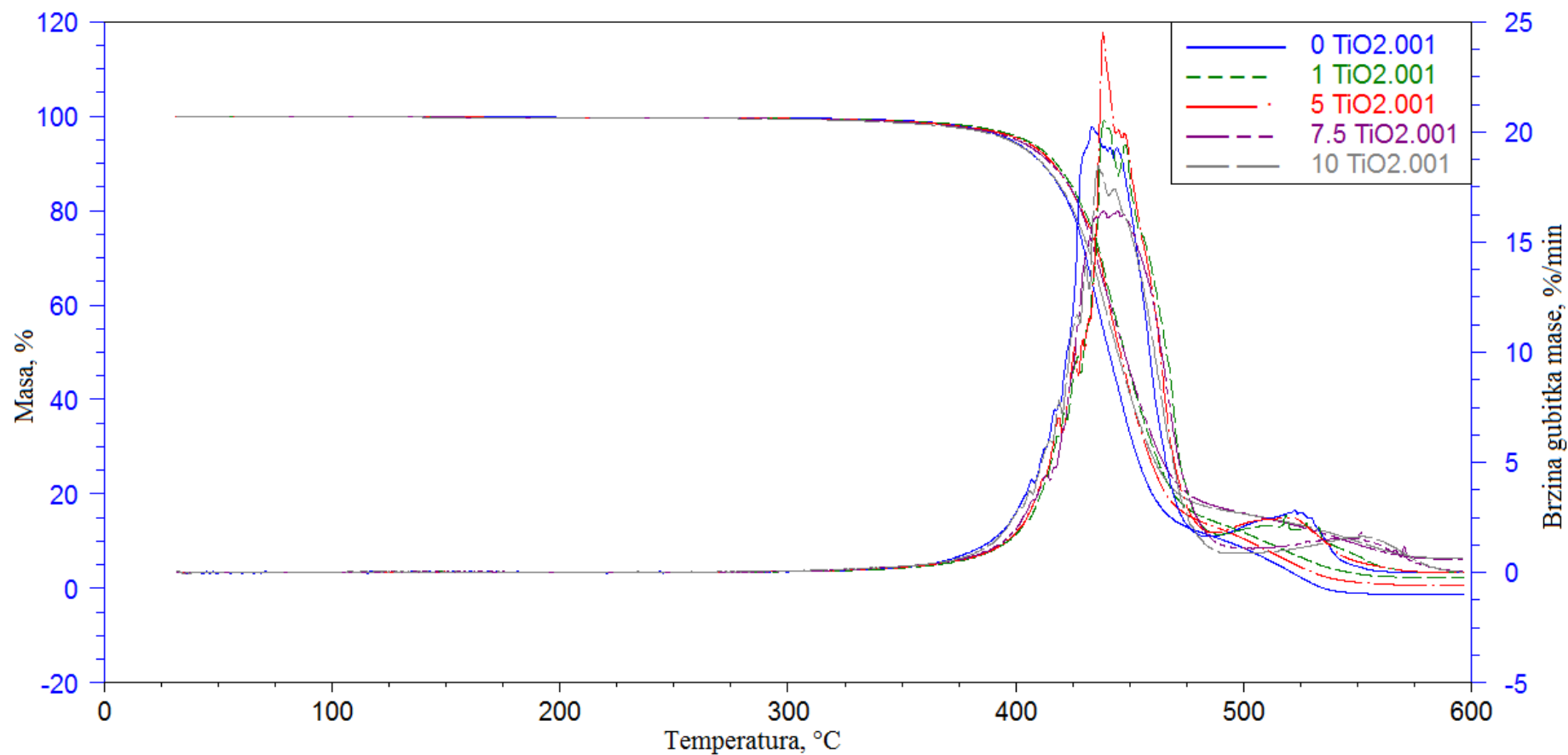


**Slika 42.** TG i DTG krivulje za Z-GLASS + 10 % TiO<sub>2</sub>

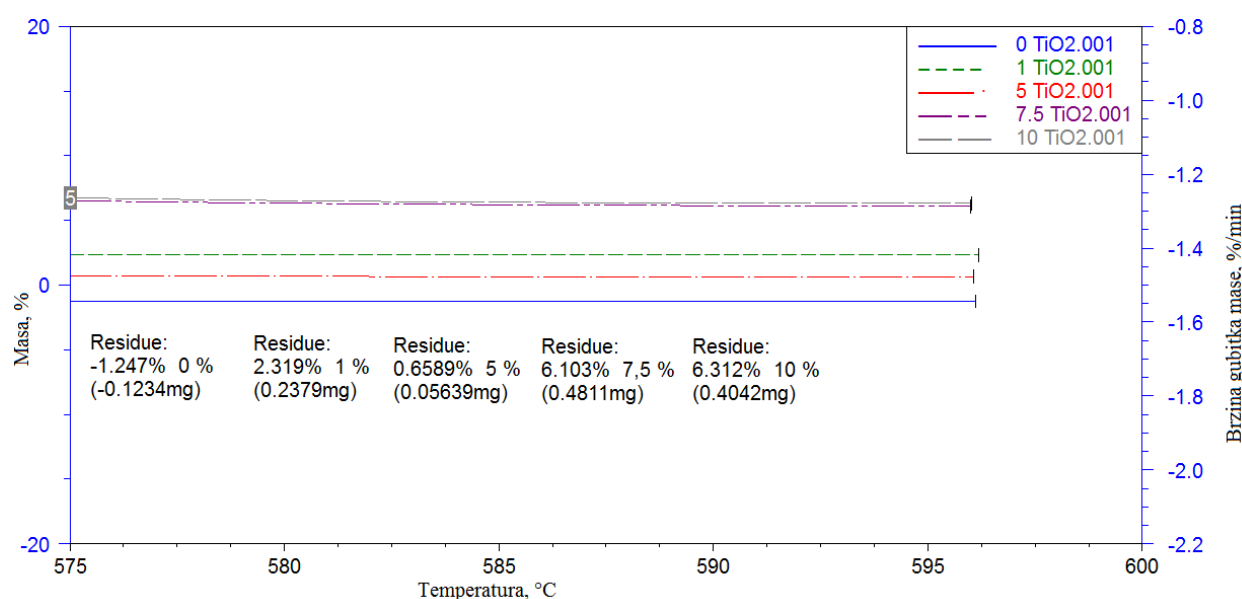
**Tablica 4.** Prikaz temperatura početka gubitka masa  
(0,5 %, 1 %, 2 %, 3 % i 5 %) čistog Z-GLASS-a i polimernih kompozita

|   | Masa   |       |       |       |       |
|---|--------|-------|-------|-------|-------|
|   | 99,5 % | 99 %  | 98 %  | 97 %  | 95 %  |
| <b><i>T</i> (Z-GLASS komercijalni), °C</b>            | 299,3  | 338,3 | 362,8 | 372,8 | 383,3 |
| <b><i>T</i> (Z-GLASS ekstrudirani), °C</b>            | 295,5  | 349,8 | 375,4 | 386,6 | 397,7 |
| <b><i>T</i> (Z-GLASS + 1 % TiO<sub>2</sub>), °C</b>   | 303,6  | 349,6 | 377,1 | 389,6 | 403,8 |
| <b><i>T</i> (Z-GLASS + 5 % TiO<sub>2</sub>), °C</b>   | 287,1  | 345,4 | 374,1 | 387,9 | 402,0 |
| <b><i>T</i> (Z-GLASS + 7,5 % TiO<sub>2</sub>), °C</b> | 294,4  | 339,3 | 368,6 | 383,6 | 400,1 |
| <b><i>T</i> (Z-GLASS + 10 % TiO<sub>2</sub>), °C</b>  | 260,3  | 332,8 | 366,4 | 381,9 | 396,4 |

Iz podataka prikazanih u tablici 4. vidljivo je da se dodatkom punila ne utječe znatno na toplinsku stabilnost polimernog materijala jer su temperature pirolize za sve pripremljene kompozite te čisti (ekstrudirani) i komercijalni Z-GLASS približno jednake pri očitanim gubicima masa. Slika 43. prikazuje TG i DTG krivulje čistog Z-GLASS-a i polimernih kompozita s različitim udjelima TiO<sub>2</sub>.



**Slika 43.** TG i DTG krivulje polimernih kompozita i čistog Z-GLASS-a



**Slika 44.** Maseni ostatak nakon pirolize, trend prirasta prati udio  $\text{TiO}_2$

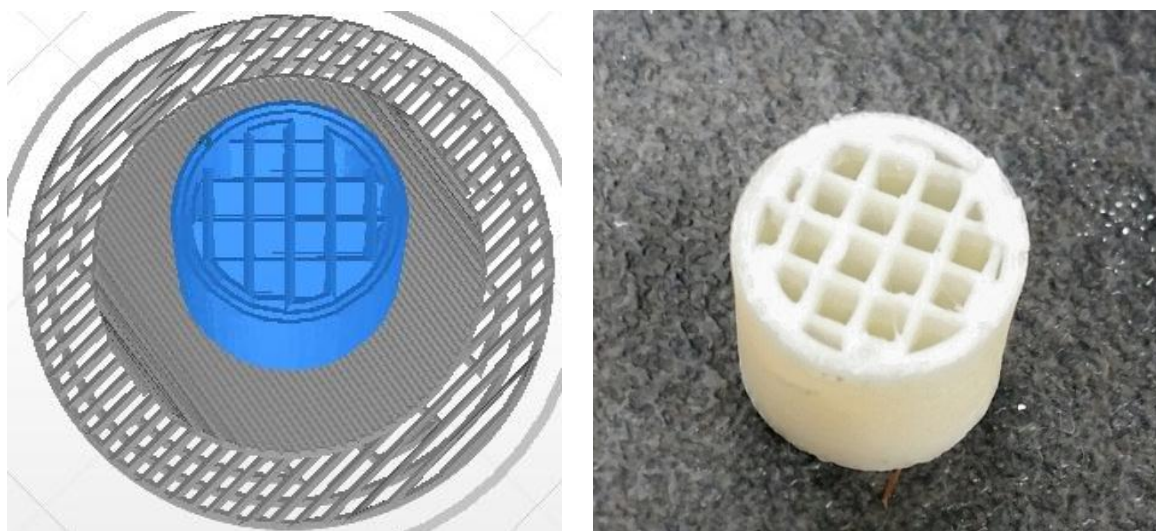
**Tablica 5.** Maseni ostatak na kraju TG analize

|  | $w(\text{TiO}_2)$ , % |
|--|-----------------------|
| <b>Z-GLASS ekstrudirani</b>                      | -1,25                 |
| <b>Z-GLASS + 1 % <math>\text{TiO}_2</math></b>   | 2,32                  |
| <b>Z-GLASS + 5 % <math>\text{TiO}_2</math></b>   | 0,66                  |
| <b>Z-GLASS + 7,5 % <math>\text{TiO}_2</math></b> | 6,10                  |
| <b>Z-GLASS + 10 % <math>\text{TiO}_2</math></b>  | 6,31                  |

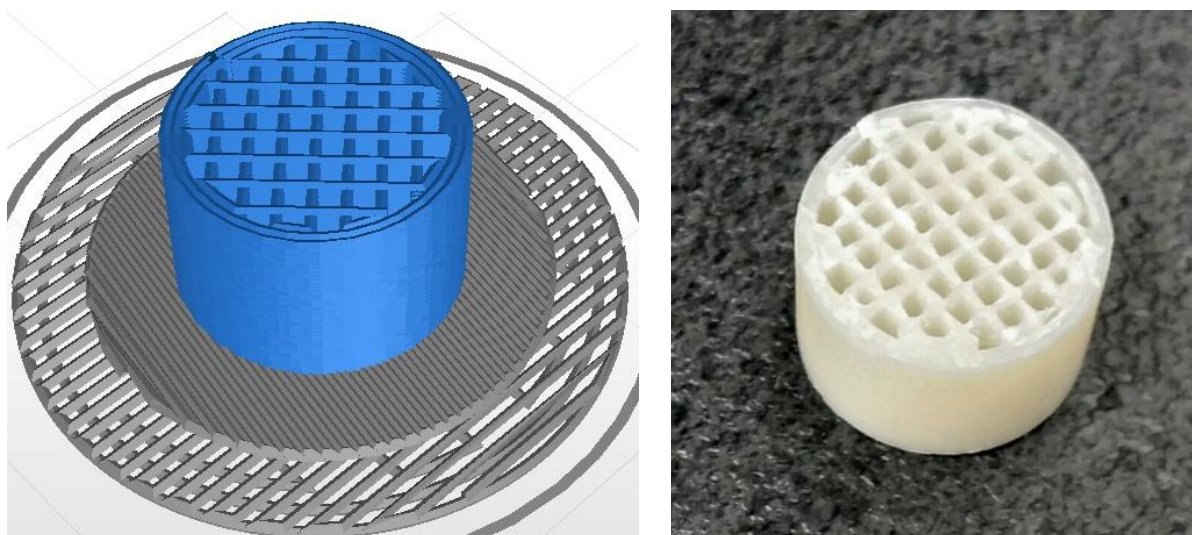
Slika 44. i tablica 5. prikazuju maseni ostatak nakon provedene TGA analize. Teoretski, izmjereni maseni ostatak uzorka nakon provedene TGA analize morao bi odgovarati zbroju masenih udjela punila u pripremljenim polimernim kompozitima jer su dodani  $\text{TiO}_2$ , a i u filamentu od prije prisutna staklena vlakna (prema specifikaciji od 8 % do 12 %), toplinski stabilni na temperaturama preko 600 °C. Polimerna matrica i organski dodatci bi svi trebali u potpunosti pirolizirati na temperaturama preko 550 °C. Druga važna činjenica koju treba uzeti u obzir pri interpretaciji je da su za ispitivanje uzeti vrlo mali komadi pripremljenih polimernih kompozita u kojima nije sigurno da imamo homogenu raspodjelu anorganskih dodataka u polimernoj matrici. Uz to, iz tablice 5. vidljivo je da čisti

(ekstrudirani) Z-GLASS pokazuje negativnu masu uzorka na kraju analize, čime se dokazuje da i sam uređaj generira određenu grešku pri vaganju. Iz navedenih razloga može se objasniti i zašto ne postoji linearna ovisnost masa uzoraka u tablici 5.

#### 4.2. Izrađeni testni nosači i rezultati testova postojanosti oblika na povišenim temperaturama

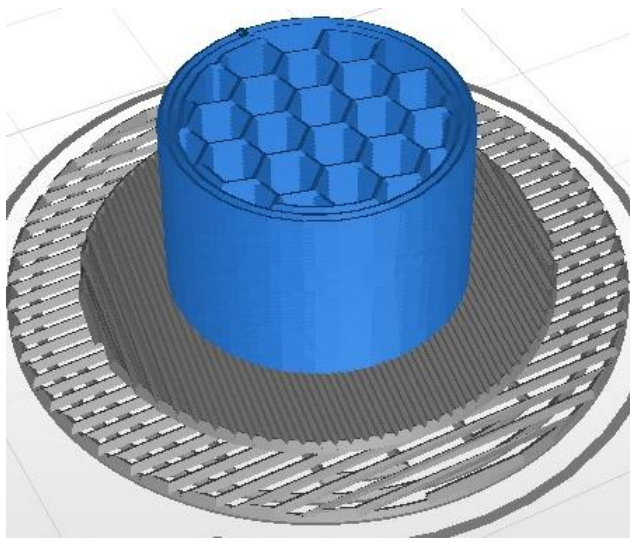


**Slika 45.** Prikaz 3D-modela i konačnog proizvoda kvadratne strukture, 40 %-tne gustoće punjenja

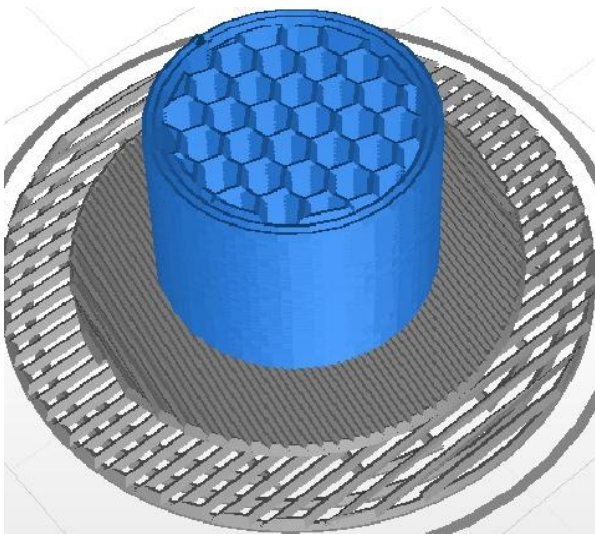


**Slika 46.** Prikaz 3D-modela i konačnog proizvoda kvadratne strukture, 50 %-tne gustoće punjenja



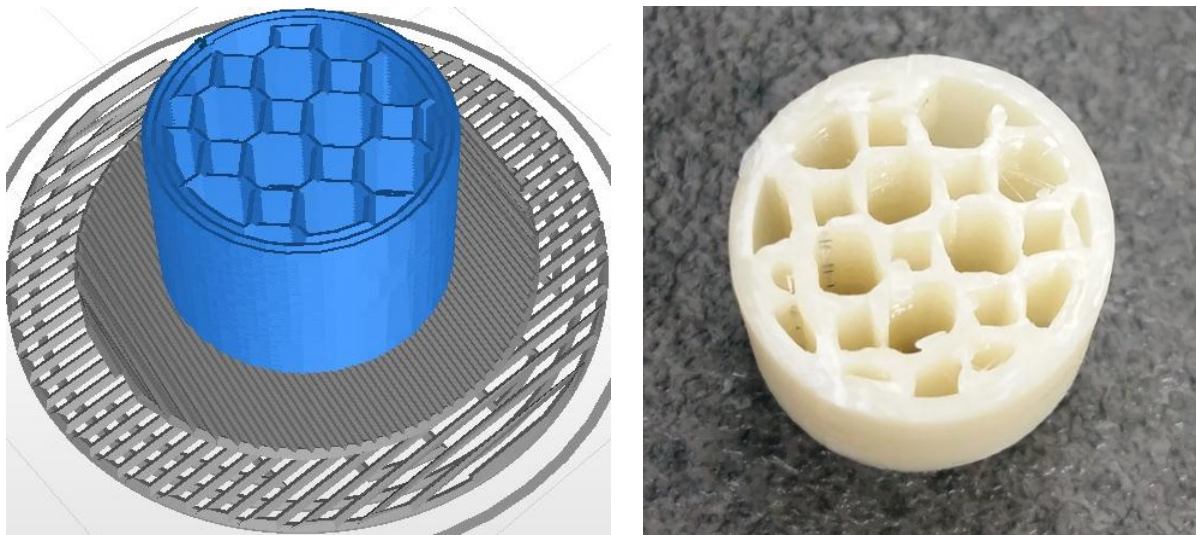


**Slika 47.** Prikaz 3D-modela i konačnog proizvoda sačaste strukture, 30 %-tne gustoće punjenja



**Slika 48.** Prikaz 3D-modela i konačnog proizvoda sačaste strukture, 40 %-tne gustoće punjenja





**Slika 49.** Prikaz 3D-modela i konačnog proizvoda strukture s naizmjenično formiranim većim osmerokutima i manjim kvadratima, 40 %-tne gustoće punjenja

Prilikom samog dimenzioniranja bilo je potrebno podesiti visinu proizvoda veću od potrebne jer se tijekom ispisivanja formiraju kapice sa obje strane nosača, koje je po završetku potrebno ručno ukloniti (slika 50.). Na slikama od 45. do 49. (lijevo) prikazani su izrađeni 3D-modeli testnih nosača u Z-Suite računalnom programu s podešenim parametrima poput dimenzija, gustoće punjenja i strukture punjenja unutar stjenke. Desno su prikazani konačni proizvodi izrađeni od polimernog materijala Z-PCABS, zadanih karakteristika. Najstabilnijima su se pokazale sačasta struktura 30 %-tne gustoće punjenja (engl. *infill*) i kvadratna struktura (*infill* 40 %), jer su ovi proizvodi izgledom i najbližiji svojstvenom 3D-modelu uz najmanju deformaciju kanalića. Najveće odstupanje od zadanog modela pokazala je struktura s naizmjenično formiranim većim osmerokutima i manjim kvadratima, što posljedično ima i veće deformacije unutar kreiranog oblika (slika 49.).



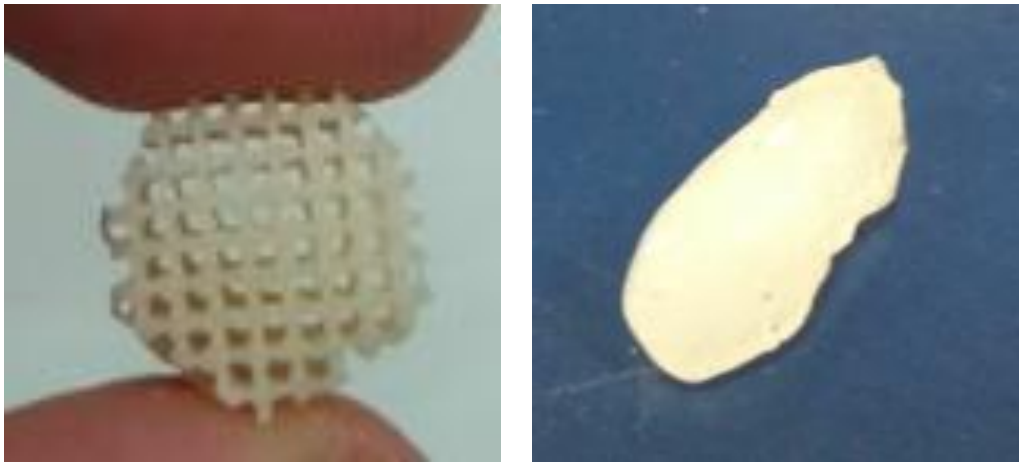
**Slika 50.** Testni polimerni nosač s formiranom kapicom

Budući da termogravimetrijskom analizom nije moguće utvrditi dolazi li do deformacije ili pogoršanja uporabnih svojstava polimernih materijala blokiranjem i začepljenjem kanala što znatno utječe na učinkovitost monolitnog nosača katalizatora u reaktoru, izrađeni su testni nosači od odabranih polimera na kojima su provedeni testovi postojanosti oblika na povišenim temperaturama, na način opisan u poglavlju 3.2.3. S obzirom na to da su se polimeri Z-PCABS i Z-GLASS pokazali toplinski stabilnim na povišenim temperaturama uz prihvatljivi gubitak mase (0,5 % do 2 %) zagrijavani su u laboratorijskoj peći na visokim temperaturama 300 °C i 350 °C pod pretpostavkom da ne bi trebalo doći do degradacije materijala. Međutim, nakon grijanja materijala na definiranim temperaturama u određenom vremenskom intervalu (90 min.), rezultat za oba polimera bio je isti, rastalili su se, potamnili i degradirali (slika 51.).



**Slika 51.** Prikaz Z-PCABS i Z-GLASS nosača nakon zagrijavanja na 300 °C i 350 °C

Dalje su provedeni testovi na isti način, ali pri nižim temperaturama. Nosač izrađen od polimera Z-PCABS grijan je na temperaturi 200 °C, pri kojoj materijal nije degradirao, ali je znatno omekšao. Zatim je temperatura peći podešena na 150 °C za nosač od spomenutog polimera što je rezultiralo vrlo stabilnim i nepromijenjenim oblikom (slika 52. a)), dok nosač izrađen od Z-GLASS-a pri toj temperaturi nije promijenio boju, ali je izgubio prvobitni oblik i omekšao (slika 52. b)).



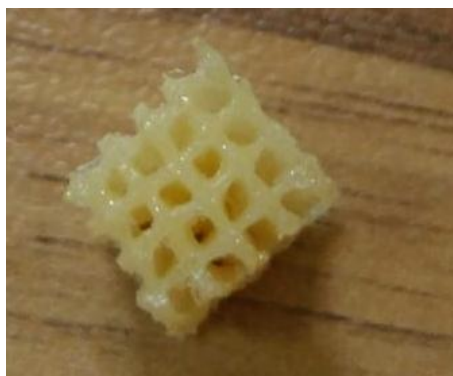
a)

b)

**Slika 52.** Prikaz testnih nosača nakon zagrijavanja na 150 °C:

a) Z-PCABS, b) Z-GLASS

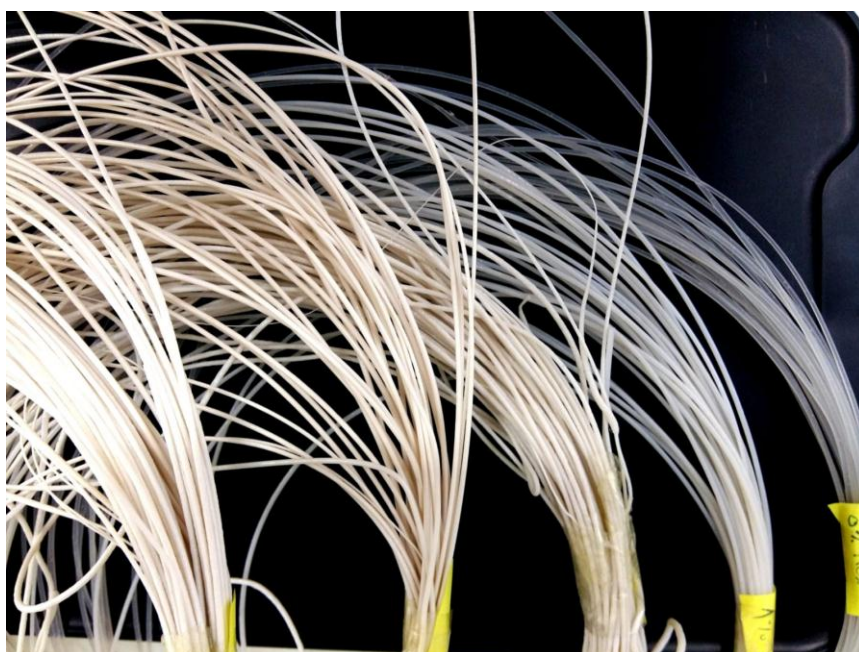
Taj isti nosač Z-PCABS testiran je i na temperaturu od 170 °C pri kojoj je također omekšao. Nakon toga, na takav nosač tehnikom uranjanja (engl. *dip-coating*) nanesen je sloj sol-gel sustava načinjenog od tetraetoksisilana (TEOS), klorovodične kiseline (HCl) i etanola kako bi dodatno poboljšao temperaturnu stabilnost polimera, te je zagrijavan na istoj temperaturi (170 °C). Kao rezultat dobio se stabilan i nepromijenjen nosač. Ispitivanjima razgradnje benzena, toluena, etilbenzena i izomera ksilena (BTEX spojeva), pokazalo se da pri toj temperaturi dolazi do vrlo značajne razgradnje onečišćujućih komponenti, od kojih su konverzija toluena, etil-benzena i ksilena bile preko 98 %, dok je konverzija benzena bila oko 83 %. Isti postupak ponovljen je i na 180 °C, ali je došlo do deformacije kanalića unutar nosača (slika 53.).



**Slika 53.** Obloženi Z-PCABS nosač nakon zagrijavanja na 180 °C

### 4.3. Priprave filamenata s umiješanim TiO<sub>2</sub> u polimernu matricu

Dvopužnim ekstruderom Rondol pripremljeni su ekstrudati čistog polimera i četiri vrste kompozita, koji u većinskom udjelu sadrže materijal Z-GLASS, a međusobno se razlikuju po masenom udjelu TiO<sub>2</sub> kao što je to navedeno u poglavlju 3.2.4. Dobiveni kompoziti i čisti polimer pojedinačno su dozirani u jednopužni ekstruder Noztek Pro kako bi se dobili filamenti pogodni za 3D-ispis i druga ispitivanja. Na početku ekstrudiranja zadana temperatura iznosila je oko 220 °C te je postavljen izvlakač, koji služi za izravnavanje i oblikovanje filamenta, na brzinu od 27 mm s<sup>-1</sup> do 35 mm s<sup>-1</sup>. Povećanjem koncentracije TiO<sub>2</sub>, kompozitni materijal koji izlazi iz dizne sve više zadržava toplinu izvan mlaznice. U uzorcima s većom koncentracijom punila nije bilo moguće koristiti izvlakivač za dobivanje jednolikih filamenta jer bi se polimerni materijal, budući da je još uvijek u omekšanom stanju, deformirao prilikom prolaska kroz izvlakivač. Za pripremu filamenata ovih uzoraka, izvlakivač je uklonjen i nastavljeno je ručno izvlačenje materijala. Ispitivani materijali s 5 %, 7,5 % i 10 % TiO<sub>2</sub> ekstrudirani su u uvjetima niže temperature od 200 °C do 205 °C kako bi se smanjila brzina izlaska filamenta. Kao rezultat dobiveni su filamenti različitih koncentracija punila TiO<sub>2</sub>, što se može vidjeti i po intenzitetu njihovog obojenja na slici 54. Filament čistog polimera sličan je komercijalnom Z-GLASS-u odnosno bezbojan je (na slici 54. prvi filament s desne strane), dok se povećanjem koncentracije fotokatalizatora TiO<sub>2</sub> P25 (voluminozan bijeli prah) povećava i intenzitet bijele boje.



**Slika 54.** Dobiveni filamenti s različitim masenim udjelima TiO<sub>2</sub>  
(s lijeva na desno 10 %, 7,5 %, 5 %, 1 % i 0 %)

Mjerenjem vanjskih promjera duž dobivenih filamentata pomičnim mjerilom, uočeno je da su na većini dijelova filamenti poprimili elipsoidni oblik, što znatno utječe na 3D-ispis materijala, zbog nemogućnosti pisača da primi umetnuti filament i ekstrudira ga na podlogu. Odnosno, željeni promjer 3D-pisača M200 je 1,75 mm.<sup>60</sup> Filamenti su ponovno usitnjeni na sjeckalici te pojedinačno dozirani u ekstruder Noztek Pro, ali ovaj put u drugačijim uvjetima. Polimerni materijal koji sadrži čisti Z-GLASS ekstrudiran je pri početnoj temperaturi 165 °C, ali tijekom procesa izrade filamenta došlo je do aglomeriranja granula polimera te je temperatura povišena do 185 °C kako bi se istisnuo sav materijal. Kompozitni materijali s udjelom TiO<sub>2</sub> 1 % i 5 % ekstrudirani su u istim početnim temperaturnim uvjetima (165 °C) uz zagrijavanje do 190 °C pred kraj izrade, zbog aglomeriranja. Kompoziti s većim udjelima punila (7,5 % i 10 %) ekstrudirani su u uvjetima nižih temperatura. Temperatura izrade filamenta koji sadrži 7,5 % TiO<sub>2</sub> iznosila je 155 °C do 160 °C, a filamenta s 10 % TiO<sub>2</sub> 150 °C do 155 °C. Svi filamenti su ekstrudirani tako da padaju pod utjecajem gravitacije kako bi se izbjegla mogućnost deformacije oblika prije nego se filament ohladi, te su tijekom izrade filamenti pri izlazu iz dizne hlađeni dvostruko, odnosno ventilatorom koji se nalazi u sklopu ekstrudera te ručno, fenom. Promjeri dobivenih filamentata mjereni su pomičnim mjerilom svakih 1 cm do 2 cm, a rezultati su prikazani u tablici 6. Najboljim se pokazao kompozitni materijal koji sadrži 10 % TiO<sub>2</sub> jer su izmjerene veličine promjera, navedene u tablici, raspodijeljene po dužini filamenta od 5 m, dok materijal sa 7,5 % TiO<sub>2</sub> u većinskom dijelu filamenta ima neuniformno raspodijeljen promjer (1,50 mm do 1,95 mm) što nije pogodno za 3D-ispis, odnosno samo 1 m filamenta ima vrijednosti koje pogoduju 3D-pisaču.

**Tablica 6.** Promjeri filamentata nakon ponovljenog ekstrudiranja na dijelovima koji su pogodni za 3D-ispis

| Materijal                        | Promjer, mm |
|----------------------------------|-------------|
| Z-GLASS ekstrudirani             | 1,68 – 1,76 |
| Z-GLASS + 1 % TiO <sub>2</sub>   | 1,73 – 1,77 |
| Z-GLASS + 5 % TiO <sub>2</sub>   | 1,67 – 1,80 |
| Z-GLASS + 7,5 % TiO <sub>2</sub> | 1,68 – 1,78 |
| Z-GLASS + 10 % TiO <sub>2</sub>  | 1,72 – 1,77 |



Dobiveni filamenti su korišteni za 3D-ispis monolitnih nosača s ugrađenom katalitički aktivnom komponentom  $\text{TiO}_2$  gdje su podešeni bazni uvjeti ispisa istovjetni onima za komercijalni Z-GLASS, osim u slučaju ispisa s filamentom koji sadrži 10 %  $\text{TiO}_2$  gdje je pri tim uvjetima došlo do razmazivanja materijala tijekom ispisa te je temperatura ekstrudiranja povišena za 10 °C, a brzina ispisa smanjena za 3 %. Gustoća punjenja kvadratne strukture za sve materijale iznosila je 40 %, dok je promjer stjenke bio 13 mm. Iako promjeri dobivenih filamenata odstupaju 0,03 % do % 0,05 od željenog promjera 3D-pisača M200 uspješno su izrađeni monolitni nosači s ugrađenim katalizatorom prikazani na slici 55.



**Slika 55.** Izrađeni monolitni katalizatori od kompozitnog materijala Z-GLASS +  $\text{TiO}_2$  različitih koncentracija (s lijeva na desno: 0 %, 1 %, 5 %, 7,5 % i 10 %)

#### 4.4. Mehanička svojstva

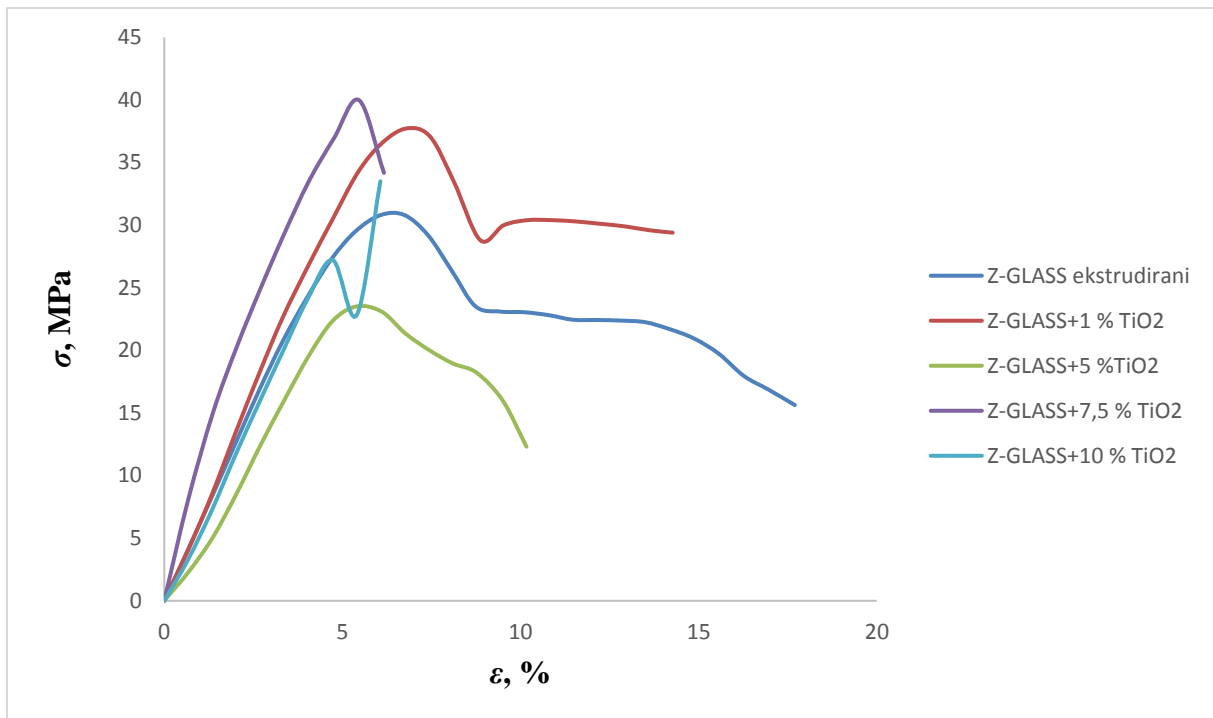
Rezultati mehaničkih ispitivanja epruveta dobivenih prešanjem na način opisan u poglavlju 3.2.5., prikazani su u tablici 7.

**Tablica 7.** Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava

| Uzorak                                     | Vlačna<br>čvrstoća, $\sigma_M$<br>(N mm <sup>-2</sup> ) | Istezanje<br>kod vlačne<br>čvrstoće,<br>$\epsilon_M$ (%) | Naprezanj<br>e kod<br>loma, $\sigma_B$<br>(N mm <sup>-2</sup> ) | Istezanje<br>kod loma,<br>$\epsilon_B$ (%) | Youngov<br>modul, E<br>(N mm <sup>-2</sup> ) | Rad<br>loma,<br>W (N m) |
|--|---|--|---|--|--|-------------------------|
| <b>Z-GLASS<br/>ekstrudirani</b>            | 26,9 ± 1,4  | 9,5 ± 1,3  | 17,7 ± 0,2  | 17,8 ± 4,9                                 | 714 ± 44                                     | 1,2 ±<br>0,4            |
| <b>Z-GLASS +<br/>1 % TiO<sub>2</sub></b>   | 31,8 ± 2,3  | 10,2 ± 0,7   | 24,5 ± 5,3  | 18,5 ± 7,9                                 | 719 ± 103                                    | 1,6 ±<br>0,7            |
| <b>Z-GLASS +<br/>5 % TiO<sub>2</sub></b>   | 11,0 ± 13,8   | 9,5 ± 3,5  | 16,5 ± 6,8  | 7,2 ± 2,6                                  | 583 ± 17                                     | 0,5 ±<br>0,2            |
| <b>Z-GLASS +<br/>7,5 % TiO<sub>2</sub></b> | 35,6 ± 8,9  | 5,3 ± 0,4  | 32,1 ± 6,3  | 5,3 ± 0,8                                  | 825 ± 125                                    | 0,4 ±<br>0,2            |
| <b>Z-GLASS +<br/>10 % TiO<sub>2</sub></b>  | 29,6 ± 1,2  | 4,0 ± 1,6  | 31,6 ± 6,6  | 4,8 ± 1,9                                  | 713 ± 48                                     | 0,2 ±<br>0,1            |

Iz rezultata ispitivanja mehaničkih svojstava vidljivo je da se povećanjem udjela fotokatalizatora TiO<sub>2</sub> smanjuje postotak istezanja kod vlačne čvrstoće i loma epruvete. Istezanje kod loma epruvete najmanje je za polimerni kompozit koji sadrži najveći udio punila (10 %), odnosno povećanjem udjela TiO<sub>2</sub> dolazi do povećanja krtosti materijala zbog čega materijal brže puca bez velike deformacije. Međutim, dodatak punila ne utječe znatno na čvrstoću materijala budući da su vrijednosti vlačne čvrstoće slične za sve uzorke, osim polimernog kompozita koji sadrži 5 % punila. Prilikom prešanja i rezanja epruveta za ispitivanje mehaničkih svojstava primijećeno je da uzorak s 5 % TiO<sub>2</sub> sadrži mjehuriće zraka što utječe na čvrstoću materijala, odnosno najmanje je naprezanje potrebno da dođe do loma epruvete. Rad loma za svaki materijal računa se iz površine područja ograničenog krivuljom ovisnosti naprezanja o istezanju i direktno je povezan sa žilavosti materijala. Povećanjem udjela punila, smanjuje se rad loma materijala, a samim time i njegova žilavost.

Slika 56. prikazuje grafičku ovisnost naprezanja o istezanju čistog (ekstrudiranog) Z-GLASS-a i pripremljenih kompozitnih materijala različitih udjela punila TiO<sub>2</sub>.



**Slika 56.** Grafički prikaz ovisnosti napreznja o istežanju pripremljenih polimernih materijala s različitim udjelima TiO<sub>2</sub>

#### 4.5. Viskoznost polimernih kompozita

Ispitana je brzina masenog protoka (MFR) za komercijalni Z-GLASS, ekstrudirani čisti Z-GLASS, te polimerne kompozite gdje je u polimernu matricu Z-GLASS ugrađena katalitički aktivna tvar (TiO<sub>2</sub>) u različitim masenim udjelima (1 %, 5 %, 7,5 % i 10 %). Pretpostavka je da će povećanjem koncentracije punila zbog povećanih steričkih smetnji doći do povećanja viskoznosti uzoraka odnosno smanjenja masenog protoka. Mjerenjem MFR-a na temperaturi 250 °C prati se utjecaj dodatka punila na viskoznost polimernih materijala u odnosu na referentni uzorak.

U tablici 8. prikazani su rezultati ispitivanja masenog protoka za sve materijale računat na način opisan u poglavlju 3.2.6. i izražava se kao masa uzorka koja je u 10 minuta pri određenoj temperaturi i masi utega izašla iz grijanog spremnika.



**Tablica 8.** Ispitana brzina masenog protoka Z-GLASSA-a i njegovih kompozita

| Polimerni materijal                    | <i>m</i> , g | <i>t</i> , s | MFR, g (10 min) <sup>-1</sup> |
|--|--------------|--------------|-------------------------------|
| <b>Z-GLASS komercijalni</b>            | 2,85         | 55           | 31,09                         |
| <b>Z-GLASS ekstrudirani</b>            | 3,04         | 47           | 38,81                         |
| <b>Z-GLASS + 1 % TiO<sub>2</sub></b>   | 2,66         | 33           | 48,36                         |
| <b>Z-GLASS + 5 % TiO<sub>2</sub></b>   | 3,75         | 50           | 45,00                         |
| <b>Z-GLASS + 7,5 % TiO<sub>2</sub></b> | 2,85         | 32           | 53,44                         |
| <b>Z-GLASS + 10 % TiO<sub>2</sub></b>  | 4,86         | 34           | 85,76                         |

Iz podataka prikazanih u tablici 8. vidljivo je da rezultati odstupaju od početne pretpostavke što se izravno može povezati s nehomogenom raspodjelom punila TiO<sub>2</sub> P25 unutar male količine uzorka (6 g do 8 g) koja je uzeta za ispitivanje MFR. Također, ponovljeni procesi ekstrudiranja i izlaganja ispitivanih materijala više puta povećanim temperaturama mogu utjecati na svojstva polimernih uzoraka. To se može potvrditi uspoređujući maseni protok komercijalnog Z-GLASS-a i ponovno ekstrudiranog čistog Z-GLASS-a, čiji bi iznos trebao biti približno jednak. Međutim, dolazi do odstupanja ekstrudiranog polimera za 20 % od komercijalnog Z-GLASS-a, odnosno viskoznost polimera se smanjuje preradom polimernog materijala. Najmanju viskoznost pokazuje kompozit s najvećim udjelom punila (10 %), dok najveću viskoznost imaju komercijalni i prerađeni čisti Z-GLASS.

## 5. Zaključak

U ovom radu ispitano je devet komercijalnih polimernih materijala koji se koriste tijekom 3D-ispisa proizvodnjom rastaljenim filamentom (FFF). Provedena je termogravimetrijska analiza polimera te su određene temperature početka pirolize ispitivanih uzoraka. Najstabilnijim materijalima pokazali su se Z-PCABS, Z-PETG i Z-GLASS jer toplinska razgradnja navedenih polimera započinje na višim temperaturama u odnosu na ostale uzorke. Izrađeni su testni monolitni nosači katalizatora kako bi se utvrdilo koja vrsta ispune unutar stjenke je najstabilnija. Najstabilnijima su se pokazale sačasta struktura 30 %-tne gustoće punjenja (engl. *infill*) i kvadratna struktura (*infill* 40 %), jer su ovi proizvodi izgledom i najbližiji svojstvenom 3D-modelu uz najmanju deformaciju kanalića. Budući da termogravimetrijskom analizom nije moguće utvrditi dolazi li do deformacije ili pogoršanja uporabnih svojstava polimernih materijala blokiranjem i začepljenjem kanala, provedeni su testovi postojanosti oblika na povišenim temperaturama u laboratorijskoj peći. Monolitni nosač Z-PCABS pokazao se vrlo stabilnim na temperaturi 150 °C, odnosno nije došlo do deformacije unutar kanalića, dok nosač izrađen od Z-GLASS-a pri toj temperaturi nije promijenio boju, ali je izgubio prvobitni oblik i omekšao. Tehnikom uranjanja (engl. *dip-coating*) na nosač je nanesen sloj sol-gel sustava načinjenog od tetraetoksisilana (TEOS), klorovodične kiseline (HCl) i etanola, te je zagrijavan pri temperaturi 170 °C, a kao rezultat dobio se stabilan i nepromijenjen nosač.

Dvopužnim ekstruderom Rondol pripremljeni su ekstrudati čistog polimera i četiri vrste kompozita, koji u većinskom udjelu sadrže polimer Z-GLASS, a međusobno se razlikuju po masenom udjelu punila TiO<sub>2</sub> P25 (1 %, 5 %, 7,5 %, 10 %). Ekstrudiranjem dobivenih kompozita i čistog polimera pojedinačno u jednopužnom ekstruderu Noztek Pro dobiveni su funkcionalni filamenti pogodni za 3D-ispis monolitnih nosača katalizatora

Provedena je TGA analiza polimernih kompozita koja je pokazala da dodatkom punila nije došlo do značajne promjene toplinske stabilnosti. Treba napomenuti da je za ovu analizu korišten vrlo mali komad uzorka pripremljenih kompozita zbog čega je teško pretpostaviti homogenu raspodjelu punila u polimernoj matrici tj. reprezentativnost uzorka.

Ispitivanjem mehaničkih svojstava funkcionalnih filamenata uočeno je da se povećanjem udjela fotokatalizatora TiO<sub>2</sub> smanjuje postotak istezanje kod vlačne čvrstoće i loma epruvete. Istezanje kod loma epruvete najmanje je za polimerni kompozit koji sadrži najveći udio punila (10 %), odnosno povećanjem udjela TiO<sub>2</sub> dolazi do povećanja krtosti materijala.

Ispitana je brzina masenog protoka (MFR) za komercijalni Z-GLASS, ekstrudirani čisti Z-GLASS, te polimerne kompozite. Najmanju viskoznost pokazuje kompozit s najvećim udjelom punila (10 %), dok najveću viskoznost imaju komercijalni i ekstrudirani čisti Z-GLASS. Dobiveni rezultati mogu se povezati s nehomogenom raspodjelom punila TiO<sub>2</sub> P25 unutar male količine uzorka (6 g do 8 g) koja je uzeta za ispitivanje MFR. Također, ponovljeni procesi ekstrudiranja i izlaganja ispitivanih materijala više puta povišenim temperaturama mogu utjecati na svojstva polimernih uzoraka. Pripremljenim kompozitnim naprednim funkcionalnim filamentima 3D-ispisani su monolitni katalizatori spremni za upotrebu u kemijskim reaktorima.

## 6. Popis simbola i akronima

Simboli korišteni u radu:

|                 |   |  |
|-----------------|---|--|
| $l$             | – | duljina epruvete (m)   |
| $F$             | – | sila (N)   |
| $E$             | – | modul elastičnosti (Youngov modul) (Pa)                          |
| $S_0$           | – | površina poprečnog presjeka ispitivanog tijela (m <sup>2</sup> ) |
| $A$             | – | površina ploče (m <sup>2</sup> )                                 |
| $\frac{dv}{dy}$ | – | gradijent brzine (s <sup>-1</sup> )                              |
| $T$             | – | temperatura (°C)   |
| $m$             | – | masa (kg)  |
| $t$             | – | vrijeme (s)  |

Grčki simboli:

|               |   |                                    |
|---------------|---|------------------------------------|
| $\Delta$      | – | promjena                           |
| $\varepsilon$ | – | ukupno produljenje epruvete (%)    |
| $\sigma$      | – | naprezanje (Pa)                    |
| $\eta$        | – | konstanta proporcionalnosti (Pa s) |
| $\tau$        | – | smično naprezanje (Pa)             |

Akronimi korišteni u radu:

|       |   |  |
|-------|---|--|
| ABS   | – | akrilonitril/butadien/stiren   |
| PC    | – | polikarbonati  |
| HIPS  | – | polistiren visoke žilavosti (engl. <i>High Impact Polystyrene</i> )  |
| PE    | – | polietilen   |
| PE-LD | – | polietilen niske gustoće (engl. <i>Low-density Polyethylene</i> )  |
| PE-HD | – | polietilen visoke gustoće (engl. <i>High-density Polyethylene</i> )  |
| PET-G | – | poli(etilen-tereftalat) obogaćen glikolom  |
| PET   | – | poli(etilen-tereftalat)  |
| 3D    | – | trodimenzionalno   |
| AM    | – | aditivna proizvodnja (engl. <i>Additive Manufacturing</i> )  |
| CAD   | – | engl. <i>Computer-aided design</i>   |
| STL   | – | ekstenzije datoteke od engl. <i>stereolithography</i>  |
| AMF   | – | ekstenzije datoteke od engl. <i>Additive Manufacturing File</i>  |
| SLA   | – | stereolitografija (engl. <i>Stereolitography</i> )   |
| DLP   | – | očvršćivanje materijala pomoću digitalno obrađenog svjetlosnog signala<br>(engl. <i>Digital Light Processing</i> ) |
| SLS   | – | selektivno lasersko sinteriranje (engl. <i>Selective Laser Sintering</i> )   |
| 3DP   | – | trodimenzionalni ispis (engl. <i>Threedimensional Printing</i> )   |
| FFF   | – | proizvodnja rastaljenim filamentom (engl. <i>Fused Filament Fabrication</i> )                                      |
| LOM   | – | laminiranje objekta (engl. <i>Laminated Object Manufacturing</i> )   |
| TGA   | – | termogravimetrijska analiza (engl. <i>Thermogravimetric Analysis</i> )   |
| MFR   | – | maseni protok taljevine (engl. <i>Meltflow Rate</i> )  |

## 7. Literatura

1. URL: <http://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/polimerizacija.pdf>  
(pristup: 24.06.2019.)
2. URL: [https://www.fkit.unizg.hr/\\_download/repository/1\\_predavanje%5B1%5D.pdf](https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/1_predavanje%5B1%5D.pdf)  
(pristup 25.06.2019.)
3. URL: <https://www.e-education.psu.edu/matse81/node/2210> (pristup: 25.06.2019.)
4. URL: <https://sites.google.com/site/odrzivaplastikahrvatska/polymers-and-plastics/basics> (pristup: 25.06.2019.)
5. Janović, Z., Polimerizacije i polimeri, HDKI – Kemija u industriji, Zagreb, 1997.
6. URL: <http://www.learneasy.info/MDME/MEMmods/MEM30007A/polymers/polymers.html>  
(pristup: 25.06.2019.)
7. Andričić, B., Polimerni materijali, Zavod za organsku tehnologiju, Split, 2010.
8. Šimunić, Ž., Polimeri u graditeljstvu, Građevinski fakultet, Zagreb, 2006.
9. Dolčić, I., Mehanička svojstva polimera, Završni rad, Zagreb, 2015.
10. Filipan, V., Materijali za izradu procesne opreme (za internu uporabu), Nastavni materijali iz kolegija Procesna oprema, Zagreb, 2013/2014.
11. Filipan, V., Odabrana poglavlja primijenjene mehanike deformabilnih tijela (za internu uporabu), Nastavni materijali iz kolegija Procesna oprema, Zagreb, 2013/2014.
12. Perković, M., Utjecaj uvjeta ispitivanja na udarni rad loma, Diplomski rad, Zagreb, 2013.
13. Matijašić, G., Prlić-Kardum, J., Nastavni materijali iz kolegija Mehanika fluida (I. i II. Predavanje), Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2015./2016.
14. Garašić, V., Temelji mehanike fluida (sveučilišni e-udžbenik), Zagreb, 2014.
15. URL: <https://www.creativemechanisms.com/blog/everything-you-need-to-know-about-abs-plastic> (pristup 26.06.2019.)
16. Laurence W. Mc Keen, in *Fatigue and Tribological Properties of Plastics and Elastomers*, 2010
17. Govorčin Bajsić, E., *Skripta Polimerne mješavine*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2012
18. Laurence W. McKeen, *Permeability Properties of Plastics and Elastomers (Third Edition)*, 2012

19. URL: [https://www.researchgate.net/figure/Chemical-Structure-of-LEXAN-Polycarbonate-8\\_fig1\\_281440364](https://www.researchgate.net/figure/Chemical-Structure-of-LEXAN-Polycarbonate-8_fig1_281440364) (pristup: 26.06.2019.)
20. URL: <https://www.creativemechanisms.com/blog/everything-you-need-to-know-about-polycarbonate-pc> (pristup 26.06.2019.)
21. URL: <http://www.blackwellplastics.com/HIPS.html> (pristup: 26.06.2019.)
22. URL: <https://polymerdatabase.com/polymer%20classes/Polystyrene%20type.html> (pristup: 26.06.2019.)
23. URL:  
[http://wwwcourses.sens.buffalo.edu/ce435/2001/Plastic\\_Microwave/MicrowaveReport.htm](http://wwwcourses.sens.buffalo.edu/ce435/2001/Plastic_Microwave/MicrowaveReport.htm)  
(pristup: 26.06.2019.)
24. Noorunnisa Khanam, P., Al Ali Al Maadeed, M., Processing and characterization of polyethylene – based composites, Doha, 2015.
25. Bedenković, Z., Razvoj plastične ambalaže za pakiranje medicinskog proizvoda, Diplomski rad, Zagreb, 2017.
26. URL: <https://www.ptonline.com/articles/density-molecular-weight-in-polyethylene> (pristup 26.06.2019.)
27. URL: <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=69979> (pristup 02.06.2019.)
28. URL: <https://www.eagleplastics.co.uk/polyethylene-terephthalate-glycol> (pristup 26.06.2019.)
29. URL: <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyethylene-terephthalate-pet-plastic> (pristup 26.06.2019.)
30. URL: <https://www.fot.bg/en/chemical-and-standards/33934-etilen-glikol-chist-995.html> (pristup 26.06.2019.)
31. Mihaljević, T., Mehanička svojstva kompozita s polimernom matricom, Završni rad, Karlovac, 2015.
32. Wypych, G., Handbook of fillers, II. izdanje, Toronto, New York, 2000.
33. Rother, R.N., Particulate Fillers for Polymers, Manchester, 2002.
34. Govorčin Bajsić, E., Prerada polimera, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2017.
35. Xanthos, M., Functional Fillers for Plastics, Polymers and Polymer Composites, Weinheim, (2010.), 1-60.
36. Umar, M., Aziz, H.A., Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Water, 2013

37. URL: <https://www.intechopen.com/online-first/modification-of-physical-and-chemical-properties-of-titanium-dioxide-tio2-by-ion-implantation-for-dy> (pristup: 16.06.2019.)
38. Godec D., Šercer M., Aditivne tehnologije – 4. industrijska revolucija?, Glasnik akademije tehničkih znanosti hrvatske, Vol. 19 (1) 2015, 1-3.
39. Krznar, N., Šercer, M., Pilipović, A., Razvoj i izrada polimernog proizvoda pomoću taložnog očvršćivanja, Glasnik akademije tehničkih znanosti hrvatske, Vol. 19 (1) 2015, 9-10
40. Kutnjak-Mravlinčić, S., Bischof, S., Sutlović, A., Application of additive technology in footwear design, Tekstilno-tehnološki fakultet, Zagreb, 2015, 2.
41. Gibson, I., Rosen, D.W., Stucker, B., Additive Manufacturing Technologies, New York, 2010 (4)
42. Pilipović A., Utjecaj parametara izrade na svojstva polimernoga prototipa, Doktorski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2012.
43. Bikas, H., Stavropoulos, P., Chryssolouris, G., Additive manufacturing methods and modelling approaches: a critical review, The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 83 (2016), 389-405
44. Thomas, D.J., Claypole, T.C., Printing on Polymers, Elsevier Inc., New York, 18 (2016), 293-306.
45. Godec, D., Utjecaj hibridnog kalupa na svojstva injekcijski prešanog plastomernog otpreska, Doktorski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2005.
46. Siva Subramanian, S., Durga, S., Loshni, K.R., Dinesh Kumar, V., A Review on Control of Plastic Extrusion Process, International Journal of Advanced Research in Electrical, Electronics , Volume 5, Indija, 2016.
47. Raju, G., LalSharm, M., LalMeena, M.,Recent Methods for Optimization of Plastic Extrusion Process: A Literature Review, International Journal of Advanced Mechanical Engineering, Volume 4, Number 6, Indija, 2014, (583-588)
48. Kurte, L., Kinetička analiza toplinske razgradnje ekstrudiranog polipropilena, Završni rad, Split, 2010.
49. Govorčin Bajsić, E., Podjela procesa prerade; tehnološki procesi pripreme mješavina polimerizat/aditiv (II. Predavanje), Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.
50. Fiket, L., Sušac, K., Priprema naprednih funkcionalnih filamenata za 3D ispis mikroreaktora, Zagreb, 2018.



51. Car, F., Čevič, I., Ispitivanje fizikalno-kemijskih svojstava polimera koji se koriste u 3D tiskanju, Zagreb, 2017
52. URL: <http://aniketpolymers.com/wp-content/uploads/2015/09/Dowlex-150E.pdf> (pristup 01.06.2019.)
53. URL: [https://plasticker.de/recybase/docs/29002\\_1455358994.pdf](https://plasticker.de/recybase/docs/29002_1455358994.pdf) (pristup 01.06.2019.)
54. URL: <https://www.tme.eu/Document/b55e1a492c54ddec557d9f45c72c49e6/DEV-ABS-EN.pdf> (pristup 01.06.2019.)
55. URL: <https://zortrax.com/filaments/> (pristup 01.06.2019.)
56. Štefanec, P., Struktura, svojstva i primjena silana i titanata, Završni rad, Zagreb, 2016. (32)
57. Tabaković, S., Ispitivanje uzoraka metodom diferencijalne termalne analize (DTA), Diplomski rad, Sarajevo, 2016. (16)
58. Kovačić, T., Andričić, B., Struktura i svojstva polimera, Split, 2007.
59. Skočibušić, J., Studij kompatibilnosti djelatne i pomoćne tvari, Završni rad, Zagreb, 2018. (29)
60. URL: <https://www.idig3dprinting.co.uk/shop/brand/zortrax/zortrax-m200-3d-printer/> (pristup 30.05.2019.)
61. Khun, N.W., Liu, E., Thermal, mechanical and tribological properties of polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene blends, Singapur, 2013. (2)