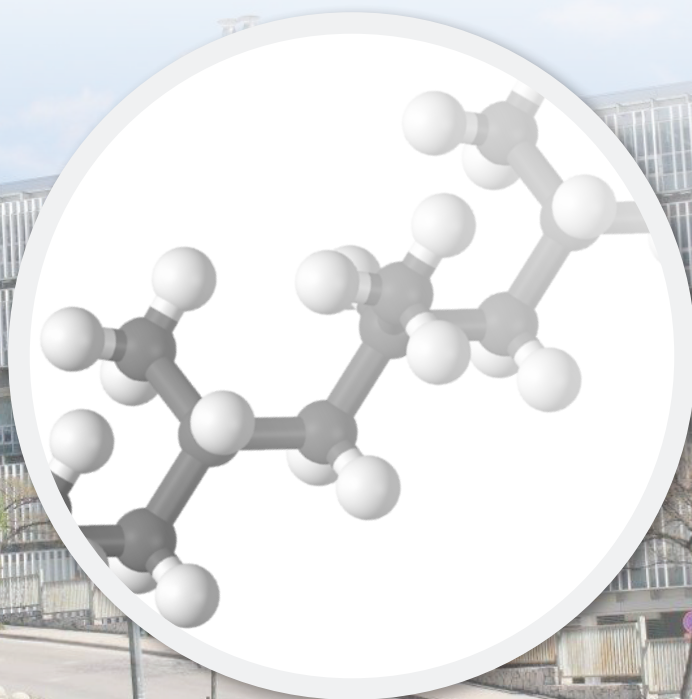


Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa
Udruga kemijskih inženjera i tehnologa Split
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

VI. hrvatski simpozij o kemiji i tehnologiji makromolekula

15. rujna 2017.
Kemijsko-tehnološki fakultet
Ruđera Boškovića 35
21 000 Split

ZBORNİK RADOVA



Zbornik radova / *Book of Proceedings*

VI. hrvatski simpozij o kemiji i tehnologiji makromolekula

Izdavač / *Published by*

Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa / *Croatian Society of Chemical Engineers*

Za izdavača / *For the publisher*

Ante Jukić

Urednik / *Editor*

Matko Erceg

Grafički urednik / *Graphical editor*

Zdenko Blažeković

Recenzenti / *Reviewers*

Branka Andričić

Emi Govorčin Bajsić

Zlata Hrnjak Murgić

Zoran Iličković

Miće Jakić

Sanja Perinović Jozić

Zoran Skenderi

Nataša Stipanelov Vrandečić

Zahvala recenzentima / *Acknowledgement to reviewers*

Urednik se zahvaljuje svim znanstvenicima i stručnjacima na uloženom trudu u recenziranje radova u ovom zborniku

Editor would like to thank all the scientists and experts for their effort in reviewing the papers in this Book of Proceedings

Priprema / *Layout*

Matko Erceg

ISBN 978-953-6894-63-5

Organizatori / Organizers

Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa / *Croatian Society of Chemical Engineers*
Udruga kemijskih inženjera i tehnologa Split / *Association of Chemical Engineers and Technologists Split*
Kemijsko-tehnološki fakultet Split / *Faculty of Chemistry and Technology Split*

Organizacijski i programski odbor / Organizing and Program Committee

Matko Erceg – predsjednik / *Chair*

Dražan Jozić – tajnik / *Secretary*

Zdenko Blažeković

Branka Andričić

Nataša Stipanelov Vrandečić

Sanja Perinović Jozić

Sanja Lučić Blagojević

Irena Krešić

Miće Jakić

Organizatori zahvaljuju Ministarstvu znanosti i obrazovanja za dodijeljenu financijsku potporu simpoziju.



Ministarstvo znanosti i obrazovanja

Sponzor/ Sponsor

Fornix d. o. o.
Industrijski put b.b.
21 315 Dugi Rat

UVODNIK

VI. hrvatski simpozij o kemiji i tehnologiji makromolekula organiziran u suradnji Hrvatskog društva kemijskih inženjera i tehnologa (HDKI), Udruge kemijskih inženjera i tehnologa Split (UKITS) i Kemijsko-tehnološkog fakulteta (KTF) u Splitu održan je 15. rujna 2017. godine. Cilj ovog simpozija bio je ponovno okupiti akademske i gospodarske resurse u Republici Hrvatskoj koji se bave kemijom i tehnologijom makromolekula (nakon što je nakon dugog niza godina *V. hrvatski simpozij o kemiji i tehnologiji makromolekula* održan 2016. u Zagrebu) te doprinijeti uspostavi njihove međusobne suradnje ili unaprjeđenju postojeće.

Svi radovi objavljeni u ovom zborniku prošli su recenzentski postupak. U ime Organizacijskog i programskog odbora i svoje osobno zahvaljujem svim autorima radova i recenzentima na svemu što su učinili da objavljeni radovi budu na što je moguće višoj znanstvenoj razini i time doprinos znanosti u području kemije i tehnologije makromolekula.

Matko Erceg
Urednik *Zbornika radova*

U Splitu, 12. veljače 2018.

SADRŽAJ

Autori i naslov rada / Authors and paper title	Str.
<i>Zlata Hrnjak-Murčić, Jasmina Stjepanović, Vanja Gilja, Zvonimir Katančić, Ljerka Kratofil Krehula</i> Nanokompoziti vodljivih polimera: fotokatalizatori za obradu otpadnih voda	1
<i>Emi Govorčin Bajsić, Luka Benić</i> Fotooksidativna razgradnja PE-LD/PCL mješavina	9
<i>Marija Lukić, Domagoj Vrsaljko</i> Istraživanje toplinskih svojstava polimernih materijala korištenih u aditivnoj proizvodnji	22
<i>Filip Car, Ivana Čevid, Zana Hajdari Gretić, Domagoj Vrsaljko</i> Ispitivanje fizikalno-kemijskih svojstava polimera koji se koriste u 3D tiskanju	37
<i>Emi Govorčin Bajsić, Nikolina Mrkonjić, Emilija Zdraveva, Budimir Mijović, Massimo Ujčić, Tamara Holjevac Grgurić</i> 3D elektroispređeni nosači s različitom geometrijom	57
<i>Zoran Iličković, Sabina Begić, Fehim Zilić, Samir Kahvedžić</i> Recikliranje PUR-pjena reakcijom transesterifikacije s polihidroksilnim alkoholima ...	65
<i>Irena Krešić, Matko Erceg, Zoran Grubač, Bruno Jakša Čizmić</i> Priprema i karakterizacija PEO/Cloisite 15A i PEO/Cloisite 15A/LiBOB nanokompozita	72
<i>Antoneta Tomljenović, Matko Erceg, Matea Čović, Tatjana Rijavec</i> Primjenjivost vlakana sjemenskog lana za ojačanje polimernih kompozitnih materijala	82
Kazalo autora / Author index	94

ISTRAŽIVANJE TOPLINSKIH SVOJSTAVA POLIMERNIH MATERIJALA KORIŠTENIH U ADITIVNOJ PROIZVODNJI

THERMAL PROPERTIES OF POLYMER MATERIALS USED IN ADDITIVE MANUFACTURING

Marija Lukić, Domagoj Vrsaljko

Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb
mlukic@fkit.hr

Sažetak

Aditivna proizvodnja (engl. *Additive Manufacturing*), u široj javnosti poznatija pod nazivom tehnologija 3D-tiska ili 3D-printanje spada u proizvodno strojarstvo i bavi se izradom predmeta nanošenjem čestica u slojevima (sloj po sloj).

Iako u samom oblikovanju proizvoda pomoću CAD softwera nema ograničenja, granice postavljaju dostupni materijali od kojih se predmeti izrađuju, tj. njihova fizikalna i kemijska svojstva. Polimeri najčešće korišteni u 3D tiskanju su akrilonitril/butadien/stiren (ABS), polikarbonat (PC), polistiren visoke žilavosti (HIPS), poliamid (PA), poliakrilat (PAK), polietilen (PE), poli(etilen-tereftalat) obogaćen glikolom (PETG), poli(metil-metakrilat) (PMMA), polilaktid (PLA) i polipropilen (PP). Budući da svaki polimer ima karakterističnu kemijsku strukturu te zbog toga i različita svojstva, u ovom radu ispitana su toplinska svojstva komercijalno dostupnih polimernih materijala za aditivnu proizvodnju primjenom razlikovne pretražne kalorimetrije (DSC, engl. *Differential Scanning Calorimetry*). Toplinska svojstva određena su na temelju karakterističnih vrijednosti prijelaznih temperatura i entalpija prikazanih na DSC termogramima. Za pisac koji koristi tehnologiju taložnog srašćivanja – FDM (engl. *Fused Deposition Modeling*), ispitana su svojstva polimernih materijala FLEX, TOUGH, Z-HIPS, Z-GLASS, Z-PETG, Z-PCABS, Z-ULTRA i Z-ABS (plavi i transparentni) te komercijalno dostupni PE-LD, PE-HD, PLA i ABS. Sinterit Lisa je pisac koji koristi tehnologiju selektivnog laserskog srašćivanja – SLS (engl. *Selective Laser Sintering*), a ispitan je komercijalni poliamid, dok za Formlabs Form 2 – pisac koji koristi tehnologiju stereolitografije (engl. *Stereolithography*) je ispitan uzorak tekućeg poliakrilata, kao i uzorak poliakrilata očvrstnutog zračenjem valne duljine 405 nm.

Ključne riječi: aditivna proizvodnja, 3D tisak, polimerni materijal, razlikovna pretražna kalorimetrija

1. UVOD

Aditivna proizvodnja (engl. *Additive Manufacturing*), u široj javnosti poznatija pod nazivom tehnologija 3D-tiska ili „3D-printanje“ spada u proizvodno strojarstvo i bavi se izradom predmeta nanošenjem čestica u slojevima (sloj po sloj). Glavna prednost ovog načina proizvodnje je izrada prototipa koji omogućava uvid u proizvod i za razliku od serijske proizvodnje kod konvencionalnih načina izrade (npr. glodanje i tokarenje) dobiva se manje škarta. Aditivnom proizvodnjom moguće je izraditi proizvode složene geometrije koje konvencionalnim tehnikama nije moguće izraditi. Ovim procesom mogu se izraditi složene unutarnje strukture, dijelovi unutar dijelova i tankostijeni dijelovi koje je jednako lako izraditi kao i običnu kocku. Složeni 3D proces izgradnje pojednostavljuje se pretvaranjem u 2D slojeve koji se izrađuju i slažu zajedno, nakon čega tvore 3D tvorevinu [1].

Prototip proizvoda izrađuje se računalom potpomognutim oblikovanjem (engl. *Computer Aided Design*) u nekom od 3D programa (Catia, Solidworks, FreeCAD, SketchUp i dr.) te se izrađeni 3D model sprema u STL datoteku (engl. *Standard Tessellation Language*), koja model prikazuje kao mrežu povezanih trokuta i prebacuje se na 3D pisac. Pomoću prototipa moguće je vizualizirati

izgled gotovog proizvoda, provoditi razna ispitivanja te procijeniti nedostatke budućeg proizvoda (prije serijske proizvodnje) što predstavlja uštedu u vremenu i uložnim resursima.

3D tiskanje pripada u granu aditivne proizvodnje koja se naziva brza pojedinačna proizvodnja (engl. *Rapid Manufacturing* – RM) i sastoji od izrade konačnih funkcionalnih elemenata postupkom izrade prototipa bez upotrebe specijalnih alata i kalupa.

Aditivna proizvodnja može se podijeliti s obzirom na vrstu materijala na one koje koriste kapljevite materijale (npr. epoksidne i akrilne smole), krute (npr. polipropilen i akrilonitril/butadien/stiren) i materijale u obliku praha (npr. poliamid) [2].

Polimeri najčešće korišteni u 3D tiskanju su akrilonitril/butadien/stiren (ABS), polikarbonat (PC), polistiren visoke žilavosti (HIPS), poliamid (PA), poliakrilat (PAK), polietilen (PE), poli(etilen-tereftalat) obogaćen glikolom (PETG), poli(metil-metakrilat) (PMMA), polilaktid (PLA) i polipropilen (PP).

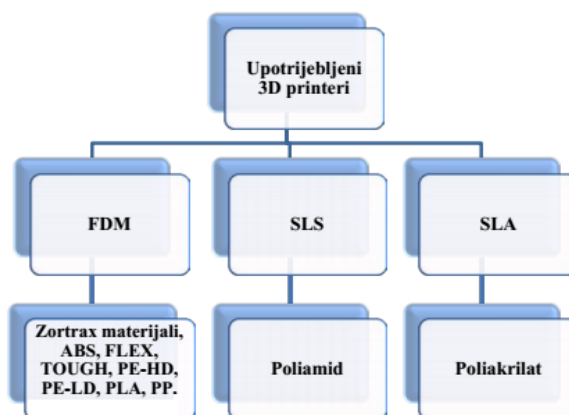
Razvijeni postupci aditivne proizvodnje za 3D tiskanje uključuju postupke fotopolimerizacije (stereolitografija-SLA, engl. *Stereolithography*), selektivnog laserskog srašćivanja (SLS, engl. *Selective Laser Sintering*) i taložnog očvršćivanja (FDM, engl. *Fused Deposition Modeling*) [3].

Iako u samom oblikovanju proizvoda pomoću CAD softwera nema ograničenja, granice postavljaju dostupni materijali od kojih se predmeti izrađuju, tj. njihova fizikalna i kemijska svojstva. Budući da svaki polimer ima karakterističnu kemijsku strukturu te zbog toga i različita svojstva, u ovom radu ispitana su toplinska svojstva komercijalno dostupnih polimernih materijala za aditivnu proizvodnju primjenom razlikovne pretražne kalorimetrije (DSC, engl. *Differential Scanning Calorimetry*). Poznavanje toplinskih svojstava postojećih materijala omogućuje razvoj novih materijala za 3D tiskanje. Novo razvijeni materijali za 3D tiskanje materijala bi trebali biti otporni na utjecaj kemikalija (kiselina, lužina i organskih otapala), ali i biti dovoljno prilagodljivi tako da se u njih mogu dodavati funkcionalni dodatci poput fotokatalizatora (npr. titanijevog dioksida, TiO₂) i senzorskih komponenti.

Cilj istraživanja bio je potvrditi osnovne polimere u filamentima i eventualno identificirati dodatke kako bi se bolje upoznali s potrebnim svojstvima filamenata za aditivne tehnologije.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

U radu ispitana su toplinska svojstva šesnaest polimernih materijala (tablica 1) koji se upotrebljavaju u tri različite tehnike 3D tiskanja (slika 1). Obzirom da je najviše materijala za tehnologiju taložnog očvršćivanja (FDM), sastav komercijalnih Zortrax materijala dan je u tablici 2. Proizvođači Forefront Filament i FilamentPM ne navode sastav.



Slika 1. Podjela tehnologija 3D tiskanja i ispitani materijali

Tablica 1. Ispitani polimerni materijali i njihovi proizvođači

Tehnologija	Materijal	Naziv	Proizvođač
FDM	na osnovi ABS	Z-ABS filament (plavi i transparentni)	Zortrax S.A., Poljska
	na osnovi ABS	Z-ULTRAT filament	Zortrax S.A., Poljska
	na osnovi ABS	Z-PCABS filament	Zortrax S.A., Poljska
	na osnovi HIPS	Z-HIPS filament	Zortrax S.A., Poljska
	na osnovi PP°& PE	FLEX filament	Forefront Filament, Engleska
	na osnovi PP°& PE	TOUGH filament	Forefront Filament, Engleska
	na osnovi PETG	Z-PETG filament	Zortrax S.A., Poljska
	na osnovi PETG na osnovi PLA	Z-GLASS filament PLA-T	Zortrax S.A., Poljska FilamentPM, Češka
granule	akrilonitril/butadien/stiren	ABS granula	Trinseo Europe GmbH, Nizozemska
	polietilen niske gustoće	PE-LD granula	Dow Europe GmbH, Švicarska
	polietilen visoke gustoće	PE-HD granula	Dow Europe GmbH, Švicarska
	polipropilen	PP granula	LyondellBasell Industries N.V., Nizozemska
	polilaktid	PLA granula	Nature Works LLC, SAD
SLS	na osnovi poliamida	PA prah	Sinterit sp, Z.o.o., Poljska
SLA	na osnovi poliakrilata	PAK smola	FormLabs Inc, SAD

Tablica 2. Sastav i temperature korištenja Zortrax, Forefront Filament i FilamentPM materijala [4-6]

Filament	Polimer	Stabiliz.	Lubrikanti	Min. ulje	Loj	Vosak	Antioks.	Ostalo	T_{tiskanja}
Z-ABS	ABS 90 - 100 %	0 - 3 %	0 - 3 %	0 - 2 %	0 - 2 %	0 - 2 %	/	/	275 °C
Z-ULTRAT	ABS 90 - 100 %	0 - 5 %	0 - 2 %	0 - 4 %	0 - 4 %	0 - 4 %	< 2 %	/	260 °C
Z-PCABS	ABS 55-65 %	0-5 %	0 - 2 %	0 - 4 %	0 - 4 %	0 - 4 %	< 2 %	PC 35 %	260 - 290 °C
Z-HIPS	HIPS 90 %	0 - 4 %	0 - 4 %	/	0 - 2 %	/	/	/	250 - 260 °C
Z-PETG	PETG 96 %	0 - 4 %	0 - 4 %	/	/	/	/	/	260 °C
Z-GLASS	PETG 80 %	0 - 4 %	0 - 4 %	/	/	/	/	stakloplast. 8 - 12 %	250 - 260 °C
FLEX	PP°& PE n.a. %	/	/	/	/	/	/	/	185 - 200 °C
TOUGH	PP°& PE n.a. %	/	/	/	/	/	/	/	195 - 210 °C
PLA-T	PLA n.a. %	/	/	/	/	/	/	/	200 - 220 °C

Toplinska svojstva pripremljenih uzoraka ispitana su uz pomoć razlikovne pretražne kalorimetrije (engl. *Differential Scanning Calorimetry*, DSC) na uređaju Mettler Toledo DSC 823e koji je prikazan na slici 2. Ispitivanja su provedena u inertnoj struji dušika protoka 50 mL min^{-1} . Napravljena su dva ciklusa zagrijavanja i hlađenja u intervalu od 25 °C do 300 °C brzinom 10 °C min^{-1} . Prvim ciklusom zagrijavanja izbrisana je toplinska povijest uzorka, tj. uklonjena su sva potencijalna zaostala naprezanja i nepravilnosti nastali prilikom preradbe polimera.

Režim zagrijavanja i hlađenja:

1. ciklus zagrijavanja: od 25 °C do 300 °C , brzinom 10 °C min^{-1}
Stabilizacija: 300 °C , 3 min
Hlađenje: od 300 °C do 25 °C , brzinom -10 °C min^{-1}
Izotermalna stabilizacija: pri 25 °C , 3 min
2. ciklus zagrijavanja: od 25 do 300 °C , brzinom 10 °C min^{-1}
Izotermalna stabilizacija: pri 300 °C , 3 min
Hlađenje: od 300 °C do 25 °C , brzinom -10 °C min^{-1}

Zbog pojave degradacije zagrijavanjem pri 300 °C polimerni materijali na osnovi PLA ispitani su u intervalu od 20 °C do 200 °C brzinom 10 °C min^{-1} u inertnoj struji dušika protoka 50 mL min^{-1} . Napravljena su dva ciklusa zagrijavanja i hlađenja.

Režim zagrijavanja i hlađenja PLA do 200 °C :

Hlađenje: od 25 °C do 20 °C , brzinom -20 °C min^{-1}

Stabilizacija: pri 20 °C , 3 min

1. ciklus zagrijavanja: od 20 °C do 200 °C , brzinom 10 °C min^{-1}
Izotermalna stabilizacija: pri 200 °C , 3 min
Hlađenje: od 200 °C do 20 °C , brzinom -10 °C min^{-1}
2. ciklus zagrijavanja: od 20 °C do 200 °C , brzinom 10 °C min^{-1}
Hlađenje: od 200 °C do 25 °C , brzinom -10 °C min^{-1}
Izotermalna stabilizacija: pri 200 °C , 3 min



Slika 2. Razlikovni pretražni kalorimetar Mettler Toledo DSC 823e

Nakon provedenog ispitivanja, analizirani su termogrami drugog ciklusa zagrijavanja te su određene temperature faznih prijelaza, staklište (T_g) i talište (T_t).

Kod analize poliakrilata sniman je termogram samo prvog zagrijavanja (brzinom 10 °C min^{-1}) jer tijekom njega dolazi do potpunog očvršćivanja materijala.

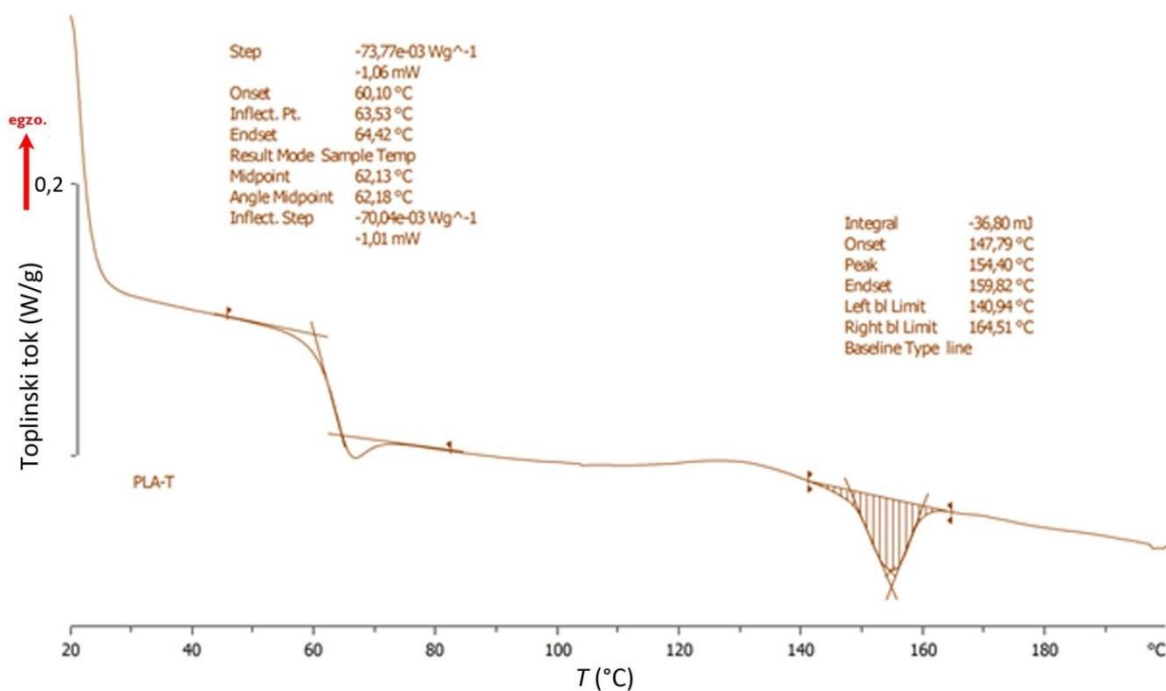
3. REZULTATI I RASPRAVA

Rezultati ispitivanja toplinskih karakteristika polimernih materijala prikazani su u tablicama, popraćeni slikama termograma i uspoređeni s literaturnim podacima odgovarajućih polimera prikazanih u tablici 3.

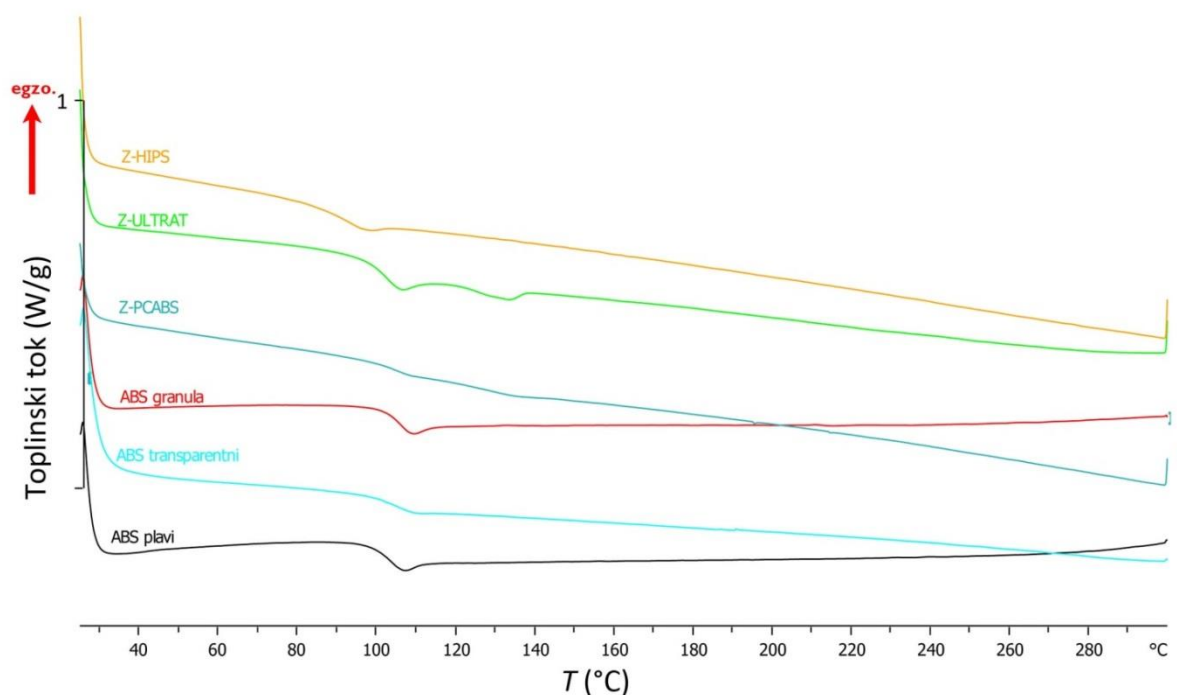
Tablica 3. Toplinske karakteristike polimera iz literature [7, 8]

Polimer	Staklište T_g (°C)	Talište T_m (°C)
ABS	105	-
PE-HD	-123	146
PE-LD	-133	105 - 115
PET	88	-
PP	-5	130 - 171
PLA	53 - 64	145 - 186
HIPS	100	-

Vrijednosti staklišta određene su prema standardu HRN 11357-2:2009. Određena je početna temperatura staklastog prijelaza (engl. *onset*), konačna temperatura staklastog prijelaza (engl. *endset*) te temperatura polovice visine, koja se uzima kao staklište, T_g i tablično je prikazana (tablice 4, 6 i 7). Iako je tijekom karakterizacije polimera potpuno uobičajeno prijavljivati samo vrijednosti staklišta izmjerene tijekom drugog ciklusa zagrijavanja, u radu su prijavljene i vrijednosti iz prvog jer je riječ o proizvodima koji imaju istu toplinsku prošlost i željelo se osigurati da će se karakterizirati materijal u stanju kojem se i koristi za aditivnu proizvodnju. Osim toga, na taj način izbjegava se mogućnost degradacije komponenti na povišenoj temperaturi. Vrijednosti tališta i kristališta određene su prema standardu HRN 11357-3:2009, određene su početna temperatura kristalizacije (engl. *onset*), krajnja temperatura kristalizacije (engl. *endset*) te vršna temperatura kristalizacije, T_c koja je uz specifičnu entalpiju i tablično evidentirana (tablice 5, 7 i 8).



Slika 3. Primjer određivanja karakterističnih temperatura na primjeru PLA-T u 2. ciklusu zagrijavanja i hlađenja



Slika 5. DSC termogrami drugog zagrijavanja za polimerne materijale na osnovi ABS-a i HIPS-a

Tablica 4. Toplinske karakteristike polimernih materijala na osnovi ABS-a i HIPS-a dobivenih u 1. i 2. ciklusu zagrijavanja

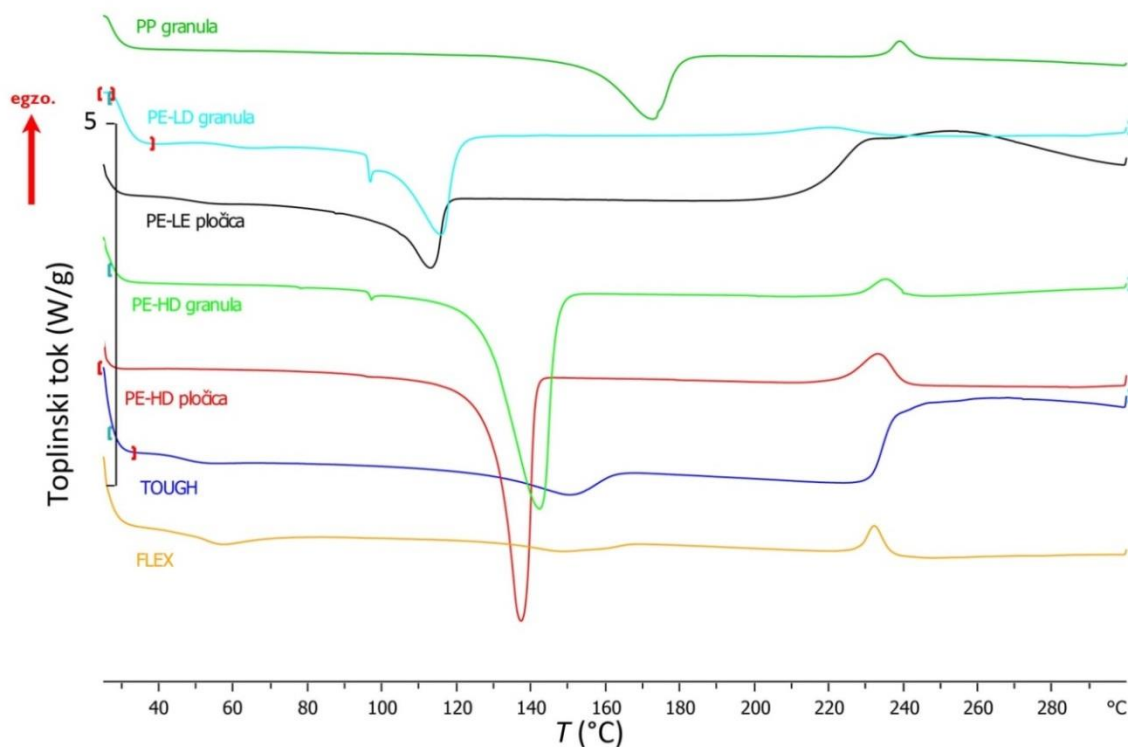
Uzorak	1. ciklus		2. ciklus	
	Staklište T_g (°C)	Uzorak	Staklište T_g (°C)	Uzorak
Z-HIPS	97	Z-HIPS	86	
Z-PCABS	187	Z-PCABS	106	
Z-ULTRAT	100	Z-ULTRAT	98	
Z-ABS plavi	105	Z-ABS plavi	101	
Z-ABS transparentni	105	Z-ABS transparentni	102	
ABS granula	107	ABS granula	106	

U drugom ciklusu zagrijavanja prikazanog na slici 3 dobivene vrijednosti su slične literaturnim vrijednostima (tablica 3), osim polimernog materijala na osnovi HIPS-a kojemu je staklište pomaknuto prema nižoj temperaturi s obzirom na literaturni podatak u kojem staklište HIPS-a iznosi 100 °C.

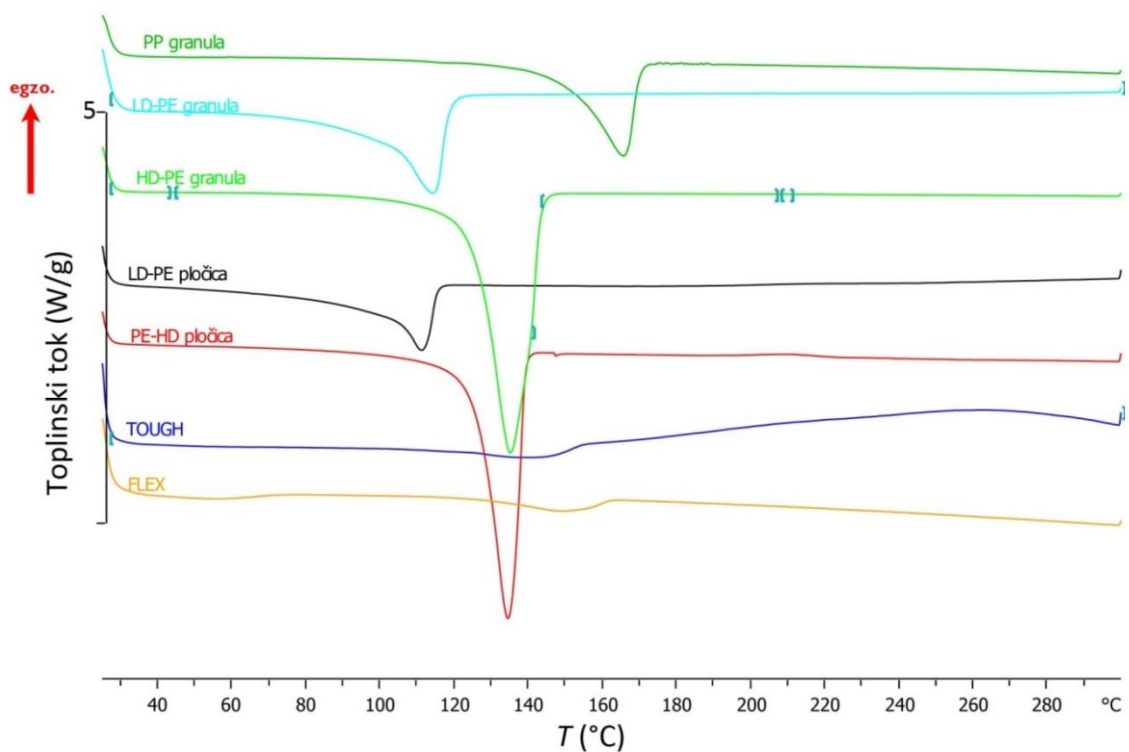
Istraživanjem toplinskih svojstava polimernih materijala na osnovi poliolefina dobivene su vrijednosti tališta i kristališta (tablica 5) koje odgovaraju literaturnim navodima u oba ciklusa zagrijavanja i hlađenja prikazanih na slikama 6 i 7. Staklišta ovih polimera nalaze se pri temperaturama nižim od radnog područja uređaja kojim se ispitivao materijal pa ih se nije moglo mjeriti.

Toplinske karakteristike poliolefina prikazane su u tablici 5 u kojoj se ne uočavaju odstupanja od literature (tablica 3) osim filamenata proizvođača Forefront Filament. Materijali FLEX i TOUGH

deklarirani su kao PP i PE, no međutim vrijednosti taljenja i kristalizacije ukazuju da nema sličnosti s granulama PP, PE-LD i PE-HD te je potrebno provesti dodatnu karakterizaciju.



Slika 6. DSC termogrami prvog zagrijavanja za polimerne materijale na osnovi poliolefina (PE i PP)

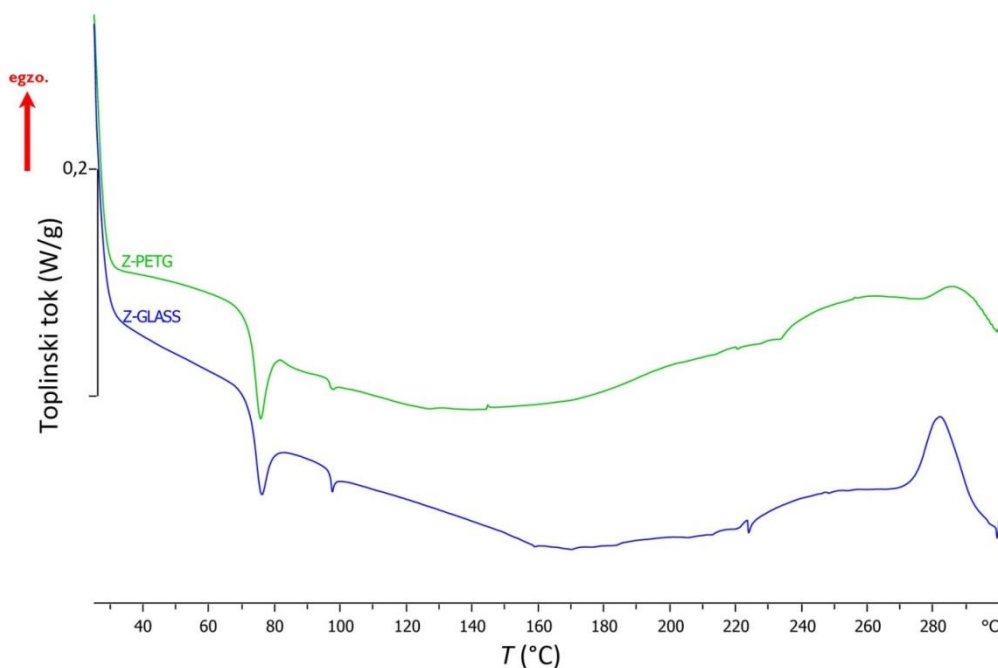


Slika 7. DSC termogrami drugog zagrijavanja za polimerne materijale na osnovi poliolefina (PE i PP)

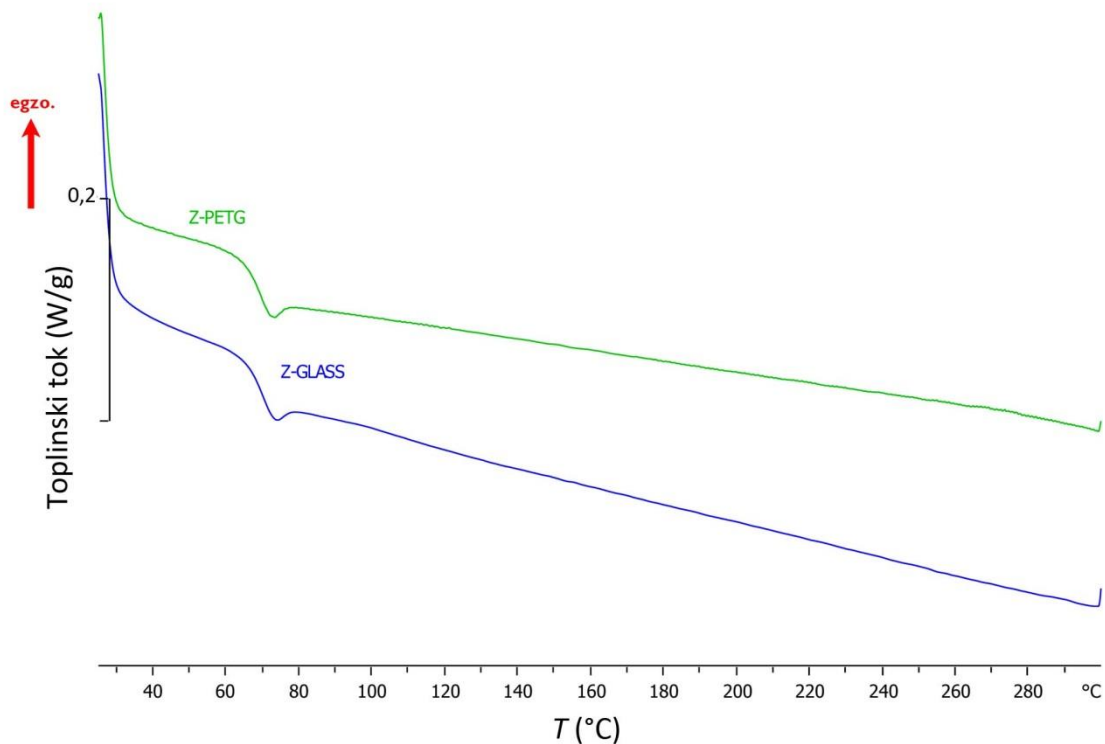
Tablica 5. Toplinske karakteristike polimernih materijala na osnovi PE-a i PP-a dobivenih u 1. i 2. ciklusu zagrijavanja

Uzorak	1. ciklus				2. ciklus			
	Kristalizacija		Taljenje		Kristalizacija		Taljenje	
	T_c (°C)	ΔH_c (J g ⁻¹)	T_m (°C)	ΔH_m (J g ⁻¹)	T_c (°C)	ΔH_c (J g ⁻¹)	T_m (°C)	ΔH_m (J g ⁻¹)
FLEX	91	25,9	147,9	-17,1	89	27,2	148	-17,9
TOUGH	91	26,3	149,7	-43,2	84	16,7	143	-24,1
PP granula	125	108,5	172,8	-75,9	121	103,8	166	-97,7
PP pločica	121	88,4	167,8	-89,2	121	88,9	164	-88,6
PE-HD granula	116	267,0	140,8	-222,2	111	254,5	134	-248,6
PE-HD pločica	116	189,3	136,4	-173,1	116	181,6	134	-189,8
PE-LD granula	91	109,3	115,4	-65,5	91	114,6	114	-125,9
PE-LD pločica	97	53,4	112,4	-70,8	95	60,8	111	-64,4

Polimerni materijali na osnovi poli(etilen-tereftalata) obogaćenog glikolom nemaju jasno definirano taljenje, ali u prvom ciklusu zagrijavanja (slika 8) uočljive su dvije vrijednosti staklišta dok se u drugom ciklusu (slika 9) uočava jedan staklasti prijelaz. Vrijednosti staklišta su slične literaturnom podatku za poli(etilen-tereftalat) što samo potvrđuje da nije riječ o čistom poli(etilen-tereftalatu). Toplinske karakteristike prikazane su u tablici 6.



Slika 8. DSC termogrami prvog zagrijavanja za polimerne materijale na osnovi PETG

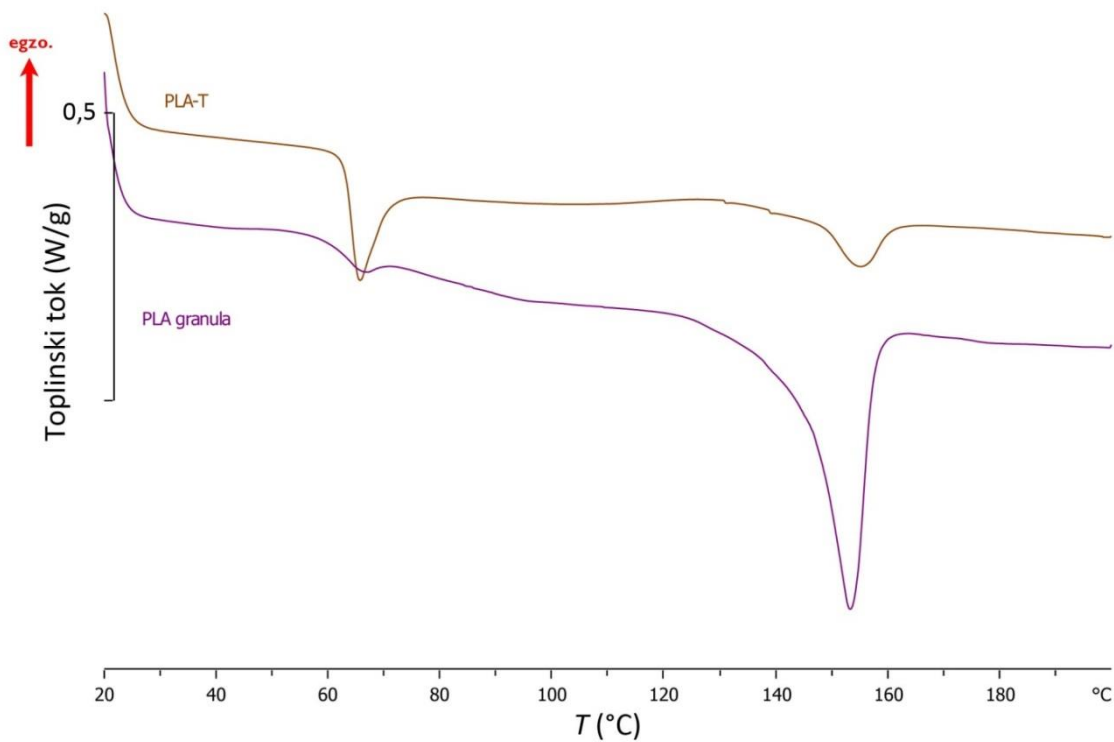


Slika 9. DSC termgrami drugog zagrijavanja za polimerne materijale na osnovi PETG-a

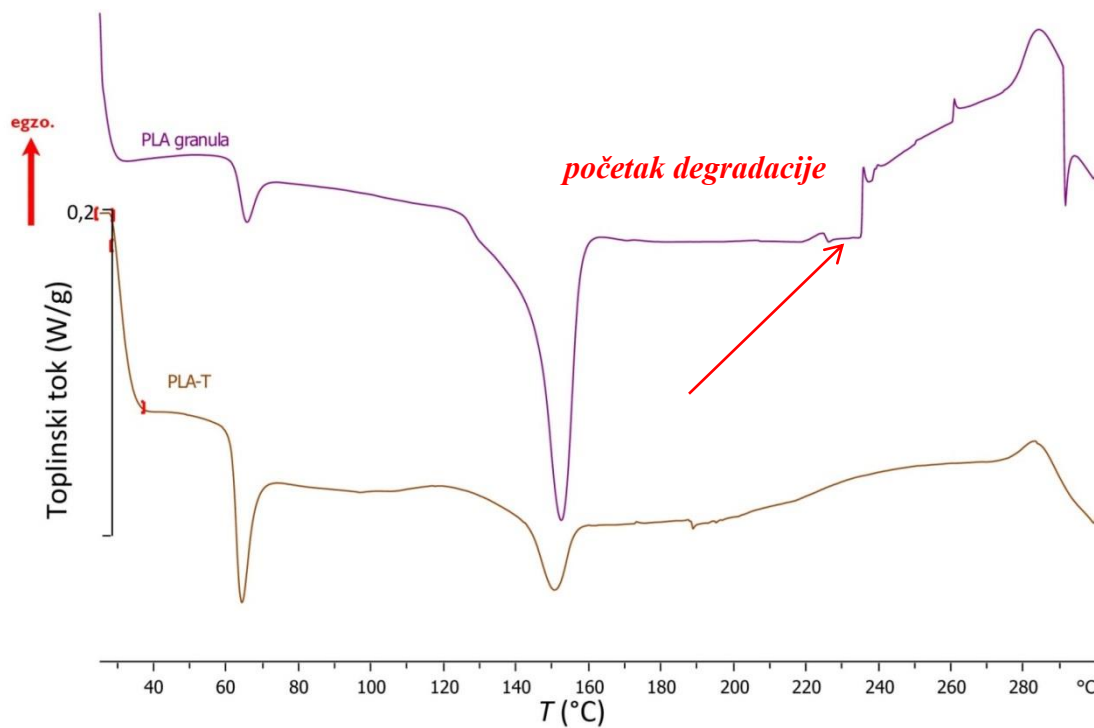
Tablica 6. Toplinske karakteristike polimernih materijala na osnovi PETG-a dobivenih u 1. i 2. ciklusu zagrijavanja

Uzorak	1. ciklus		2. ciklus	
	Staklište		Staklište	
	T_{g1} (°C)	T_{g2} (°C)	T_{g1} (°C)	T_{g2} (°C)
Z-GLASS	72	96	70	/
Z-PETG	72	96	70	/

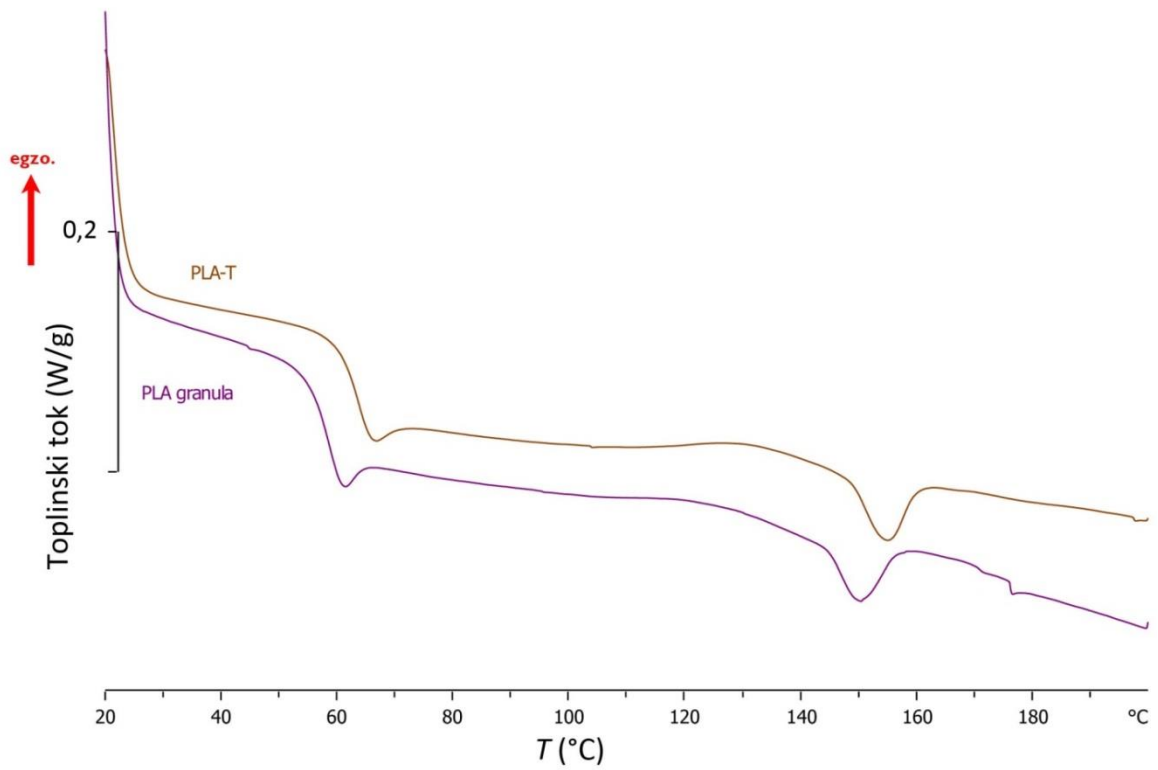
Polimerni materijal na osnovi PLA ispitan je u dva režima zagrijavanja i hlađenja, do 300 °C (slika 11) i do 200 °C (slika 10). Pri temperaturama višim od 240 °C dolazi do degradacije (slika 11) stoga je mjerenje ponovljeno zagrijavanjem uzorka do 200 °C (slika 12). Toplinske karakteristike prikazane u tablici 7 ukazuju da zbog degradacije zagrijavanjem do 300 °C nije evidentirano taljenje u drugom ciklusu zagrijavanja (slika 13), a staklište je pomaknuto prema nižim vrijednostima s obzirom na literaturne podatke. U ponovljenom mjerenju zagrijavanjem do 200 °C dobivene vrijednosti odgovaraju literaturnim.



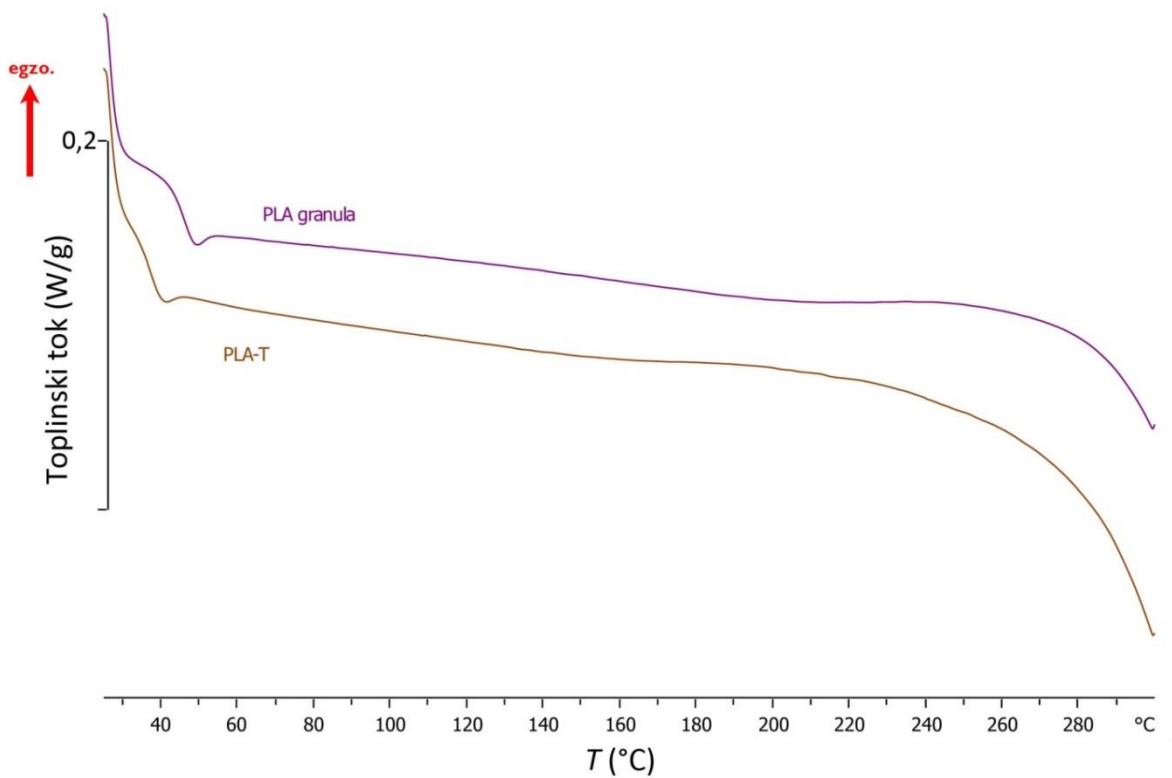
Slika 10. DSC termogrami prvog zagrijavanja do 200 °C za polimerne materijale na osnovi PLA



Slika 11. DSC termogrami prvog zagrijavanja do 300 °C za polimerne materijale na osnovi PLA



Slika 12. DSC termogrami drugog zagrijavanja za polimerne materijale na osnovi PLA-a

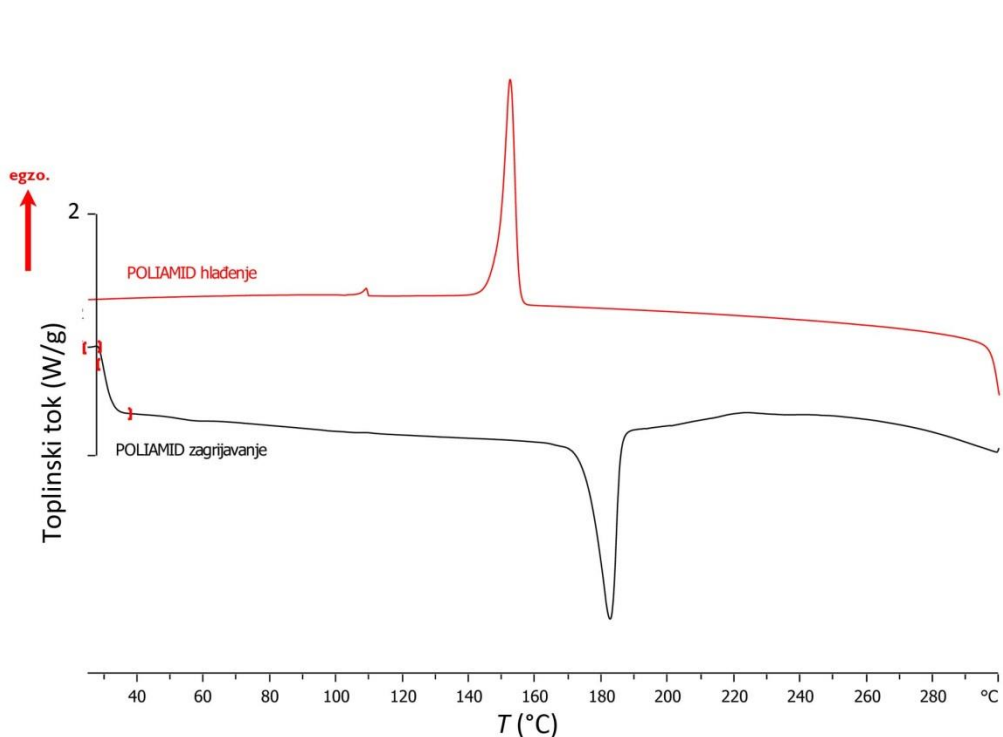


Slika 13. DSC termogrami drugog zagrijavanja za polimerne materijale na osnovi PLA-a

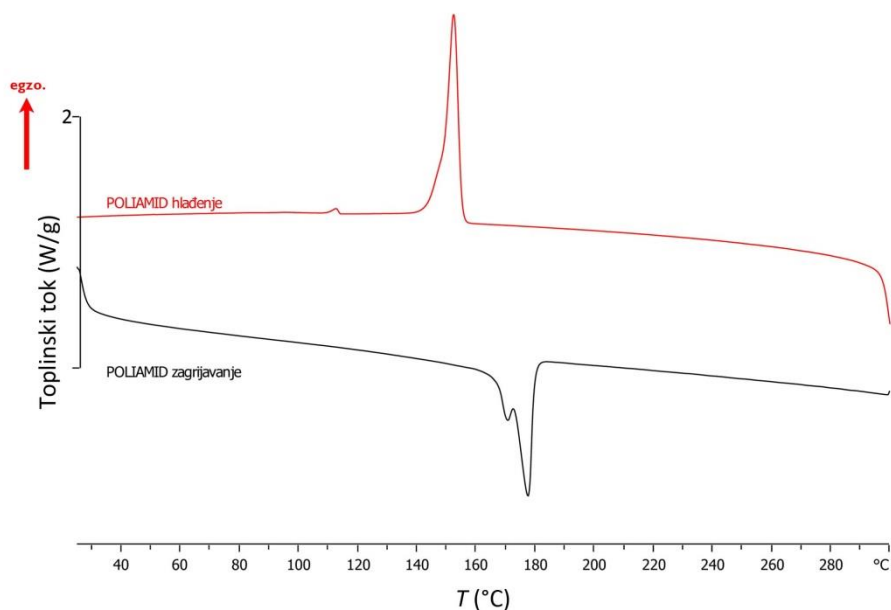
Tablica 7. Toplinske karakteristike polimernih materijala na osnovi PLA-a dobivenih u 1. i 2. ciklusu zagrijavanja.

Uzorak	1. ciklus			2. ciklus		
	Staklište T_g (°C)	Taljenje T_m (°C) ΔH_m (J g ⁻¹)		Staklište T_g (°C)	Taljenje T_m (°C) ΔH_m (J g ⁻¹)	
PLA 200 °C	68	153	-30,4	70	149	-2,7
PLA-T 200 °C	63	155	-4,2	62	154	-2,6
PLA 300 °C	46	/	/	45	/	/
PLA-T 300 °C	37	/	/	36	/	/

U 3D tiskanju pomoću selektivnog laserskog srašćivanja (SLS) koristi se poliamidni prah. U oba ciklusa zagrijavanja i hlađenja prikazanih na slikama 14 i 15 uočljive su temperaturne karakteristike kristalizacije i taljenja koji odgovaraju poliamidu 12 s talištem pri 180 °C [7].



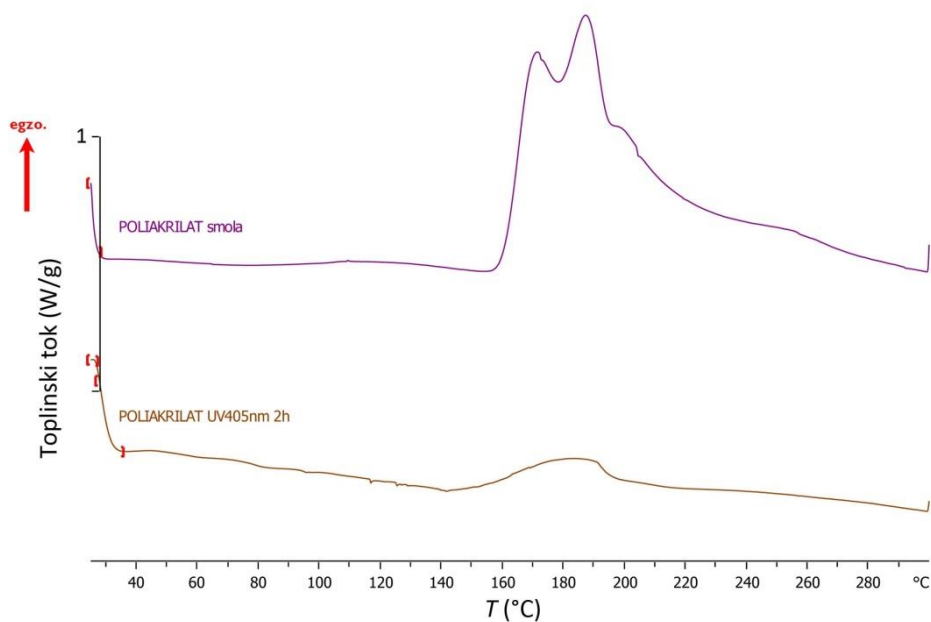
Slika 14. DSC termogrami prvog zagrijavanja i prvog hlađenja polimernog materijala na osnovi PA



Slika 15. DSC termogrami drugog zagrijavanja i drugog hlađenja polimernog materijala na osnovi PA

Tablica 8. Toplinske karakteristike polimernog materijala na osnovi PA-a dobivenih u 1. i 2. ciklusu zagrijavanja

Uzorak	1. ciklus				2. ciklus			
	Kristalizacija		Taljenje		Kristalizacija		Taljenje	
	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)
PA	153	51,2	182	-83,9	153	52,42	177	-57,4



Slika 16. DSC termogrami prvog zagrijavanja polimernog materijala na osnovi poliakrilata

Pretražnom razlikovnom kalorimetrijom ustanovljeno je da zagrijavanjem PAK polimerizira te očvršne (slika 16). Prilikom drugog ciklusa zagrijavanja na termogramima za PAK smolu i PAK učvršćen zračenjem valne duljine 405 nm nisu uočljivi nikakvi toplinski fenomeni te termogrami nisu prikazani.

4. ZAKLJUČAK

Cilj istraživanja bio je potvrditi osnovne polimere u filamentima i eventualno identificirati dodatke kako bi se bolje upoznali s potrebnim svojstvima filamenata za aditivne tehnologije.

Pošto na dostupnim sigurnosno tehničkim listovima proizvođača ne piše točan naziv i postotak dodataka, bilo je važno provjeriti odgovara li komercijalni naziv određenom polimeru i njegovim svojstvima.

Iz rezultata je moguće vidjeti pri kojim temperaturama dolazi do promjene fizikalnih svojstava komercijalnog polimernog materijala jer zbog dodataka plastifikatora, lubrikanata i pigmenata, temperature faznih prijelaza (staklišta i tališta) mogu odstupati od temperatura faznih prijelaza odgovarajuće polimerne matrice. Podatak je bitan za 3D pisač koji radi na principu taložnog očvršćivanja zbog toga što u tehnici nanošenja slojeva sloj po sloj zapravo dolazi do ekstruzije polimernog materijala kroz sapnicu te je potrebno znati temperaturu taljenja i temperaturu pri kojoj započinje razgradnja polimernog materijala.

Zagrijavanjem komercijalnih polimernih materijala na osnovi ABS, PP, PE, PETG, PA i HIPS-a do 300 °C u 1. ciklusu, odnosno brisanjem toplinske povijesti, ne dolazi do degradacije polimernih materijala što je bitno svojstvo za definiranje maksimalne temperature korištenja predmeta izrađenog 3D tiskom.

Na temelju rezultata toplinske analize potvrđeno je da nazivi komercijalnih polimera za 3D tisak uglavnom odgovaraju njihovom sastavu. Filamenti na osnovi ABS-a i HIPS-a su pokazali toplinska svojstva vrlo slična literaturnim podacima za te materijale. Forefrontovi filamenti deklariranog sastava na osnovi poliolefina (PP i PE) su pokazali toplinska svojstva značajno drugačija od čistih PP, PE-LD i PE-HD te se zaključuje da je potrebno provesti dodatna ispitivanja kako bi odredili sastav ovih filamenata.

Filamenti na osnovi PETG imaju staklišta slične vrijednosti kao PET, ali zbog dodatka glikola dolazi do promjene vrijednosti s obzirom na literaturne podatke.

Filament na osnovi PLA ima termogram kao i PLA granula što potvrđuje njegov sastav.

Poliamidni prah koji se koristi u SLS tehnologiji ima svojstva PA 12.

Termogrami zagrijavanja poliakrilatne smole potvrđuju reakciju polimerizacije i očvršćivanja koja se događa pri povišenoj temperaturi što nam ukazuje na sastav.

Zahvala

Ovaj je rad financirala Hrvatska zaklada za znanost projektom UIP-2014-09-3154.

5. LITERATURA

- [1] K. Cooper, Rapid Prototyping Technology, Marcel Dekker, Inc., New York, 2003.
- [2] D. Godec, M. Šercer, Aditivne tehnologije – 4. industrijska revolucija?, Glasnik akademije tehničkih znanosti hrvatske, Vol. 19 (1) 2015, 1–3.
- [3] URL: www.enciklopedija.hr (pristup 1. listopada 2017.)
- [4] URL: <https://zortrax.com/materials/zortrax-m-series> (pristup 1. listopada 2017.)
- [5] URL: <http://www.forefrontfilament.co.uk/forefront-43-tough/> (pristup 1. listopada 2017.)
- [6] URL: <https://www.filament-pm.cz/pla> (pristup 1. listopada 2017.)
- [7] J. E. Mark, Polymer data handbook, Oxford University Press, Inc., New York, 1999.
- [8] URL: <https://all3dp.com/petg-filament-3d-printing/> (pristup 1. listopada 2017.)
- [9] Z. Janović, Polimerizacije i polimeri, HDKI – Kemija u industriji, Zagreb, 1997.