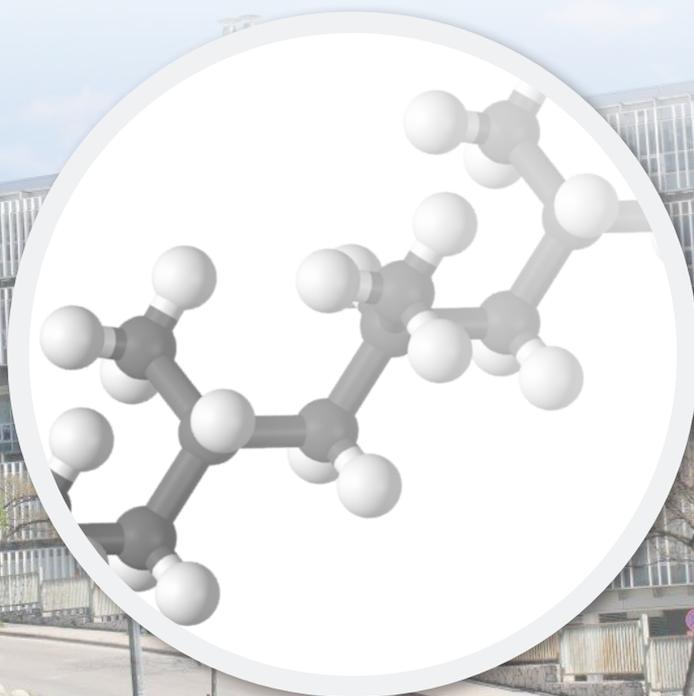


Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa
Udruga kemijskih inženjera i tehnologa Split
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

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-Murđić, 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 Čević, 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

ISPITIVANJE FIZIKALNO-KEMIJSKIH SVOJSTAVA POLIMERA KOJI SE KORISTE U 3D TISKANJU

STUDY OF PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF POLYMERS USED IN 3D PRINTING

Filip Car, Ivana Čevid, Zana Hajdari Gretić, Domagoj Vrsaljko

Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Republika Hrvatska, fcar@fkit.hr, icevid@fkit.hr, zhajdari@fkit.hr, dvrsal@fkit.hr

Sažetak

Aditivni postupci proizvodnje omogućuju izradu širokog raspona proizvoda unutar relativno kratkog vremenskog perioda. Tako dobiveni proizvodi mogu biti vrlo složene geometrije i njihova bi izrada klasičnim postupcima proizvodnje bila vrlo teška, a u nekim slučajevima gotovo neizvediva. Izrađeni proizvodi temelje se na računalnom CAD modelu, pri čemu se od krajnjeg proizvoda zahtijevaju odgovarajuća mehanička svojstva, dimenzijska stabilnost, ukratko visoka kvaliteta izrade. Postoji širok spektar materijala koji se mogu koristiti u postupcima aditivne proizvodnje, s tim da se najčešće koriste polimerni materijali. Sve je popularniji trend napuštanja masovne i porasta personalizirane proizvodnje, posebice u medicini gdje se u pravilu traže vrlo precizno izrađeni modeli kompleksne geometrije.

U ovome radu su ispitana mehanička svojstva i kemijska otpornost određenih polimernih materijala koji se koriste u postupcima aditivne proizvodnje, tj. 3D tiskanju te dimenzijski parametri referentnog modela tiskanog od komercijalnih Zortrax materijala. Provođenjem rasteznog ispitivanja na kidalici utvrđeno je da su ispitani materijali kruti i krti. Ispitivanje kemijske otpornosti, odnosno test bubrenja, provedeno je pomoću tri otapala: redestilirana voda, etanol i aceton. Očekivano, redestilirana voda se pokazala kao najmanje agresivno otapalo i nije uzrokovala vidljiva oštećenja kod niti jednog ispitanog materijala iako je kod nekih došlo do povećanja mase. Sličan utjecaj imao je etanol, ali s većim vrijednostima stupnja bubrenja. Aceton se pokazao kao vrlo agresivan medij u kojem je došlo do vidljivih oštećenja pojedinih materijala, a primijećeni su i najveći iznosi stupnja bubrenja kod gotovo svih ispitanih materijala. Ispitivanje dimenzijskih parametara provedeno je na referentnom modelu tiskanom na FDM pisaču koji ima manju preciznost u usporedbi s ostalim postupcima aditivne proizvodnje što je i utvrđeno provedenim mjerenjima na tako proizvedenom modelu.

Ključne riječi: aditivna proizvodnja, polimerni materijali, mehanička svojstva, test bubrenja, dimenzijski parametri, FDM postupak

1. UVOD

Polimeri se u praksi koriste sve više kao tehnički materijali zbog vrlo povoljnih karakteristika kao što su laka preradba, relativno niska gustoća, niska električna provodljivost, dobra zvučna i korozivna zaštita. U današnjem društvu postali su nezaobilazni materijali zbog svoje široke uporabe u kombinaciji s klasičnim materijalima kao što su metali, što je posebno naglašeno u graditeljstvu [1, 2].

Termin mehanička svojstva polimera odnosi se na ponašanje materijala pod utjecajem mehaničkog naprezanja. Najznačajnija mehanička svojstva su čvrstoća (koja je ispitivana u ovom radu), žilavost

i tvrdoća. Najčešće se ispituje tzv. rastezna čvrstoća materijala kojom opisujemo otpor materijala prilikom istezanja. Mjerenje vlačne čvrstoće provodi se na kidalici, a ispituje se uzorak materijala standardiziranih dimenzija u obliku epruvete [2-4].

Uz ispitivanje čvrstoće, ispitano je i fizikalno-kemijsko svojstvo otpornosti na djelovanje agresivnih medija testom bubrenja. Bubrenje je proces povećanja volumena čvrste tvari ili gela uzrokovan apsorpcijom kapljevine ili plina. Nakon postizanja ravnotežnog stanja (maksimalna vrijednost stupnja bubrenja, α_{\max}) uspostavljena je termodinamička ravnoteža polimer-otapalo. Nakon toga može doći do smanjenja stupnja bubrenja (α), što upućuje na to da nakon bubrenja slijedi faza otapanja [1, 5, 6]. Očekuje se da će aceton biti najagresivnije otapalo dok bi voda trebala biti najmanje agresivno otapalo [7-10].

Na koncu su ispitani dimenzijski parametri na referentnom modelu izrađenom pomoću taložnog očvršćivanja (engl. *Fused Deposition Modeling*, FDM). U ovom ispitivanju se pretpostavlja da će hlađenjem doći do stezanja materijala što će rezultirati manjim dimenzijama od onih zadanih CAD (engl. *Computer Aided Design*) modelom [11].

Aditivnu proizvodnju možemo definirati kao dio proizvodnog strojarstva koji se bavi izradom proizvoda povezivanjem čestica materijala, a sam proces započinje konstruiranjem željenog predmeta u obliku CAD modela ili digitaliziranjem prostornog oblika na temelju kojeg se vrši ispis. 3D tiskanje se može koristiti za izradu modela gotovo bilo kojeg oblika i kompleksnosti obradom materijala koji se nalazi u obliku krutine, praha ili kapljevine. 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 [12, 13].

Postupcima aditivne proizvodnje daje se sve veći značaj jer omogućuju izradu proizvoda s vrlo kompleksnim detaljima koje često nije moguće izraditi klasičnim postupcima proizvodnje. Gledano s ekološkog aspekta primjena ovih postupaka pozitivno utječe na okoliš jer se smanjuju emisije ugljikovog dioksida te čitavog niza štetnih nusprodukata koji se mogu javiti kod proizvodnje klasičnim postupcima [14].

Iako je ova tehnologija još uvijek u razvoju nedvojbeno je da upravo ona predstavlja budućnost proizvodnje zbog vrlo široke palete materijala koji se mogu koristiti (npr. polimeri, metali, pa čak i prehrambene namirnice kao što je čokolada, tjestenina, povrće itd.), te relativno brze, precizne i sve jeftinije izrade proizvoda [15].

Taložno očvršćivanje (FDM) je postupak aditivne proizvodnje (engl. *Additive Manufacturing*, AM) koji se temelji na izradi CAD modela pomoću filamenata termoplastičnog materijala koji se tale i nanose na radnu podlogu pomoću mlaznice sloj po sloj, te se pri sobnoj temperaturi hlade i skrućuju. Kod modela složenijih geometrija potrebna je izrada potporne strukture zbog održanja stabilnosti i zadanih mjera modela koji se izrađuje [13, 16, 17].

Prednosti FDM postupka su upotreba relativno jeftinih materijala koji nisu štetni za ljudsko zdravlje i okoliš, moguća je upotreba materijala raznih boja ovisno o proizvođaču. Zbog niske cijene, operativnih troškova i jednostavnosti jedan je od najčešće upotrebljivanih AM postupaka u manje zahtjevnoj profesionalnoj i kućnoj primjeni [12, 13].

Nedostaci FDM postupka, koje svakako valja naglasiti, su relativno loša preciznost izrade u usporedbi s AM postupcima koji koriste praškaste materijale. Izrađene modele je u pravilu potrebno dodatno mehanički obraditi kako bi se uklonili eventualni viškovi materijala, te potporna struktura [13, 18].

4D tiskanje predstavlja značajan napredak u aditivnoj proizvodnji. Ovaj postupak uz tri dimenzije prostora (duljina, širina i visina) podrazumijeva promjenu određenih svojstava tijekom vremena. Ideja je da se pomoću 3D pisača napravi objekt koji se može transformirati tijekom vremena, a u nekim slučajevima čak i samostalno sastaviti. Dakle, proizvodi izrađeni na ovaj način ne bi bili statični već bi se radilo o prilagodljivim biomimetičkim kompozitima koji bi na osnovi vanjskih podražaja mogli reprogramirati svoj oblik, svojstva ili funkcionalnost. Kao primjer možemo uzeti tkaninu izrađenu 4D tehnikom koja bi se upotrebljava za izradu vojnih odora. Ovako izrađena odora

mogla bi se prilagođavati vanjskim uvjetima i tako maskirati vojno osoblje ili ih sakriti refleksijom svjetla [19].

Mikroreaktori se obično definiraju kao minijaturni reakcijski sustavi proizvedeni upotrebom mikrotehnologije i preciznog inženjerstva. Karakteristične dimenzije unutarnjih struktura mikroreaktora, tj. mikrokanala najčešće se kreću u rasponu od 10 μm do 500 μm . Tok fluida kroz mikrokanale u pravilu je laminaran s vrijednostima Reynoldsove značajke od 1 do 1000 što ponajviše ovisi o dimenzijama samih mikrokanala i brzini fluida. Najčešći materijal za izradu mikroreaktora je staklo zbog svojstava kemijske inertnosti i transparentnosti. U ovom radu ispitana su neka od svojstava šest polimernih materijala proizvođača Zortrax kako bi se utvrdilo da li mogu poslužiti kao materijali za izradu mikroreaktora ili određenih dijelova kemijsko inženjerske opreme [20].

2. MATERIJALI I METODE

2.1. Ispitivani polimerni materijali

U ovom radu ispitivano je šest komercijalnih polimernih materijala koji se upotrebljavaju u aditivnoj proizvodnji, točnije u postupku taložnog očvršćivanja (FDM). Svih šest ispitanih materijala tvrtke Zortrax se nalazi u obliku filamenata. Tablica 1 prikazuje deklarirani sastav korištenih materijala.

2.2. Uredaji

U radu je korišten 3D pisač M200 proizvođača Zortrax koji izrađuje modele FDM postupkom, mehanička kidalica proizvođača Zwick te hidraulična preša Fontune.

2.3. Ispitivanje mehaničkih i fizikalno-kemijskih svojstava

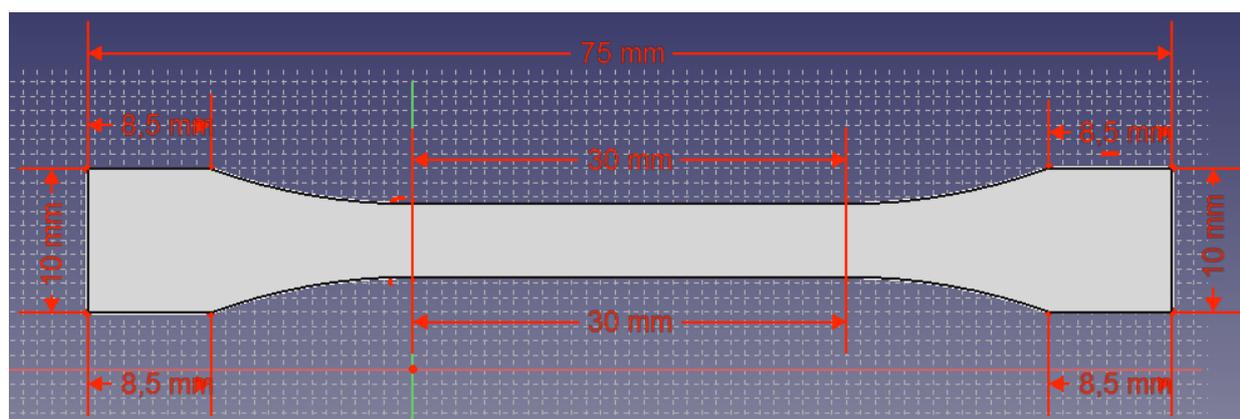
2.3.1. Ispitivanje mehaničkih svojstava

Modeli epruveta za ispitivanje čvrstoće na mehaničkoj kidalici izrađeni su u programu FreeCAD, dimenzija određenih prema normi EN ISO 527-2 tip 1BA (slika 1). Datoteka se sprema u STL formatu (slika 2), potom otvara u programu Z-Suite u kojemu se određuju debljina sloja (u našem slučaju 0,14 mm) i gustoća ispune (koja je u našem slučaju bila maksimalna) te na koncu tiska na 3D pisaču. Na FDM pisaču tiskane su epruvete od 6 komercijalnih Zortrax-ovih materijala (slika 3). Tiskano je po pet epruveta od svakog materijala te su potom izložene rasteznom ispitivanju.

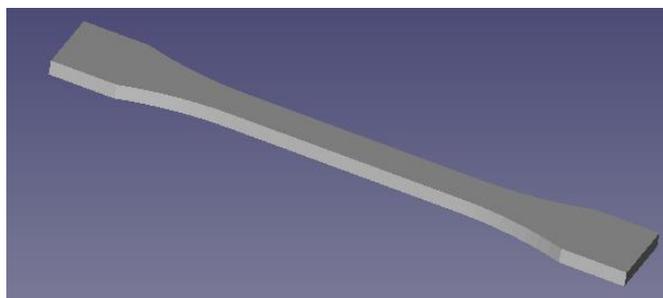
Tablica 1. Deklarirani sastav proizvođača Zortrax [21]

Z-ABS							
ABS	Stabilizatori	Lubrikanti	Mineralno ulje	Loj	Vosak		
90-100 %	0-3 %	0-3 %	0-2 %	0-2 %	0-2 %		
Z-ULTRAT							
ABS	Stabilizatori	Lubrikanti	Mineralno ulje	Loj	Vosak	PC	Antioksidans
90-100 %	0-5 %	0-2 %	0-4 %	0-4 %	0-4 %	0-3 %	< 2 %
Z-PCABS							
ABS	PC	Stabilizatori	Lubrikanti	Mineralno ulje	Loj	Vosak	Antioksidans
55-65 %	30-35 %	0-5 %	0-2 %	0-4 %	0-4 %	0-4 %	< 2 %
Z-HIPS							
PS-HI	Stabilizatori		Lubrikanti		Loj		
90 %	0-4 %		0-4 %		0-2 %		
Z-PETG							
PETG	Stabilizatori			Lubrikanti			
96 %	0-4 %			0-4 %			
Z-GLASS							
PETG	Stakloplastika		Lubrikanti		Stabilizatori		
80 %	8-12 %		0-4 %		0-4 %		

ABS – Akrilonitril/butadien/stiren, PC – Polikarbonat, PS-HI – Polistiren visoke žilavosti, PETG – Poli(etilen-tereftalat) obogaćen glikolom



Slika 1. Dimenzije ispitne epruvete izrađene u FreeCAD programu prema normi EN ISO 527-2 tip 1BA



Slika 2. Model ispitne epruvete u FreeCAD programu (STL format)



Slika 3. Ispitne epruvete izrađene na FDM pisaču

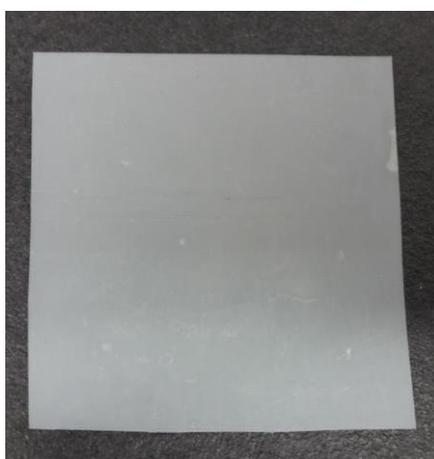
2.3.2. Ispitivanje kemijske otpornosti - test bubrenja

Za izradu ispitnih tijela za test bubrenja, polimerni materijali u obliku filamenata (slika 4) usitnjenih do željene veličine, prešani su na hidrauličkoj preši Fontune pri 190 °C. Uzorci su prethodno podvrgnuti predgrijavanju 3 minute na 190 °C, potom su prešani 5 minuta tlakom od 12 MPa. Hlađenje na sobnu temperaturu u trajanju od 1 min provedeno je na preši Dake, pri tlaku od 6 MPa. Dobiveni isprešani uzorak oblika kvadra, dimenzija 10 cm x 10 cm x 1 mm (slika 5), izrezano je na pločice dimenzija 2 cm x 1 cm (slika 6). Izrezano je po 9 pločica, po tri za svako otapalo – redestiliranu vodu, etanol (GRAM – MOL d. o. o., Zagreb) i aceton (VWR PROLABO CHEMICALS, Engleska), zbog provjere reproducibilnosti rezultata.

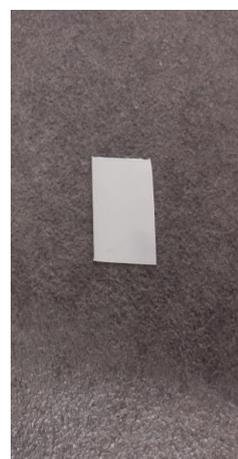
Prije testa bubrenja pločice su vagane (početna masa uzorka), zatim je po jedna pločica stavljana u bočicu s odgovarajućim otapalom. Nakon toga, pločice su vagane u vremenskim intervalima od 15 min, 45 min, 105 min, 165 min i 1440 min (24 h) nakon uranjanja pločice u otapalo. Prije vaganja pločice su obrisane papirnatim ručnikom.



Slika 4. Polimerni filamenti



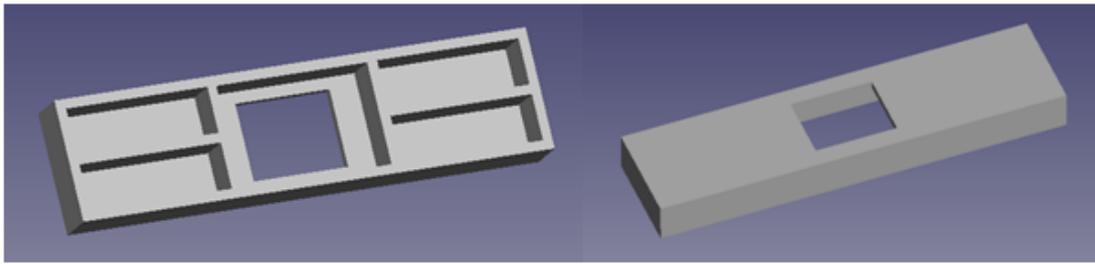
Slika 5. Uzorak oblika kvadra



Slika 6. Ispitna pločica

2.3.3. Ispitivanje dimenzijskih parametara modela izrađenih FDM postupkom

Ispitivanje parametara 3D tiskanja provedeno je na FDM tehnologiji tiskanja, sa svih šest komercijalnih materijala. Prije početka ispitivanja u FreeCAD programu izrađen je referentni model određenih dimenzija navedenih u tablici 2. Riječ je o kutijastom modelu prikazanom na slici 7. Nakon što je model izrađen u FreeCAD-u, sprema se u STL formatu, te je nakon toga spreman za izradu (slika 8).



Slika 7. Referentni model (obje strane)

Dimenzije referentnog modela, navedene u tablici 2, praćene su tijekom ispitivanja, odnosno mjerene su pomičnim mjerilom na svakom od šest izrađenih modela (slika 9). Treba napomenuti da pod dimenziju debljina stijenke spadaju sve debljine od 2 mm uključujući prednja izbočenja i unutrašnju debljinu središnjeg otvora.

Tablica 2. Dimenzije referentnog modela

Dimenzije	Zadana vrijednost (mm)
duljina, l_1	100
širina	25
visina	10
duljina središnjeg otvora, l_2	20
širina središnjeg otvora	16
debljina stijenke	2
duljina utora, l_3	30
širina utora	9,5
duljina većeg središnjeg otvora, l_4	32
širina većeg središnjeg otvora	21

Jedan sat nakon tiskanja referentnog modela mjerene su dimenzije, čije su zadane vrijednosti navedene u tablici 2, iz kojih se računa srednja vrijednost svake pojedinačne dimenzije.



Slika 8. Tiskanje referentnih modela



Slika 9. Referentni modeli nakon tiskanja (korišteni materijali s lijeva na desno su: Z-ULTRAT, Z-HIPS, Z-PCABS, Z-PETG, Z-ABS, Z-GLASS)

Korišteno je 6 uzoraka tiskanih od Zortrax materijala kako bi se utvrdila razlika u odstupanjima od vrijednosti zadanih CAD modelom. Uvjeti tiskanja su bili jednaki za sve uzorke (debljina sloja 0,14 mm i maksimalna gustoća ispune). Korištena verzija softvera nije podržavala promjenu temperature tiskanja, nego je ista bila definirana u sustavu za svaki pojedini materijal, dok se ona u novoj verziji može mijenjati.

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava

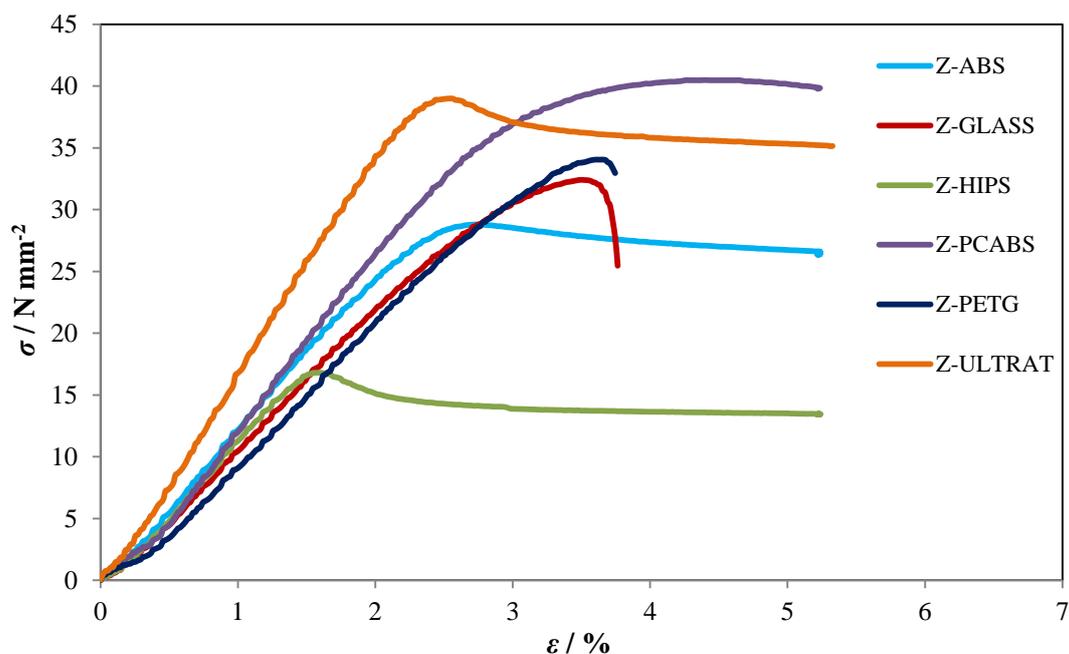
Rezultati mehaničkih ispitivanja epruveta tiskanih na FDM pisaču (Zortrax materijali), a određeni rasteznim ispitivanjem na kidalici dani su u tablici 3.

Tablica 3. Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava ispitivanih materijala

Uzorak	Vlačna čvrstoća, σ_M (N mm ⁻²)	Istezanje kod vlačne čvrstoće, ε_M (%)	Naprezanje kod loma, σ_B (N mm ⁻²)	Istezanje kod loma, ε_B (%)	Youngov modul, E (N mm ⁻²)	Rad loma, W (N m)
Z-ABS	28,8 ± 0,2	2,73 ± 0,05	26,3 ± 0,2	5,24 ± 0,10	1411 ± 111	0,67 ± 0,04
Z-GLASS	32,4 ± 1,0	3,49 ± 0,05	25,5 ± 2,5	3,76 ± 0,16	1222 ± 17	0,39 ± 0,07
Z-HIPS	16,8 ± 0,5	1,60 ± 0,00	13,4 ± 0,2	5,22 ± 0,57	1338 ± 29	0,36 ± 0,04
Z-PCABS	40,5 ± 0,8	4,40 ± 0,14	39,8 ± 0,9	5,22 ± 0,06	1389 ± 58	0,80 ± 0,00
Z-PETG	34,1 ± 1,8	3,62 ± 0,09	33,0 ± 1,8	3,75 ± 0,11	1238 ± 71	0,40 ± 0,04
Z-ULTRAT	39,0 ± 0,7	2,56 ± 0,11	35,2 ± 0,7	5,33 ± 0,71	1833 ± 28	0,85 ± 0,15

Kod Zortrax-ovih materijala može se uočiti da Z-PCABS ima najveću vrijednost vlačne čvrstoće ($\sigma_M = 40,5$ MPa) i naprezanja kod loma ($\sigma_B = 39,8$ MPa), dok Z-HIPS ima najmanju vrijednost vlačne i naprezanja kod loma ($\sigma_M = 16,8$ MPa, $\sigma_B = 13,4$ MPa). Najveću vrijednost prekidnog istezanja ima Z-ULTRAT ($\varepsilon_B = 5,33$ %), dok Z-PETG ima najmanju ($\varepsilon_B = 3,75$ %). Vrijednost Youngovog modula je najveća za Z-ULTRAT dok je za Z-GLASS najmanja.

Slika 10 prikazuje grafičku ovisnost naprezanja o istezanju za Zortrax materijale tiskane na FDM pisaču. Iz grafičkog prikaza je vidljivo da su svi Zortrax materijali relativno kruti, odlikuju ih male vrijednosti prekidnog istezanja te relativno slične vrijednosti modula elastičnosti.



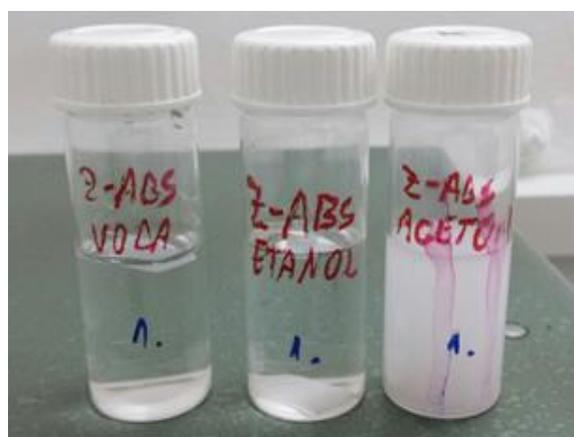
Slika 10. Grafički prikazi ovisnosti napreznja o istezanju Zortrax-ovih materijala

3.2. Rezultati testa bubrenja

Tablica 4 prikazuje rezultate ispitivanja kemijske otpornosti Z-ABS-a, tj. testa bubrenja u vodi, etanolu i acetonu unutar ispitivanog vremenskog perioda. Treba napomenuti da je kod svih uzoraka prikazana izračunata srednja vrijednost stupnja bubrenja na temelju triju mjerenja.

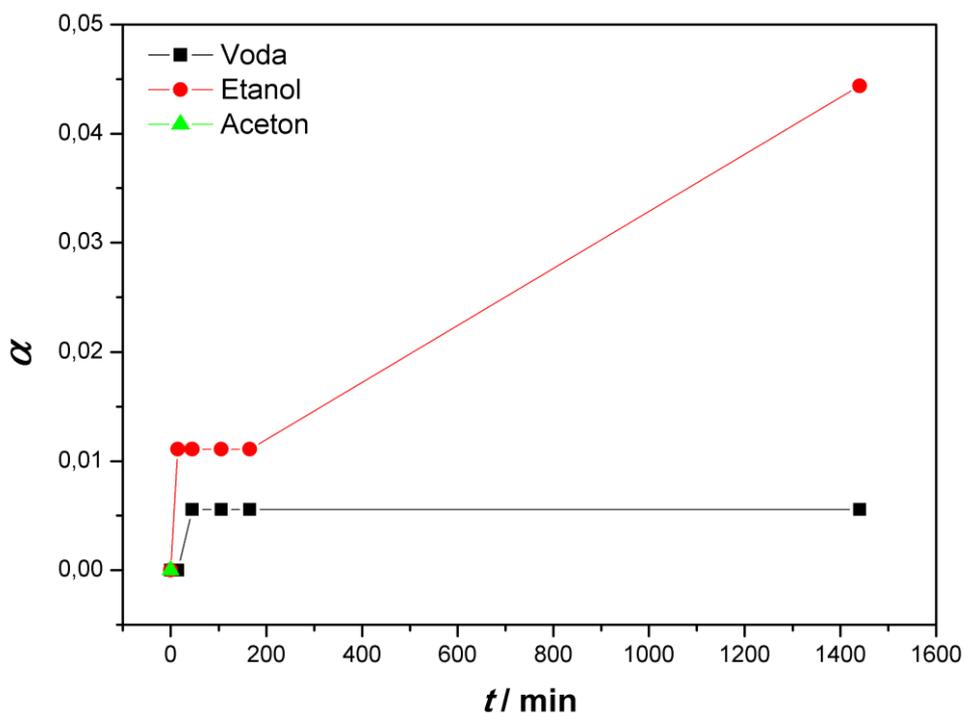
Tablica 4. Rezultati testa bubrenja za Z-ABS

t/min	α_{sr} (Z-ABS)		
	voda	etanol	aceton
0	0,0000	0,0000	0,0000
15	0,0000	0,0111	/
45	0,0056	0,0111	/
105	0,0056	0,0111	/
165	0,0056	0,0111	/
1440	0,0056	0,0444	/
Komentari	/	/	Materijal se otopio (slika 11)



Slika 11. Ponašanje materijala Z-ABS u sva tri otapala

Iz rezultata ispitivanja (tablica 4) vidljivo je da Z-ABS u vodi ne bubri značajno te da već nakon 45 minuta postiže maksimum bubrenja (0,6 %). U etanolu je stupanj bubrenja konstantan od 15 min do 165 min (1,1 %), dok je u zadnjem mjerenju došlo do porasta na 4,4 %. Tijekom ispitivanja u acetonu je došlo do očekivanog otapanja već nakon 15 minuta (slika 11), što je vidljivo i iz grafičkog prikaza (slika 12).



Slika 12. Grafički prikaz procesa bubrenja materijala Z-ABS

U tablici 5 su prikazani rezultati ispitivanja kemijske otpornosti Z-ULTRAT-a, tj. testa bubrenja u vodi, etanolu i acetonu unutar ispitivanog vremenskog perioda.

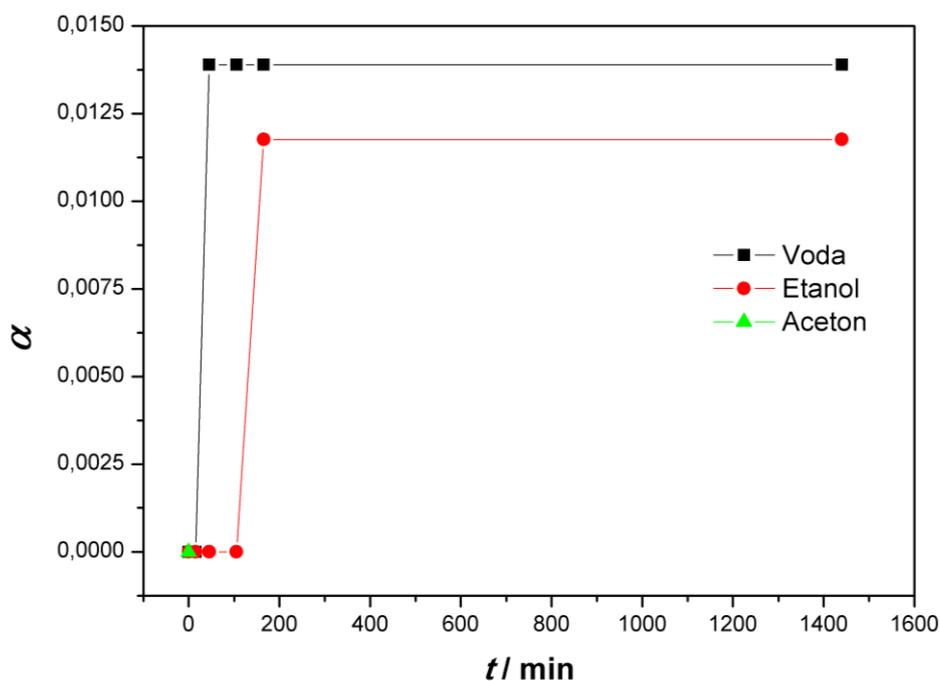
Tablica 5. Rezultati testa bubrenja za Z-ULTRAT

t/min	α_{sr} (Z-ULTRAT)		
	voda	etanol	aceton
0	0,0000	0,0000	0,0000
15	0,0000	0,0000	/
45	0,0139	0,0000	/
105	0,0139	0,0000	/
165	0,0139	0,0118	/
1440	0,0139	0,0118	/
Komentari	/	/	Materijal se otopio (slika 13)



Slika 13. Ponašanje materijala Z-ULTRAT u sva tri otapala

Iz rezultata ispitivanja (tablica 5) vidljivo je da Z-ULTRAT nije značajno bubrio u vodi (1,4 %) i etanolu (1,2 %), dok je u acetonu došlo do otapanja već nakon 15 minuta (slika 13), što je vidljivo i iz grafičkog prikaza (slika 14). Otapanje u acetonu je bilo očekivano jer je Z-ULTRAT po sastavu ABS, a poznato je da se ABS otapa u acetonu.



Slika 14. Grafički prikaz procesa bubrenja materijala Z-ULTRAT

Tablica 6 prikazuje rezultate ispitivanja kemijske otpornosti Z-PCABS-a, tj. testa bubrenja u vodi, etanolu i acetonu unutar ispitivanog vremenskog perioda.

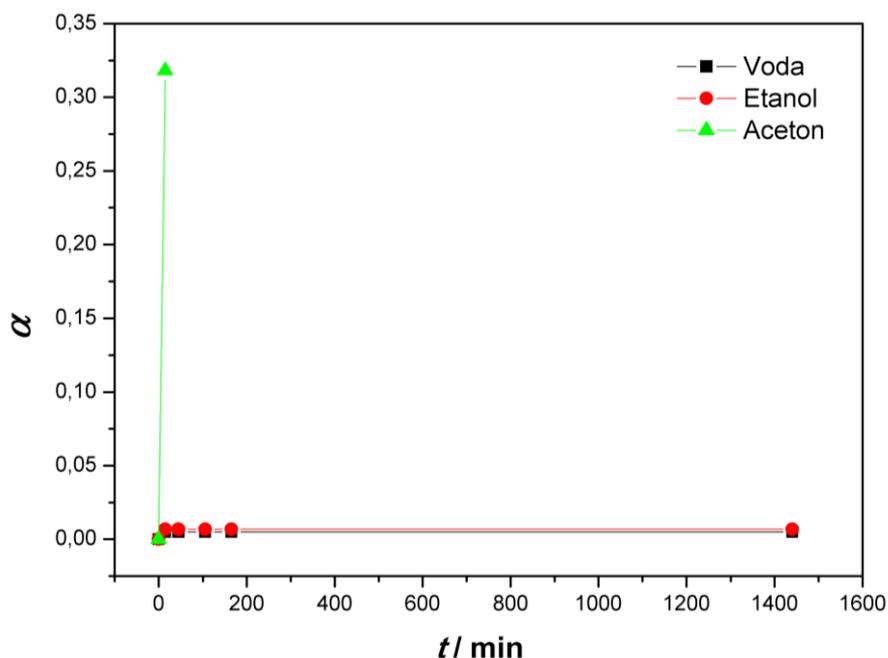
Tablica 6. Rezultati testa bubrenja za Z-PCABS

α_{sr} (Z-PCABS)			
t/min	voda	etanol	Aceton
0	0,0000	0,0000	0,0000
15	0,0050	0,0069	0,3183
45	0,0050	0,0069	/
105	0,0050	0,0069	/
165	0,0050	0,0069	/
1440	0,0050	0,0069	/
Komentari	/	/	Materijal se raspao (slika 15)



Slika 15. Ponašanje materijala Z-PCABS u acetonu

Iz rezultata ispitivanja (tablica 6) vidljivo je da Z-PCABS ne bubri značajno u vodi, te da već nakon 15 minuta doseže maksimalni stupanj bubrenja od 0,5 %, odnosno 0,7 % u etanolu. U acetonu je nakon 15 minuta došlo do relativno velikog povećanja stupnja bubrenja (31,8 %), te se nakon toga uzorak raspao (slika 15), što je bilo za očekivati zbog udjela ABS (oko 60 %) i zbog čega je onemogućeno daljnje ispitivanje. Vrijednosti stupnja bubrenja za sva otapala u zadanom vremenskom periodu su prikazane grafički na slici 16.



Slika 16. Grafički prikaz procesa bubrenja materijala Z-PCABS

Tablica 7 prikazuje rezultate ispitivanja kemijske otpornosti Z-HIPS-a, tj. testa bubrenja u vodi, etanolu i acetonu unutar ispitivanog vremenskog perioda.

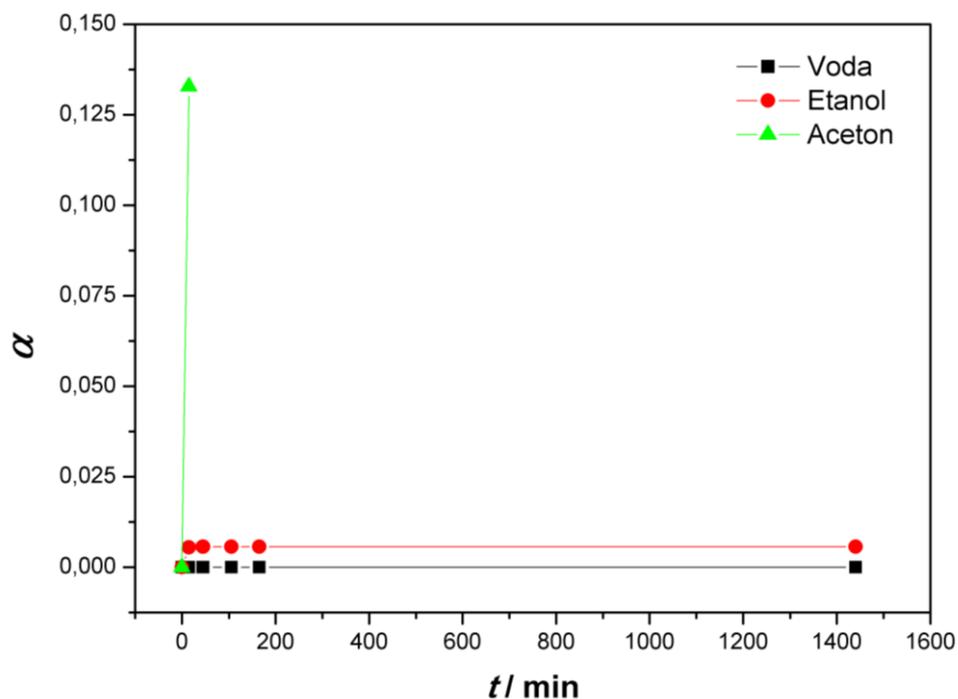
Tablica 7. Rezultati testa bubrenja za Z-HIPS

α_{sr} (Z-HIPS)			
t/min	voda	etanol	aceton
0	0,0000	0,0000	0,0000
15	0,0000	0,0055	0,1328
45	0,0000	0,0057	/
105	0,0000	0,0057	/
165	0,0000	0,0057	/
1440	0,0000	0,0057	/
Komentari	/	/	Materijal je toliko omekšao da vaganje nije bilo moguće (slika 17)



Slika 17. Ponašanje materijala Z-HIPS u acetonu

Rezultati ispitivanja (tablica 7) pokazuju da Z-HIPS nije bubrio u vodi, dok je u etanolu vrlo malo bubrio (0,6 %). U acetonu je stupanj bubrenja relativno visok (13,3 %) što je uzrokovalo omekšavanje materijala nakon 45 minuta (slika 17), pa daljnje ispitivanje nije bilo moguće provesti zbog nemogućnosti vaganja uzorka. Vrijednosti stupnjeva bubrenja u zadanom vremenskom periodu su prikazane grafički na slici 18.

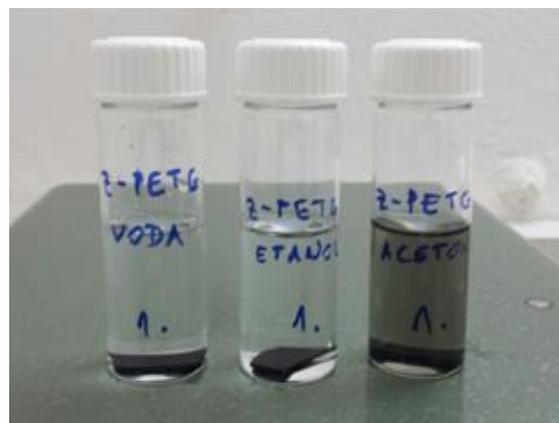


Slika 18. Grafički prikaz procesa bubrenja materijala Z-HIPS

U tablici 8 su prikazani rezultati ispitivanja kemijske otpornosti Z-PETG-a, tj. testa bubrenja u sva tri otapala u ispitivanom vremenskom periodu.

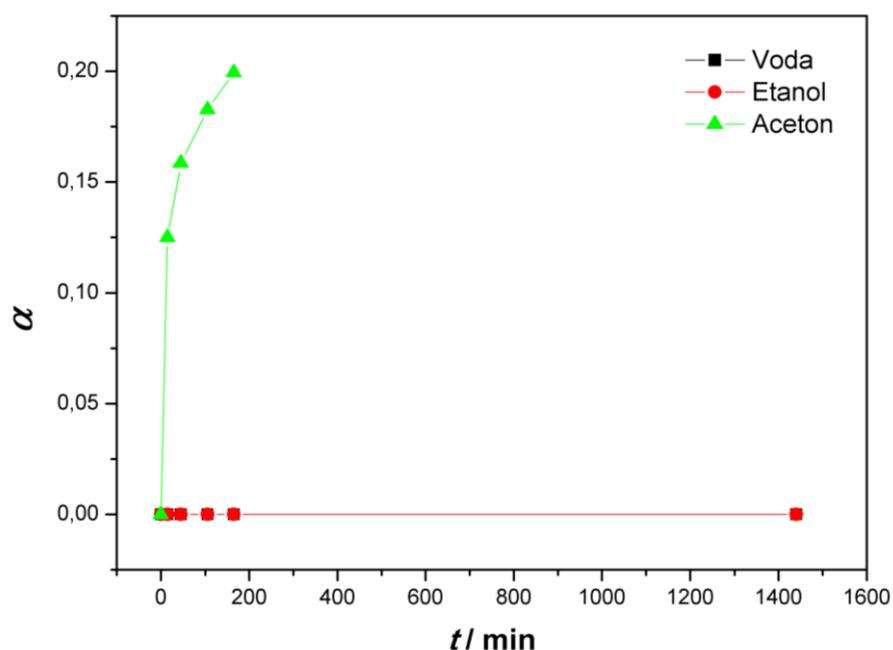
Tablica 8. Rezultati testa bubrenja za Z-PETG

α_{sr} (Z-PETG)			
t/min	voda	etanol	acetone
0	0,0000	0,0000	0,0000
15	0,0000	0,0000	0,1250
45	0,0000	0,0000	0,1586
105	0,0000	0,0000	0,1827
165	0,0000	0,0000	0,1995
1440	0,0000	0,0000	/
Komentari	/	/	Materijal postepeno otpušta crnu boju. (slika 19)



Slika 19. Ponašanje materijala Z-PETG u sva tri otapala

Rezultati ispitivanja (tablica 8) pokazuju da Z-PETG ne bubri u vodi i etanolu, dok u acetone dolazi do postupnog povećanja stupnja bubrenja uz otpuštanje crne boje (slika 19) što je uzrokovalo gubitak mase uzorka u zadnjem mjerenju (1440 min), te zbog toga tu točku ne možemo uzeti u obzir jer je glavna karakteristika bubrenja povećanje volumena ili mase uzorka. Vrijednosti stupnja bubrenja za sva otapala u zadanom vremenskom periodu su prikazane grafički na slici 20.



Slika 20. Grafički prikaz procesa bubrenja materijala Z-PETG

U tablici 9 dani su rezultati ispitivanja kemijske otpornosti Z-GLASS-a, tj. testa bubrenja u sva tri otapala u ispitivanom vremenskom periodu.

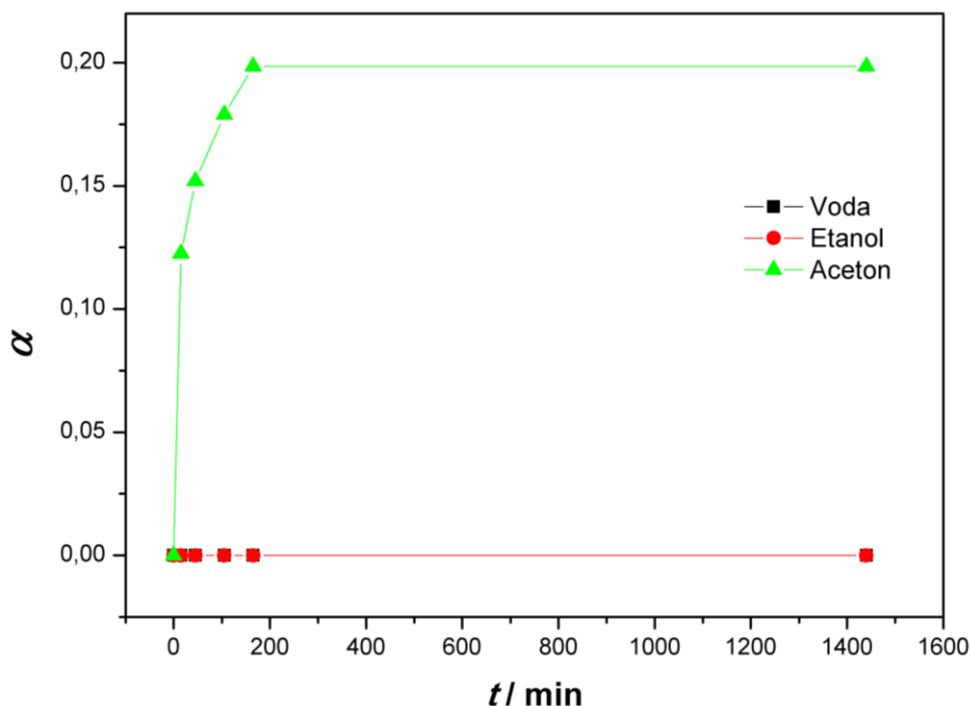
Tablica 9. Rezultati testa bubrenja za Z-GLASS

α_{sr} (Z-GLASS)			
t/min	voda	etanol	acetone
0	0,0000	0,0000	0,0000
15	0,0000	0,0000	0,1226
45	0,0000	0,0000	0,1520
105	0,0000	0,0000	0,1789
165	0,0000	0,0000	0,1986
1440	0,0000	0,0000	0,1986
Komentari	/	/	Materijal je nakon 45 min izgubio transparentnost, a nakon 105 min je omekšao (slika 21)



Slika 21. Ponašanje materijala Z-GLASS u vodi (lijevo) i acetonu (desno)

Rezultati ispitivanja (tablica 9) pokazuju da Z-GLASS ne bubri u vodi i etanolu, dok je u acetonu došlo do postupnog povećanja stupnja bubrenja tijekom provođenja ispitivanja sve do predzadnjeg mjerenja (165 min) gdje se α ustalio na vrijednosti 19,86 %. Valja spomenuti i da je nakon 45 minuta materijal počeo gubiti transparentnost što se vidi na slici 21, a nakon 105 minuta zapaženo je i da je uzorak materijala omekšao s obzirom na početno mjerenje. Vrijednosti stupnja bubrenja za sva otapala u zadanom vremenskom periodu su prikazane grafički na slici 22.



Slika 22. Grafički prikaz procesa bubrenja materijala Z-GLASS

3.3. Rezultati ispitivanja dimenzijskih parametara 3D tiskanja

Kod provođenja ispitivanja dimenzijskih parametara referentnog 3D modela mjerena su odstupanja stvarne, dobivene vrijednosti od zadane vrijednosti. Odstupanja s negativnim predznakom označavaju manje vrijednosti dimenzijskih parametara s obzirom na zadane vrijednosti u CAD modelu, dok odstupanja s pozitivnim predznakom predstavljaju veće vrijednosti od zadanih.

Tablica 10 prikazuje srednje vrijednosti izmjerenih dimenzijskih parametara za referentni model tiskan komercijalnim Zortrax-ovim materijalom Z-ABS, te pripadajuća odstupanja od zadanih dimenzija. Prema vrijednostima odstupanja (tablica 10) uočljivo je da se Z-ABS hlađenjem steže što se može uočiti iz negativnih vrijednosti odstupanja, uz iznimku debljine stijenke čija je srednja vrijednost imala odstupanje veće za 0,02 % s obzirom na zadane vrijednosti.

Tablica 10. Rezultati ispitivanja dimenzijskih parametara 3D tiskanja za Z-ABS

Z-ABS				
Dimenzije	Zadana vrijednost (mm)	Stvarna vrijednost (mm)	Odstupanje (mm)	Odstupanje (%)
duljina	100	99,977	-0,023	-0,02
širina	25	24,920	-0,080	-0,32
visina	10	10,000	0,000	0,00
duljina manjeg središnjeg otvora	20	19,973	-0,027	-0,13
širina manjeg središnjeg otvora	16	15,973	-0,027	-0,17
debljina stijenke	2	2,001	0,001	0,02
duljina utora	30	29,905	-0,095	-0,32
širina utora	9,5	9,494	-0,006	-0,07
duljina većeg središnjeg otvora	32	31,937	-0,063	-0,20
širina većeg središnjeg otvora	21	20,973	-0,027	-0,13

Srednje vrijednosti i pripadajuća odstupanja od zadanih vrijednosti izmjerenih dimenzijskih parametara za referentni model tiskan komercijalnim Zortrax materijalom Z-ULTRAT su prikazana u tablici 11.

Tablica 11. Rezultati ispitivanja dimenzijskih parametara 3D tiskanja za Z-ULTRAT

Z-ULTRAT				
Dimenzije	Zadana vrijednost (mm)	Stvarna vrijednost (mm)	Odstupanje (mm)	Odstupanje (%)
duljina	100	100,133	0,133	0,13
širina	25	24,972	-0,028	-0,11
visina	10	10,024	0,024	0,24
duljina središnjeg otvora	20	19,903	-0,097	-0,49
širina središnjeg otvora	16	15,873	-0,127	-0,80
debljina stijenke	2	2,136	0,136	6,36
duljina utora	30	29,688	-0,313	-1,05
širina utora	9,5	9,313	-0,188	-2,01
duljina većeg središnjeg otvora	32	31,733	-0,267	-0,84
širina većeg središnjeg otvora	21	20,843	-0,157	-0,75

Širina raspodjele vrijednosti odstupanja kod materijala Z-ULTRAT je najveća od ispitivanih materijala, te seže od $-2,01\%$ do $6,36\%$. Najveća odstupanja kod širine utora modela ($-2,01\%$) i debljine stijenke ($6,36\%$). Tijekom tiskanja modela najpreciznije dimenzije su duljina i širina referentnog modela sa odstupanjem od $0,13\%$, odnosno $-0,11\%$. Usporedbom materijala Z-ABS i Z-ULTRAT, koji imaju sličan sastav, uočava se da su kod materijala Z-ULTRAT odstupanja od zadanih dimenzija značajno veća.

Srednje vrijednosti i pripadajuća odstupanja od zadanih vrijednosti izmjerenih dimenzijskih parametara za referentni model tiskan komercijalnim Zortrax-ovim materijalom Z-PCABS su prikazana u tablici 12.

Tablica 12. Rezultati ispitivanja dimenzijskih parametara 3D tiskanja za Z-PCABS

Z-PCABS				
Dimenzije	Zadana vrijednost (mm)	Stvarna vrijednost (mm)	Odstupanje (mm)	Odstupanje (%)
duljina	100	99,937	-0,063	-0,06
širina	25	24,864	-0,136	-0,55
visina	10	9,933	-0,067	-0,68
duljina središnjeg otvora	20	19,850	-0,150	-0,76
širina središnjeg otvora	16	15,920	-0,080	-0,50
debljina stijenke	2	2,049	0,049	2,38
duljina utora	30	29,743	-0,258	-0,87
širina utora	9,5	9,376	-0,124	-1,32
duljina većeg središnjeg otvora	32	31,780	-0,220	-0,69
širina većeg središnjeg otvora	21	20,860	-0,140	-0,67

Vrijednosti odstupanja (tablica 12) ukazuju da se Z-PCABS hlađenjem steže više od vrijednosti zadanih CAD modelom, što se može uočiti iz negativnih vrijednosti odstupanja, uz iznimku debljine stijenke čija je srednja vrijednost odstupanja veća s obzirom na zadane vrijednosti za $2,38\%$. Širina raspodjele odstupanja srednjih vrijednosti je relativno velika i kreće se od $-1,32\%$ kod širine utora i $2,38\%$ kod debljine stijenke.

Tablica 13 prikazuje srednje vrijednosti izmjerenih dimenzijskih parametara za referentni model tiskan komercijalnim Zortrax-ovim materijalom Z-HIPS te pripadajuća odstupanja od zadanih vrijednosti. Prema vrijednostima odstupanja uočljivo je da se Z-HIPS hlađenjem steže što se može uočiti iz negativnih vrijednosti odstupanja od vrijednosti zadanih CAD modelom, međutim, debljina stijenke je iste debljine kao u zadanom modelu.

Tablica 13. Rezultati ispitivanja dimenzijskih parametara 3D tiskanja za Z-HIPS

Z-HIPS				
Dimenzije	Zadana vrijednost (mm)	Stvarna vrijednost (mm)	Odstupanje (mm)	Odstupanje (%)
duljina	100	99,973	-0,027	-0,03
širina	25	24,892	-0,108	-0,43
visina	10	9,974	-0,026	-0,26
duljina središnjeg otvora	20	19,987	-0,013	-0,07
širina središnjeg otvora	16	15,940	-0,060	-0,38
debljina stijenke	2	2,000	0,000	0,00
duljina utora	30	29,888	-0,113	-0,38
širina utora	9,5	9,474	-0,026	-0,28
duljina većeg središnjeg otvora	32	31,907	-0,093	-0,29
širina većeg središnjeg otvora	21	20,970	-0,030	-0,14

Tablica 14 prikazuje srednje vrijednosti izmjerenih dimenzijskih parametara za referentni model tiskan komercijalnim Zortrax-ovim materijalom Z-PETG te pripadajuća odstupanja od zadanih dimenzija.

Tablica 14. Rezultati ispitivanja dimenzijskih parametara 3D tiskanja za Z-PETG

Z-PETG				
Dimenzije	Zadana vrijednost (mm)	Stvarna vrijednost (mm)	Odstupanje (mm)	Odstupanje (%)
duljina	100	100,373	0,373	0,37
širina	25	24,866	-0,134	-0,54
visina	10	9,987	-0,013	-0,13
duljina središnjeg otvora	20	19,967	-0,033	-0,17
širina središnjeg otvora	16	15,963	-0,037	-0,23
debljina stijenke	2	1,997	-0,003	-0,16
duljina utora	30	29,818	-0,183	-0,61
širina utora	9,5	9,496	-0,004	-0,04
duljina većeg središnjeg otvora	32	31,890	-0,110	-0,34
širina većeg središnjeg otvora	21	21,003	0,003	0,02

Prema vrijednostima odstupanja (tablica 14) uočljivo je da je kod gotovo svih dimenzija došlo do negativnih vrijednosti odstupanja, uz iznimku duljine modela čija je srednja vrijednost imala odstupanje veće za 0,37 % i širina većeg središnjeg otvora sa odstupanjem od 0,02 % s obzirom na zadane vrijednosti.

Srednje vrijednosti i pripadajuća odstupanja od zadanih dimenzija izmjerenih parametara za referentni model tiskan od Zortrax-ovog materijala Z-GLASS su prikazana u tablici 15.

Tablica 15. Rezultati ispitivanja dimenzijskih parametara 3D tiskanja za Z-GLASS

Z-GLASS				
Dimenzije	Zadana vrijednost (mm)	Stvarna vrijednost (mm)	Odstupanje (mm)	Odstupanje (%)
duljina	100	100,107	0,107	0,11
širina	25	24,866	-0,134	-0,54
visina	10	10,084	0,084	0,84
duljina središnjeg otvora	20	19,997	-0,003	-0,02
širina središnjeg otvora	16	15,973	-0,027	-0,17
debljina stijenke	2	2,035	0,035	1,70
duljina utora	30	29,888	-0,113	-0,38
širina utora	9,5	9,501	0,001	0,01
duljina većeg središnjeg otvora	32	31,917	-0,083	-0,26
širina većeg središnjeg otvora	21	20,977	-0,023	-0,11

Širina raspodjele vrijednosti odstupanja (tablica 15) kod materijala Z-GLASS seže od $-0,54\%$ do $1,70\%$, pri čemu su najveća odstupanja kod širine referentnog modela ($-0,54\%$) i debljine stijenke ($1,70\%$). Najmanja odstupanja mogu se uočiti kod duljine otvora ($-0,02\%$) i širine utora ($0,01\%$). Iako su materijali Z-GLASS i Z-PETG sastavom vrlo slični ne uočavaju se sličnosti iznosa odstupanja dimenzijskih parametara, osim širine referentnog modela koja za oba materijala iznosi $-0,54\%$.

Usporedbom izmjerenih osnovnih dimenzijskih parametara referentnog modela (duljina, širina i visina) vidljivo je da su odstupanja od zadane vrijednosti duljine najmanja za materijal Z-ABS ($-0,02\%$), a najveća kod materijala Z-PETG ($0,37\%$). Najmanje odstupanje širine referentnog modela uočeno je kod materijala Z-ULTRAT ($-0,11\%$), dok je najveće kod materijala Z-PCABS ($-0,55\%$). Odstupanje od zadane vrijednosti visine je najmanje za materijal Z-ABS ($0,00\%$), a najveće odstupanje je prisutno kod referentnog modela tiskanog materijalom Z-GLASS ($0,84\%$).

4. ZAKLJUČAK

U ovome radu ispitana su neka mehanička i fizikalno-kemijska svojstva odabranih komercijalnih polimernih materijala koji se upotrebljavaju u 3D tiskanju. Zbog relativno male preciznosti FDM postupka ispitivana su odstupanja dimenzijskih parametara od vrijednosti zadanih CAD modelom. Kod ispitivanja mehaničkih svojstava komercijalnih Zortrax-ovih materijala utvrđeno je da najveće vrijednosti vlačne čvrstoće imaju Z-ABS i Z-ULTRAT, što je bilo i očekivano zbog vrlo sličnog sastava, dok uvjerljivo najmanju vrijednost ima Z-HIPS. Prekidna istezanja svih ispitanih Zortrax-ovih materijala su vrlo slična i relativno malih vrijednosti. Svi materijali na kojima se vršilo rastezno ispitivanje pokazali su se kao kruti i kruti polimerni materijali. Treba napomenuti da epruvete izrađene 3D tiskanjem nisu 100% popunjene, ali su kod svih korištene iste postavke izrade (debljina sloja i gustoća ispune).

U radu je ispitana kemijska otpornost polimernih materijala na utjecaj otapala testom bubrenja koje je provedeno pomoću tri otapala: redestilirana voda, etanol i aceton. Svi ispitani polimerni materijali pokazali su se vrlo otporni na utjecaj redestilirane vode, dok se aceton u pravilu pokazao kao najagresivnije otapalo. Kod provedenog testa bubrenja s etanolom nisu bile vidljive značajne

promjene ni kod jednog ispitanog uzorka, ali je uočeno povećanje mase. Materijali Z-ABS i Z-ULTRAT se otapaju već nakon 15 minuta izloženosti acetonu. Izlaganjem materijala Z-PCABS i Z-HIPS utjecaju acetona uočava se vidljiva promjena u morfologiji uzoraka. Vidljive optičke promjene su uočene kod izlaganja materijala Z-PETG i Z-GLASS acetonu. Z-PETG je postupno otpuštao crnu boju, dok je Z-GLASS izgubio transparentnost.

Provedeno je i ispitivanje dimenzijskih parametara referentnog modela na FDM pisaču. Kod svih ispitanih materijala su uočena relativno mala odstupanja od vrijednosti zadanih u CAD modelu, što je bilo očekivano jer se polimerni materijali stežu tijekom hlađenja. Uzevši u obzir provedena mjerenja možemo zaključiti da bi za izradu mikroreaktora najpogodniji bili Z-PETG i Z-GLASS zbog najmanjih vrijednosti stupnja bubrenja u acetonu i ostalim otapalima. Z-PETG nije transparentan materijal pa prednost pri izboru dajemo materijalu Z-GLASS zbog njegove transparentnosti. Ovo svojstvo omogućava da se kod mikroreaktora izrađenih od ovog materijala može i vizualno pratiti tijek reakcije.

Zahvala

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



5. LITERATURA

- [1] Z. Janović, Polimerizacije i polimeri, HDKI – Kemija u industriji, Zagreb, 1997.
- [2] Ž. Šimunić, Polimeri u graditeljstvu, Građevinski fakultet, Zagreb, 2006.
- [3] URL: www.enciklopedija.hr (pristup 18. travnja 2017.)
- [4] I. Gabrić, S. Šitić, Skripta Mehanika 1, Sveučilište u Splitu, Split, 2012.
- [5] V. Jarm, Nazivlje za biosrodne polimere i njihovu primjenu (Preporuke IUPAC 2012.), Kem. Ind. 63 (2014) 411–432.
- [6] M. Ivanković, nastavni materijali iz kolegija Fizikalna kemija polimera, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.
- [7] URL: <http://stephen-webster.co.uk/wp-content/uploads/2011/02/Vivak-PETg-chemical-resistance-datasheet.pdf> (pristup 7. lipnja 2017.)
- [8] J. Safka, M. Ackermann, D. Martis, Chemical resistance of materials used in additive manufacturing, MM Science Journal, Prague, 2016, 1573-1578.
- [9] V. R. Sastri, Plastics in Medical Devices, Elsevier Inc., Oxford, 2nd edition, 7 (2014) 130–133.
- [10] S. Ebnesaajjad, Chemical Resistance of Thermoplastics, Elsevier Inc., Oxford, 2012.
- [11] D. Godec, I. Vidović, M. Šercer, Optimiranje parametara niskobudžetnog 3D tiskanja, Glasnik akademije tehničkih znanosti hrvatske, Vol. 19 (1) 2015, 3–8.
- [12] D. J. Thomas, T. C. Claypole, Printing on Polymers, Elsevier Inc., New York, 18 (2016), 293–306.
- [13] H. Bikas, P. Stavropoulos, G. Chryssolouris, Additive manufacturing methods and modelling approaches: a critical review, The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 83 (2016) 389–405.
- [14] D. Godec, M. Šercer, Aditivne tehnologije – 4. industrijska revolucija?, Glasnik akademije tehničkih znanosti hrvatske, Vol. 19 (1) 2015, 1–3.
- [15] D. Sher, X. Tutó, Review of 3D Food Printing, Temes de disseny, Vol. 31 (2015) 104–117.
- [16] N. Guo, M. C. Leu, Additive manufacturing: technology, applications and research needs, Frontiers of Mechanical Engineering, Vol. 8 (3) 2013, 215–243.

- [17] R. Bogue, 3D printing: the dawn of a new era in manufacturing?, *Assembly Automation*, Vol. 33 (4) 2013, 307–311.
- [18] A. Pilipović, Utjecaj parametara izrade na svojstva polimernoga prototipa, doktorski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2012.
- [19] J. Pilipović, A. Pilipović, 4D tiskanje – nove mogućnosti aditivne proizvodnje, *Polimeri: časopis za plastiku i gumu*, 34 (2013) 4, 132.
- [20] W. Ehrfeld, V. Hessel, V. Haverkamp, *Micoreactors*, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 23 (2012), 173–197.
- [21] URL: <https://zortrax.com> (pristup 15. siječnja 2017.)