

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Lucija Fiket  
Kristina Sušac

**Priprema naprednih funkcionalnih filamenata za 3D ispis  
mikroreaktora**

Zagreb, 2018.

*Ovaj rad izrađen je u Zavodu za termodinamiku, strojarstvo i energetiku pod vodstvom  
doc. dr. sc. Domagoja Vrsaljka i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj  
godini 2017./2018.*

## Popis kratica i simbola

Kratica	Opis
3D	Trodimenzionalno
4D	Četverodimenzionalno
ABS	Akronitril/butadien/stiren
AP	Aditivna proizvodnja (engl. <i>Additive Manufacturing</i> )
CAD	Računalno potpomognuti dizajn (engl. <i>Computer-aided design</i> )
DNA	Deoksiribonukleinska kiselina
DSC	Diferencijalna pretražna kalorimetrija (engl. <i>Differential Scanning Calorimetry</i> )
EPDM	Etilen/propilen/diensi kaučuk
EPR	Etilen/propilenski kaučuk
FDM	Taložno očvršćivanje (engl. <i>Fused Deposition Modeling</i> )
FFF	Proizvodnja rastaljenim filamentom (engl. <i>Fused Filament Fabrication</i> )
HIPS	Polistiren visoke žilavosti (engl. <i>High Impact Polystyrene</i> )
LLDPE	Linearni polietilen niske gustoće
MFR	Brzina masenog protoka taline (engl. <i>Melt Flow Rate</i> )
PA	Poliamid
PAK	Poliakrilat
PC	Polikarbonat
PDLA	Poli(D-laktid)
PDLLA	Poli(DL-laktid)
PE	Polietilen
PE-HD	Polietilen visoke gustoće
PE-LD	Polietilen niske gustoće
PETG	Poli(etilen-tetrafelat)
PLA	Polilaktid
PLLA	Poli(L-laktid)
PP	Polipropilen
PPO	Poli(fenil-oksidi)
PPS	Poli(fenil-sulfid)
PSU	Polisulfon
PVC	Poli(vinil-klorid)
RNA	Ribonukleinska kiselina
ROP	Polimerizacija otvaranjem prstena (engl. <i>Ring-opening polymerization</i> )
SAN	Kopolimer stirena i akrilonitrila
SBR	Kopolimer stirena i butadiena
SLA	Stereolitografija (engl. <i>Stereolithography</i> )
SLS	Selektivno lasersko sinteriranje (engl. <i>Selective Laser Sintering</i> )
STL	Vrsta računalne datoteke (engl. <i>Standard Tessellation Language</i> )
$T_c$	Temperatura kristalizacije pri hlađenju, °C
$T_m$	Temperatura taljenja, °C
UV	Ultraljubičasta svjetlost (engl. <i>Ultraviolet</i> )

$\Delta H_c$	Entalpija kristalizacije pri hlađenju, J/g
$\Delta H_{m0}$	Entalpija taljenja 100 % kristalnog polimernog materijala, J/g
$\Delta H_m$	Entalpija taljenja, J/g
$X_c$	Stupanj kristalnosti, %
$w$	Maseni udio funkcionalnog punila
$\theta$	Kontaktni kut, °
$M$	Snaga motora, %

## SADRŽAJ

1	UVOD.....	1
2	TEORIJSKI UVOD.....	3
2.1	ADITIVNA PROIZVODNJA.....	4
2.1.1	Stereolitografija (SLA).....	5
2.1.2	Selektivno lasersko sinteriranje (SLS).....	6
2.1.3	Proizvodnja rastaljenim filamentom (FFF).....	6
2.2	POLIMERNI MATERIJALI.....	7
2.2.1	Akilonitril/butadien/stiren (ABS).....	8
2.2.2	Polilaktid (PLA).....	10
2.2.3	Polipropilen (PP).....	11
2.2.4	Polietilen (PE).....	12
2.3	FUNKCIONALNA PUNILA.....	14
2.3.1	Kalcijev karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ).....	14
2.3.2	Titanijev dioksid ( $\text{TiO}_2$ ).....	15
2.4	FAZE TEHNOLOŠKOG PROCESA PROIZVODNJE POLIMERNIH PROIZVODA.....	16
2.4.1	Proizvodnja filamenata za FFF.....	16
2.4.1.1	Jednpužni ekstruder.....	17
2.4.1.2	Dvopužni ekstruder.....	17
2.5	REAKTORSKI MODELI IDEALNIH KEMIJSKIH REAKTORA.....	18
2.5.1	Cijevni reaktor.....	19
3	MATERIJALI I METODE.....	20
3.1	ISPITIVANI MATERIJALI.....	21
3.1.1	Akilonitril/butadien/stiren.....	21
3.1.2	Polilaktid.....	21
3.1.3	Polipropilen.....	21
3.1.4	Polietilen visoke gustoće.....	22
3.1.5	Polietilen niske gustoće.....	22

3.2	FUNKCIONALNA PUNILA ZA PRIPREMU KOMPOZITA .....	23
3.2.1	Netretirani kalcijev karbonat - $\text{CaCO}_{3\text{netret}}$ .....	23
3.2.2	Tretirani kalcijev karbonat - $\text{CaCO}_{3\text{tret}}$ .....	23
3.2.3	Titanijev dioksid - $\text{TiO}_2$ .....	23
3.3	UREĐAJ ZA PRIPREMU KOMPOZITA .....	24
3.3.1	Dvopužni ekstruder .....	24
3.4	UREĐAJI ZA PRIPREMU FILAMENATA .....	25
3.4.1	Noztek Pro .....	25
3.4.2	Tin 1.0 .....	26
3.5	UREĐAJI ZA KARAKTERIZACIJU MATERIJALA .....	27
3.5.1	Uređaj za mjerenje brzine masenog protoka taline .....	27
3.5.2	Hidrauličke preše za pripremu ispitnih tijela .....	28
3.5.3	Instrument za mjerenje kontaktnog kuta .....	29
3.5.4	Diferencijalni pretražni kalorimetar (DSC) .....	30
3.6	UREĐAJ ZA 3D ISPIS .....	31
3.6.1	Zortrax M200 .....	31
3.7	RAČUNALNI PROGRAMI .....	32
3.7.1	Design-Expert Version 6.0.8 .....	32
3.7.2	CAD .....	32
3.7.3	Z-SUITE .....	33
4	REZULTATI I RASPRAVA .....	34
4.1	PRIPREMA KOMPOZITA .....	35
4.2	KARAKTERIZACIJA KOMPOZITA .....	36
4.2.1	Ispitana brzina masenog protoka (MFR) .....	36
4.2.2	Toplinska svojstva kompozita .....	45
4.2.3	Analiza mjerenja kontaktnog kuta .....	48
4.3	PRIPREMA FILAMENATA .....	50
4.4	PRIPREMA NAPREDNIH FUNKCIONALNIH FILAMENATA .....	58
4.5	OPTIMIRANJE EKSTRUDIRANJA FILAMENATA .....	61

4.6	3D ISPIS MODELA DIJELA MIKROREAKTORA .....	69
5	ZAKLJUČCI .....	79
6	ZAHVALE .....	82
7	LITERATURA .....	84
8	SAŽETAK .....	89
9	SUMMARY .....	91
10	ŽIVOTOPISI .....	93

# **1 UVOD**



Tijekom prošlog stoljeća otkrivene su i proizvedene nove grupe polimernih inženjerskih materijala, koji ne samo da su konkurirali tradicionalnim materijalima, nego su omogućili razvoj novih proizvoda i tehnologija proizvodnje.<sup>1</sup>

Aditivna proizvodnja u široj javnosti poznatija pod nazivom tehnologija 3D-ispisa ili „3D-printanje“ spada u proizvodno strojarstvo i bavi se izradom predmeta nanošenjem čestica u slojevima (sloj po sloj). U aditivnoj proizvodnji najviše se koriste polimerni materijali za proizvodnju raznih prototipova koji se dalje primjenjuju u medicini, stomatologiji, automobilskoj i zrakoplovnoj industriji, građevini te procesnoj industriji.<sup>2</sup>

Napretkom aditivne proizvodnje tržištem se šire jeftini uređaji što omogućuje nagli rast broja tema istraživanja. Iako u samom oblikovanju, pomoću računalnih programa, nema puno ograničenja, dostupnost polimernih materijala odgovarajućih fizikalnih i kemijskih karakteristika još uvijek ograničava primjenu. Polimerni materijali nisu potpuno inertni, već uslijed izlaganja molekulama otapala stvaraju nabubrenu masu, što u kasnijoj fazi dovodi do njihovog potpunog razdvajanja<sup>3,4</sup> te je zbog toga bitno poboljšati svojstva filamenata za 3D ispis i time omogućiti pripremu mikroreaktora dobre otpornosti prema otapalima. S obzirom da poliolefini posjeduju dobru otpornost na otapala, odabrana su tri tipa kojima su izrađeni filament. Za usporedbu, osim njih, korišteni su i akrilonitril/butadien/stiren te polilaktid kao dva najčešće korištena materijala za filamente.

Cilj ovoga rada je pripremiti napredne funkcionalne filamente za 3D ispis mikroreaktora izvrsne kemijske otpornosti prema otapalima. U ovome radu, korištenjem pet vrsta polimera, izrađeni su napredni funkcionalni filament za 3D ispis. Dobiveni filament koristili su se na pisaču koji koristi tehnologiju proizvodnje rastaljenim filamentom. Kako bi se funkcionalizirali polimerni materijali u njih su pomoću dvopužnog ekstrudera umiješana funkcionalna punila, netretirani kalcijev karbonat, stearinskom kiselinom tretirani kalcijev karbonat i titanijev dioksid.

## **2 TEORIJSKI UVOD**

## 2.1 ADITIVNA PROIZVODNJA

Aditivna proizvodnja, AP (engl. *Additive Manufacturing*) je tehnologija koja omogućava stvaranje željenog oblika dodavanjem materijala, na način da se materijal dodaje sloj po sloj. Stoga se AP također naziva i slojevitom tehnologijom. Tehnologija AP pruža dizajnersku slobodu i ekološke prednosti za okoliš.<sup>3</sup>

AP je prodrla u svijet proizvodnje još kasnih 1980ih. U široj javnosti je poznatija pod nazivom tehnologija 3D-ispisa ili „3D-printanje“ te spada u proizvodno strojarstvo. AP/3D-ispis je nova tehnologija koja se brzo širi u brojnim industrijskim granama.<sup>5</sup>

Princip slojevite tehnologije temelji se na činjenici da se svaki objekt, barem teoretski, može razrezati u slojeve i izraditi od tih slojeva, bez obzira na složenost njegove geometrije.<sup>6</sup> AP-om se mogu izraditi dijelovi vrlo složenih geometrija s minimalnom potrebom za naknadnom obradom. Izraditi ih se može od prilagođenih materijala s minimalnom količinom otpada, a primjenjiva je za različite materijale, uključujući plastiku i metale.<sup>7</sup> Upravo ta mogućnost izrade objekata složenih geometrija s vrlo kompleksnim detaljima izrazito je zanimljiva u modernom svijetu pošto te objekte često nije moguće izraditi klasičnim postupcima proizvodnje.<sup>8</sup>

AP je automatizirani postupak izrade sastavljen od dva glavna procesa koja se odvijaju istovremeno, a to su fizička izrada svakog pojedinog sloja i zatim spajanje sljedećih slojeva u slijedu kako bi se formirao dio. Da bi se započelo s aditivnom proizvodnjom, potrebno je izraditi 3D model u jednom od programa za računalno potpomognuti dizajn (CAD, engl. *Computer-aided design*), npr. Autodesk Fusion 360, Blender, FreeCAD, Catia, itd., čime se dobiva virtualni model proizvoda.<sup>7,9</sup> CAD je vrsta programa koji služi za dizajn i tehničku dokumentaciju te zamjenjuje ručno crtanje automatiziranim procesom. Tako izrađen trodimenzionalni model prebacuje se u STL (engl. *Standard Tessellation Language*) datoteku koja se zatim učitava u računalni program tzv. *slicer* program koji rastavlja model u slojeve i tako ga priprema za proizvodnju na 3D pisaču. Datoteka dobivena iz *slicera* daje uputu pisaču u kojem smjeru treba pomicati pomične dijelove pisača pri proizvodnji svakog pojedinog sloja te se na taj se način zadaje brzina proizvodnje, debljina sloja, temperatura podloge i dizne te ostali parametri.<sup>9</sup>

Danas je dostupan velik broj procesa AP, a oni se razlikuju po načinu na koji se slojevi nanose, materijalima koji se mogu koristiti i u samom načelu rada.

Postupci aditivne proizvodnje podijeljeni prema primijenjenoj tehnologiji su:

- Fotopolimerizacija (stereolitografija)
- Raspršivanje materijala (*PolyJet* postupak)
- Ekstrudiranje (proizvodnja rastaljenim filamentom)
- Raspršivanje veziva (trodimenzionalni ispis)
- Sinteriranje praha (selektivno lasersko sinteriranje)
- Laminiranje (proizvodnja laminiranih objekata)
- Izravno taloženje materijala<sup>2</sup>

Svaka metoda ima svoje prednosti i nedostatke. Glavna razmatranja za odabir metode i stroja uglavnom su njegova brzina, trošak i raspon materijala, trošak tiskanog prototipa, mogućnosti korištenja boja te ostale karakteristike kojima se dobiva željeni proizvod.<sup>3</sup>

Tri tehnologije su najraširenije:

- Stereolitografija
- Selektivno lasersko sinteriranje
- Proizvodnja rastaljenim filamentom

### 2.1.1 Stereolitografija (SLA)

Stereolitografija (engl. *Stereolithography*, SLA) je metoda koja se temelji na principu fotopolimerizacije. Karakterizira ju konverzija tekuće fotoosjetljive smole u čvrsto stanje tako što je izložena laseru koji emitira ultraljubičasto svjetlo (UV). U tom procesu, CAD model je rezan u slojeve te je zatim svaki od njih izrađen pomoću UV svjetla kako bi smola selektivno očvrstnula za svaki presjek. Nakon što je izgrađen sloj, radna površina mijenja svoj položaj za visinu idućeg sloja, nanosi se novi sloj smole te se taj sloj izrađuje pridržavajući se za onaj prethodni.<sup>10</sup> Izrađeni oblik se vadi iz tekuće smole (fotopolimera) te se višak fotopolimera ispire u otapalu. S obzirom da postoji mogućnost da se u slojevima mogu zadržati neka nedovoljno očvrstnuta područja, potrebno je dodatno izlaganje naknadnom zračenju.<sup>11</sup>

SLA je prva komercijalno dostupna metoda AP. Neke od prednosti SLA metode su kvaliteta i preciznosti završne površine, mogućnost kombinacije brzine, visoka produktivnost, proizvodnja vrlo finih detalja visoke razlučivosti. Pod nedostatke se ubrajaju potreba za naknadnim očvršćivanjem fotopolimera, skupo održavanje lasera, mogućnost upotrebe uske skupine materijala tj. isključivo fotopolimera, najčešće poliakrilata, čija je cijena visoka, itd.<sup>11</sup>

### 2.1.2 Selektivno lasersko sinteriranje (SLS)

Selektivno lasersko sinteriranje (engl. *Selective Laser Sintering*, SLS) je aditivni postupak u kojem se zadani CAD model izrađuje pomoću lasera visoke energije koji omogućava sinteriranje sitnih čestica praškastog polimernog materijala.<sup>12</sup> Sloj praškastog materijala se nalazi u zagrijanoj komori te se dodatno zagrijava toplinskom energijom laserske zrake čime se omogućava međusobno sinteriranje čestica materijala.<sup>11</sup> Radna površina s praškastim materijalom spušta se za visinu jednog sloja, te se zatim novi sloj praha nanosi na vrh. Postupak se ponavlja sve dok se ne završi izrada zadanog modela. Ono što razlikuje sinteriranje od taljenja je to što se prah polimernog materijala tali samo površinski pri čemu se čestice povezuju. Ovim postupkom moguće je kontrolirati poroznost materijala.<sup>12</sup> Za neke materijale potrebno je i naknadno umrežavanje.<sup>11</sup>

Prednosti ove metode su mogućnost izrade vrlo malih objekata, nije potrebna potporna struktura, postupak izrade je brz, postoji mogućnost ponovne upotrebe već primijenjenog materijala.<sup>2</sup> Kao nedostaci mogu se navesti skupa početna ulaganja u opremu i održavanje, dugo vrijeme hlađenja velikih objekata, to što preciznost i kvaliteta površine nisu tako dobri kao u postupku SLA, poroznost objekata, itd.<sup>11</sup>

### 2.1.3 Proizvodnja rastaljenim filamentom (FFF)

Proizvodnja rastaljenim filamentom (engl. *Fused Filament Fabrication*, FFF) je metoda kojom se pomoću pokretne dizne nanosi rastaljene filamente termoplastičnog materijala, sloj po sloj, na radnu podlogu. Slojevi se pri sobnoj temperaturi hlade i skrućuju.<sup>10</sup> Nakon što se izradi prvi sloj, radna se podloga spušta za visinu idućeg sloja te se zatim ekstrudira novi sloj. Postupak se ponavlja sve dok se ne izradi zadani objekt. Cijeli sustav je u temperiranoj okolini.<sup>11</sup> U usporedbi s proizvodima koji se dobivaju tradicionalnim načinima, dobrim podešavanjem geometrijskih parametara i postavke brzine i temperature omogućuju se točnija i preciznija svojstva proizvoda, uključujući i veću čvrstoću.<sup>13</sup>

Pokazalo se da je FFF bitno pristupačnija metoda 3D ispisa nego SLA i SLS u smislu troškova obrađenih materijala i troškova opreme. FFF tehnologija također se pojavljuje na masovnom tržištu pod nazivom taložno očvršćivanje (engl. *Fused Deposition Modeling*, FDM).<sup>13</sup>

Neke od prednosti FFF metode su: brzina i sigurnost rada strojeva, veliki izbor različitih materijala, brži postupak izrade nego kod SLA, ponekad nema potrebe za hlađenjem ni čišćenjem izrađenog objekta, objekte je moguće naknadno bušiti, bojati, pjeskariti, postoji mogućnost izrade više objekata istovremeno, itd. Nedostaci FFF metode su: ponekad postoji potreba za naknadnom obradom, nužnost potporne strukture, ponekad nepredvidivo skupljanje materijala, vidljive linije između slojeva, nemogućnost izrade oštih rubova zbog mlaznice kružnog presjeka, itd.<sup>11</sup>

## 2.2 POLIMERNI MATERIJALI

Polimeri, kao sastavni dio svakidašnjeg načina života, primjenjivi su u velikom broju primjena upravo zbog toga što nude kombinaciju svojstava koja nisu dostupna kod drugih materijala. Budući da su pretežito organskog podrijetla, ponekad s manjim udjelima anorganskih tvari, na proizvodnju polimera se troši više od polovice organskih spojeva dobivenih kemijskom industrijom.<sup>14</sup> Osim sintetskih polimera, poznati su i prirodni polimeri, to su npr. kaučuk, pamuk, celuloza, škrob, hitin, keratin, DNA, RNA, hormoni itd.<sup>4</sup>

Polimeri se sastoje od mnogo ponavljajućih jedinica. Molekularne podjedinice od kojih su sintetizirani polimeri, nazivaju se monomeri, a reakcije kojima su monomeri spojeni kovalentnim vezama nazivaju se reakcije polimerizacije.<sup>15</sup> Dimeri su sastavljeni od dvije monomernne jedinice, trimeri od tri, a tetrameri od četiri. Kako se polimeri sastoje od vrlo velikih molekula zovemo ih i makromolekule. Male makromolekule koje imaju deset, pedeset ili sto ponavljajućih monomernih jedinica nazivaju se oligomeri, dok je izraz polimer često rezerviran za makromolekule koje broje više od sto ponavljajućih monomernih jedinica.<sup>16</sup> Makromolekule se prema broju vrsta ponavljajućih jedinica dijele na homopolimere, koji su izgrađeni od jedne vrste, i kopolimere, izgrađene od dvije ili više vrsta jedinica.

Uređenost makromolekularne strukture može biti amorfna ili kristalna. Kod amorfne strukture prisutan je nepravilan raspored molekula, odnosno nemaju trodimenzionalnu kristalnu uređenost. Kristalna struktura djelomično ima uređena područja, odnosno okarakterizirana je pravilnim rasporedom molekula.<sup>8</sup> Upravo će mehanička svojstva biti posljedica gibljivosti segmenata i makromolekula prilikom utjecaja vanjske sile i topline. Svaki prijelaz agregatnog stanja određen je karakterističnom temperaturom, gdje se grafički pomoću termomehaničkih krivulja može objasniti odnos utjecaja temperature na specifični volumen amorfni i kristalasti polimera.<sup>4</sup>

Postoje dva reakcijska mehanizma polimerizacije po kojima se polimeri formiraju. Obično se rabe izrazi lančana reakcija i stupnjevita reakcija, makar se negdje nailazi na starije nazive - adicijska i kondenzacijska reakcija. Lančane reakcije su adicijske, a stupnjevite reakcije su kondenzacijske. Do adicijskih reakcija dolazi kod spojeva koji sadrže nezasićene veze ugljik-ugljik i dvostruke veze ugljik-ugljik. Polimerizacijske lančane reakcije su prije svega slobodnoradikalni procesi te ih zbog toga možemo nazvati radikalnim polimerizacijama. Često se potiču peroksidima ili azo-spojevima i taj se stupanj naziva inicijacija. Nakon toga slijedi rast lanca, terminacija dimerizacijom i terminacija disproporcioniranjem. Ti stupnjevi su međusobno ovisni jedan o drugome.<sup>15,17</sup> U stupnjevitom, odnosno kondenzacijskoj reakciji polimerizacije, polimeri nastaju reakcijom funkcionalnih skupina monomera pri čemu se eliminiraju male molekule, najčešće voda i alkohol. U ovom mehanizmu pojedini stupnjevi ne ovise o prethodnim stupnjevima.<sup>15</sup>

Način na koji će se polimerizacija odvijati, bitno će utjecati na oblik makromolekule. Iz tog razloga razlikujemo lančanu građu polimera za koju je karakterističan visok stupanj simetrije. Nadalje, kod razgranate građe na osnovni linearni lanac vezan je određen broj bočnih lanaca čiji će raspored i veličina ovisiti o vrsti polimera. Umrežena polimerna građa formira se kada bočni lanci interakcijom svojih funkcionalnih skupina stvaraju kovalentnu vezu. Za trodimenzionalni oblik polimera svojstveno je da nastaje naknadnim povezivanjem linearnih makromolekula kovalentnim vezama, primjerice procesom vulkanizacije.<sup>4,8</sup>

Prilikom obrade polimera, različiti polimeri će za posljedicu imati određena termomehanička ponašanja prema kojima ih možemo podijeliti na plastomere, duromere i elastomere. Kod plastomera je karakteristično da će pri zagrijavanju omekšati, a zatim se kod ponovnog hlađenja stvrdnuti, dok duromeri prilikom zagrijavanja ne omekšavaju. Elastomeri imaju umreženu strukturu i kod sobne temperature ih karakterizira velika elastična deformacija.<sup>4</sup>

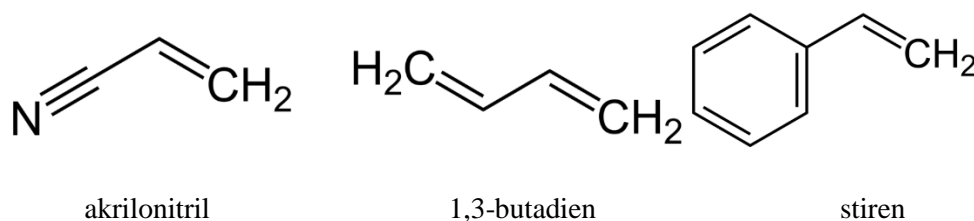
Radikalnim polimerizacijama danas se proizvodi više od 60 % ukupne količine sintetskih polimera. Tim načinom dobiva se veliki broj polimera, primjerice polietilen, polifluoretileni, poli(vinil-klorid) (PVC), polistireni, kopolimeri stirena i butadiena (SBR), akrilatni polimeri i polimeri vinil-acetata. Za stupnjevitu polimerizaciju bifunkcionalnih monomera kod koje neće doći do nastajanja cikličko-niskomolekulskih spojeva, karakteristično je da dolazi do nastanka linearne, topljive makromolekule. Tipična stupnjevita polimerizacija je reakcija polikondenzacije između dikiselina i diola pa ju možemo zato nazvati i reakcijom poliestifikacije. Polimeri koji nastaju stupnjevitom polimerizacijom su poliesteri, poliamidi (PA), aromatski poliimidi, poliuretani, epoksidni i formaldehidni polimeri, poli(fenil-oksid) (PPO), poli(fenil-sulfid) (PPS), polisulfoni (PSU) i poli(eter-ketoni).<sup>4</sup>

Preradom osnovne polimerne matrice nastaju polimerni materijali koji se koriste za 3D ispis. Najčešće korišteni polimeri za 3D ispis su poliakrilati (PAK) za SLA tehnologiju, poliamid (PA) za SLS tehnologiju, te polilaktid (PLA) i akrilonitril/butadien/stiren (ABS) za FFF tehnologiju.<sup>8</sup>

### **2.2.1 Akrilonitril/butadien/stiren (ABS)**

Radikalskom polimerizacijom nastaje akrilonitril/butadien/stiren koji je u većini slučajeva rezultat mješavine dva materijala, kopolimera stirena i akrilonitrila (SAN) i polibutadiena. Ponekad ga pronalazimo kao terpolimer koji je sintetiziran (Slika 1) od tri monomera: akrilonitrila, butadiena i stirena.<sup>18</sup> Termin ABS univerzalan je naziv za svaki omjer monomernih jedinica akrilonitrila, butadiena i stirena koji su kovalentno povezani u polimernu masu. Poznato je oko 25 vrsta ABS-a koja pronalaze svoje primjene, a najčešća vrsta ABS-a sastoji se od 21 % do 27 % akrilonitrila, 12 % do 25 % butadiena i 54 % do 63 % stirena.<sup>8</sup> Najraniji materijali bili su fizikalne mješavine SAN-a koje su pokazivale

staklasto deformacijsko stanje, dok mješavina akrilonitrila i butadiena pokazuje viskoelastično deformacijsko stanje. Danas se pojam ABS-a obično odnosi na proizvod koji se sastoji od diskretne umrežene polibutadienske mreže, u obliku cijepljenog kopolimera, gdje su cijepljene čestice SAN-a ugrađene u matricu.<sup>19</sup> ABS kao polimerni materijal ima superiorniju čvrstoću i krutost u odnosu na mnoge druge plastike pa se s toga često razmatra u kategoriji inženjerske primjene. Upravo kopolimer SAN-a pridonosi tim svojstvima, dok umreženi polibutadien kao elastomer poboljšava žilavost i elastičnost. Međutim, ABS je podložan kemijskom napadu kloriranih otapala, estera, ketona i lužina gdje ne pokazuje dobra svojstva.<sup>4,20</sup>



Slika 1. Struktura monomera od kojih je građen akrilonitril/butadien/stiren<sup>21</sup>

Ponašanje ABS-a prilikom obrade je relativno predvidljivo s obzirom na njegovu kemijsku prirodu i amorfnu strukturu. Svojstva od posebne važnosti su udarna žilavost, dimenzijska stabilnost i čvrstoća na savijanje.<sup>8,21</sup>

ABS pripada termoplastičnim polimerima, što znači da kada je u zagrijanom stanju, omekša, postaje plastičan i lako se obrađuje. Staklište ABS-a je na 105 °C. Kada se ohladi postane tvrd i čvrst, ali ne mijenja kemijsku strukturu. Proces zagrijavanja i hlađenja se može ponavljati bez bitnih promjena osnovnih karakteristika. Zbog nedovoljne postojanosti prema atmosferskim uvjetima dolazi do fotokemijske degradacije koja se djelomično može usporiti dodavanjem antioksidansa.<sup>4,8,22,23</sup>

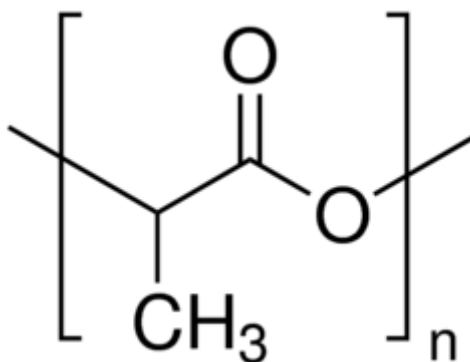
ABS koristimo u zahtjevnijim potrošačkim proizvodima upravo zbog njegove dobre mehaničke čvrstoće, gdje je automobilska industrija najveći korisnik trošeći 25 % do 30 % od ukupne proizvodnje. Također, svoju primjenu pronalazi i u drugim industrijama za izradu proizvoda poput brodica i mobilnih kuća. Zbog velike otpornosti na habanje prikladan je materijal za izradu cjevovoda, a u prehrambenoj industriji zamjenjuje cijevi od čelika i nehrđajućeg čelika. Relativno niska cijena i mogućnost recikliranja omogućuju još veću dostupnost i korisnost.<sup>24</sup>



### 2.2.2 Polilaktid (PLA)

Polilaktid (PLA) je biorazgradivi, kruti termoplastični polimer koji može biti polukristalne ili potpuno amorfne strukture. PLA (Slika 2) se može pripraviti izravnom kondenzacijom mliječne kiseline, azeotropnom dehidrativnom kondenzacijom i polimerizacijom otvaranjem cikličkog laktidnog dimera u obliku prstena (engl. *Ring-opening polymerization*, ROP). Budući da je direktna kondenzacijska polimerizacija ravnotežna reakcija, u kasnijim fazama dolazi do poteškoća uklanjanja tragova vode koja u konačnici utječe na molekulsku masu polimera. Sukladno s time proizvodnja se usmjerava na polimerizaciju otvaranjem prstena i azeotropnu destilaciju gdje se izravnim procesom esterifikacije uklanja voda.<sup>25,26</sup>

PLA je homopolimer mliječne kiseline (2-hidroksipropionska kiselina) koja je jednostavna kiralna molekula. Mliječna kiselina je najjednostavnija hidroksilna kiselina s asimetričnim atomom ugljika i dvije optički aktivne konfiguracije koje rezultiraju stereoizomerima, poli(L-laktida) (PLLA), poli(D-laktida) (PDLA) i poli(DL-laktid) (PDLLA).<sup>26,27,28</sup>



Slika 2. Struktura polilaktida<sup>29</sup>

Kao polu-kristalinični polimer ima temperaturu staklastog prijelaza koja se kreće od 55 °C do 59 °C dok je točka taljena u rasponu od 174 °C do 184 °C. Pokazuje dobru mehaničku čvrstoću, visok Youngov modul i toplinsku plastičnost. Relativno je hidrofoban, nestabilan je u mokrim uvjetima i raspada se u netoksične nusprodukte.<sup>28</sup>

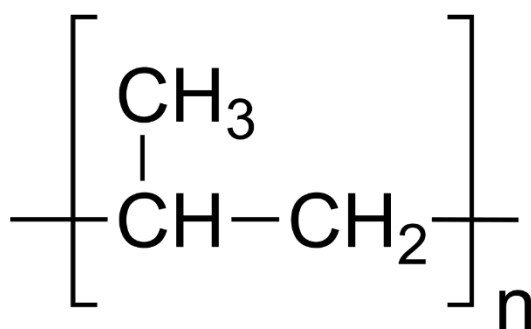
Pri uvjetima gdje je prisutna visoka temperatura i veliki udio vlage, PLA će brzo degradirati i raspasti se unutar nekoliko tjedana do mjeseci. Degradacija se odvija mehanizmom hidrolize. Kod početne faze degradacije, poliesterski lanci velike molekulske mase hidroliziraju na niže jedinice, oligomere. Brzina hidrolize ubrzava se kiselinama ili bazama ovisno o sadržaju vlage i temperature. U tipičnim uvjetima uporabe PLA je vrlo stabilan, dok se njegovim recikliranjem minimiziraju onečišćene emisije u okoliš.<sup>8,25</sup>

PLA je danas jedan od najpoznatijih biopolimera čija je primjena prisutna u pakiranju hrane te medicinskoj i farmaceutskoj industriji. S obzirom da je velika potreba za materijalima koji su biorazgradivi, neupalni i biokompatibilni, PLA i njegovi kompoziti koriste se za popravak različitih vrsta mekih i tvrdih tkiva u ljudskom tijelu operacijskim zahvatima.<sup>30</sup>

### 2.2.3 Polipropilen (PP)

Poliolefini, uključujući polietilen (PE), polipropilen (PP), poli(1-buten), poli(1-okten), poli(4-metil-1-penten), etilen-propilenski kaučuk (EPR) i etilen/propilen/diensi kaučuk (EPDM), komercijalno su najčešće korišteni polimeri. Najpoželjniji su izbor jer njihove izvrsne kombinacije kemijskih i fizikalnih svojstava zajedno s niskim troškovima olefinskih monomera čine poliolefine polimerima visokih performansi.<sup>31</sup>

Polipropilen je komercijalno proizveden prije otprilike 45 godina, nakon što je razvijen prikladan stereo-specifični katalizator. On je omogućio da strukturne osobine polipropilena zadovoljavaju proizvodnju krutih dijelova.<sup>32</sup> Propilenske molekule (Slika 3), kao monomerne jedinice polipropilena, polimeriziraju koordinativnim mehanizmom uz Ziegler-Natta organometalne katalizatore. Organometalni katalizatori kompleksi su halogenida prijelaznih metala, najčešće titanija, vanadija, kroma, kobalta, nikla i drugih, te metalnih alkila kao što je trietilaluminij.<sup>33,34</sup>



Slika 3. Struktura polipropilena<sup>35</sup>

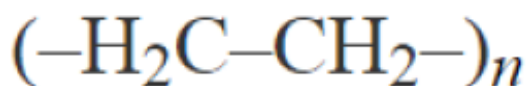
Polipropilenski homopolimer je termoplastični materijal. Većina propilenskih monomera dolazi kao nusprodukt procesa krekiranja sirove nafte. Komercijalno dobiveni polipropilen priređen katalitičkom reakcijom ima kristalastu strukturu koja doprinosi dobrim fizičkim, mehaničkim i toplinskim svojstvima. Drugi oblik polipropilena, proizveden u manjim količinama kao nusprodukt kristalastog PP-a ima bitno slabija mehanička i toplinska svojstva. Koristi se u ljepilima, brtvilima i za zavarivanje proizvoda jer je jako mekan i ljepljiv.<sup>32,36</sup>

Polipropilen je jedan od najpoželjnijih polimera u pakiranju hrane, a koristi se kao zaštitna prevlaka zbog velike krutosti, dobre otpornosti na kemikalije i visoke temperature. Budući da pokazuje dobru otpornost na toplinu zamjenjuje ABS u proizvodnji parnih glava i posuda za tople tekućine.<sup>32</sup>

#### 2.2.4 Polietilen (PE)

Polietilen (Slika 4) je kristalni poliolefinski polimer koji komercijalno dolazi kao PE-LD (PE niske gustoće  $\approx 0,92 \text{ g/cm}^3$ ), PE-HD (PE visoke gustoće  $\approx 0,95 \text{ g/cm}^3$ ) i u novije vrijeme pronalazimo LLDPE (linearni PE niske gustoće  $\approx 0,92 - 0,95 \text{ g/cm}^3$ ).<sup>37</sup>

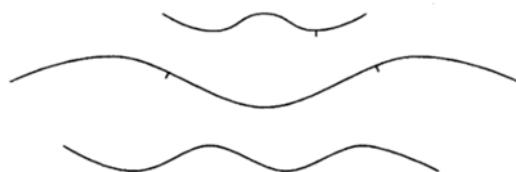
Monomerska jedinica koja se koristi za sintezu polietilena je etilen (eten) koji je sastavni dio prirodnog plina. Katalitičkim krekiranjem sirove nafte u benzin, cijevi iz rafinerije direktno idu u zasebnu tvornicu gdje se odvija polimerizacija. Etilen radikalskim mehanizmom polimerizira kada se zagrijava pod tlakom od 1000 atm s malom količinom organskog peroksida, diacil peroksidom. Polietilen proizveden radikalskom polimerizacijom ne pronalazi svoju veliku primjenu. Vrlo velika molekularna težina PE može se dobiti pomoću niske koncentracije inicijatora koji inicira rast nekoliko lanaca i osigurava da svaki lanac ima dostupne monomere. Polietilen se može proizvesti i uz Ziegler-Natta katalizatore. U ovom procesu ne nastaju radikali i ne postoji razgranati lanac. Tako dobiven polietilen ima veću gustoću i čvrstoću, te višu točku taljenja.<sup>15,31</sup>



Slika 4. Struktura polietilena<sup>8</sup>

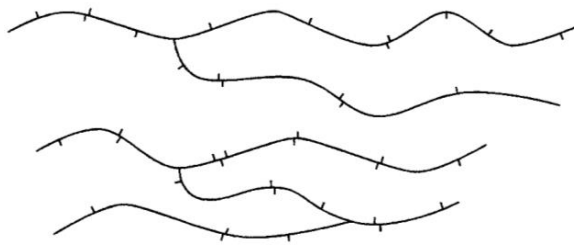
Svestranost ovog materijala proizlazi iz njegovih atraktivnih intrinzičnih svojstava u koja spadaju žilavost, trajnost, kemijska inertnost i dielektrička čvrstoća. Polietileni imaju profinjenu mogućnost manipuliranja molekulskih struktura što se očituje u različitim performansama i korištenju PE proizvoda.<sup>38,39</sup> Dolazi u različitim oblicima, poput polimernih filmova i spremnika, cijevi i igračaka. U usporedbi s tradicionalnim materijalima polietilen je lakši što pridonosi smanjenju troškova prijevoza i instalacije.<sup>40</sup>

**Polietilen visoke gustoće (PE-HD)** kemijski je najbliži strukturi čistog polietilena. Njegova struktura sastoji se od nerazgranatih molekula (Slika 5). Osnovni lanac na pojedinim mjestima sadrži bočne kratke lance, no kako su prisutni u neznačajnoj mjeri ne utječu na linearnost molekule. Zbog visokog stupnja kristalnosti koja je rezultat linearnosti molekule, navedeni polietilen ima visoku gustoću. Pripravljaju se procesom niskotlačne polimerizacije.<sup>41,42</sup>



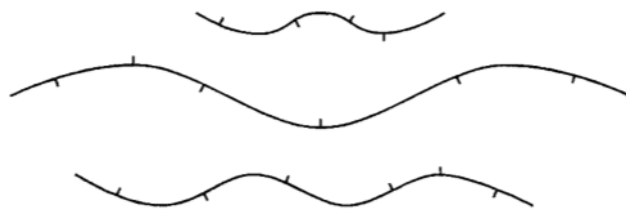
Slika 5. Struktura polietilena visoke gustoće<sup>41</sup>

**Polietilen niske gustoće (PE-LD)** sadrži značajnu koncentraciju bočnih lanaca koje ometaju kristalizaciju polimera što rezultira niskom gustoćom (Slika 6). Bočni lanci pretežito se sastoje od etilnih i butilnih skupina. Pripravljaju se visokotlačnom polimerizacijom gdje su etilni i butilni lanci grupirani zajedno. Bočni lanci koji su karakteristični za polietilen niske gustoće inhibiraju njegovu sposobnost kristalizacije tako što smanjuju gustoću materijala.<sup>38,41,42</sup>



Slika 6. Struktura polietilena niske gustoće<sup>41</sup>

**Linearni polietilen niske gustoće (LLDPE)** sastoji se od linearnih polietilenskih lanaca na koje su u nasumičnim intervalima vezane kratke alkilne skupine (Slika 7). Proizvode se kopolimerizacijom etilena s alkenima. Polietilenski lanci najčešće sadrže etilne, butilne ili heksilne skupine. Linearni polietilenski materijali niske gustoće u maloj mjeri mogu sadržavati vezane bočne lance, no stupanj razgranatosti je zanemariv u odnosu na polietilen niske gustoće. LLDPE po svojoj strukturi ukazuje na kompromis HDPE-a i LDPE-a.<sup>41,42</sup>



Slika 7. Struktura linearnog polietilena niske gustoće <sup>41</sup>

## 2.3 FUNKCIONALNA PUNILA

Punila su čvrsti aditivi koji se dodaju polimernom sustavu kako bi se poboljšalo ponašanje polimerne matrice, smanjio trošak materijala ili dodalo novo svojstvo materijalu. Punila su obično fino usitnjena i mogu se dodati u relativno velikim udjelima kako zbog tehničkih tako i zbog ekonomskih razloga.<sup>43,44</sup>

Raspodjela veličina čestica oblik i specifična površina su među najvažnijim svojstvima punila.. Većina punila je rudnog porijekla te se preradom dobiva materijal u obliku čestica. Čestice određenih punila, kao što su čestice silikata i kalcijevog karbonata su međusobno ujednačenijih dimenzija i oblika.<sup>20,43,45</sup> Pored veličine i oblika, kemijski sastav punila bitan je prilikom njegovog odabira. Osim gore navedenih svojstava, kemijska priroda punila određuje adheziju punila s polimernom matricom. Poboljšanje mehaničkih svojstava polimernog materijala i povećanje toplinske otpornosti među glavnim su razlozima dodatka punila. Prirodna i sintetski dobivena organska punila poboljšavaju funkcionalni učinak konačne smjese tako da modificiraju njenu preradljivost. Najčešći fizički učinak punila je povećanje krutosti materijala.<sup>43,45</sup>

Određena se punila zbog svog kemijskog sastava i učinka na materijal nazivaju funkcionalnim punilima. Smjesa nastala dodatkom takvog punila postaje strukturni materijali s poboljšanim mehaničkim, toplinskim i barijernim svojstvima. Dodatkom punila moguće je regulirati električnu vodljivost polimernih materijala, a moguće je i da djeluju kao inhibitori korozije ili visokoučinkoviti filtri za apsorpciju UV zraka.<sup>44</sup>

### 2.3.1 Kalcijev karbonat (CaCO<sub>3</sub>)

Kalcijev karbonat najčešće je korišteno punilo. U prošlosti je njegova upotreba bila povezana sa smanjenjem troškova, dok je danas materijal koji odgovara različitim zahtjevima suvremenih proizvoda. U vapnenačkim stijenama i mineralima visoka je koncentracija kalcijevog karbonata. Kalcijev karbonat nije lako topljiv u vodi. Topljivi oblik kalcijevog karbonata može se istaložiti u morskome okolišu.<sup>43</sup>

Kalcijev karbonat sintetizira se metodom karboniranja gdje se plinoviti CO<sub>2</sub> ubrizgava u otopinu Ca<sup>2+</sup> kako bi došlo do precipitacije kalcijevog karbonata.<sup>46</sup>

Uzimajući u obzir različite vrste punila, kalcijev karbonat je najpopularniji zbog svoje niske cijene. Učinkovitost nano- i mikro- čestica kalcijevog karbonata ispitana je u polimernim sustavima, primjerice kod polipropilena, poliketona i akrilonitril/butadien/stirena te je utvrđeno da su se mehanička svojstva kompozita značajno poboljšala dodatkom tog punila.<sup>47</sup>

Kalcijev karbonat koristi se kao funkcionalno punilo i prilikom pigmentacije premaza za papir, gumu i plastiku, različita ljepila i boje gdje poboljšava svjetlinu i neprozirnost. Kalcijev karbonat dolazi u tri polimorfna oblika kao kalcit, aragonit i vaterit. Termodinamički najstabilniji oblik na temperaturi okoline je kalcit. Polimeri punjeni arogantnim punilom pokazuju poboljšana mehanička svojstva kao što su otpornost na udar i vlačna čvrstoća.<sup>48</sup>

### 2.3.2 Titanijev dioksid (TiO<sub>2</sub>)

Odlična kemijska stabilnost titanijevog dioksida razlog je njegove sve veće primjene. Pokazuje odličnu otpornost na povišene temperature i koroziju. Titanijev dioksid pronalazimo u tri kristalne modifikacije: rutil, brukit, anatas. Najčešća kristalna modifikacija koju pronalazimo u prirodi je rutil, dok se zbog bolje postojanosti u praksi sve više koristi anatas.<sup>49</sup>

Dodavanjem TiO<sub>2</sub> u polimernu matricu modificiraju se različiti svojstva kao što su žilavost, toplinska stabilnost i čvrstoća.<sup>50</sup> Industrijski se TiO<sub>2</sub> dobiva obradom rutilne sirovine kloridnom kiselinom. Nastali titanijev tetraklorid (TiCl<sub>4</sub>) potom se spaljuje pri čemu nastaje oksid.<sup>51</sup> Tako proizvedeni titanijev dioksid jedan je od najvažnijih funkcionalnih punila. Zbog svoje fotokatalitičke aktivnosti titanijev dioksid pretvara štetne organske tvari u bezopasne, ekološki prihvatljive. Kako bi se poboljšala trajnost organskih polimera i premaza u njih se dodaje TiO<sub>2</sub> koji apsorbira dio svjetla i na taj način smanjuje brzinu degradacije polimera što je od izuzetnog značaja za veliki broj proizvoda koji se koriste na otvorenom. Pojam fotokatalizator koristi se prilikom opisa sposobnosti tvari da nakon apsorpcije kvanta svjetlosti u pobuđenom stanju sudjeluje u kemijskim pretvorbama reaktanata pri čemu nastaju specifični reakcijski intermedijeri.<sup>52</sup> Prilikom odabira fotokatalizatora za proces zahtjeva se velika fotoaktivnost, biološka i kemijska inertnost, netoksičnost i niska cijena. TiO<sub>2</sub> ubrzava reakcije, i korištenjem UV svjetla razgrađuje brojne organske spojeve, primjerice ugljikovodike iz ispušnih plinova automobila.<sup>44,52</sup> Njegova aktivnost ovisit će o sastavu te načinu i vrsti pobude njegove površine.<sup>52</sup>

## 2.4 FAZE TEHNOLOŠKOG PROCESA PROIZVODNJE POLIMERNIH PROIZVODA

Polimeri se, tijekom faza tehnološkog procesa proizvodnje polimernih proizvoda, oblikuju u gotov proizvod koji ide u primjenu. Proizvodnja polimernih proizvoda polazi od monomera dobivenih od nafte, prirodnog plina ili ugljena, iz kojih se u prvoj fazi postupkom polimerizacije dobije polimerizat (prah ili kuglice). Svojstva polimerizata ovise o njegovoj strukturi na koju se može utjecati kontroliranom polimerizacijom. Polimerizat predstavlja sintetsku polimernu tvar i osnovni je sastojak polimernog materijala. U drugoj fazi koja slijedi nakon procesa polimerizacije i dobivanja polimerizata, polimerizat se miješa s odgovarajućim dodacima za modifikaciju svojstava (punila, omekšavala, stabilizatori, usporivači gorenja, bojila, i dr.) pri čemu nastaju polimerni materijali (višefazni sustavi). Višefazni sustav sadrži osnovni materijal (matricu) koja predstavlja kontinuiranu fazu, a svi dodani dodatci (aditivi) za modifikaciju svojstava predstavljaju diskontinuiranu fazu. Nakon faze modifikacije svojstava slijedi proces prerade kojim se dobiva gotov proizvod. Tijekom procesa prerade dolazi do stvaranja otpada, koji predstavlja ekološki problem te se kao takav mora zbrinuti na odgovarajući način. Polimerni otpad se nakon prerade može ponovno vratiti u proces proizvodnje ili se odvozi u posebne jedinice u kojima se vrši recikliranje.<sup>53,54</sup>

### 2.4.1 Proizvodnja filamenata za FFF

Proizvodnja filamenata koji se koriste za tehnologiju FFF zasniva se na procesu ekstrudiranja. Ekstrudiranje je kontinuirani postupak oblikovanja 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 tvrđi te se dobiva ekstrudat odnosno filament.<sup>55</sup> Ekstrudiranjem se proizvode tzv. poluproizvodi ili beskonačni proizvodi (ekstrudati). To su npr. cijevi, štapovi, filmovi, folije, ploče, izolacije kablova itd.<sup>56</sup>

Pri potiskivanju tvari, razlikuju se strojevi s neprekidnim istiskivanjem: jednopužni i višepužni ekstruderi te ekstruderi s pužnicom, istiskivalice i ciklički strojevi.<sup>57</sup>

#### 2.4.1.1 Jednpužni ekstruder

Tip jednpužnog ekstrudera danas se najčešće koristi u industriji plastike.

Elementi jednpužnih ekstrudera su: lijevak, cilindar za taljenje, pužni vijak, glava sa sitom i cjedilom, grijala, pogonski elementi i jedinica za vođenje procesa. Ekstruder se, u svom najjednostavnijem obliku, sastoji od:

- Lijevka - služi kao otvor za doziranje polimernog materijala,
- Pužnog vijka - središnji element ekstrudera. Pomoću njega se uvlači, predgrijava, stlačuje, dobavlja, plastificira i homogenizira prerađivana tvar kako bi se dobila taljevina potrebne smične viskoznosti i kvalitete.
- Cilindar za taljenje - u njemu je smješten jednostrano uležišten pužni vijak, koji svojom vrtnjom transportira prema glavi ekstrudera dobavljeni polimer, kao sloj materijala. To je posljedica visokog trenja između vanjske površine pužnog vijka, transportiranog polimera te unutrašnje stijenke cilindra za taljenje.
- Sita i cjedila - smještene na kraju cilindra za taljenje, u strujnom kanalu između vrha pužnog vijka i alata za ekstrudiranje.
  - SITA - pomoću njih se zadržavaju nerastaljene čestice, nečistoće i izgorjeli djelići plastomera. Također stvara otpor protoku taljevine kako bi homogenizacija taljevine bila što učinkovitija, čime su poboljšana svojstva ekstrudata.
  - CJEDILA - omogućavaju dopunsko homogeniziranje i jednoličnost dobave taljevine ekstrudera čime na neki način ispravljaju nedostatke pužnog vijka.<sup>56,57</sup>

#### 2.4.1.2 Dvopužni ekstruder

Dvopužni ekstruderi su, uz jednpužne, najzastupljeniji u preradi polimernih materijala. Kod ovakve vrste ekstrudera s parom pužnih vijaka ne postoji istjecanje rastaljenog polimera prema natrag, što mu je posebna odlika. Pri korištenju dvopužnog ekstrudera, potrebno je imati poseban uređaj za doziranje čvrstog polimera.<sup>57</sup>

Razlikuju se izvedbe dvopužnih ekstrudera s obzirom na smjer vrtnje pužnih vijaka, a to su one s istim smjerom vrtnje i protusmjerne. Pužni vijci također mogu biti međusobno zahvaćeni, tijesno zahvaćeni ili nezahvaćeni (odmaknuti).<sup>57</sup>



## 2.5 REKTORSKI MODELI IDEALNIH KEMIJSKIH REKTORA

Industrijski kemijski reaktor složen je uređaj u kojem dolazi do prijenosa topline i tvari, dok su difuzija i trenje rezultat kemijskih reakcija. S obzirom na navedeno, kemijski reaktor mora biti siguran, a kemijska reakcija u njemu kontrolirana. Uspješno izveden kemijski reaktor vrlo je važan ekonomsko-društveni čimbenik.<sup>58</sup>

Određene grupe kemijskih reakcija zahtijevaju i posebne tipove reaktora s obzirom na njihovu konstruktivnu izvedbu. Reaktori se dijele na:

- 1) Osnovna podjela
  - Reaktori koji su zatvoreni sustavi (kotlasti reaktor)
  - Reaktori koji su otvoreni sustavi (protočno kotlasti reaktor i cijevni reaktor)
- 2) S obzirom na vremensku zavisnost parametara i veličina stanja
  - Reaktor u nestacionarnom stanju (kotlasti reaktor)
  - Reaktor u stacionarnom stanju (cijevni reaktor)
- 3) S obzirom na stalnost iznosa veličina stanja i parametara unutar reaktora
  - Reaktori s homogenim sastavom (kotlasti i protočno kotlasti reaktor)
  - Reaktori s heterogenim sastavom (cijevni reaktor)<sup>59</sup>

Kemijski reaktor je polazna točka u dimenzioniranju i projektiranju određenog kemijskog procesa. Nove tehnologije omogućavaju razvoj reaktora manjih dimenzija, nano-, mikro-, mili- reda veličina, a jedna od njih je i AP. S CAD programom reaktor se dizajnira i 3D pisačem izrađuje. Postupak je brz i točan te se mogu definirati mnogi parametri koji u konačnici utječu na brzinu i kvalitetu kemijske reakcije. Za razliku od konvencionalnih postupaka za proizvodnju, AP omogućava izradu 3D makro/mikrostrukture dodavanjem materijala sloj po sloj. Nove generacije 3D pisara ispisuje složene 3D modele na mikro/nano-skali, a pronalazimo i 4D ispis koji koristi materijale koji s vremenom ili pod utjecajem vanjskog faktora mijenjaju svojstva. Za nove tehnologije AP karakteristična je visoka razlučivost i primjena višenamjenskih materijala, a razvoj naprednih funkcionalnih materijala važan je čimbenik razvoja AP.<sup>60</sup>

### 2.5.1 Cijevni reaktor

Cijevni reaktor je otvoreni sustav koji ima približno idealno strujanje. Unutar polazeće reakcijske smjese ne dolazi do miješanja u pravcu protjecanja (aksijalnom smjeru). Cijevni reaktor moguće je opisati nizom elementarnih volumena reakcijske smjese koji posjeduju svojstva kotlastog reaktora te prolazeći kroz reaktor ne dolazi do međusobnog izmjenjivanja reakcijske mase. Elementarni volumen putujući od ulaza do izlaza određeno vrijeme provede u reaktoru, a to za posljedicu ima promjenu sastava reakcijske mase.<sup>61</sup>

U industriji cijevni reaktor radi u stacionarnom staju, a zbog svoje jednostavne izvedbe u obliku cijevi i bez dodatnih uređaja za miješanje često je optimalno rješenje. Nedostatak cijevnog reaktora je problem izmjene topline koja često ograničava njegovu upotrebu. Koristi se za proizvodnju većih količina produkata, npr. za proizvodnju sumporne kiseline, amonijaka te ga pronalazimo u naftno petrokemijskoj industriji i kod organskih sinteza baznih proizvoda.<sup>59,61</sup> Mikroreaktori su mali cijevni reaktori dimenzije kanala promjera manjeg od 1 mm.

### **3 MATERIJALI I METODE**

### 3.1 ISPITIVANI MATERIJALI

U ovom radu upotrijebljeno je pet polimernih materijala navedenih u tablici 1 (Slika 8) koji se upotrebljavaju u svrhu pripreme kompozita s određenim omjerom punila te 3D-ispisa metodom proizvodnje rastaljenim filamentom (FFF).

Tablica 1. Upotrijebljeni polimerni materijali i njihovi proizvođači

Materijal	Kratica	Proizvođač
Akilonitril/butadien/stiren	ABS	Trinseo Europe GmbH, Švicarska
Polilaktid	PLA	NatureWorks LLC, SAD
Polipropilen	PP	Braskem Europe GmbH, Njemačka,
Polietilen visoke gustoće	PE-HD	Dow Europe GmbH, Švicarska
Polietilen niske gustoće	PE-LD	Dow Europe GmbH, Švicarska

#### 3.1.1 Akilonitril/butadien/stiren

Akilonitril/butadien/stiren (ABS) komercijalnog imena MAGNUM™ 3504 korišten je u ovom radu. Proizvođač je tvrtka TRINSEO, Švicarska. Prema podacima proizvođača, ovaj materijal koji dolazi u obliku granula pogodan je za oblikovanje injekcijskim prešanjem i ekstruzijom. Gustoća mu iznosi 1,05 g/cm<sup>3</sup>.

#### 3.1.2 Polilaktid

Korišten je PLA proizvođača NatureWorks LLC, USA, naziva Ingeo™ Biopolymer 3251D. Prema podacima proizvođača, staklište PLA je u području od 55 °C do 60 °C, a talište u području od 155 °C do 170 °C.

#### 3.1.3 Polipropilen

Korišten je PP proizvođača Braskem Europe GmbH, Njemačka, naziva Polypropylene C705-44NA. Prema podacima proizvođača normirana vrijednost MFR-a iznosi 44 g/10 min pri temperaturi od 230 °C s utegom mase 2,16 kg. Karakterizira ga visoka čvrstoća i dobra otpornost na udar.

### 3.1.4 Polietilen visoke gustoće

Korišten je polietilen visoke gustoće (PE-HD) u obliku granula, naziva HDPE KT 10000 UE, proizvođača Dow Europe GmbH, Švicarska. Gustoća materijala iznosi  $0,964 \text{ g/cm}^3$ , a talište  $131 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 3.1.5 Polietilen niske gustoće

U ovom radu korišten je polietilen niske gustoće (PE-LD) naziva DOW™ PE-LD 150E, proizvođača The Dow Chemical Company. Dolazi u obliku granula. Gustoća polimera je  $0,926 \text{ g/cm}^3$ , staklište  $-125 \text{ }^\circ\text{C}$  te talište između  $112 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $113 \text{ }^\circ\text{C}$ .



Slika 8. Upotrijebljeni polimerni materijali

### 3.2 FUNKCIONALNA PUNILA ZA PRIPREMU KOMPOZITA

U radu su korištena tri punila, precipitirani kalcijev karbonat (Socal U1), kalcijev karbonat predobrađen stearinskom kiselinom (Socal U1S2) i titanijev dioksid (P25). Njihovi podaci prikazani su u tablici 2. Precipitirani kalcijevi karbonati su dodani kako bi se ispitala mogućnost modifikacije hidrofobnosti površine kompozita, a titanijev dioksid je dodan kao punilo koje bi moglo poslužiti kao imobilizirani forokatalizator.

Tablica 2. Upotrijebljena punila i njihovi proizvođači

Materijal	Naziv	Proizvođač
Kalcijev karbonat	SOCAL U1	Solvay Österreich GmbH
Predobrađeni kalcijev karbonat	SOCAL U1S2	Solvay Österreich GmbH
Titanijev dioksid	AEROXIDE TiO <sub>2</sub> P25	Evonik Resource Efficiency GmbH

#### 3.2.1 Netretirani kalcijev karbonat - CaCO<sub>3netret</sub>

Kao nanopunilo korišten je precipitirani netretirani kalcijev karbonat Solvay Chemicals naziva SOCAL® U1. Punilo je bez mirisa, ima visoku finoću s ravnomjernom raspodjelom veličina čestica, visoku čistoću i specifičnu površinu koja prema podacima proizvođača iznosi 20 m<sup>2</sup>/g. Srednji promjer čestica iznosi 0,08 μm te mu je pH 9,6.

#### 3.2.2 Tretirani kalcijev karbonat - CaCO<sub>3tret</sub>

Korišteno je nanopunilo precipitirani kalcijev karbonat tretiran stearinskom kiselinom proizvođača Solvay Chemicals naziva SOCAL® U1S2. Bijela praškasta tvar. Prema podacima proizvođača specifična površina nanočestica je 20 m<sup>2</sup>/g, srednji promjer čestica iznosi 0,08 μm.

#### 3.2.3 Titanijev dioksid - TiO<sub>2</sub>

Titanijev dioksid, nanopunilo korišteno kao primjer fotokatalizatora, je od proizvođača Evonik Resource Efficiency GmbH, a dolazi pod nazivom AEROXIDE TiO<sub>2</sub> P25. Maseni omjer anatasa i rutila iznosi otprilike 80/20, nasipna gustoća nanopunila iznosi 130 g/L, a specifična površina 50 m<sup>2</sup>/g prema podacima proizvođača.

### 3.3 UREĐAJ ZA PRIPREMU KOMPOZITA

#### 3.3.1 Dvopužni ekstruder

Uređaj koji je korišten za pripremu kompozita je dvopužni ekstruder Rondol 21 mm LAB TWIN prikazan na slici 9. Podešavani parametri su temperatura te broj okretaja u minuti. Temperatura se podešavala s obzirom na polimerni materijal koji se koristio, dok je broj okretaja u minuti za svaki polimer bio konstantan i iznosio je 100 okr/min. Pripremljeni su čisti polimeri te su se naknadno u različitim masenim udjelima u polimere dodavala punila. Ekstrudati dobiveni ekstruzijom ohlađeni su destiliranom vodom u kadi. Nakon hlađenja i sušenja ekstrudati se uvode u granulator (Slika 10) kojim se pripravljeni referentni uzorci i kompoziti sjeckaju u granule.



Slika 9. Ekstruder Rondol 21 mm LAB TWIN



Slika 10. Granulator

### 3.4 UREĐAJI ZA PRIPREMU FILAMENATA

#### 3.4.1 Noztek Pro

Noztek Pro je komercijalni laboratorijski jednpužni ekstruder (Slika 11). Taj ekstruder je prvi korišten u ovome radu u svrhu dobivanja filamenata za FFF. Ekstruder Noztek Pro ima regulaciju temperature, mogućnost rada ventilatora te korištenja dizni različitih promjera. Pretvara različite polimerne materijale u ekstrudat (filament) promjera 1,75 mm ili 3 mm s odstupanjem  $\pm 0,4$  mm. Ekstrudiranje je moguće u temperaturnom intervalu od 50 °C do 600 °C te mu za postići željenu temperaturu treba vrlo kratko vrijeme. 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.

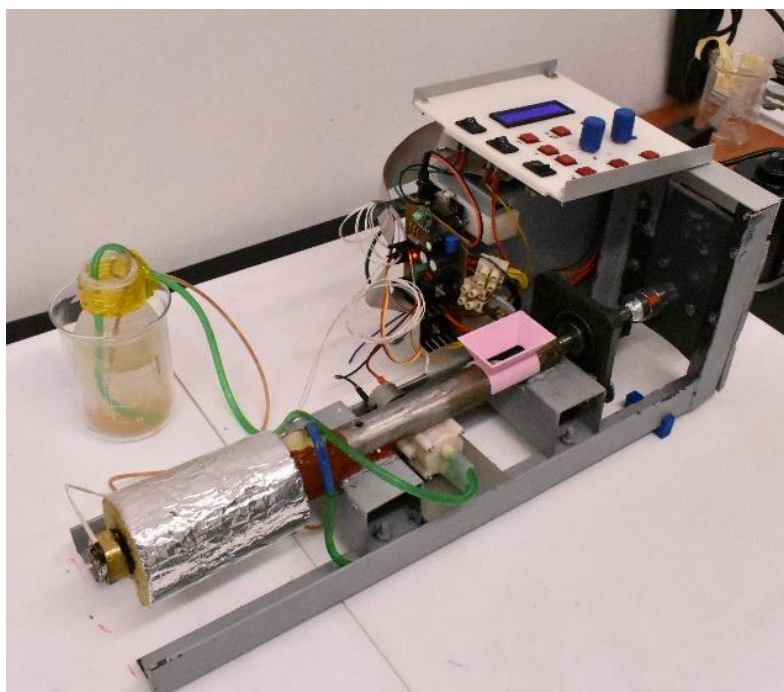


Slika 11. Jednpužni ekstruder, Noztek Pro

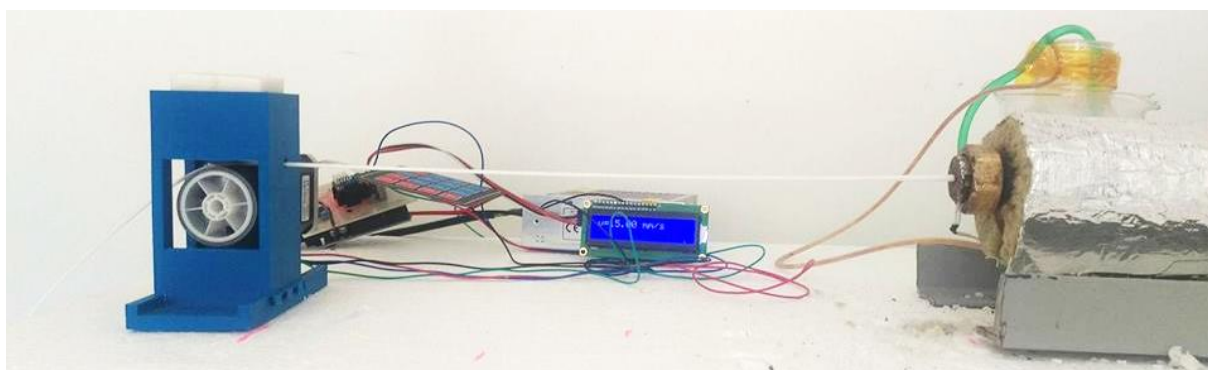


### 3.4.2 Tin 1.0

Tin 1.0 laboratorijski je ekstruder za pripravu filamenata za 3D ispis (slika 12) izrađen u Laboratoriju za aditivnu proizvodnju. Na uređaju postoji mogućnost vrlo preciznog reguliranja temperature i brzine izvlačenja u svrhu dobivanja filamenata željenog promjera. Željeni promjer ovisi o vrsti pisača koji će ga koristiti, a kao i u prošlom slučaju iznosi 1,75 mm. Ekstruder se sastoji od motora, pužnog vijka, grijača, dizne i upravljačke jedinice. Korištena je dizna promjera 3,00 mm. Tin 1.0 ekstruder složeniji je u usporedbi s Noztek Pro ekstruderom, s obzirom da ima mogućnost reguliranja više parametara. Ti parametri su temperatura, brzina izvlakača, udaljenost izvlakača od dizne te snaga vrtnje motora koji pokreće pužni vijak. Izvlakač je uređaj koji služi kako bi se filament jednakom brzinom izvlačio na izlazu iz dizne (Slika 13). Izvlakač omogućava da se filament izravna i oblikuje prije nego se potpuno ohladi i otvrdne.



Slika 12. Jednopusni ekstruder Tin 1.0



Slika 13. Uređaj za izvlačenje filamenata iz dizne

## 3.5 UREĐAJI ZA KARAKTERIZACIJU MATERIJALA

### 3.5.1 Uređaj za mjerenje brzine masenog protoka taline

Ispitana je brzina masenog protoka taline (eng. *Melt flow rate*, MFR). Uređaj se sastoji od grijanog spremnika u koji se stavljaju granule materijala (Slika 14). Materijal koji se stavlja u otvor spremnika opterećuje se utegom. Uteg i temperatura postavljaju se ovisno o materijalu. Na izlazu iz spremnika nalazi se dizna kroz koju prolaze rastaljeni polimer. Kada je uređaj zagrijan na radnu temperaturu, dodaje se 5 do 6 grama materijala za karakterizaciju. Materijal se prilikom dodavanja pritišće klipom kako ne bi u uzorku zaostalo zraka. Dodana količina ispitivanog uzorka zagrijava se 3 minute. Na tako zagrijani uzorak stavlja se cilindar s utegom određene mase. Uzorak se za vrijeme izlaženja iz dizne reže u određenim vremenskim intervalima kada duljina uzorka dosegne raspon od 5 cm do 8 cm. Zapisuje se vrijeme između svakog rezanja, odnosno vrijeme koje je potrebno da ta duljina uzorka iscure. Uzorci se važu na analitičkoj vagi te se izračunava MFR, odnosno masa uzorka koja je u 10 minuta pri određenoj temperaturi i masi utega izašla iz uređaja.



Slika 14. Uređaj za ispitivanje brzine maseng protoka taline (MFR)

### 3.5.2 Hidrauličke preše za pripravu ispitnih tijela

#### Hidraulička preša Fontune (Slika 15)

Nakon pripreme kompozita, usitnjeni polimerni materijali stavljaju se između dviju metalnih ploča obloženih teflonskom folijom. Uzorci korišteni u ovom radu prešani su na temperaturi od 190 °C uz predgrijavanje u trajanju od 3 minute, a zatim prešani 5 minuta.

#### Hidraulička preša Dake (Slika 16)

Kompozitni uzorci su nakon prešanja ohlađeni na sobnu temperaturu u hidrauličkoj preši Dake. Preša se hladi vodovodnom vodom koja prolazi kroz prešu sustavom cijevi i dobivaju se konačni uzorci koje je potrebno maknuti iz kalupa (Slika 17.). Dobiveni kompozitni uzorci korišteni su za mjerenje kontaktnog kuta.



Slika 15. Hidraulička preša Fontune



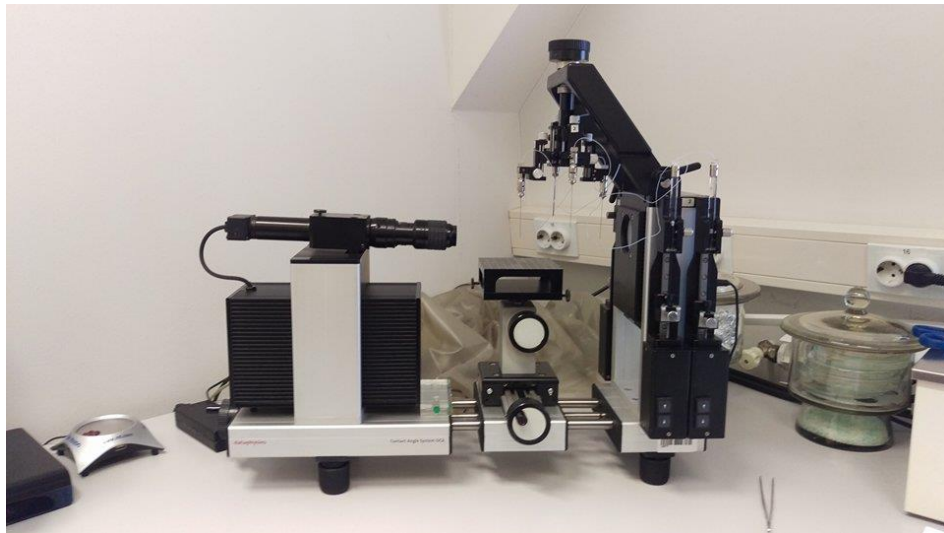
Slika 16. Hidraulička preša Dake



Slika 17. Isprešani uzorci kompozita za mjerenje kontaktnog kuta

### 3.5.3 Instrument za mjerenje kontaktnog kuta

Goniometar je uređaj za mjerenje kontaktnog kuta s različitim testnim kapljevina. Koristio se uređaj DataPhysics OCA 20 Instruments GmbH (Slika 18). Kao testna kapljevina u ovom radu koristila se demineralizirana voda. Princip rada je sljedeći: kap testne kapljevine volumena 1  $\mu\text{L}$  do 10  $\mu\text{L}$  nanese se na supstrat pomoću sustava za injektiranje. Nakon što se uspostavi ravnoteža, mjeri se vrijednost kontaktnog kuta koji kapljica vode zatvara sa supstratom, a cijeli postupak vizualno se prati pomoću računala preko optičkog sustava koji ima mogućnost povećanja od 0,7x do 4,5x. Uzorci u koji je bio umiješan precipitirani kalcijev karbonat tretiran stearinskom kiselinom su se pripremili hidrauličkim prešanjem i zatim se mjerio kontaktni kut vode na površini supstrata.



Slika 18. DataPhysics OCA 20 Instrument za mjerenje kontaktnog kuta

### 3.5.4 Diferencijalni pretražni kalorimetar (DSC)

Toplinska svojstva pripremljenih uzoraka kompozita ispitana su uz pomoć diferencijalne pretražne kalorimetrije (engl. *Differential scanning calorimetry*, DSC) na uređaju Mettler Toledo DSC 823<sup>e</sup> koji je prikazan na slici 19. To je tehnika kojom se kontinuirano prati razlika toplinskog toka između uzorka i referentne posudice u funkciji temperature ili vremena. Ova tehnika analize koristi se pri istraživanju višefaznih polimernih sustava, kinetike kemijskih reakcija i kod predviđanja primjenskih svojstava materijala.



Slika 19. Diferencijalni pretražni kalorimetar Mettler Toledo DSC 823<sup>e</sup>

Toplinska analiza provodila se u inertnoj struji dušika čiji je protok bio 50 ml/min. Prvi ciklus zagrijavanja provodio se kako bi se izbrisala toplinska povijest uzorka zbog mogućih potencijalnih zaostalih naprezanja te nepravilnosti koji su nastali prilikom prerade polimera. Nakon izbrisane toplinske povijesti uzorka, provodio se prvi ciklus hlađenja te drugi ciklus zagrijavanja kako bi analizirali toplinsko ponašanje uzorka kompozita.

**1. Ciklus zagrijavanja:** od 25,0 °C do 200,0 °C, pri 20 °C/min, N<sub>2</sub> 50,0 ml/min

Stabilizacija: 200,0 °C, 2,0 min, N<sub>2</sub> 50,0 ml/min

Hlađenje: od 200,0 °C do 50,0 °C, pri -20 °C/min, N<sub>2</sub> 50,0 ml/min

Stabilizacija: na 50,0 °C, 2,0 min, N<sub>2</sub> 50,0 ml/min

**2. Ciklus zagrijavanja:** od 50,0 °C do 200,0 °C, pri 10 °C/min, N<sub>2</sub> 50,0 ml/min

Hlađenje: od 200,0 °C do 25,0 °C, pri -30 °C/min, N<sub>2</sub> 50,0 ml/min

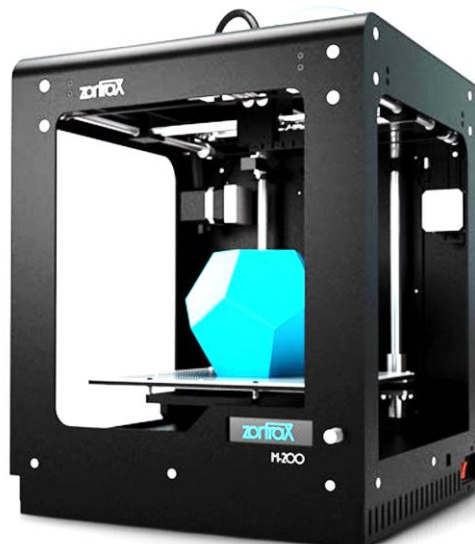


## 3.6 UREĐAJ ZA 3D ISPIS

### 3.6.1 Zortrax M200

Zortrax M200 (Slika 20) je uređaj za 3D ispis koji se temelji na FFF postupku koji omogućuje primjenu prethodno pripremljenog filameta promjera 1,75 mm. Ekstruder je opremljen s tri točke zagrijavanja koje omogućavaju protok tekućeg materijala kroz mlaznicu na grijanu platformu. Kako bi se započelo s ispisom, potrebno je izraditi 3D model željenog objekta u CAD programu koji stvara .STL, .obj, .3mf ili .dxf. datoteke. To su standardni formati datoteka koji su podržani od većine računalnih programa za 3D modele. U .stl datoteci model se sprema kao skup trokuta koji se otvara u Z-SUITE aplikaciji koja je stvorena isključivo za Zortrax uređaje. Z-SUITE omogućava podešavanje postavki ispisa, kao što su veličina modela, brzina izrade, debljina sloja, vrsta ispune i izgled strukture potpore.

Termoplastični polimerni materijal tiskanjem prolazi kroz glavu pisača gdje se zagrijava i tali. Mlaznicom se rastaljeni materijal nanosi na radnu podlogu (platforma), sloj po sloj. Odstupanja od zadanih dimenzijskih parametara u CAD modelu smanjuju se na način da temperatura pri kojoj materijal napušta mlaznicu bude blizu temperaturi taljenja kako bi pri izlasku iz mlaznice očvrstnuo u što kraćem vremenu. Nakon što je nanesen sloj materijala, radna podloga spušta se za razinu debljine sloja te započinje ekstrudiranje novog sloja materijala. Taj proces se ponavlja dok se ne izradi konačan model.<sup>8</sup>



Slika 20. 3D pisac Zortrax M200<sup>62</sup>

## 3.7 RAČUNALNI PROGRAMI

### 3.7.1 Design-Expert Version 6.0.8

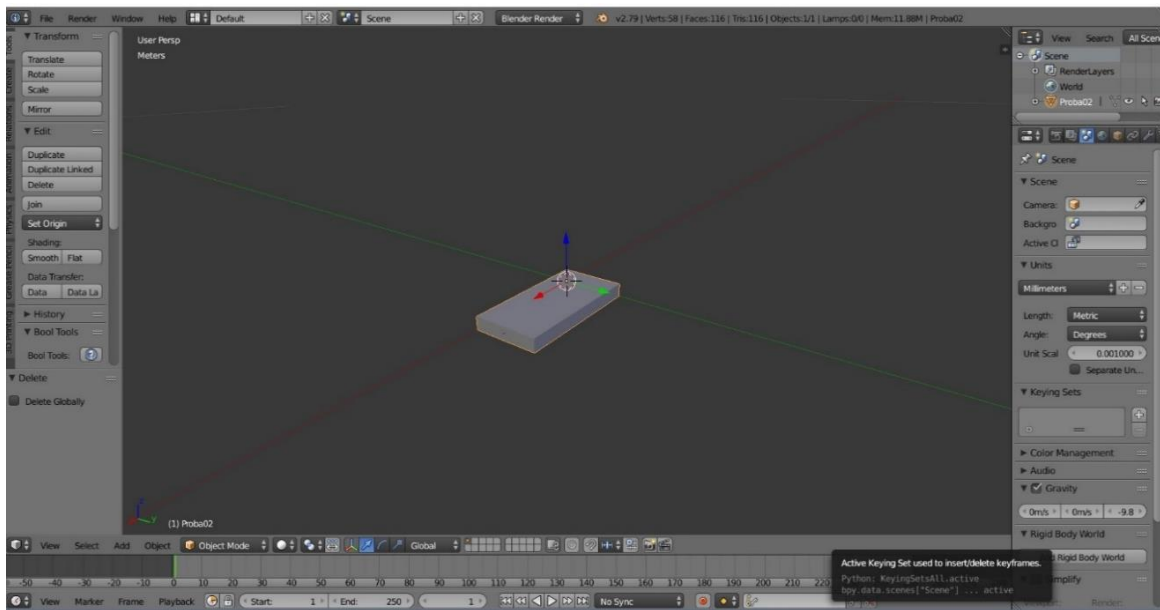
Design-Expert je računalni program koji se koristi za izradu plana eksperimenta, matematičku obradu rezultata, a onda i optimiranje postupka, reakcije, i sl. Ovisno o vrsti reakcije ili procesa koji se provodi, najprije se odabire željeni dizajn, a zatim željena svojstva i parametri o kojima će ta svojstva ovisiti. Nakon odabira, postavljaju se određeni uvjeti i ograničenja. Definiranjem početnih uvjeta dobije se konačni dizajn procesa te sukladno postavljenim ograničenjima na početku program predlaže nasumični redoslijed izvođenja eksperimenata. Nakon što su uneseni potrebni podaci, slijedi analiza i odabir modela koji, na temelju statističkih podataka izračunatih programom prikazuje tražene rezultate. Zatim slijedi samo optimiranje koje se temelji na podacima izračunatima u samom dizajnu procesa, odabiru modela i željenih ciljanih svojstava. I u ovom koraku postavljaju se uvjeti i ograničenja te se definiraju željeni rezultati na temelju čega program predlaže različite sustave, odnosno optimalne uvjete rada. Rezultati optimiranja mogu se prikazati tablično i grafički, dok grafički prikazi mogu biti i u trodimenzionalnom obliku. Na tim prikazima moguće je vidjeti različita područja rada, odnosno ona željena i manje željena.

Ovim programom moguće je također napraviti svojevrсни prikaz rezultata koji sadrži sve postavljene uvjete, te se dobiva dijagram na kojem su područja unutar kojih je poželjno provoditi eksperiment posebno naznačena.

### 3.7.2 CAD

Model proizvoda izrađuje se računalom potpomognutim oblikovanjem (CAD, engl. *Computer Aided Design*) u nekom od za to predviđenih programa (Autodesk Fusion 360, Blender, FreeCAD, Catia i dr.) te se izrađeni 3D model sprema u STL datoteku (engl. *Standard Tessellation Language*). STL datoteka, model prikazuje kao mrežu povezanih trokuta.

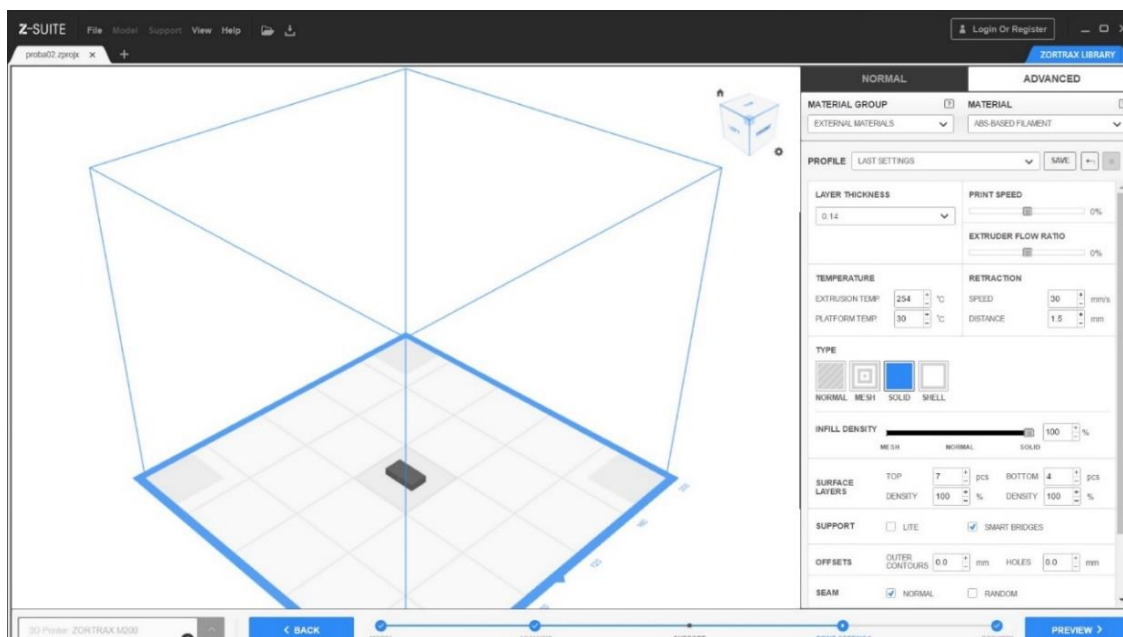
Kako bi se ispitala mogućnost korištenja proizvedenih filamenata izrađen je model dijela mikroreaktora koji se izrađivao na 3D pisaču – kvadar s vodoravnim kanalićem koji prolazi kroz sredinu. Navedeno će omogućiti pronalaženje optimalnih uvjeta ispisa što će poslužiti za buduću proizvodnju cijevnih mili i mikroreaktora. Na slici 21 prikazana je STL datoteka modela dijela mikroreaktora otvorena u računalnom programu Blender.



Slika 21. Model dijela mikroreaktora u programu Blender

### 3.7.3 Z-SUITE

Z-SUITE (Slika 22) je računalni program, tzv. *slicer*, predviđen isključivo za Zortrax uređaje kojim se model u STL datoteci razrezuje u slojeve definirane visine. Zahvaljujući ovom programu moguće je pripremiti 3D model za ispis stvaranjem programske datoteke i spremanjem u .zcode formatu. Program omogućuje podešavanje postavki ispisa kao što su veličina modela, debljina sloja, vrsta ispune i koliko je potporne strukture potrebno stvoriti kako bi 3D pisac pravilno ispisao model.



Slika 22. Model dijela mikroreaktora u Z-SUITE programu



## **4 REZULTATI I RASPRAVA**

## 4.1 PRIPREMA KOMPOZITA

Dvopužnim ekstruderom Rondol pripremljeni su kompoziti (Slika 23) polimera i punila te je zatim cilj bio izraditi od njih napredne funkcionalne filamente za FFF. Kompoziti su pripremljeni na sljedeći način: u ekstruder su uz granule polimernih materijala dodavana punila u tri različita masena udjela.



Slika 23. Primjeri pripremljenih kompozita - granule

Tablica 3. Udio funkcionalnih punila u matrici polimera

Funkcionalno punilo	w / %		
CaCO <sub>3</sub> Socal U1	5	10	15
CaCO <sub>3</sub> Socal U1S2	5	10	15
TiO <sub>2</sub> P25	5	10	15

Za početak pripreme naprednih funkcionalnih filamenata u dvopužnom ekstruderu Rondol umiješana su tri funkcionalna punila u matricu polimera. Za referentni uzorak uzeto je 200 g svakog polimera koji je ekstrudiran pri određenoj temperaturi i konstantnoj brzini rotacije. Poliolefini (PP, PE-LD, PE-HD) i PLA ekstrudirani su pri temperaturi od 190 °C, dok je ABS ekstrudiran pri temperaturi od 220 °C pri 100 okr/min. Dobiveni ekstrudati referentnih uzoraka ohlađeni su prolaskom kroz vodu u kadi te izgranulirani pomoću granulatora. Nakon pripremljenih referentnih uzoraka svakog od polimera, u različitim masenim udjelima dodavana su funkcionalna punila. U poliolefine dodana su sva tri funkcionalna punila u tri različita omjera (Tablica 3) i dobiveno je 27 uzoraka koji su pri istim uvjetima kao referentni uzorci ekstrudirani i izgranulirani. Radi uštede punila i vremena u polimere PLA i ABS dodana su funkcionalna punila samo u 15 % masenom udjelu.

## **4.2 KARAKTERIZACIJA KOMPOZITA**

Kako bi se dobio što bolji uvid u svojstva pripremljenih kompozita, provedena su ispitivanja brzine masenog protoka taline (MFR) i analiza toplinskog ponašanja te mjerenjem kontaktnog kuta provjerena hipoteza da se dodatkom hidrofobnog U1S2 punila može modificirati površinska svojstva materijala za 3D ispis.

### **4.2.1 Ispitana brzina masenog protoka (MFR)**

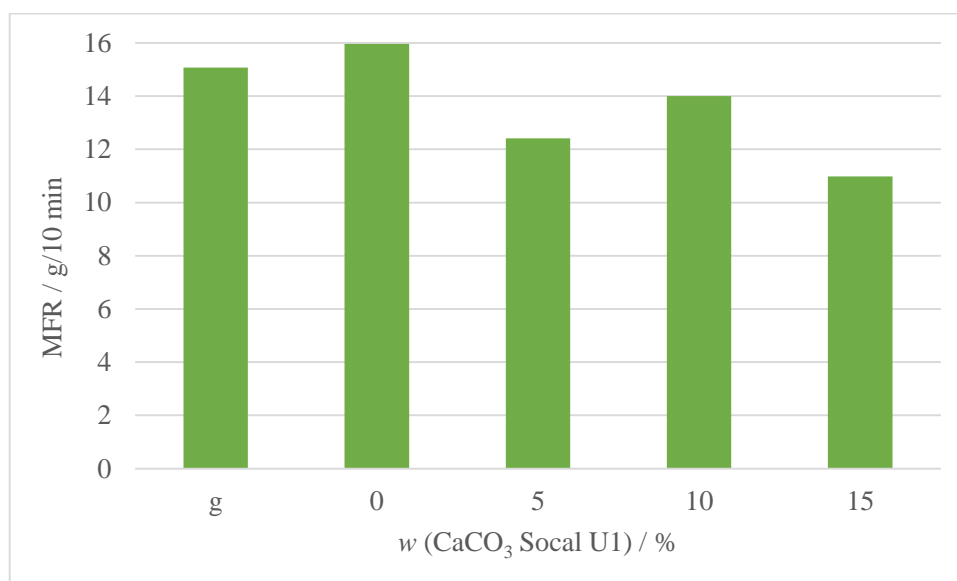
Određivanjem brzine masenog protoka taline (MFR) dobiven je uvid u ponašanje, odnosno viskoznost čistih poliolefina, njihovih referentnih uzoraka te pripremljenih kompozita na temperaturi i masi utega karakterističnih za svaki polimer. MFR i viskoznost usko su povezane i obrnuto proporcionalne vrijednosti. Rezultati ispitivanja (Tablica 4) MFR-a za poliolefine izraženi su kao masa uzorka koja je u 10 minuta pod određenoj temperaturi i masi utega izašla iz uređaja. Pokušalo se da provedena karakterizacija navedenih kompozita bude u skladu s već određenim normiranim vrijednostima. Zbog visokih temperatura dolazi do smanjenja viskoznosti iz razloga što toplinski utjecaj smanjuje privlačne međumolekulske sile i povećava fleksibilnost polimernih lanaca. Dodatkom funkcionalnih punila očekuje se da će zbog većih steričkih smetnji doći do povećanja viskoznosti kompozita, odnosno smanjenja brzine protoka taline. S obzirom da se ne može sa sigurnošću odrediti stupanj homogenosti u pripremljenim kompozitima, te nije poznato koliko je dobar stupanj homogenosti u malim količinama uzoraka uzetih za ispitivanje MFR-a, došlo je do odstupanja u rezultatima.

Tablica 4. Ispitana brzina masenog protoka taline (MFR\*) za poliolefine

Funkcionalna punila	w / %	PP	PE-HD	PE-LD
		T = 180 °C m (uteg) = 2,16 kg MFR / g/10 min	T = 190 °C m (uteg) = 2,16 kg MFR / g/10 min	T = 250 °C m (uteg) = 10 kg MFR / g/10 min
Granule	0	15,07	7,80	15,02
Referentni uzorak	0	15,96	8,17	10,16
CaCO <sub>3</sub> Socal U1	5	12,41	8,13	7,56
CaCO <sub>3</sub> Socal U1	10	14,00	8,09	10,59
CaCO <sub>3</sub> Socal U1	15	10,98	7,49	13,39
CaCO <sub>3</sub> Socal U1S2	5	13,28	8,43	8,87
CaCO <sub>3</sub> Socal U1S2	10	12,60	8,33	12,13
CaCO <sub>3</sub> Socal U1S2	15	14,03	8,26	9,52
TiO <sub>2</sub> P25	5	15,91	8,67	13,70
TiO <sub>2</sub> P25	10	13,05	7,20	14,74
TiO <sub>2</sub> P25	15	11,35	6,55	13,66

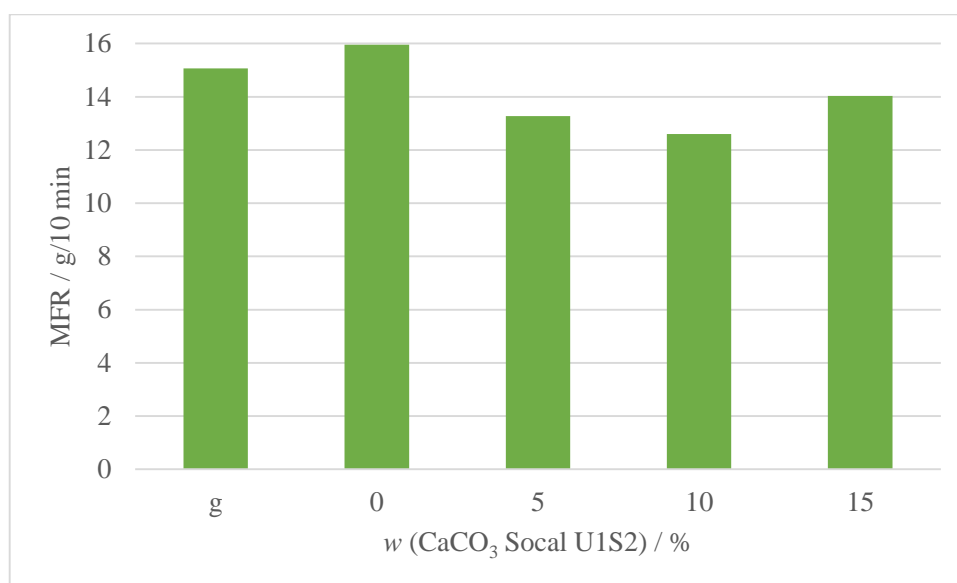
$$*MFR = (600 / t) * m$$

Na temelju dobivenih rezultata (Tablica 4) vidljivo je da primarne granule PP-a i PE-HD-a imaju manji MFR i samim time veću viskoznost od svojih referentnih uzoraka koji su ekstrudirani pri zadanoj temperaturi te izgranulirani. PE-LD pokazuje drugačiji trend, odnosno MFR referentnog uzorka smanjio se u većoj mjeri u odnosu na primarne granule, a viskoznost se povećala. Razlog takvim promjenama u brzini masenog protoka taline između primarnih granula i referentnog uzorka polimera moguć je zbog toga što su referentni uzorci polimera bili degradirani pod utjecaju temperature, dok granule primarnog nisu.



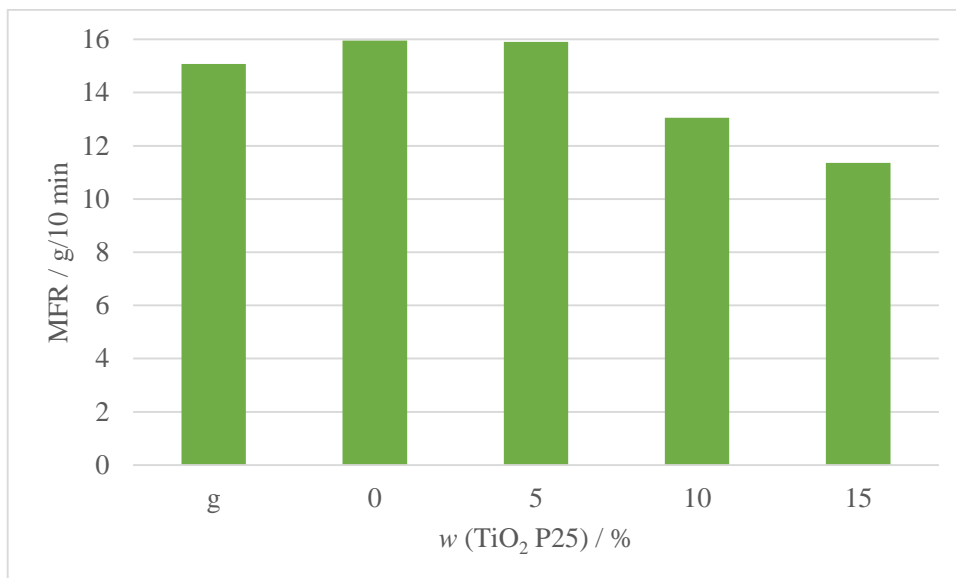
Slika 24. Vrijednosti MFR-a za PP u ovisnosti masenih udjela CaCO<sub>3</sub> U1

Slika 24 prikazuje kako povećanje udjela  $\text{CaCO}_3$  Socal U1 u kompozitima utječe na MFR, u odnosu na MFR granula primarnog polimera te referentnog uzorka čistog polimera. MFR referentnog uzorka iznosi 15,96 g/10 min i ta vrijednost je viša u odnosu na vrijednost MFR-a granula polimera koja iznosi 15,07 g/10 min. Kompoziti imaju manje vrijednosti MFR-a od granula polimera i referentnog uzorka što znači da se njihova viskoznost povećala. Uspoređujući kompozite i njihove MFR vrijednosti s obzirom na udio punila dolazi do laganog padajućeg trenda. Kompozit s 5 % masenog udjela punila ima vrijednost MFR-a od 12,41 g/10 min, s 10 % ima vrijednost MFR-a 14,00 g/10 min dok s 15 % udjela punila ima vrijednost MFR-a samo 10,98 g/10 min.



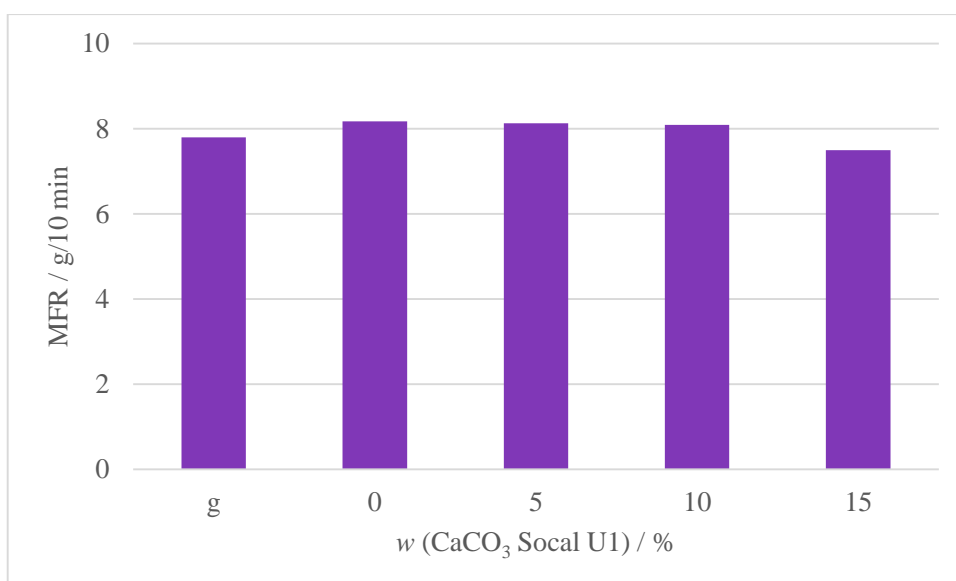
Slika 25. Vrijednosti MFR-a za PP u ovisnosti masenih udjela  $\text{CaCO}_3$  U1S2

Na slici 25 prikazan je utjecaj povećanja udjela  $\text{CaCO}_3$  Socal U1S2 u pripremljenim kompozitima na MFR. U ovom slučaju kompoziti također imaju manje vrijednosti MFR-a od granula polimera i referentnog uzorka što ponovo ukazuje na povećanje viskoznosti kompozita. Vrijednost MFR-a kompozita s 5 % masenog udjela punila iznosi 13,28 g/10 min. Kompozit s 10 % masenog udjela punila ima vrijednost MFR-a 12,60 g/10 min, dok s 15 % udjela punila ima vrijednost MFR-a 14,03 g/10 min. Prema ovim vrijednostima najmanju viskoznost ima kompozit s 15 %-tnim udjelom punila, a najveću kompozit s 10 %.



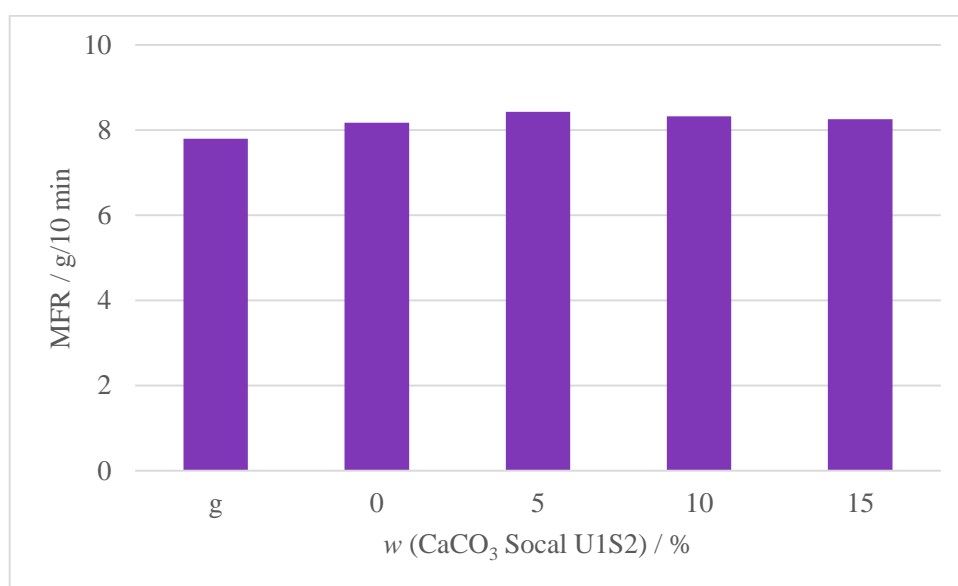
Slika 26. Vrijednosti MFR-a za PP u ovisnosti masenih udjela TiO<sub>2</sub> P25

Utjecaj povećanja masenog udjela TiO<sub>2</sub> P25 u kompozitima na MFR prikazan je na slici 26. Vrijednosti MFR-a smanjuju se povećanjem udjela punila TiO<sub>2</sub> P25 što ukazuje na povećanje viskoznosti. Najveću viskoznost ima kompozit s 15 % punila te je njegova vrijednost MFR-a 11,35 g/10 min dok kompozit s 10 % udjela punila ima vrijednost MFR-a 13,05 g/10 min. Najmanju viskoznost ima kompozit s 5 % udjela punila kojemu MFR vrijednost iznosi 15,91 g/10 min. Dobivene granule kompozita s ovim punilom u svim postocima promijenile su boju od polazne bijele u žutu što ukazuje na degradaciju PP dodatkom TiO<sub>2</sub> punila.



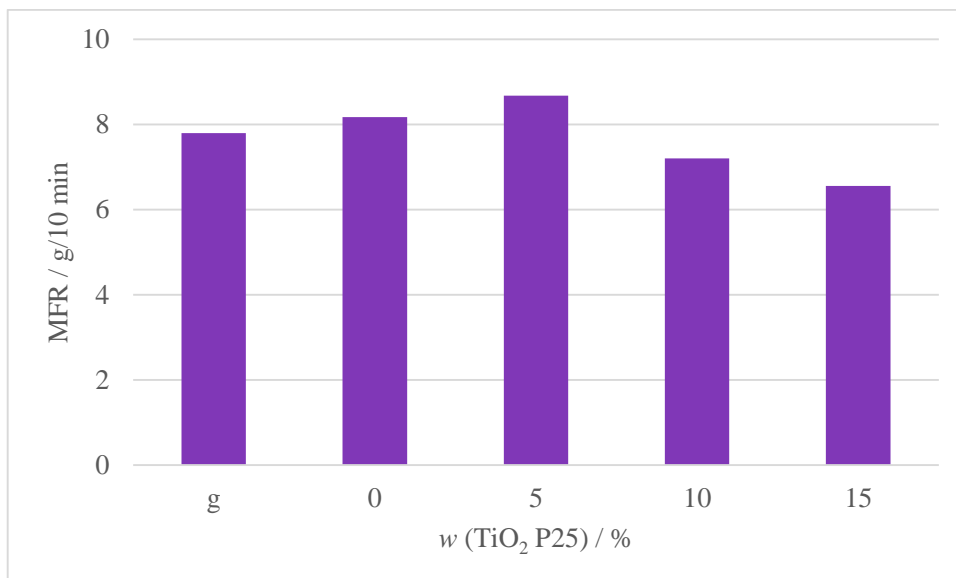
Slika 27. Vrijednosti MFR-a za PE-HD u ovisnosti masenih udjela CaCO<sub>3</sub> U1

Slika 27 prikazuje utjecaj punila CaCO<sub>3</sub> Socal U1 različitih udjela na vrijednosti MFR-a u odnosu na vrijednosti MFR-a granula polimera te referentnog uzorka čistog polimera PE-HD. MFR referentnog uzorka iznosi 8,17 g/10 min i ta vrijednost je viša u odnosu na vrijednost MFR-a granula polimera koja iznosi 7,80 g/10 min. To ukazuje na malu promjenu viskoznosti odnosno da je viskoznost granula polimera nešto veća u odnosu na viskoznost referentnog uzorka. Moguć razlog tome je isti kao i kod polimera PP. Kompoziti imaju manje vrijednosti MFR-a od granula polimera i referentnog uzorka što znači da se njihova viskoznost povećala povećanjem udjela svih dodanih punila. Podaci ukazuju na činjenicu da dodatak funkcionalnog punila CaCO<sub>3</sub> Socal U1 neznatno mijenja vrijednosti MFR-a u sva tri masena udjela.



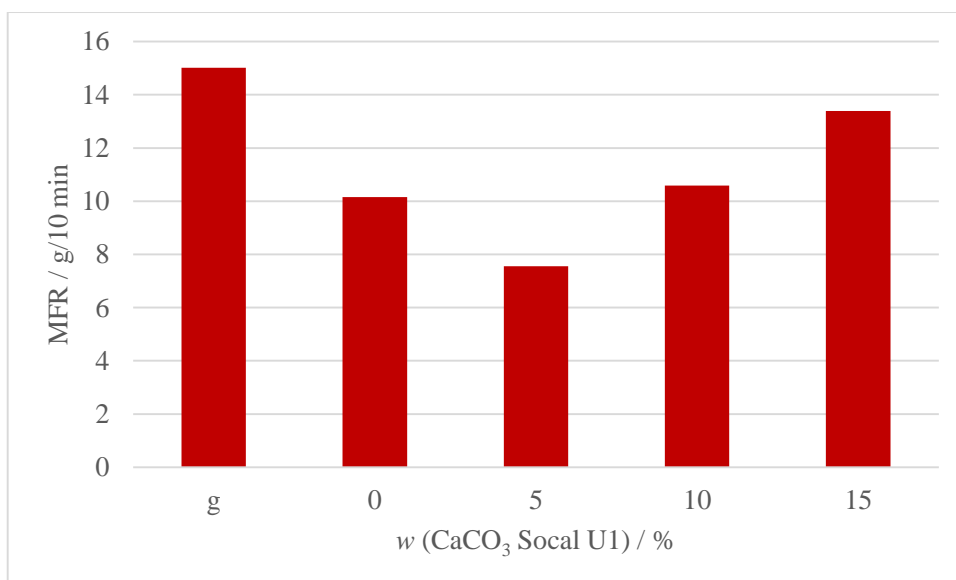
Slika 28. Vrijednosti MFR-a za PE-HD u ovisnosti masenih udjela CaCO<sub>3</sub> U1S2

Slika 28 prikazuje nepromijenjeni MFR svih polimernih materijala bez obzira na količinu dodanog U1S2 punila.



Slika 29. Vrijednosti MFR-a za PE-HD u ovisnosti masenih udjela TiO<sub>2</sub> P25

Nešto veći pad vrijednosti MFR-a kompozita sa funkcionalnim punilom TiO<sub>2</sub> P25 prikazan je na slici 29. Te vrijednosti iznose: 8,67 g/10 min, 7,20 g/10 min i 6,55 g/10 min za 5 %, 10 % i 15 % masenog udjela funkcionalnog punila. Najveću viskoznost ima kompozit sa 15 %, dok najmanju onaj sa 5 % udjela punila.

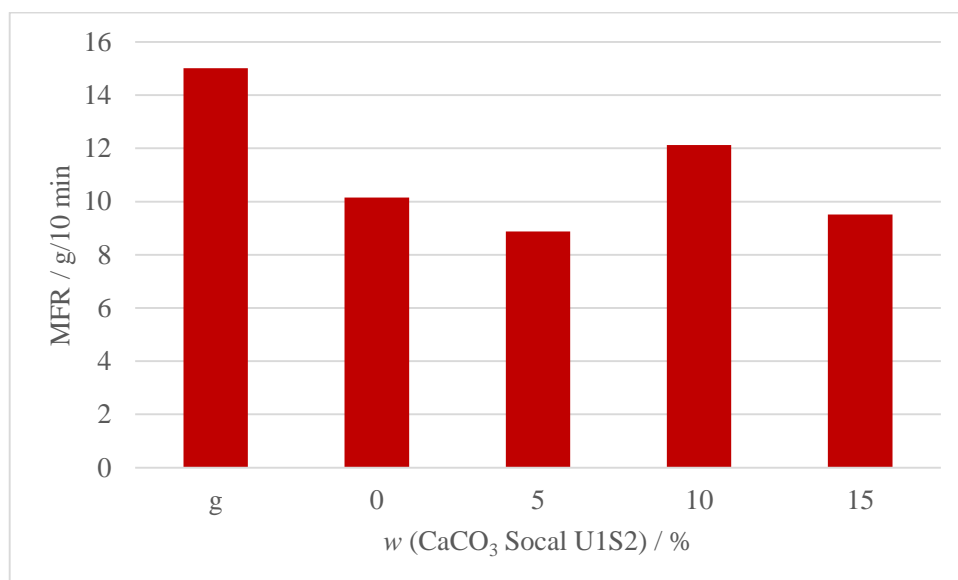


Slika 30. Vrijednosti MFR-a za PE-LD u ovisnosti masenih udjela CaCO<sub>3</sub> U1



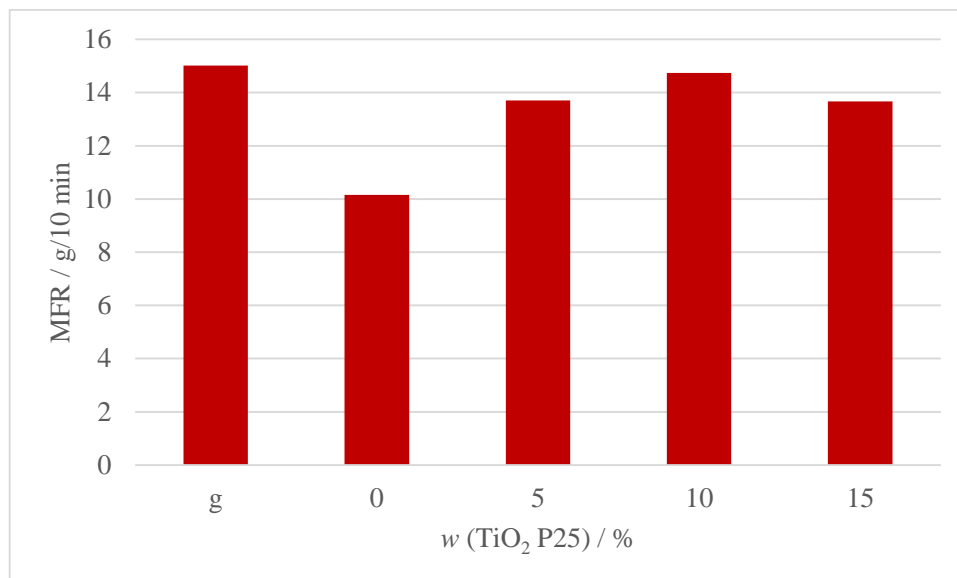
Kompoziti pripremljeni od polimera PE-LD pokazuju nešto različite rezultate. MFR vrijednosti čistih granula polimera (15,02 g/10 min) te referentnog uzorka (10,16 g/10 min) puno se više razlikuju nego kod prethodna dva polimera. To može ukazivati na veću promjenu u svojstvima prilikom pripreme referentnog uzorka zbog utjecaja temperature te je moguće da je temperatura imala značajan utjecaj na prvotna svojstva. (Slika 30)

Kompozit s 5 % masenog udjela punila ima vrijednost MFR-a od 7,56 g/10 min, s 10 % ima vrijednost MFR-a 10,59 g/10 min dok s 15 % udjela punila ima vrijednost MFR-a 13,39 g/10 min. Iz dobivenih rezultata vidljivo je da najveću viskoznost ima kompozit s 5 %, dok najmanju viskoznost ima kompozit s 15 % punila. Ovakvo ponašanje bi se moglo objasniti aglomeriranjem U1 punila u PE-LD matrici.



Slika 31. Vrijednosti MFR-a za PE-LD u ovisnosti masenih udjela CaCO<sub>3</sub> U1S2

Vrijednost MFR-a kompozita s 5 % masenog udjela punila iznosi 8,87 g/10 min. Kompozit s 10 % masenog udjela punila ima vrijednost MFR-a 12,13 g/10 min, dok s 15 % udjela punila ima vrijednost MFR-a 9,52 g/10 min. Prema ovim vrijednostima najmanju viskoznost ima kompozit s 5 %-tnim udjelom punila, a najveću kompozit s 10 % . (Slika 31)



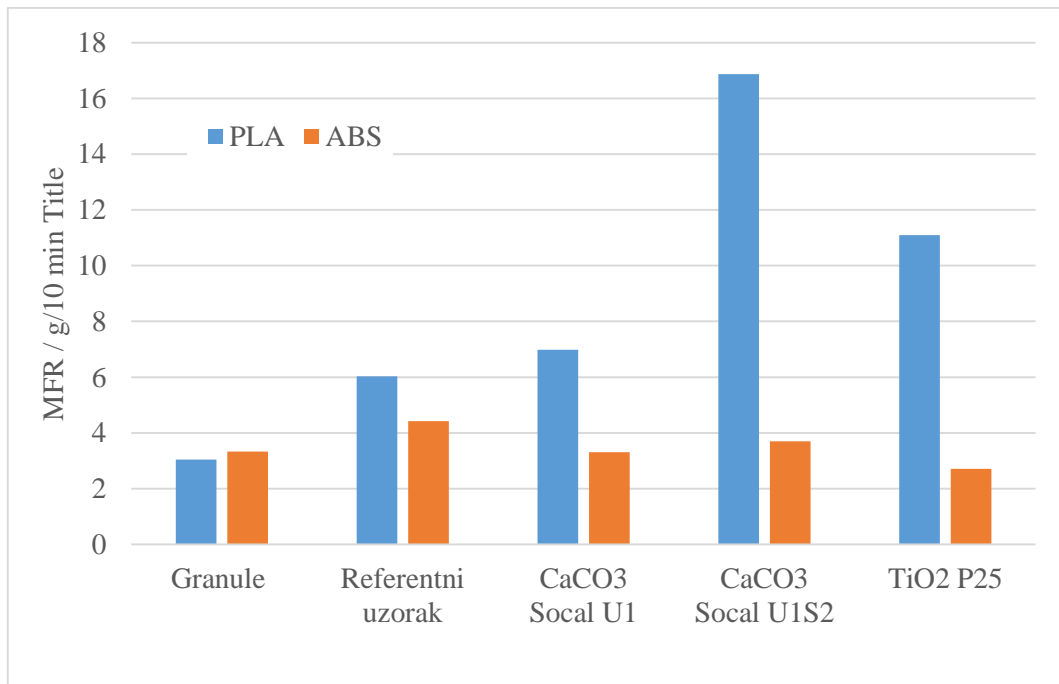
Slika 32. Vrijednosti MFR-a za PE-LD u ovisnosti masenih udjela TiO<sub>2</sub> P25

Prema podacima prikazanim na slici 32. vrlo bliske vrijednosti MFR-a imaju kompoziti s 5 % i 15 % te one iznose 13,70 g/10 min i 13,66 g/10 min. Kompozit s 10 % udjela punila ima vrijednost MFR-a 14,74 g/10 min te samim time i najmanju viskoznost.

Tablica 5 prikazuje uvjete prilikom mjerenja i rezultate ispitivanja brzine masenog protoka. U PLA i ABS dodana su sva tri funkcionalna punila kao i kod poliolefina, ali u samo jednom masenom udjelu od 15 %.

Tablica 5. Ispitana brzina masenog protoka taline (MFR) za ABS i PLA

Punila	w / %	PLA	ABS
		<i>T</i> = 180 °C <i>m</i> (uteg) = 2,16 kg MFR / g/10 min	<i>T</i> = 240 °C <i>m</i> (uteg) = 5 kg MFR / g/10 min
Granule	0	3,05	3,33
Referentni uzorak	0	6,03	4,42
CaCO <sub>3</sub> Socal U1	15	6,98	3,31
CaCO <sub>3</sub> Socal U1S2	15	16,87	3,70
TiO <sub>2</sub> P25	15	11,09	2,71



Slika 33. Vrijednosti MFR-a za polimere PLA i ABS u ovisnosti 15 % masenih udjela sva tri funkcionalna punila

Slika 33 prikazuje utjecaj punila na MFR. Iz podataka (Tablica 5) vidljiva je velika razlika u vrijednostima MFR-a granula (3,05 g/10 min) i referentnog uzorka (6,03 g/10 min) za PLA, dok je kod granula ABS-a i njegovog referentnog ta razlika nešto manja i one iznose 3,33 g/10 min i 4,42 g/10 min. MFR vrijednosti PLA kompozita povećale su se u prisutnosti sva tri funkcionalna punila u odnosu na granule i referentni uzorak, što znači da se viskoznost kompozita smanjila. Ovakvo ponašanje sugerira da punilo ubrzava depolimerizaciju lanaca tijekom procesa umješavanja u PLA. Kod ABS kompozita MFR vrijednosti se nisu značajnije mijenjale što potvrđuje stabilnost ABS matrice.

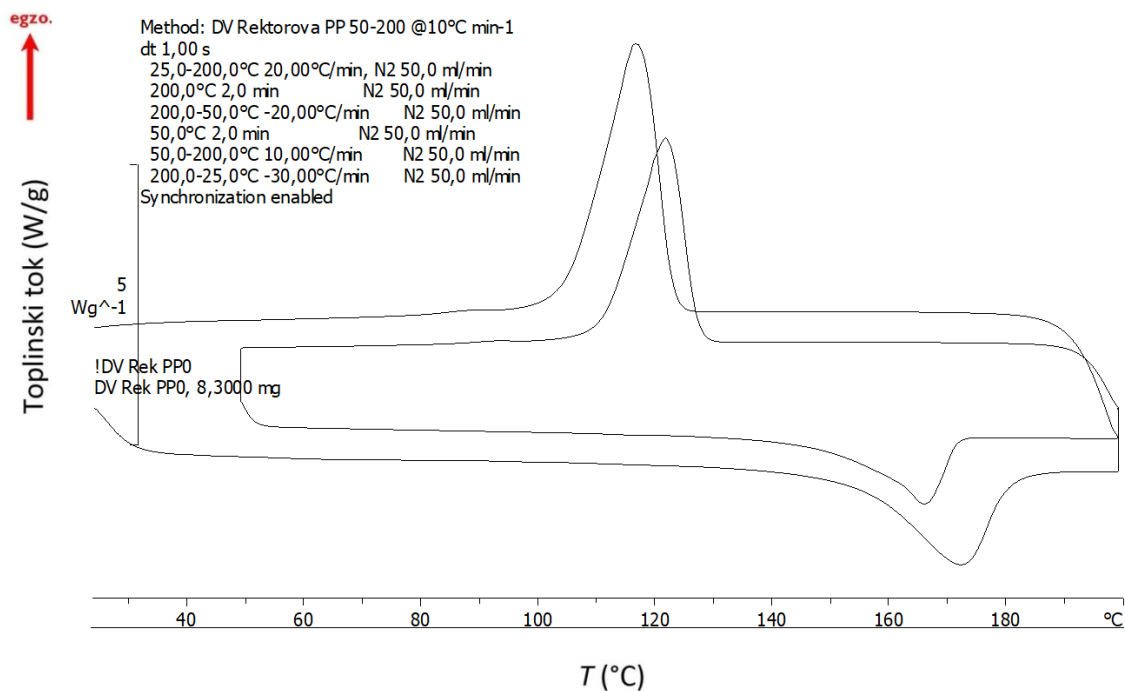
#### 4.2.2 Toplinska svojstva kompozita

Provedena je analiza pripremljenog kompozita PP s 5 %, 10 % i 15 % udjela  $\text{TiO}_2$  P25. Razlog tome je promjena boje prilikom pripreme, te je cilj bio utvrditi je li došlo do degradacije polimera u prisustvu funkcionalnog punila (Slika 34).



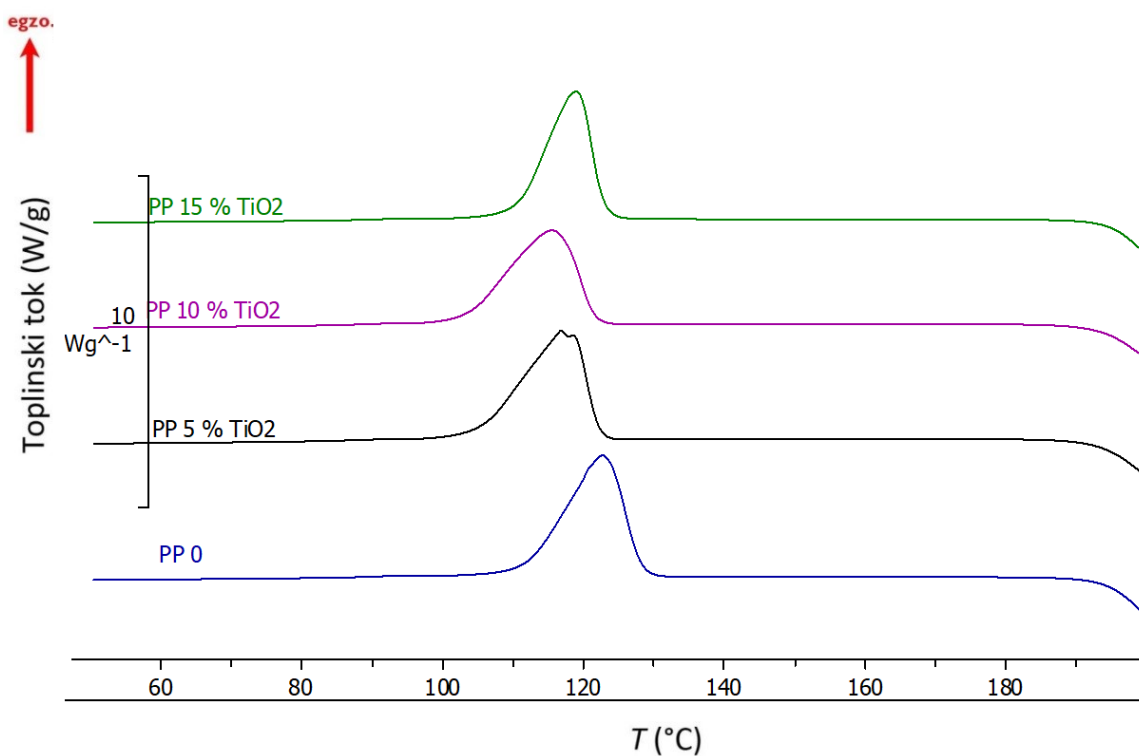
Slika 34. Granule referentnog uzorka PP i pripremljenih PP kompozita sa funkcionalnim punilom  $\text{TiO}_2$  P25

Analizirani su termogrami prvog hlađenja i drugog ciklusa zagrijavanja te su određene temperature faznih prijelaza, kristalište ( $T_c$ ) i talište ( $T_m$ ). Rezultati ispitivanja toplinskih karakteristika uzoraka kompozita prikazani su u tablici 6, te je na slici 35 prikazan primjer cijele DSC analize PP. Na slici 36 prikazani su DSC termogrami prvog hlađenja, a na slici 37 DSC termogrami drugog zagrijavanja PP i kompozita.

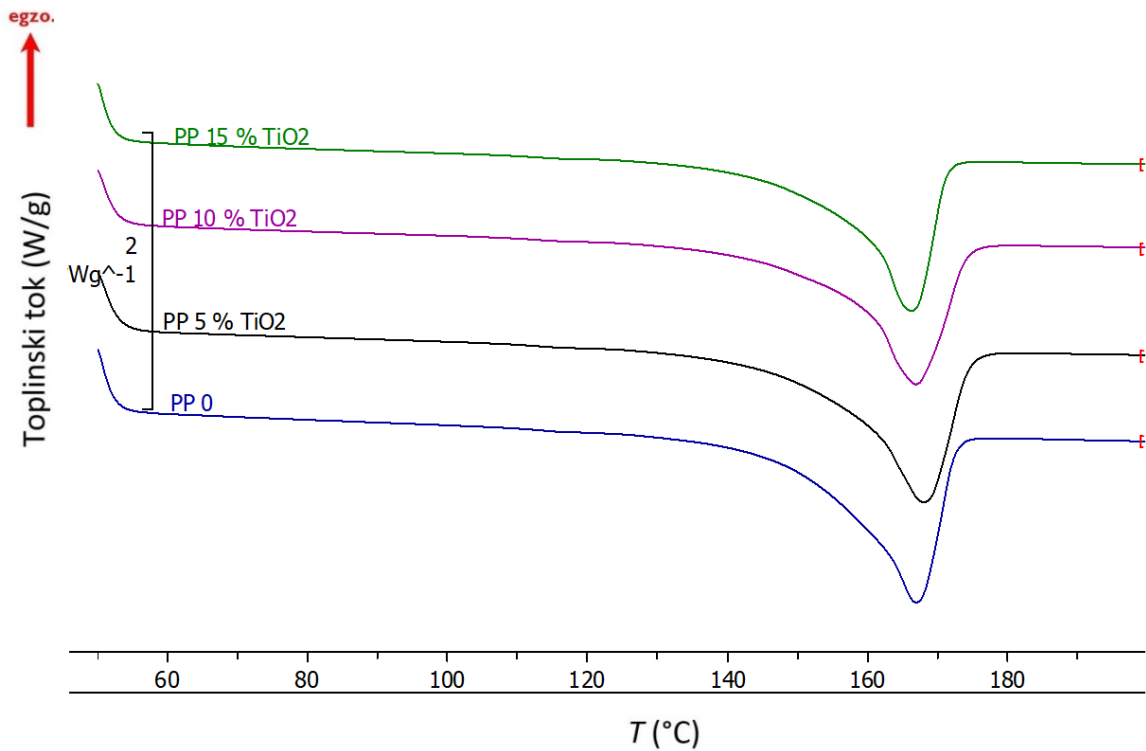


Slika 35. Prikaz DSC termograma dva ciklusa zagrijavanja i hlađenja.

Na slici 35 prikazana je metoda po kojoj su snimani DSC termogrami u dva ciklusa zagrijavanja i hlađenja. Prvim ciklusom zagrijavanja briše se toplinska povijest uzorka.



Slika 36. DSC termogrami prvog hlađenja - kristalizacija PP referentnog uzorka i PP kompozita s različitim udjelima  $\text{TiO}_2$  P25



Slika 37. DSC termogrami drugog zagrijavanja - taljenje PP referentnog uzorka i PP kompozita s različitim udjelima TiO<sub>2</sub> P25

Tablica 6. Toplinske karakteristike PP referentnog uzorka i PP kompozita s različitim udjelima TiO<sub>2</sub> dobivenih u prvom ciklusu hlađenja i drugom ciklusu zagrijavanja

Uzorak	Kristalizacija		Taljenje		Stupanj kristalnosti*
	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J / g)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J / g)	$X_c$ %
PP 0	123,1	106,52	167,5	-103,18	62,53
PP 5 % TiO <sub>2</sub>	117,2	100,87	168,7	-99,30	63,34
PP 10 % TiO <sub>2</sub>	115,8	93,85	167,5	-89,98	60,59
PP 15 % TiO <sub>2</sub>	119,0	88,94	166,5	-86,15	61,42

\*Izračunato prema:

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{(100)m}(1 - w)} \times 100$$

Iz dobivenih rezultata prikazanih u tablici 6 vidljivo je da se dodatkom TiO<sub>2</sub> P25 s 5 %, 10 % i 15 % udjela kristalizacija pomiče prema nižim temperaturama (do 7 °C) u odnosu na PP referentnog uzorka kojem temperature kristalizacije iznosi 123,1 °C. Taljenje PP referentnog uzorka i PP s dodatkom TiO<sub>2</sub> ne odstupa i kreće se oko 167 °C. Razlika u entalpiji taljenja i kristalizacije vidljiva u tablici 6 koja ukazuje na različitu količinu kristalnog polimera se objašnjava razlikom u udjelu polimera u kompozitu. Kada se izračuna stupanj kristalnosti tj. uzme u obzir dodatak punila vidimo da matrice svih kompozita imaju podjednaki stupanj kristalnosti.

Razlike u boji materijala ne mogu se objasniti ovdje opisanim promjenama toplinskih svojstva materijala te se zaključuje da je udio degradiranog polimera mali u odnosu na ukupni udio polimera u kompozitu. Tamnjenje uzorka najčešće sugerira da je riječ o staranju amorfno ugljika, a promjena boje prema crvenkastoj sugerira da titanijev dioksid katalizira degradaciju stvaranjem konjugiranih veza u glavnom polimernom lancu što nije slučaj kod druga dva korištena polimera.

#### 4.2.3 Analiza mjerenja kontaktnog kuta

Provedenom analizom mjerenja kontaktnog kuta pokušalo se utvrditi koliko stearinska kiselina sadržana na tretiranom kalcijevom karbonatu utječe na površinsko svojstvo hidrofobnosti kompozita. Mogućnost dizajniranja hidrofobnosti materijala od kojeg se izrađuju mikroreaktorski sustavi i separatori kapljevina-kapljevina otvara značajne mogućnosti istraživanja tih sustava. Povećanje kontaktnog kuta vode na površini polimera ukazuje na povećanje hidrofobnosti pripremljenih kompozita. Rezultati analize uzoraka PP kompozita prikazani su tablicom 7, PE-LD kompozita tablicom 8 i PE-HD kompozita tablicom 9.

Tablica 7. Rezultati mjerenja kontaktnog kuta vode  $\theta$  (°) na PP referentnog uzorka i kompozita s tretiranim CaCO<sub>3</sub>

Uzorak	Kontaktni kut vode, $\theta$ (°)
PP 0	100,6 ± 4,5
PP U1S2 5%	107,9 ± 4,0
PP U1S2 10%	82,4 ± 2,4
PP U1S2 15%	118,3 ± 3,0

Tablica 7 prikazuje rezultate mjerenja kontaktnog kuta vode na PP referentnog uzorka i kompozita s tretiranim CaCO<sub>3</sub> te je vidljivo da uzorci s 5 % i 15 % funkcionalnog punila pokazuju povećanje kontaktnog kuta kako se udio punila povećao. Taj rezultat ukazuje na povećanje hidrofobnosti

pripremljenih kompozita. Uzorak kompozita s 10 % punila pokazuje manju vrijednost kontaktnog kuta te taj rezultat nije u skladu s očekivanjem. Razlog tome je moguća pogreška prilikom pripreme uzorka ili u samom mjerenju.

Tablica 8. Rezultati mjerenja kontaktnog kuta vode  $\theta$  (°) na PE-LD referentnog uzorka i kompozita s tretiranim  $\text{CaCO}_3$

<b>Uzorak</b>	<b>Kontaktni kut vode, <math>\theta</math> (°)</b>
PE-LD 0	88,5 ± 5,1
PE-LD U1S2 5%	91,4 ± 2,2
PE-LD U1S2 10%	103,5 ± 2,3
PE-LD U1S2 15%	103,3 ± 3,0

Iz tablice 8 vidljiv je utjecaj povećanja masenog udjela tretiranog  $\text{CaCO}_3$  na vrijednost kontaktnog kuta uzorka PE-LD. Vrijednosti kontaktnog kuta su se povećale kako se povećao udio funkcionalnog punila u kompozitu što ukazuje na sve veću hidrofobnost. Time je vidljivo da stearinska kiselina u sve većem udjelu pridonosi hidrofobnosti pripremljenih kompozita.

Tablica 9. Rezultati mjerenja kontaktnog kuta vode  $\theta$  (°) na PE-HD referentnog uzorka i kompozita s tretiranim  $\text{CaCO}_3$

<b>Uzorak</b>	<b>Kontaktni kut vode, <math>\theta</math> (°)</b>
PE-HD 0	96,9 ± 3,1
PE-HD U1S2 5%	97,6 ± 3,1
PE-HD U1S2 10%	107,4 ± 3,4
PE-HD U1S2 15%	110,4 ± 3,3

Tablica 9 prikazuje rezultate mjerenja kontaktnog kuta PE-HD referentnog uzorka i kompozita s tretiranim  $\text{CaCO}_3$ . Iz ovih rezultata vidljivo je kao i kod PE-LD-a da se povećanjem udjela funkcionalnog punila povećava vrijednost kontaktnog kuta, a samim time i hidrofobnost kompozita u odnosu na referentni uzorak.



### 4.3 PRIPREMA FILAMENATA

Proizvodnja filamenata korištenih za izradu modela mikroreaktora FFF tehnologijom pomoću 3D pisača Zortrax M200, zasnivala se na procesu ekstrudiranja. Prilikom ekstruzije podešavani su parametri, ovisno o ekstruderu. Ekstruderom Noztek Pro podešavala se temperatura kao jedini parametar, dok se na ekstruderu Tin 1.0 podešavala temperatura, snaga motora te brzina izvlakača. Regulacija temperature jako utječe na viskoznost polimera, budući da povećanjem temperature viskoznost polimera opada, a smanjenjem temperature raste. S obzirom na radnu temperaturu pri kojoj dolazi do ekstruzije filameta, dalje se podešavaju ostali parametri kako bi se dobio željeni promjer. Za početak, oba ekstrudera postavljena su na radnu temperaturu ovisno o polimeru te nakon što je temperatura dosegla zadanu, uključen je motor. Prilikom izvlačenja filameta provjeravao se promjer po cijeloj duljini (oko 10 m) pomoću pomične mjerke na svaka 2 cm do 5 cm (Slika 38). Kao rezultat dobiven je srednji promjer filamenata i standardna devijacija. Potrebno je bilo optimirati rad oba ekstrudera kako bi se dobio filament sa što jednoličnijim promjerom u području srednjeg promjera od 1,65 mm do 1,85 mm sa što manjom standardnom devijacijom po cijeloj duljini dužine. Filament kružnog poprečnog presjeka te srednjeg promjera 1,75 mm s minimalnom standardnom devijacijom idealan je za korištenje u FFF tehnologiji.



Slika 38. Mjerenje promjera filamenata pomičnom mjerkom

## Noztek Pro

Ekstruder Noztek Pro omogućava regulaciju temperature, dok su brzina motora i ventilatora konstantni te se ne mogu regulirati. Motor pokreće pužni vijak, dok ventilator na izlazu iz dizne hlađenjem otvrdnjava filament.

Tablica 10. Ovisnost srednjeg promjera i standardne devijacije o parametrima ekstruzije za PP

Polimer	$T / ^\circ\text{C}$	Promjer / mm	Standardna devijacija / mm
PP	162	1,49	0,20
PP	163	1,56	0,15
PP	164	1,46	0,15
PP	165	1,55	0,09
PP	166	1,39	0,19
PP	167	1,42	0,15

U tablici 10 prikazani su rezultati ovisnosti srednjeg promjera i standardne devijacije o temperaturi ekstruzije za PP i vidljivo je da pri temperaturi 165 °C dolazi do najmanje standardne devijacije i promjer je najbliži željenome (1,75 mm). PP je bilo moguće ekstrudirati samo u rasponu temperatura od 162 °C do 167 °C te se nisu uspjeli postići veći promjeri u tom temperaturnom intervalu. Primijećeno je da dobiveni PP filamenti po presjeku imaju eliptični oblik te je otežana priprava odgovarajućih filamenata.

Tablica 11. Ovisnost srednjeg promjera i standardne devijacije o parametrima ekstruzije za PE-LD

Polimer	$T / ^\circ\text{C}$	Promjer / mm	Standardna devijacija / mm
PE-LD	220	1,96	0,13
PE-LD	225	1,95	0,11
PE-LD	228	1,98	0,06
PE-LD	230	1,90	0,09
PE-LD	232	1,96	0,07
PE-LD	238	1,97	0,08
PE-LD	240	2,03	0,09
PE-LD	250	2,12	0,16

Rezultati iz tablice 11 prikazuju ovisnost srednjeg promjera i standardne devijacije o temperaturi ekstruzije za PE-LD. Iz rezultata je vidljivo da srednji promjeri dobivenih filamenta nisu u prihvatljivom

intervalu (1,65 mm do 1,85 mm). Filament PE-LD-a najboljeg promjera dobiven je pri temperaturi od 230 °C i njegov promjer iznosi 1,90 mm uz standardnu devijaciju od 0,09 mm.

Tablica 12. Ovisnost srednjeg promjera i standardne devijacije o parametrima ekstruzije za PE-HD

Polimer	$T / ^\circ\text{C}$	Promjer / mm	Standardna devijacija / mm
PE-HD	140	1,66	0,11
PE-HD	141	1,62	0,10
PE-HD	145	1,67	0,13
PE-HD	150	1,61	0,13
PE-HD	155	1,61	0,12
PE-HD	160	1,53	0,09
PE-HD	165	1,43	0,16
PE-HD	170	1,38	0,12

Tablica 12 prikazuje rezultate ovisnosti srednjeg promjera i standardne devijacije o temperaturi za polimer PE-HD. Iz dobivenih rezultata može se uočiti da se pri temperaturi od 140 °C srednji promjer nalazi u željenom intervalu promjera sa prihvatljivom standardnom devijacijom. Kao što je slučaj kod PP filamenata i PE-HD filamenti po presjeku imaju eliptični oblik te je otežana priprema odgovarajućih filamenata.

Tablica 13. Ovisnost srednjeg promjera i standardne devijacije o parametrima ekstruzije za ABS

Polimer	$T / ^\circ\text{C}$	Promjer / mm	Standardna devijacija / mm
ABS	210	1,82	0,08
ABS	213	1,76	0,04
ABS	215	1,72	0,04
ABS	220	1,73	0,04
ABS	225	1,73	0,05
ABS	230	1,69	0,05
ABS	235	1,65	0,03
ABS	240	1,65	0,04

Iz rezultata prikazanih u tablici 13 vidljivo je da su promjeri svih dobivenih ABS filamenata u intervalu promjera od 1,65 mm do 1,85 mm s vrlo malom standardnom devijacijom. Pri temperaturi od 213 °C dobiven je najbolji filament promjera 1,76 mm sa standardnom devijacijom od 0,04 mm.

Tablica 14. Ovisnost srednjeg promjera i standardne devijacije o parametrima ekstruzije za PLA

Polimer	$T / ^\circ\text{C}$	Promjer / mm	Standardna devijacija / mm
PLA	146	1,83	0,08
PLA	148	1,62	0,08
PLA	150	1,63	0,07
PLA	155	1,64	0,07
PLA	160	1,81	0,05
PLA	170	1,59	0,11

Rezultati iz tablice 14 prikazuju ovisnost srednjeg promjera i standardne devijacije o temperaturi ekstruzije za PLA. Iz rezultata je vidljivo da nisu svi srednji promjeri dobivenih filamenta u prihvatljivom intervalu (1,65 mm do 1,85 mm). PLA filament najboljeg promjera dobiven je pri temperaturi od 160 °C i njegov promjer iznosi 1,81 mm uz standardnu devijaciju od 0,05 mm.

## Tin 1.0

Na ekstruderu Tin 1.0 moguće je regulirati više parametara, nego na ekstruderu Noztek Pro. Ti parametri su temperatura, snaga motora te brzina izvlakača. Takvom regulacijom olakšalo se optimiranje radnih uvjeta ekstrudera pri dobivanju filameta željenog promjera 1,75 mm.

Tablica 15. Ovisnost srednjeg promjera i standardne devijacije o parametrima ekstruzije za PP

Polimer	$T / ^\circ\text{C}$	Snaga motora / %	$v / \text{mm/s}$	Promjer / mm	Standardna devijacija / mm
PP	205	45	13	1,86	0,14
PP	205	45	14	1,65	0,12
PP	205	35	13	1,61	0,11
PP	205	40	13	1,83	0,16
PP	205	30	13	1,38	0,11
PP	205	45	14	1,75	0,13
PP	205	50	20	1,73	0,11

Iz rezultata prikazanih u tablici 15 vidljiva je ovisnost srednjeg promjera i standardne devijacije o parametrima (temperatura, snaga motora, brzina izvlakača) za PP filamente. Temperatura za dobivanje PP filamenata je konstanta s obzirom da je pri povećanju temperature primijećena manja viskoznost, a pri smanjenju temperature nije dolazilo do ekstruzije filameta zbog prevelikog povećanja viskoznosti polimera. Regulirana je snaga motora i brzina izvlakača te je vidljivo da je PP filament s najboljim promjerom (1,73 mm) i najmanjom standardnom devijacijom (0,11 mm) dobiven pri temperaturi od 205 °C, snazi motora od 50 % te brzini izvlakača koja iznosi 20 mm/s.

Tablica 16. Ovisnost srednjeg promjera i standardne devijacije o parametrima ekstruzije za PE-LD

Polimer	$T / ^\circ\text{C}$	Snaga motora / %	$v / \text{mm/s}$	Promjer / mm	Standardna devijacija / mm
PE-LD	180	90	39	1,93	0,09
PE-LD	185	95	30	2,27	0,09
PE-LD	190	80	37	1,78	0,04
PE-LD	190	90	38	1,93	0,05
PE-LD	190	90	39	1,89	0,10
PE-LD	190	95	30	1,91	0,09
PE-LD	195	95	30	1,34	0,07
PE-LD	195	100	25	1,64	0,13
PE-LD	200	85	39	1,30	0,08

Tablica 16 prikazuje ovisnost srednjeg promjera i standardne devijacije o parametrima ekstruzije za PE-LD. Iz rezultata je vidljivo da filament dobiven pri temperaturi od 190 °C, snazi motora od 80 % te brzini izvlakača od 37 mm/s ima najmanju standardnu devijaciju (0,04 mm) te promjer (1,78 mm) najbliži željenom (1,75 mm). Također, iz tablice 16 primijećena je ovisnost između postavljenih parametara i dobivenih promjera te standardnih devijacija. U usporedbi s navedenim filamentom koji je ekstrudiran pri temperaturi od 190 °C zanimljivo je uočiti razliku kako filament dobiven pri istoj temperaturi, ali većoj snazi motora (95 %) i manjoj brzini izvlakača (30 mm/s) ima veći izmjereni promjer iznosa 1,91 mm. Uz navedeno primijećen je velik utjecaj promjene temperature pri ekstrudiranju uz istu snagu motora (95 %) i brzine izvlakača (30 mm/s) dok je temperatura iznosila 185 °C te je dobiven filament puno većeg promjera iznosa 2,27 mm s jednakim iznosom standardne devijacije od 0,09 mm.

Tablica 17. Ovisnost srednjeg promjera i standardne devijacije o parametrima ekstruzije za PE-HD

Polimer	$T / ^\circ\text{C}$	Snaga motora / %	$v / \text{mm/s}$	Promjer / mm	Standardna devijacija / mm
PE-HD	170	85	20	1,78	0,08
PE-HD	170	85	21	1,73	0,09
PE-HD	170	80	20	1,73	0,07
PE-HD	175	45	9	1,66	0,11
PE-HD	185	50	9	1,85	0,15
PE-HD	190	45	9	1,89	0,12

Rezultati (Tablica 17) prikazuju ovisnost promjera standardne devijacije o parametrima ekstruzije za PE-HD. Filament dobiven pri temperaturi od 170 °C, snazi motora od 80 % i brzini izvlakača iznosa 20 mm/s ima promjer od 1,73 mm sa standardnom devijacijom iznosa 0,07 mm. Isti promjer dobiven je pri uvjetima od 170 °C, 85 % i 21 mm/s, te se iz tih podataka može uočiti da se promjenom snage motora i brzine izvlakača promijenila standardna devijacija za vrlo mali iznos.

Tablica 18. Ovisnost srednjeg promjera i standardne devijacije o parametrima ekstruzije za ABS

Polimer	$T / ^\circ\text{C}$	Snaga motora / %	$v / \text{mm/s}$	Promjer / mm	Standardna devijacija / mm
ABS	230	50	20	1,94	0,15
ABS	230	50	25	1,63	0,10
ABS	230	50	30	1,49	0,10
ABS	240	95	40	2,03	0,12
ABS	240	90	40	2,13	0,06
ABS	240	85	40	2,09	0,06
ABS	240	60	40	1,70	0,13
ABS	240	70	40	2,16	0,09
ABS	240	50	15	1,90	0,17
ABS	240	50	20	1,78	0,04

Iz rezultata prikazanih u tablici 18 vidljiva je ovisnost srednjeg promjera i standardne devijacije o parametrima (temperatura, snaga motora, brzina izvlakača) za ABS filamente. Regulacijom sva tri parametra dobiven je širok raspon promjera s većom ili manjom standardnom devijacijom. ABS filament dobiven pri temperaturi od 240 °C, snazi motora 50 % i brzini izvlakača 20 mm/s ima promjer 1,78 mm s najmanjom standardnom devijacijom od 0,04 mm što ga izdvaja od ostalih filamenata. Smanjenjem temperature za 10 °C dok su ostali parametri ostali isti, dolazi do značajno većeg promjera filameta i velike standardne devijacije. Promjena temperature dovela je do povećanja viskoznosti ABS-a što objašnjava deblji promjer.

Tablica 19. Ovisnost srednjeg promjera i standardne devijacije o parametrima ekstruzije za PLA

Polimer	$T / ^\circ\text{C}$	Snaga motora / %	$v / \text{mm/s}$	Promjer / mm	Standardna devijacija / mm
PLA	170	70	8	1,69	0,12
PLA	180	70	13	1,71	0,15
PLA	180	70	8	1,91	0,09
PLA	185	75	14	1,77	0,12
PLA	190	75	10	2,00	0,11
PLA	190	75	17	1,84	0,11
PLA	190	60	11	1,98	0,09
PLA	200	60	11	1,83	0,10
PLA	200	75	13	2,31	0,10

Tablica 19 prikazuje ovisnost srednjeg promjera i standardne devijacije o parametrima ekstruzije za PLA. Iz rezultata je vidljivo da filament dobiven pri temperaturi od 185 °C, snazi motora od 75 % te brzini izvlakača od 14 mm/s ima standardnu devijaciju 0,12 mm te promjer 1,77 mm koji je najbliži željenom (1,75 mm). Zadovoljavajući promjer (1,71 mm) filameta dobiven je pri uvjetima od 180 °C, 70 % i 13 mm/s, ali veće standardne devijacije.



Slika 39. Primjeri pripremljenih filamenata na ekstruderu Noztek Pro i Tin 1.0



#### 4.4 PRIPREMA NAPREDNIH FUNKCIONALNIH FILAMENATA

Ekstruderom Tin 1.0 ekstrudirane su pripremljene granule kompozita. Ekstruzijom su tako dobiveni napredni funkcionalni filament koji su korišteni za 3D ispis prototipa cijevnog reaktora. Napredni funkcionalni filament pripremljeni su prema podacima iz tablice 4 gdje su prikazane vrijednosti MFR-a te prema podacima iz tablice 15, tablice 16 i tablice 17 u kojima su prikazane ovisnosti srednjeg promjera te standardne devijacije poliolefina o parametrima ekstruzije filamenata bez dodatka funkcionalnih punila.

Tablica 20. Uvjeti pri kojima su dobiveni napredni funkcionalni filament PP

PP	$T / ^\circ\text{C}$	$M / \%$	$v / \text{mm/s}$	Promjer / mm	Standardno odstupanje / mm
$w (\text{CaCO}_3 \text{ Socal U1}) / \%$					
5	200	50	14	1,82	0,07
10	200	45	14	1,77	0,12
15	205	55	12	1,71	0,08
$w (\text{CaCO}_3 \text{ Socal U1S2}) / \%$					
5	205	50	15	1,74	0,10
10	205	55	10	1,79	0,09
15	205	45	10	1,76	0,14
$w (\text{TiO}_2 \text{ P25}) / \%$					
5	205	55	10	1,75	0,09
10	205	55	12	1,79	0,11
15	205	55	13	1,80	0,09

U Tablici 20 prikazani su uvjeti pri kojima su dobiveni napredni funkcionalni PP filament promjera bliskog željenom od 1,75 mm s prihvatljivim odstupanjem. S obzirom na povećanje viskoznosti kompozita u odnosu na čisti polimer, uvjeti ekstrudiranja su nešto drugačiji. Ekstrudiranje se provodilo pri 200 °C kod kompozita s netretiranim kalcijevim karbonatom udjela 5 % i 10 %, dok su se kompoziti s ostalim funkcionalnim punilima (tretirani kalcijev karbonat i titanijev dioksid) provodili pri temperaturi od 205 °C. Pošto se viskoznost kompozita povećala, potrebna je veća snaga motora za pokretanje pužnog vijka. Brzina izvlakača nije previše utjecala pri pripremi naprednih funkcionalnih filamenata te je zadržana približno ista vrijednost ( $\pm 2 \text{ mm/s}$ ) kao i kod pripreme čistih filamenata.

Tablica 21. Uvjeti pri kojima su dobiveni napredni funkcionalni filamenti PE-LD

PE-LD	$T / ^\circ\text{C}$	$M / \%$	$v / \text{mm/s}$	Promjer / mm	Standardno odstupanje / mm
$w (\text{CaCO}_3 \text{ Socal U1}) / \%$					
5	190	70	30	1,79	0,08
10	190	70	17	1,76	0,08
15	240	60	15	1,78	0,09
$w (\text{CaCO}_3 \text{ Socal U1S2}) / \%$					
5	240	75	15	1,77	0,07
10	240	70	15	1,79	0,08
15	240	65	15	1,74	0,07
$w (\text{TiO}_2 \text{ P25}) / \%$					
5	240	50	15	1,74	0,11
10	240	55	15	1,71	0,10
15	240	60	15	1,76	0,07

Tablica 21 prikazuje uvjete pri kojima su dobiveni PE-LD napredni funkcionalni filamenti. Kompoziti s netretiranim kalcijevim karbonatom udjela 5 % i 10 % ekstrudirani su pri uvjetima bliskim kao i čisti PE-LD. Pri pripremi naprednih funkcionalnih filamenata ostalih kompozita, zbog njihove veće viskoznosti u odnosu na granule PE-LD-a, povećana je temperatura na 240 °C. Time se olakšao postupak ekstrudiranja pošto se povišenjem temperature viskoznost smanjila.

Tablica 22. Uvjeti pri kojima su dobiveni napredni funkcionalni filamenti PE-HD

PE-HD	$T / ^\circ\text{C}$	$M / \%$	$v / \text{mm/s}$	Promjer / mm	Standardno odstupanje / mm
$w (\text{CaCO}_3 \text{ Socal U1}) / \%$					
5	190	55	9	1,74	0,10
10	190	65	10	1,80	0,09
15	190	75	11	1,79	0,07
$w (\text{CaCO}_3 \text{ Socal U1S2}) / \%$					
5	190	60	9	1,80	0,07
10	190	60	10	1,77	0,07
15	190	65	11	1,77	0,07
$w (\text{TiO}_2 \text{ P25}) / \%$					
5	190	65	9	1,80	0,09
10	190	65	10	1,80	0,07
15	190	70	11	1,82	0,07

Uvjeti pri kojima su dobiveni napredni funkcionalni filamenti PE-HD prikazani su u tablici 22. Kod ovih kompozita primijećen je porast viskoznosti povećanjem udjela unutar svakog dodanog funkcionalnog punila. Radna temperatura postavljena je na 190 °C, kao što je bila pri ispitivanju MFR-a (Tablica 4). Povećanjem udjela punila MFR je manji (viskoznost veća) te je potrebna sve veća snaga motora pri ekstrudiranju.



Slika 40. Primjeri pripremljenih naprednih funkcionalnih filamenata

## 4.5 OPTIMIRANJE EKSTRUDIRANJA FILAMENATA

U izradi filamenata čistih polimera praćena je ovisnost promjera i standardne devijacije o temperaturi, snazi motora i brzini izvlakača na ekstruderu Tin 1.0. Postavljena ograničenja su: promjer vrijednosti 1,75 mm i minimalna standardna devijacija. Minimum standardne devijacije naveden je kao najvažniji odziv. Optimiranje ekstrudiranja filamenata se provelo pomoću softvera Design-Expert 6.0.8 Portable. Uz zadane kriterije optimiranja dobiveni su rezultati optimiranja za polimer PP (slika 41, slika 42, slika 43), rezultati optimiranja za polimer PE-LD (slika 44, slika 45, slika 46), rezultati optimiranja za polimer PE-HD (slika 47, slika 48, slika 49), rezultati optimiranja za polimer ABS (slika 50, slika 51, slika 52), rezultati optimiranja za polimer PLA (slika 53, slika 54, slika 55).

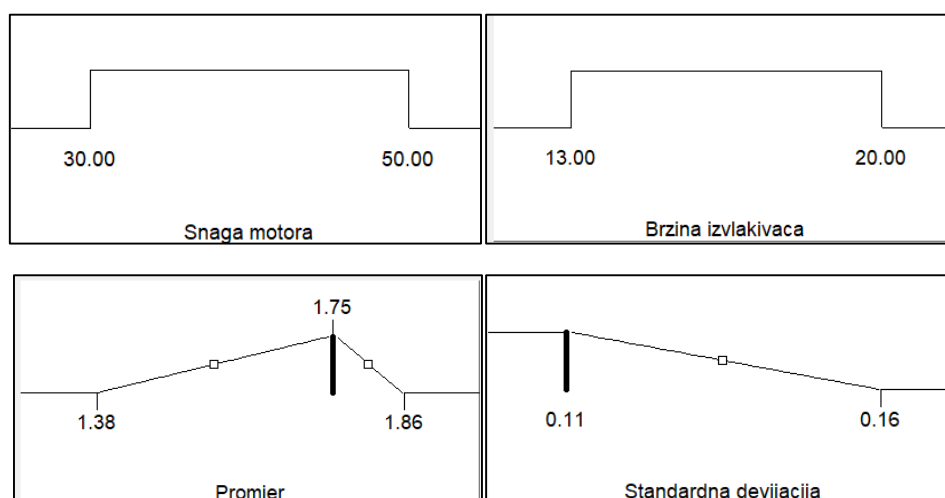
Name	Goal	Lower Limit	Upper Limit	Lower Weight	Upper Weight	Importance
Snaga motora	is in range	30	50	1	1	3
Brzina izvlakivaca	is in range	13	20	1	1	3
Promjer	is target = 1.75	1.38	1.86	1	1	1
Standardna devijacija	minimize	0.11	0.16	1	1	5

### Solutions

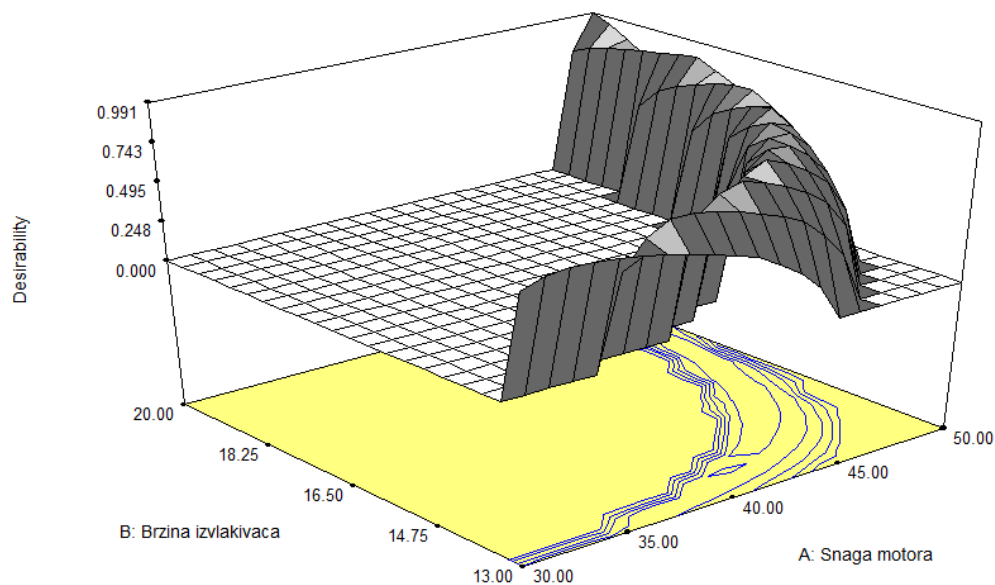
Number	Snaga motora	Brzina izvlakivaca	Promjer	Standardna devijacija	Desirability	Selected
1	<u>50.00</u>	<u>20.00</u>	<u>1.73</u>	<u>0.11</u>	<u>0.991</u>	<u>Selected</u>

### 1 Solutions found

Slika 41. Numerički rezultati optimiranja uz zadane kriterije optimiranja za PP filamente



Slika 42. Grafički prikaz rezultata optimiranja uz zadane kriterije optimiranja za PP filamente



Slika 43. Grafički 3D prikaz poželjnih uvjeta rada za PP filamente

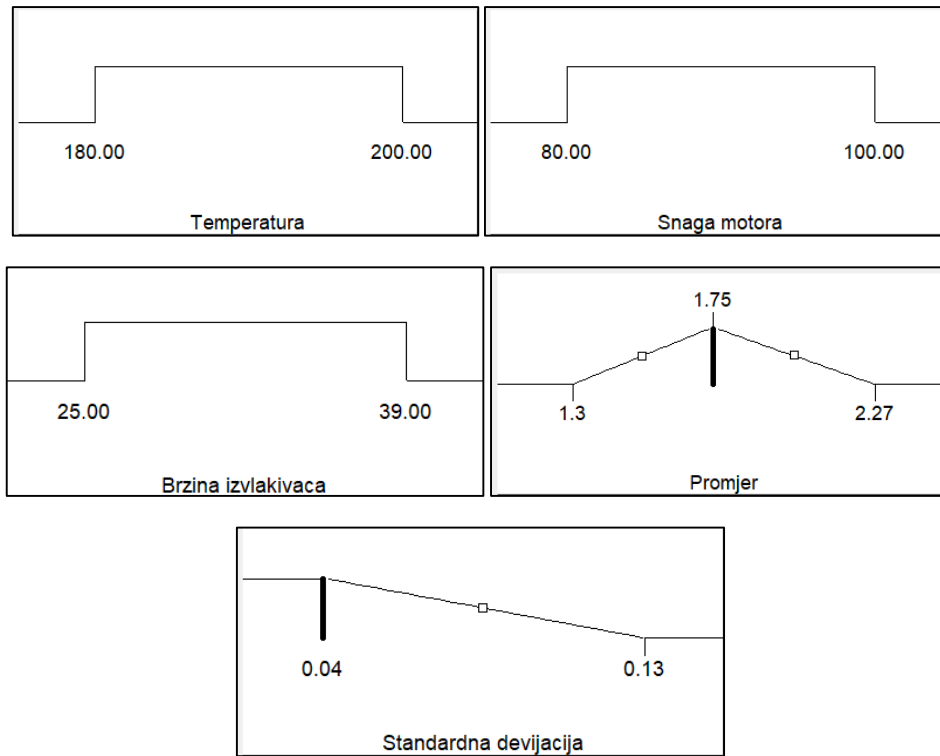
Name	Goal	Lower Limit	Upper Limit	Lower Weight	Upper Weight	Importance
Temperatura	is in range	180	200	1	1	3
Snaga motora	is in range	80	100	1	1	3
Brzina izvlakivaca	is in range	25	39	1	1	3
Promjer	is target = 1.75	1.3	2.27	1	1	1
Standardna devijacija	minimize	0.04	0.13	1	1	5

**Solutions**

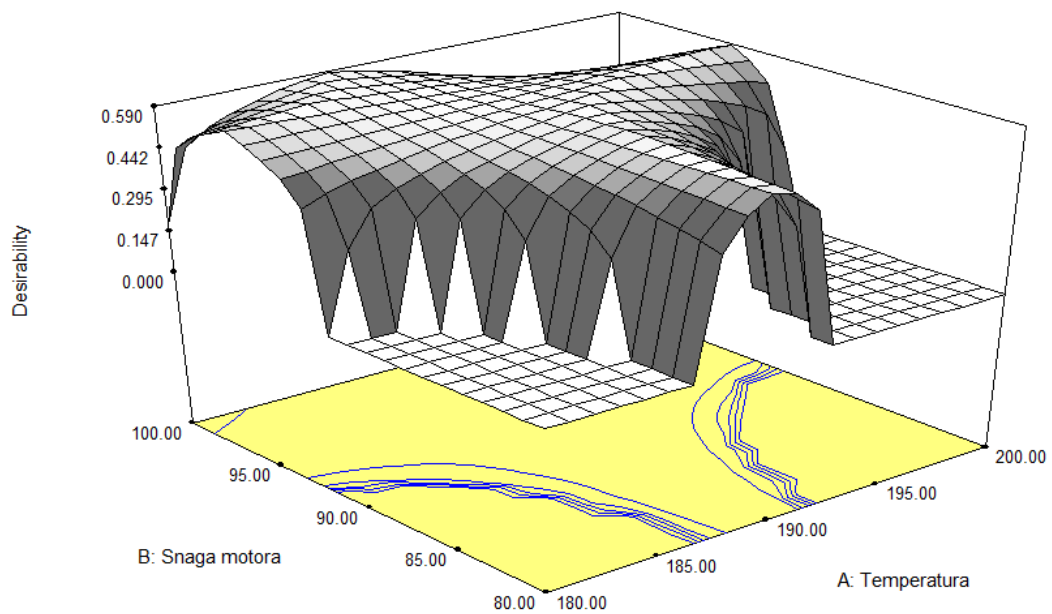
Number	Temperatura	Snaga motora	Brzina izvlakivaca	Promjer	Standardna devijacija	Desirability	Selected
1	181.75	91.80	38.81	1.75	0.0822222	0.590	Selected
2	187.86	83.65	28.96	1.75	0.0822222	0.590	
3	195.23	98.32	30.04	1.75	0.0822222	0.590	
4	187.41	81.87	27.12	1.75	0.0822222	0.590	
5	187.27	95.04	38.32	1.75	0.0822222	0.590	
6	196.21	97.01	32.16	1.75	0.0822222	0.590	
7	189.28	80.82	35.16	1.75	0.0822222	0.590	
8	190.41	93.41	31.43	1.75	0.0822222	0.590	
9	189.89	92.30	31.35	1.75	0.0822222	0.590	
10	191.77	84.31	38.28	1.75	0.0822222	0.590	

10 Solutions found

Slika 44. Numerički rezultati optimiranja uz zadane kriterije optimiranja za PE-LD filamente



Slika 45. Grafički prikaz rezultata optimiranja uz zadane kriterije optimiranja za PE-LD filamente



Slika 46. Grafički 3D prikaz poželjnih uvjeta rada za PE-LD filamente

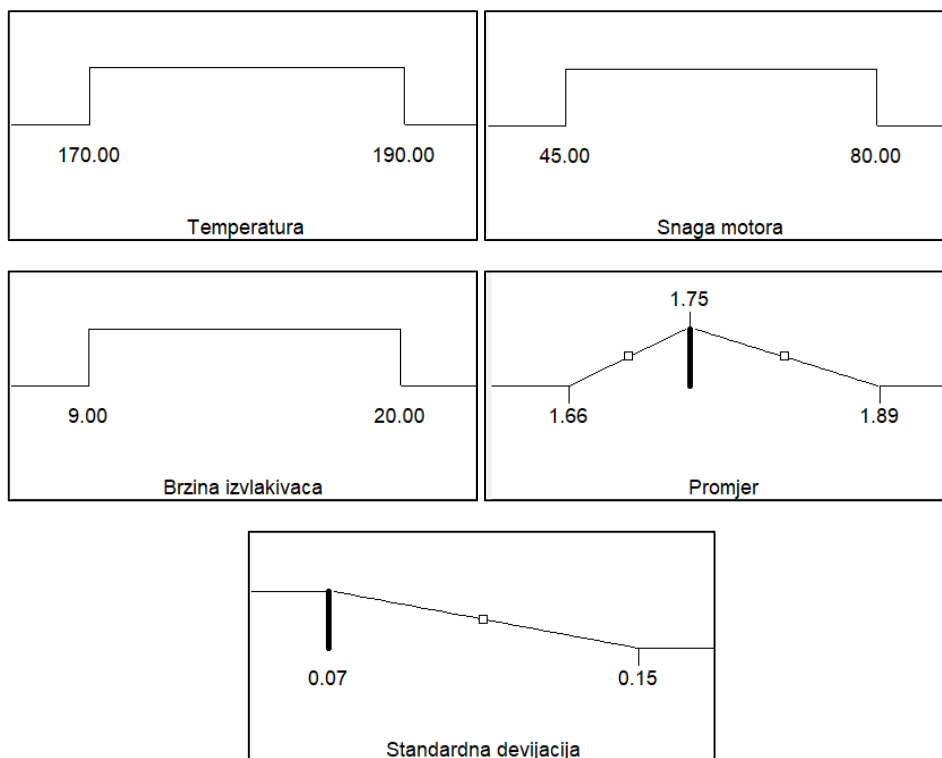
Name	Goal	Lower Limit	Upper Limit	Lower Weight	Upper Weight	Importance
Temperatura	is in range	170	190	1	1	3
Snaga motora	is in range	45	80	1	1	3
Brzina izvlakivaca	is in range	9	20	1	1	3
Promjer	is target = 1.75	1.66	1.89	1	1	1
Standardna devijacija	minimize	0.07	0.15	1	1	5

#### Solutions

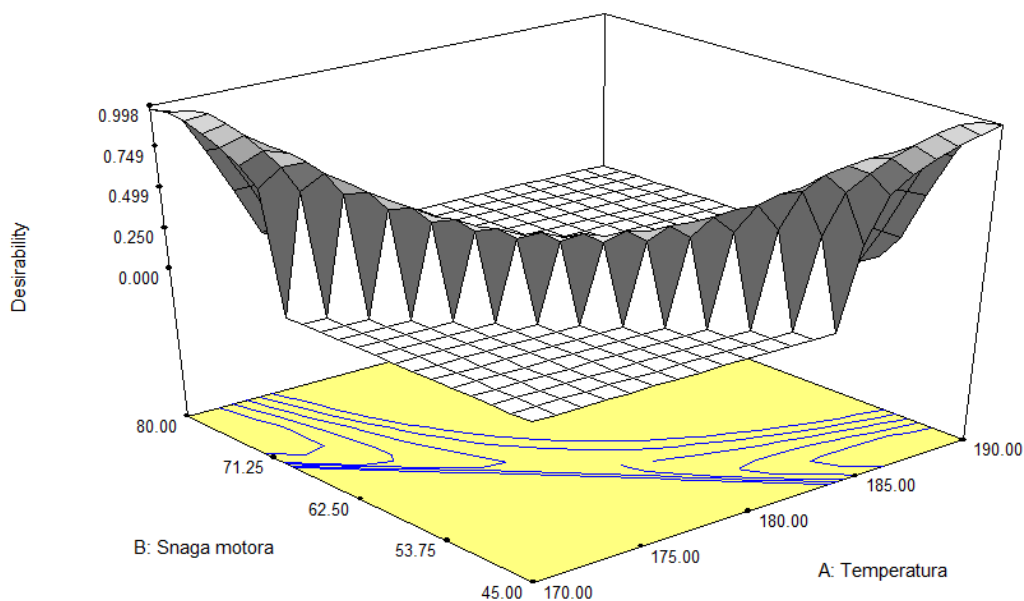
Number	Temperatura	Snaga motora	Brzina izvlakivaca	Promjer	Standardna devijacija	Desirability	Selected
1	<u>188.94</u>	<u>46.59</u>	<u>17.08</u>	<u>1.75</u>	<u>0.0621517</u>	1.000	<u>Selected</u>
2	189.98	47.92	18.75	1.75	0.0688063	1.000	
3	171.16	71.58	14.70	1.75	0.056717	1.000	
4	170.52	63.19	9.53	1.75	0.0508834	1.000	
5	189.16	47.43	17.73	1.75	0.0681687	1.000	
6	171.17	62.61	9.80	1.75	0.0603074	1.000	
7	171.41	65.22	11.45	1.75	0.0583506	1.000	
8	187.95	46.29	16.01	1.75	0.0662143	1.000	
9	187.81	45.32	15.36	1.75	0.0606937	1.000	
10	189.99	47.99	18.79	1.75	0.069453	1.000	

10 Solutions found

Slika 47. Numerički rezultati optimiranja uz zadane kriterije optimiranja za PE-HD filamente



Slika 48. Grafički prikaz rezultata optimiranja uz zadane kriterije optimiranja za PE-HD filamente



Slika 49. Grafički 3D prikaz poželjnih uvjeta rada za PE-HD filamente

Name	Goal	Lower Limit	Upper Limit	Lower Weight	Upper Weight	Importance
Temperatura	is in range	230	240	1	1	3
Snaga motora	is in range	50	95	1	1	3
Brzina izvlakivaca	is in range	15	40	1	1	3
Promjer	is target = 1.75	1.49	2.16	1	1	1
Standardna devijacija	minimize	0.04	0.17	1	1	5

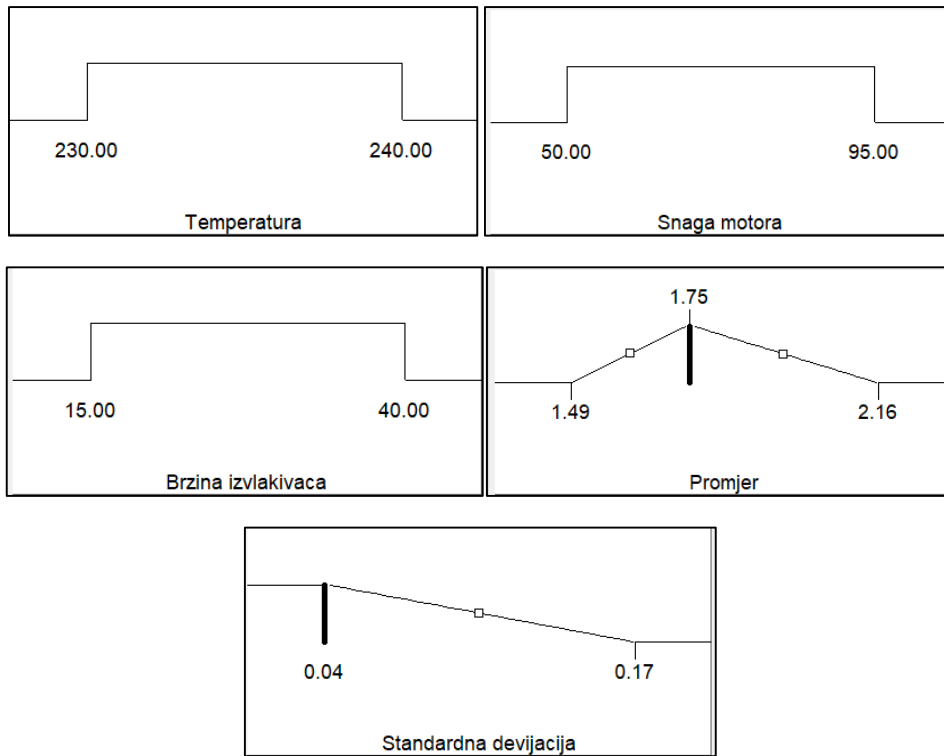
#### Solutions

Number	Temperatura	Snaga motora	Brzina izvlakivaca	Promjer	Standardna devijacija	Desirability	
1	<u>234.86</u>	<u>95.00</u>	<u>40.00</u>	<u>1.74998</u>	<u>0.0513512</u>	<u>0.927</u>	<u>Selected</u>
2	234.90	94.56	40.00	1.74999	0.0518288	0.924	
3	234.03	95.00	37.76	1.75	0.0534164	0.913	
4	232.51	95.00	36.02	1.70822	0.0524478	0.893	

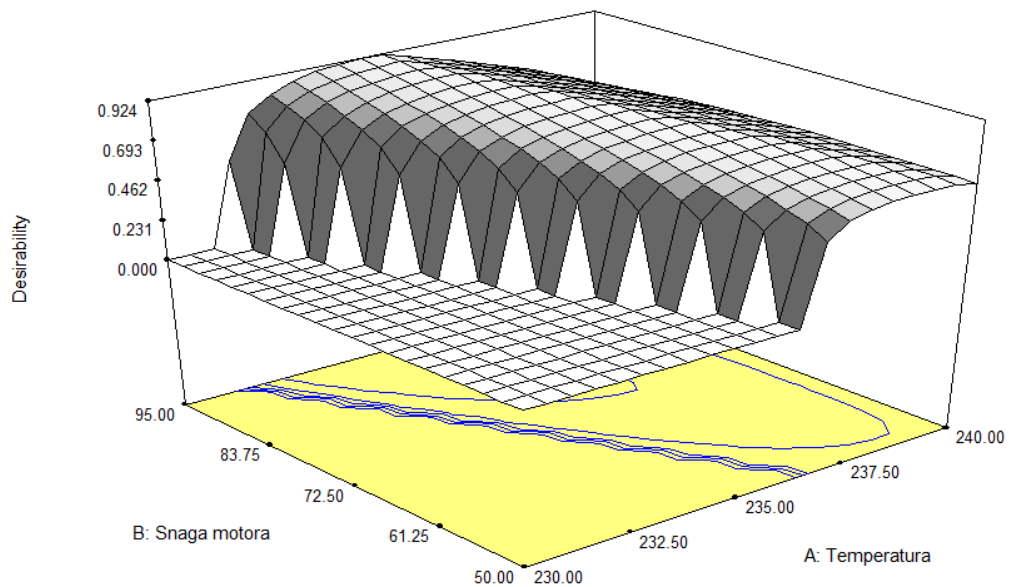
4 Solutions found

Slika 50. Numerički rezultati optimiranja uz zadane kriterije optimiranja za ABS filamente





Slika 51. Grafički prikaz rezultata optimiranja uz zadane kriterije optimiranja za ABS filamente



Slika 52. Grafički 3D prikaz poželjnih uvjeta rada za ABS filamente

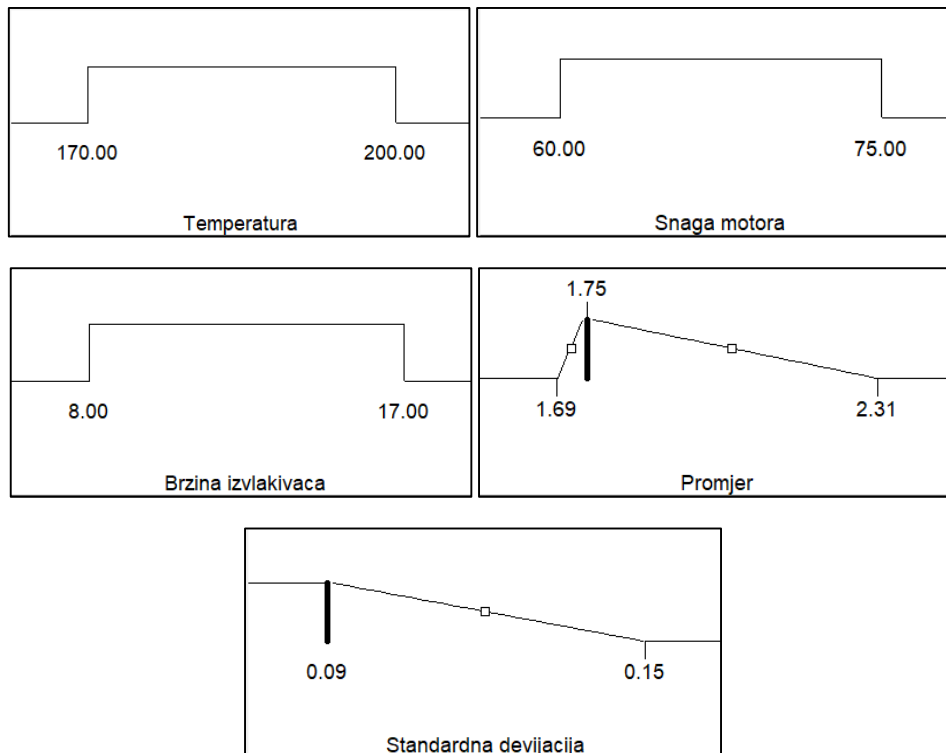
Name	Goal	Lower	Upper	Lower	Upper	Importance
		Limit	Limit	Weight	Weight	
Temperatura	is in range	170	200	1	1	3
Snaga motora	is in range	60	75	1	1	3
Brzina izvlakivaca	is in range	8	17	1	1	3
Promjer	is target = 1.75	1.69	2.31	1	1	1
Standardna devijacija	minimize	0.09	0.15	1	1	5

#### Solutions

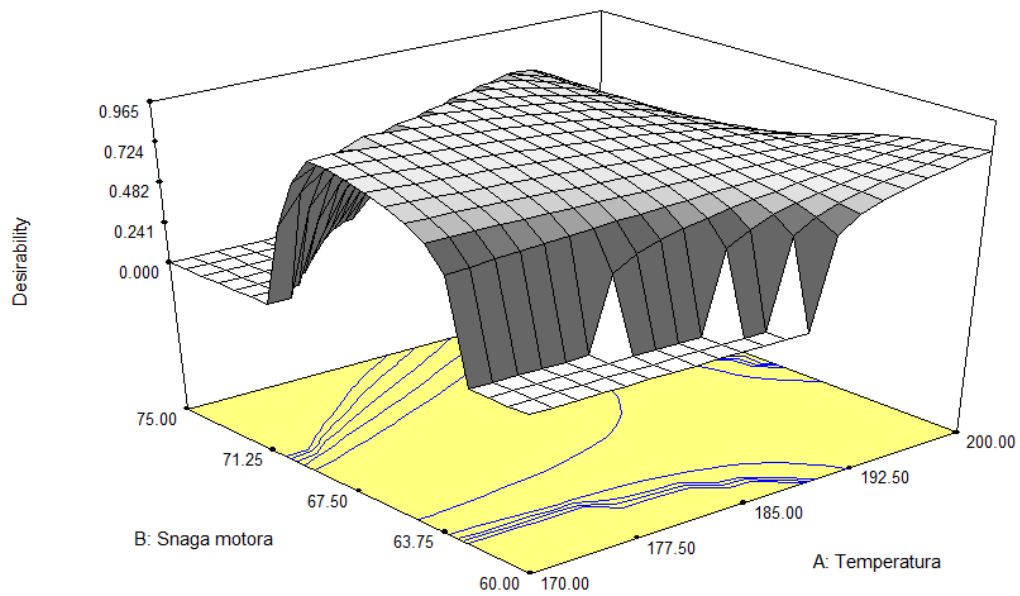
Number	Temperatura	Snaga motora	Brzina izvlakivaca	Promjer	Standardna devijacija	Desirability	Selected
1	170.00	68.17	8.00	1.84382	0.0899999	0.970	<u>Selected</u>
2	170.32	68.22	8.00	1.84423	0.0899998	0.970	
3	171.47	68.36	8.00	1.85157	0.0889308	0.967	
4	170.00	67.17	9.03	1.88067	0.0900745	0.956	
5	170.00	67.02	9.14	1.88733	0.09	0.954	

#### 5 Solutions found

Slika 53. Numerički rezultati optimiranja uz zadane kriterije optimiranja za PLA filamente



Slika 54. Grafički prikaz rezultata optimiranja uz zadane kriterije optimiranja za PLA filamente

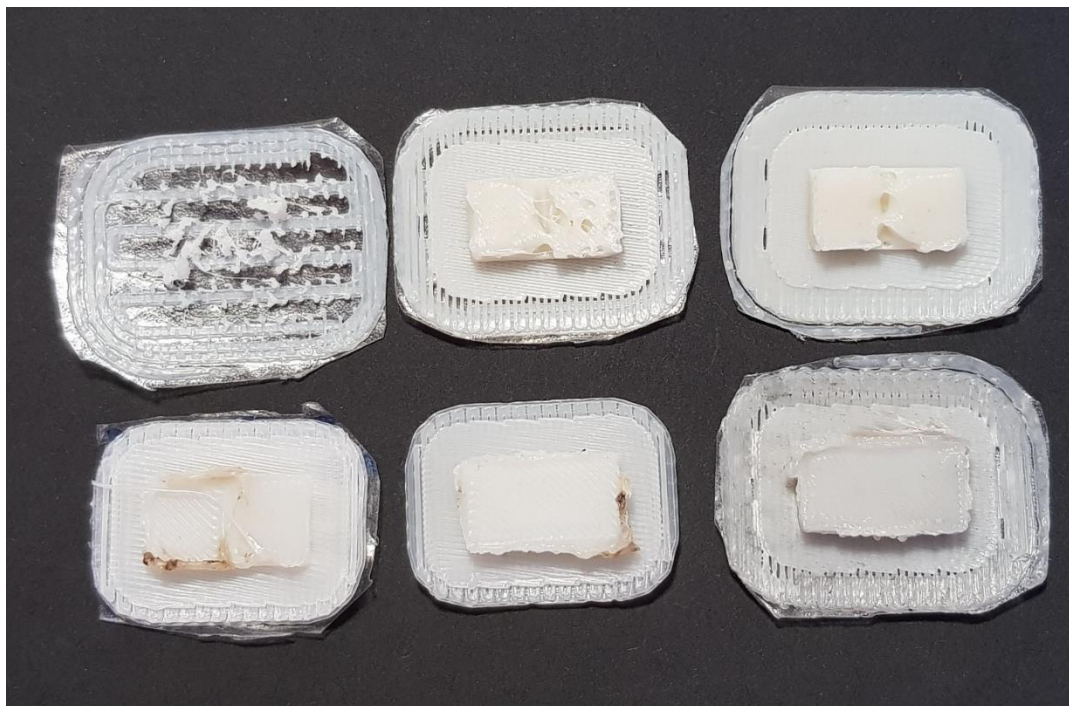


Slika 55. Grafički 3D prikaz poželjnih uvjeta rada za PLA filamente

#### 4.6 3D ISPIS MODELA DIJELA MIKROREAKTORA

Ispitana je mogućnost ispisa modela dijela mikoreaktora pomoću čistih filamenata koji su dobiveni Noztek Pro i Tin 1.0 ekstruderom. Nakon pronalaženja optimalnih uvjeta za 3D ispis pomoću čistih filamenata, ispitana je mogućnost ispisa modela dijela mikoreaktora s dobivenim naprednim funkcionalnim filamentima. Noztek Pro ekstruderom pripremljeni su čisti PLA i ABS filament koji su promjerom i standardnom devijacijom zadovoljavali za daljnju upotrebu. PP i PE-HD filament, ekstrudirani Noztek Pro ekstruderom, zbog premalog promjera eliptičnog oblika nisu pružali mogućnost za 3D ispis. Pomoću Tin 1.0 ekstrudera dobiveni su filament svih korištenih polimernih materijala odgovarajućih promjera i zadovoljavajuće standardne devijacije. Zbog toga su napredni funkcionalni filament ekstrudirani s Tin 1.0.

Uvjeti 3D ispisa s čistim filamentima prikazani su u tablici 23, dok su uvjeti 3D ispisa s naprednim funkcionalnim filamentima prikazani u tablici 24. Primjeri loše ispisanih modela dijela mikoreaktora su prikazani na slici 56. Poliolefinski filament se slabije lijepe za podlogu pa je bilo nužno prije ispisa tih materijal na podlogu zalijepiti poliolefinsku foliju na koju se vršio 3D ispis, a koja je ostvarivala dobru adheziju. Filament loše zalijepljeni za podlogu se tijekom ispisa podižu s podloge, a može doći do micanja cijelog predmeta. Primjeri uglavnom dobro ispisanih modela dijela mikoreaktora su prikazani na slikama od 57 do 80.



Slika 56. Primjeri loše ispisanih modela dijela mikoreaktora. Ovo se događa zbog loših uvjeta 3D ispisa i prevelikih odstupanja promjera filameta.

Tablica 23. Optimiranje uvjeta na Zortrax 3D pisaču za čiste filamente

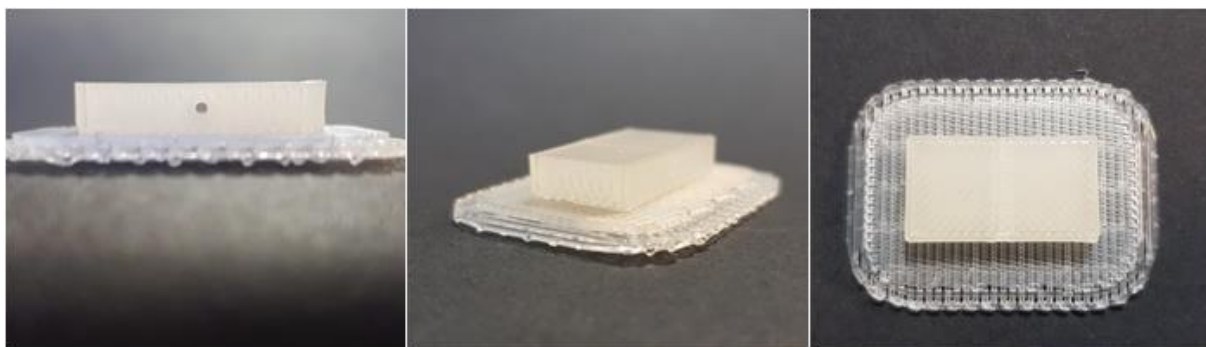
Filament	Zortrax materijal	$T$ (ekstruzija) / °C	$T$ (podloga) / °C	Protok ekstruzije / %	Brzina ventilatora / %
Noztek PLA	PLA	220	30	0	0
Noztek ABS	ABS	275	80	0	0
Tin 1.0 PLA	PLA	220	30	0	0
TIn 1.0 ABS	ABS	275	80	0	0
Tin 1.0 PE-HD	PETG	220	100	-15	AUTO
Tin 1.0 PP	PETG	240	30	-5	AUTO



Slika 57. Primjer izrađenog modela dijela mikroreaktora korištenjem filameta Noztek PLA



Slika 58. Primjer izrađenog modela dijela mikroreaktora korištenjem filameta Noztek ABS



Slika 59. Primjer izrađenog modela dijela mikroreaktora korištenjem filameta Tin 1.0 PLA



Slika 60. Primjer izrađenog modela dijela mikroreaktora korištenjem filameta Tin 1.0 ABS



Slika 61. Primjer izrađenog modela dijela mikroreaktora korištenjem filameta Tin 1.0 PE-HD

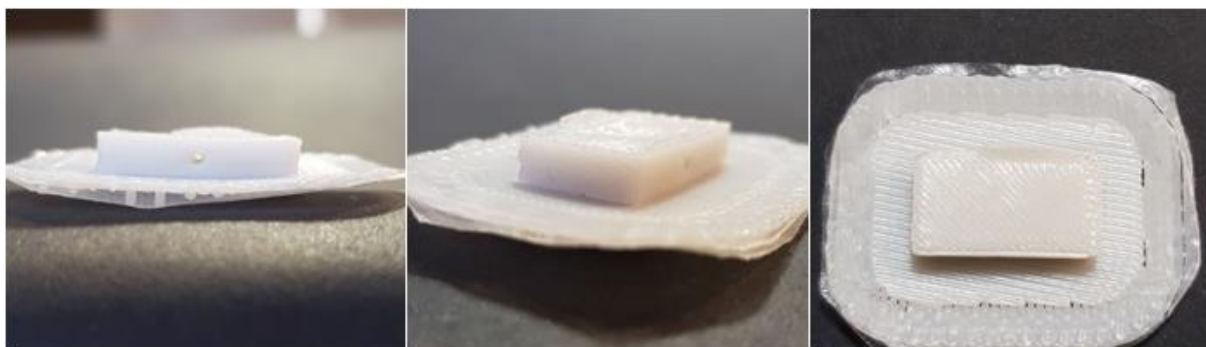


Slika 62. Primjer izrađenog modela dijela mikroreaktora korištenjem filameta Tin 1.0 PP

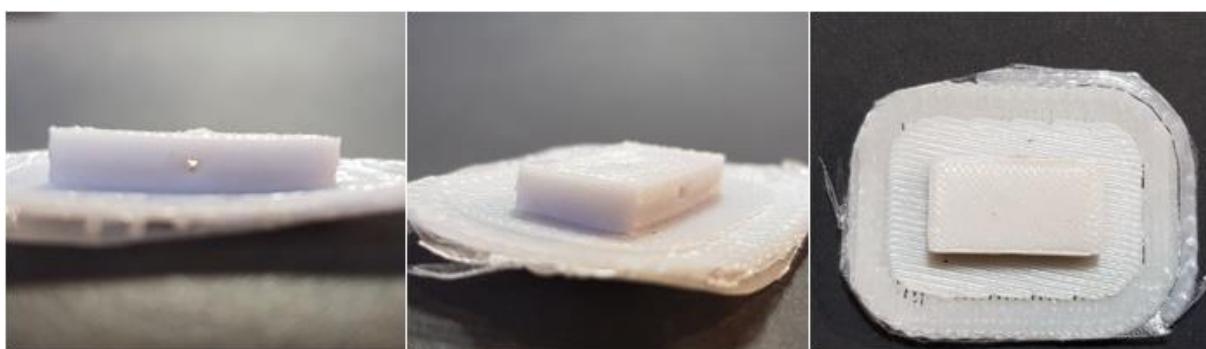
Tablica 24. Optimiranje uvjeta na Zortrax 3D pisaču za napredne funkcionalne filamente

Filament	Zortrax materijal	$T$ (ekstruzija) / °C	$T$ (podloga) / °C	Protok ekstruzije / %	Brzina ventilatora / %
PP U1 5 %	PETG	220	30	-16	AUTO
PP U1 10 %	PETG	220	30	-20	AUTO
PP U1 15 %	PETG	220	60	-21	AUTO
PP U1S2 5 %	PETG	220	40	-16	AUTO
PP U1S2 10 %	PETG	220	40	-16	AUTO
PP U1S2 15 %	PETG	220	40	-15	AUTO
PP P25 5 %	PETG	220	40	-16	AUTO
PP P25 10 %	PETG	220	40	-15	AUTO
PP P25 15 %	PETG	220	30	-20	AUTO
PE-HD U1 5 %	PETG	240	100	-10	AUTO
PE-HD U1 10 %	PETG	230	100	5	AUTO
PE-HD U1 15 %	PETG	235	100	-15	AUTO
PE-HD U1S2 5 %	PETG	220	100	-12	10
PE-HD U1S2 10 %	PETG	220	100	-14	20
PE-HD U1S2 15 %	PETG	220	100	-12	10
PE-HD P25 5 %	PETG	200	100	-14	10
PE-HD P25 10 %	PETG	220	100	-15	15
PE-HD P25 15 %	PETG	220	100	-15	15





Slika 63. Primjer izrađenog modela dijela mikroreaktora korištenjem filameta PP U1 5 %



Slika 64. Primjer izrađenog modela dijela mikroreaktora korištenjem filameta PP U1 10 %

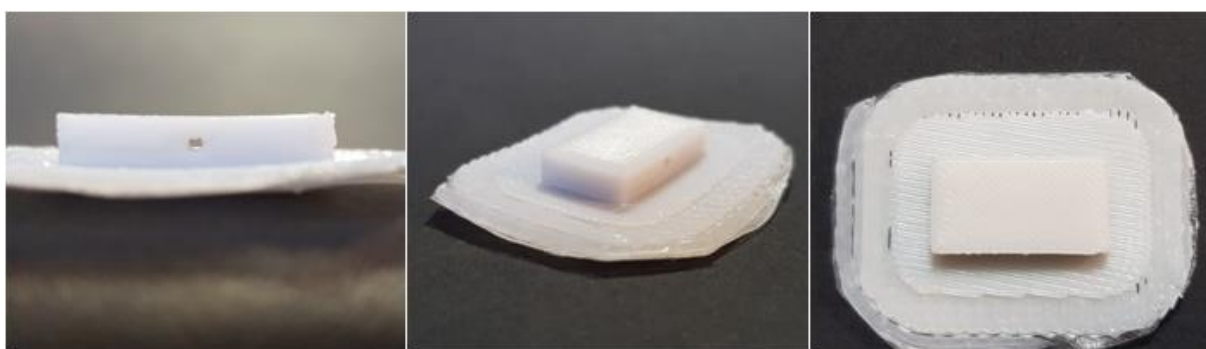


Slika 65. Primjer izrađenog modela dijela mikroreaktora korištenjem filameta PP U1 15 %





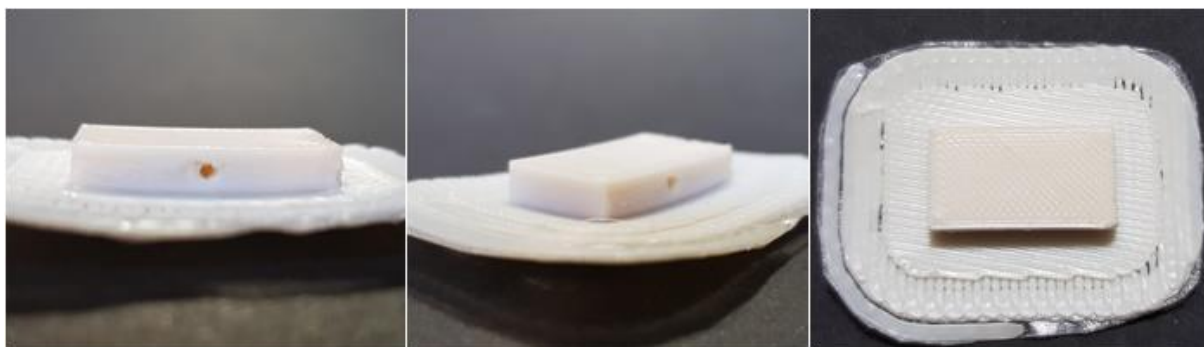
Slika 66. Primjer izrađenog modela dijela mikroreaktora korištenjem filameta PP U1S2 5 %



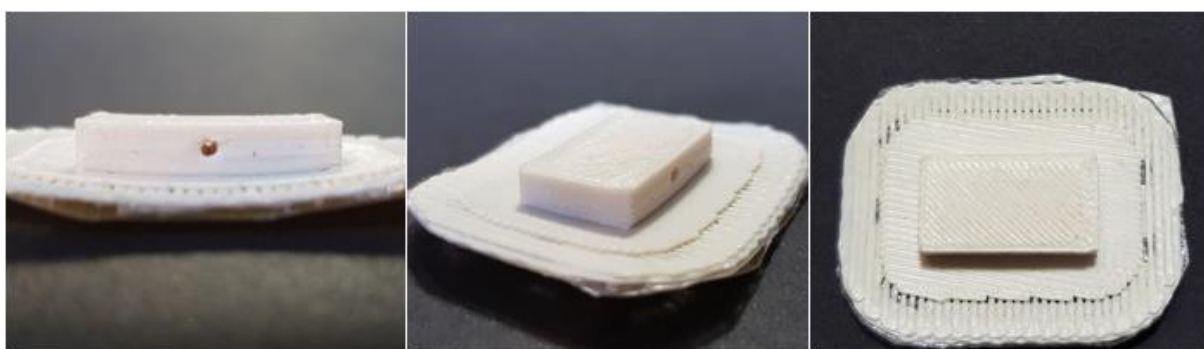
Slika 67. Primjer izrađenog modela dijela mikroreaktora korištenjem filameta PP U1S2 10 %



Slika 68. Primjer izrađenog modela dijela mikroreaktora korištenjem filameta PP U1S2 15 %



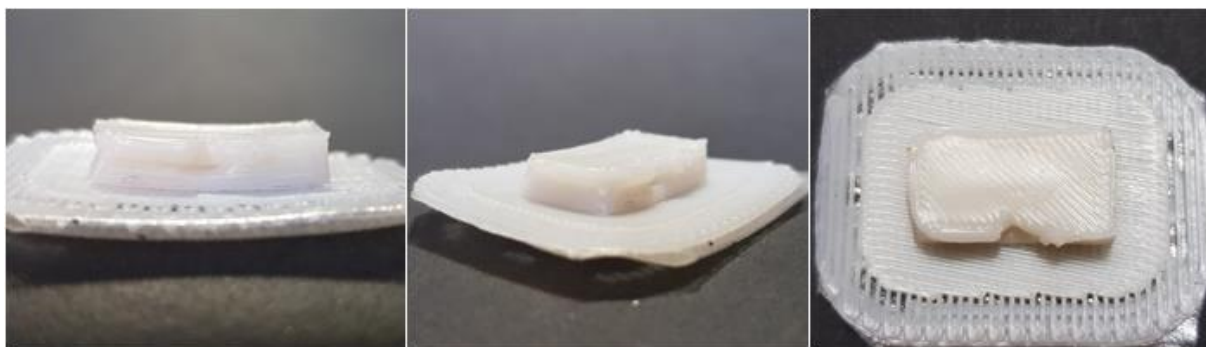
Slika 69. Primjer izrađenog modela dijela mikroreaktora korištenjem filameta PP P25 5 %



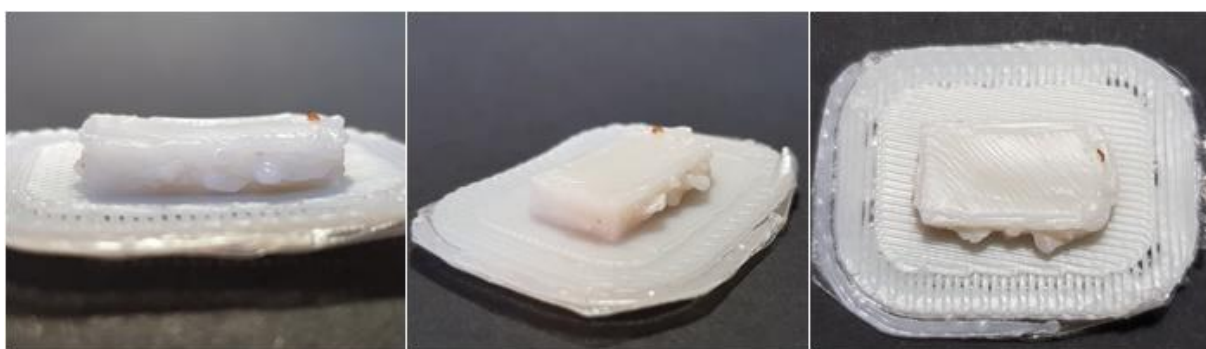
Slika 70. Primjer izrađenog modela dijela mikroreaktora korištenjem filameta PP P25 10 %



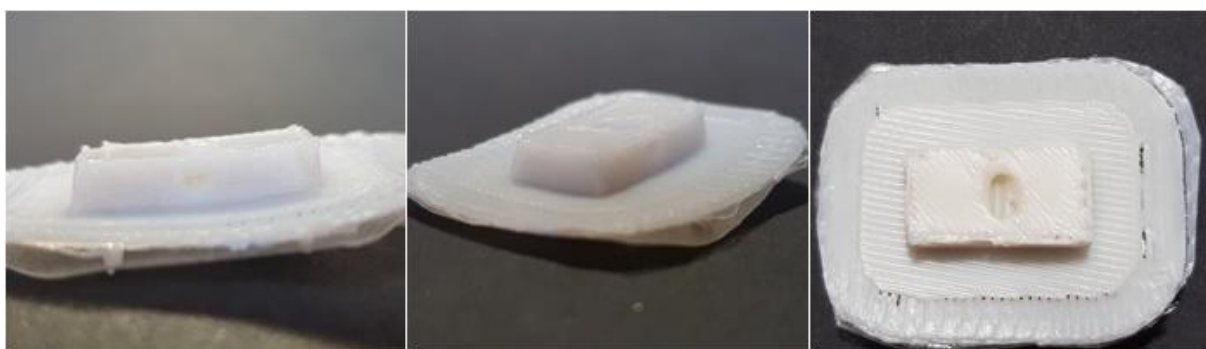
Slika 71. Primjer izrađenog modela dijela mikroreaktora korištenjem filameta PP P25 15 %



Slika 72. Primjer izrađenog modela dijela mikroreaktora korištenjem filameta PE-HD U1 5 %



Slika 73. Primjer izrađenog modela dijela mikroreaktora korištenjem filameta PE-HD U1 10 %



Slika 74. Primjer izrađenog modela dijela mikroreaktora korištenjem filameta PE-HD U1 15 %



Slika 75. Primjer izrađenog modela dijela mikroreaktora korištenjem filameta PE-HD U1S2 5 %

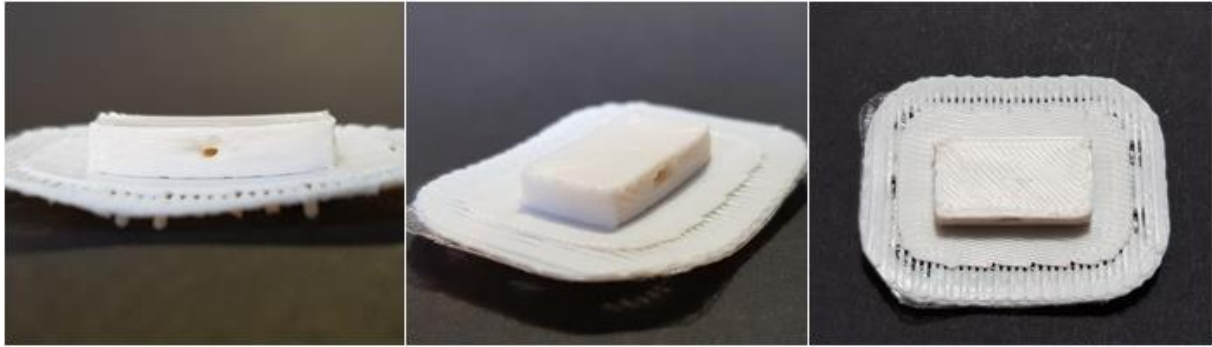


Slika 76. Primjer izrađenog modela dijela mikroreaktora korištenjem filameta PE-HD U1S2 10 %

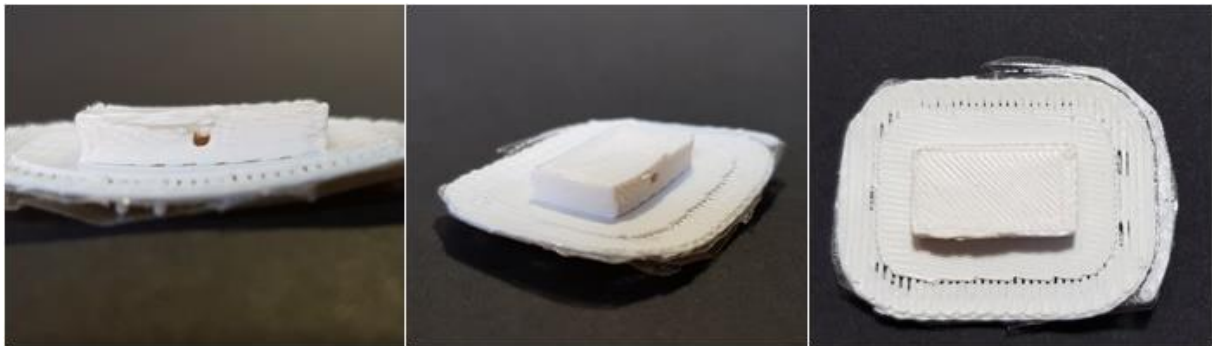


Slika 77. Primjer izrađenog modela dijela mikroreaktora korištenjem filameta PE-HD U1S2 15 %





Slika 78. Primjer izrađenog modela dijela mikroreaktora korištenjem filameta PE-HD P25 5 %



Slika 79. Primjer izrađenog modela dijela mikroreaktora korištenjem filameta PE-HD P25 10 %



Slika 80. Primjer izrađenog modela dijela mikroreaktora korištenjem filameta PE-HD P25 15 %

## **5 ZAKLJUČCI**

U ovom radu istražena je mogućnost 3D ispisa mikoreaktora s laboratorijski dobivenim naprednim funkcionalnim filamentima. Korišteno je pet polimernih materijala (PP, PE-LD, PE-HD, ABS i PLA) i tri funkcionalna punila (netretirani kalcijev karbonat, stearinskom kiselinom tretirani kalcijev karbonat i titanijev dioksid) za pripremu kompozita u svrhu izrade naprednih funkcionalnih filamenata.

Prije same pripreme filamenata bilo je potrebno optimirati uvjete rada ekstrudera pri kojima bi se dobio filament promjera 1,75 mm s minimalnom standardnom devijacijom. U svrhu optimiranja rada ekstrudera izradili su se filament čisti polimernih materijala pomoću komercijalnog laboratorijskog ekstrudera Noztek Pro, te laboratorijskog ekstrudera Tin 1.0. S obzirom da se ekstruderom Noztek Pro nisu uspjeli izraditi filament svih čistih polimernih materijala te zbog velikih odstupanja od željenog promjera, Noztek Pro nije dalje korišten u ovom radu. Za optimiranje uvjeta rada ekstrudera i izradu samih naprednih funkcionalnih filamenata korišten je ekstruder Tin 1.0 budući da su njime izrađeni filament svih čistih polimernih materijala.

Nakon optimiranja uvjeta rada, pripremljeni su kompoziti pet polimernih materijala s funkcionalnim punilima u masenim udjelima 5 %, 10 % i 15 %. Provedena su mjerenja brzine protoka taline, mjerenja kontaktnog kuta te analiza toplinskih svojstava diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom u svrhu karakterizacije izrađenih kompozita. Mjerenja su pokazala da se dodatkom funkcionalnih punila u čisti polimer povećava viskoznost pripremljenih kompozita. Također, prisutnost stearinske kiseline u tretiranom kalcijevom karbonatu povećava kontaktni kut vode naprednih funkcionalnih kompozita u odnosu na čisti polimer. Povećanje kontaktnog kuta vode na površini polimera ukazuje na povećanje hidrofobnosti pripremljenih kompozita, a mogućnost dizajniranja hidrofobnosti materijala od kojeg se izrađuju mikoreaktorski sustavi i separatori kapljevina-kapljevina otvara značajne mogućnosti istraživanja tih sustava. Pripremljeni su i filament s  $\text{TiO}_2$ , te se planira ispitati fotokatalitička učinkovitost tako imobiliziranog punila. Dodatkom  $\text{TiO}_2$  punila u PP matricu boja kompozita se značajno promijenila, međutim kristalnost polimera, određena diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom, se nije promijenila.

Tako pripremljeni kompoziti prevedeni su u granule te se započelo s izradom naprednih funkcionalnih filamenata promjera 1,75 mm i minimalne standardne devijacije. Pomoću ranijeg optimiranja ekstrudera, lakše su pronađeni uvjeti rada pri kojima su se izradili napredni funkcionalni filament iz granula kompozita. Napredni funkcionalni filament ABS i PLA nisu izrađeni iz razloga što se njihova viskoznost u odnosu na njihove čiste polimere drastično povećala.

Ispitana je mogućnost 3D ispisa mikoreaktora s proizvedenim čistim i naprednim funkcionalnim filamentima. Obzirom na količinu filamenata i dugotrajnosti postupka 3D ispisa, kako bi se ispitala zadovoljavajuća prohodnost i svojstva mikoreaktora, nije izrađivan cjeloviti model mikoreaktora već samo jedan njegov dio. Filament PLA i ABS dobiveni ekstruderom Noztek Pro su jedini od svih

materijala korištenih na Noztek Pro ekstruderu imali zadovoljavajući promjer i standardnu devijaciju te su pomoću njih uspješno izrađeni zadani modeli dijela mikroreaktora. Ekstruderom Tin 1.0 uspješno su pripremljeni filamenti svih čistih polimernih materijala te napredni funkcionalni filamenti PP, PE-LD i PE-HD.

Čistim filamentima PP, PE-HD, ABS i PLA te naprednim funkcionalnim kompozitima PP i PE-HD uspješno su 3D ispisom izrađeni modeli dijela mikroreaktora čime je ostvaren cilj: pripremljeni su napredni funkcionalni filamenti za 3D ispis mikroreaktora izvrsne kemijske otpornosti prema otapalima.



## **6 ZAHVALE**

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



*Zahvaljujemo doc. dr. sc. Domagoju Vrsaljku, našem mentoru, na iskazanom povjerenju i prilici za rad, vodstvu, pruženom strpljenju, nesebičnoj znanstvenoj pomoći tijekom izrade ovog rada te brojnim dobronamjernim savjetima. Bila nam je čast raditi s Vama!*

*Želimo se zahvaliti Mariji Lukić, mag. ing. cheming., što nas je uputila na Laboratorij za aditivnu proizvodnju, te na pruženoj pomoći.*

*Također smo neizmjereno zahvalne našim obiteljima na pruženoj potpori, razumijevanju i pomoći tijekom cijelog dosadašnjeg obrazovanja. Hvala Vam što ste uvijek vjerovali i vjerujete u nas!*

*Posvećeno Suzani i Miri*

## **7 LITERATURA**

1. Feldman, D., *Polymer History, Des. Monomers Polym.*, 11 (2008), 1–15.
2. URL: <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=69979#top> (pristup 24. travnja 2018.)
3. Bikas, H., Stavropoulos, P., Chryssolouris, G., Additive manufacturing methods and modeling approaches: a critical review, *The Internatuional Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 83 (2016), 389-405.
4. Janović, Z., *Polimerizacija i polimeri, HDKI – Kemija u industriji, Zagreb, (1997.), 5-90.*
5. Achilles, C., Tzetzis, D., Raimondo, M. O., Alternative production strategies based on the comparison of additive and traditional manufacturing technologies, *Int. J. Prod. Res.*, 55 (2017), 3497-3509.
6. Morris, E.,D., *Additive Manufacturing /3D Printing., Vol. 35 (2014), 3-30.*
7. Guessasma, S., Tao, L., Belhabib, S., Zhu, J., Zhang, W., Nouri, H., Analysis of microstructure and mechanical performance of polymeric cellular structures designed using stereolithography, *European Polymer Journal*, 98 (2018), 72-82.
8. Car, F., Čevič, I., Ispitivanje fizikalno-kemijskih svojstava polimera koji se koriste u 3D tiskanju, *Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Rektorova nagrada, (2017.), 1-34.*
9. Lovrinov, T, Rahečić, T., Razvoj laboratorijskog ekstrudera i priprema filamenata za proizvodnju mikroreaktora 3D pisačima, *Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Predano na natječaj za Rektorovu nagradu, (2017.), 1-17.*
10. Guo, N., Leu, M., C., Additive manufacturing: Technology, applications and research needs, *Frontiers of Mechanical Engineering, Vol. 8 (2013), 215–243.*
11. Šercer, M., Godec, D., Pilipović, A., Aditivne tehnologije za mala i srednje velika poduzeća, *Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, (2014.), 1-10.*
12. Gardan, J., Additive Manufacturing Technologies: State of the Art and Trends, *Int. J. Prod. Res.*, 54 (2013), 3118–3132.
13. Kuznetsov, V., E., Solonin, A., N., Urzhumtsev, O. D., Schilling, R., Tavitov, A., G., Strength of PLA components fabricated with fused deposition technology using a desktop 3D printer as a function of geometrical parameters of the process, *Polymers*, 10 (2018), 1-10.
14. Crawford, R., J., *Plastics Engineering 3rd Edition, Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford, (1998.), 3-416.*
15. Solomons, G., Fryhle, C., Snyder ,S., *Organic Chemistry, Wiley Custom Learning Solutions, Hoboken, (2014.), 483-485.*

16. Lewis, D., E., Organic chemistry: a modern perspective,. Dubuque, IA: Wm. C. Brown Company Publishers, (1996.), 947-965.
17. Pine, S., H., Organic Chemistry,. McGraw-Hill, New York, (1987.), 945-953.
18. Rutkowski, J., V., Levin, B., C., Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Copolymers (ABS): Pyrolysis and Combustion Products and their Toxicity- A review of the Literature, Fire Materials., 10 (1986), 93–105.
19. Brown, R., P., Plastics materials, Polymers. Test., 8 (1988), 370.
20. Harper, C., A., Petrie, E., M., Plastics materials and processes- A concise encyclopedia, IEEE Electrical Insulation Magazine, 20 (2003), 442.
21. URL: [https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/8/82/ABS\\_resin\\_formula.PNG/1200px-ABS\\_resin\\_formula.PNG](https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/8/82/ABS_resin_formula.PNG/1200px-ABS_resin_formula.PNG) (pristup 14. ožujka 2018.)
22. Jović, A., Mehaničke osobine termoplastičnih masa, Seminarski rad, Sveučilište u Zenici, Mašinski fakultet, Zenica, (2008.)
23. Crompton, T., R., Characterisation of Polymers, Smithers Rapra Technology, Shawbury, (2008.), 46.
24. Dawoud, M., Taha, I., Ebeid S., Mechanical behaviour of ABS: An experimental study using FDM and injection moulding techniques, Journal of Manufacturing Processes, svez. 26, pp. (2016.), 20-45.
25. Henton, D., E., Gruber, P., Lunt, J., Randall, J., Chapter 16. Polylactic Acid Technology, Nat. Fibers, Biopolym. Biocomposites, CRC Press LLC, Boca Raton, (2005.), 527–578.
26. Lopes, M., Jardini, A., Filho, M., R., Synthesis and Characterizations of Poly (Lactic Acid) by Ring-Opening Polymerization for Biomedical Applications, Chem. Eng. Trans, 38 (2014), 331–336.
27. Avérous, L., Chapter 21 - Polylactic Acid: Synthesis, Properties and Applications, Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources, (2008), 433–450.
28. URL:<http://www.intechopen.com/books/biomedicalscience-engineering-and-technology/poly-lactic-acid-based-biomaterials-synthesis-modification-andapplications> (pristup 14. ožujka 2018.)
29. URL: [https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigmaaldrich/structure0/003/mfcd00081867.eps/\\_jcr\\_content/renditions/mfcd00081867-medium.png](https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigmaaldrich/structure0/003/mfcd00081867.eps/_jcr_content/renditions/mfcd00081867-medium.png). (pristup 14. ožujka 2018.)
30. Ramzi, A., Alsaheb, A, Azzam, A., Recent applications of polylactic acid in pharmaceutical and medical industries, J. Chem. Pharm. Res., 7 (2015), 51–63.
31. Chung, T.C.M., Functionalization of polyolefins, vol.23, no. 2., (2012.), 14-244.

32. Karian, H., G., Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites, Revised and Expanded, Taylor & Francis Inc, Boca Roca, (2003.), 11-15.
33. Veksli, Z., Janović, Z., Šezdesetgodišnjica Ziegler-Nattinih katalizatora i stereospecifičnih polimerizacija, 64 (2015), 363–379.
34. Malpass, D., B., Band, E., I., Introduction to Industrial Polypropylene: Properties, Catalysts Processes, Scrivener Publishing LLC, (2012.), 272-276.
35. URL: <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/b/bd/Polypropylene.svg/1024px-Polypropylene.svg.png>. (pristup 14. ožujka 2018.)
36. Moore, E., P., Polypropylene Handbook: Polymerization, Characterization, Properties, Processing, Applications. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, (1996.), 113-118.
37. Van Der Vegt, A., Glassy state and glass-rubber transition, From Polymers to Plastic., VSSD, Delft, (2006.), 57–71.
38. URL: <http://www.univation.com/downloads/whitepapers/metallocene.pdf> (pristup 24. travnja 2018.)
39. Almaadeed, M., A., Effect of waste wax and chain structure on the mechanical and physical properties of polyethylene, Arab. J. Chem., 8 (2015), 388–399.
40. URL: [https://uwspace.uwaterloo.ca/bitstream/handle/10012/4121/Cheng\\_Joy.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://uwspace.uwaterloo.ca/bitstream/handle/10012/4121/Cheng_Joy.pdf?sequence=1&isAllowed=y) (pristup 24. travnja 2018.)
41. Peacock, A., Handbook of polyethylene: structures: properties, and applications, Marcel Dekker INC, New York, (2000.), 2-5.
42. Tobergte, D., R., Curtis, S., Microfluidics-a review, J. Chem. Inf. Model, 53 (2013), 1689–1699,
43. Wypych, G., Handbook of Fillers, Chem Tec Publishing, Toronto, (2000.), 1-18.
44. Xanthos, M., Functional Fillers for Plastics, Polymers and Polymer Composites, Weinheim, (2010.), 1-60.
45. Hiljanen-Vainio, M., Heino, M., Sepp, J. V., Reinforcement of biodegradable poly(ester-urethane) with fillers, 39 (1998), 865–872.
46. Fuad M., Y., A., Hanim, H., Zarina, R., Ishak, Z., A., M., Hassan, A., Polypropylene / calcium carbonate nanocomposites – effects of processing techniques and maleated polypropylene compatibiliser, 4 (2010), 611–620.

47. Nekhamanurak, B., Patanathabutr, P., Hongsriphan, N., The influence of micro- / nano-CaCO<sub>3</sub> on thermal stability and melt rheology behavior of poly(lactic acid), *Energy Procedia*, 56, (2014), 118-128.
48. Thenepalli, T., Jun, A.Y., Han, C., A strategy of precipitated calcium carbonate (CaCO<sub>3</sub>) fillers for enhancing the mechanical properties of polypropylene polymers, *Korean J. Chem. Eng.* 32 (2015), 1-2.
49. Arora, R., Kumar, U., Sharma, P., Srivastav, A., Effect of fabrication technique on microstructure and electrical, *MSPRO*, 6 (2014), 238–243.
50. Kadhim, B., B., Ablation Characteristics of TiO<sub>2</sub> Blend Ablation Characteristics of TiO<sub>2</sub> Blend Nanocomposites : Empirical and Simulation Approaches Nanocomposites: Empirical and Simulation Approaches, *Energy Procedia*, 119 (2017), 718–722.
51. Semakina, O., K., D., Phomenko, A., N., E., A. Leonteva, A., D., Rymanova. I., E., D., Research of surface properties of fillers for polymers, *Procedia Chem.*, 15 (2015). 79–83.
52. Fekonja, N., Diplomski rad, Unapređenje metode za obogaćivanje i analizu N-glikozilacije membranskih proteina, Farmaceutsko-biokemijski fakultet, Zagreb, (2015.)
53. Govorčin Bajsić, E., Skripta polimerne mješavine, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, (2012.)
54. Baird, D. G., “Encyclopedia of Physical Science and Technology - Polymer Processing”, (2001.), 611-643.
55. URL: [http://www.dpm.ftn.uns.ac.rs/dokumenti/Laboratorija\\_za\\_deformisanje/TOP/Ekstruzija%20sve.pdf](http://www.dpm.ftn.uns.ac.rs/dokumenti/Laboratorija_za_deformisanje/TOP/Ekstruzija%20sve.pdf) (pristup 15. travnja 2018.)
56. Minić, L., Diplomski rad, Utjecaj ekstrudiranja na toplinske karakteristike polietilena visoke gustoće, Kemijsko- tehnološki fakultet, Split, (2010.)
57. Čatić, I., Proizvodnja polimernih tvorevina, Biblioteka Polimerstvo - Serija Zelena, Zagreb, (2006.)
58. Walas, S., M., *Chemical Reactors*, (1999.)
59. Gomzi, Z., *Kemijski reaktori*, Hinus, Zagreb, (1998.)
60. Chang, J., He, J., Mao M, *Advanced Material Strategies for Next-Generation Additive Manufacturing*, *Materials (Basel)*. 11 (2018.), 1-2.
61. Kosar, V., *Reaktori i bioreaktori*, Interna skripta, (2017.)
62. URL: [https://lasmejoresimpresoras.com/la-mejor-impresora-3d-del-momento/zortrax-m200\\_1/](https://lasmejoresimpresoras.com/la-mejor-impresora-3d-del-momento/zortrax-m200_1/). (pristup 14. ožujka 2018.)

## **8 SAŽETAK**



# **Priprema naprednih funkcionalnih filamenata za 3D ispis mikroreaktora**

**Lucija Fiket, Kristina Sušac**

Aditivna proizvodnja u široj javnosti poznatija pod nazivom tehnologija 3D-ispisa ili „3D-printanje“ se bavi izradom predmeta nanošenjem materijala sloj po sloj. Iako u oblikovanju računalnim programima nema puno ograničenja, dostupnost polimernih materijala odgovarajućih fizikalnih i kemijskih karakteristika još uvijek ograničava primjenu. S obzirom da poliolefini posjeduju dobru otpornost na otapala, odabrana su tri tipa kojima su izrađeni filamenti. Za usporedbu, osim njih, korišteni su i akrilonitril/butadien/stiren te polilaktid kao dva najčešće korištena materijala za filamente.

Polimerni materijali su se funkcionalizirali dodatkom funkcionalnih punila, korišteni su: netretirani kalcijev karbonat i stearinskom kiselinom tretirani kalcijev karbonat za modifikaciju hidrofobnosti površine i titanijev dioksid kao imobilizirani fotokatalizator. Nakon optimiranja uvjeta rada ekstrudera, pripremljeni su kompoziti pet polimernih materijala s funkcionalnim punilima u masenim udjelima 5 %, 10 % i 15 %. Provedena su mjerenja brzine protoka taline, mjerenja kontaktnog kuta te analiza toplinskih svojstava diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom u svrhu karakterizacije izrađenih kompozita. Mjerenja su pokazala da se dodatkom funkcionalnih punila u čisti polimer povećava viskoznost pripremljenih kompozita. Također, prisutnost stearinske kiseline na tretiranom kalcijevom karbonatu povećava kontaktni kut vode naprednih funkcionalnih kompozita u odnosu na čisti polimer. Povećanje kontaktnog kuta vode na površini polimera ukazuje na povećanje hidrofobnosti pripremljenih kompozita, a mogućnost dizajniranja hidrofobnosti materijala od kojeg se izrađuju mikroreaktorski sustavi i separatori kapljevina-kapljevina otvara značajne mogućnosti istraživanja tih sustava.

Ekstruderom Tin 1.0 uspješno su pripremljeni filamenti svih čistih polimernih materijala te napredni funkcionalni filamenti poliolefina. Filamentima polipropilena, polietilena visoke gustoće, akrilonitril/butadien/stirena i polilaktida te naprednih funkcionalnih kompozita polipropilena i polietilena visoke gustoće uspješno su 3D ispisom izrađeni modeli dijela mikroreaktora čime je ostvaren cilj: pripremljeni su napredni funkcionalni filamenti za 3D ispis mikroreaktora izvrsne kemijske otpornosti prema otapalima.

**Ključne riječi:** Aditivna proizvodnja, filamenti, poliolefini

## **9 SUMMARY**

# Preparation of advanced functional filaments for 3D printing of microreactors

Lucija Fiket, Kristina Sušac

Additive manufacturing, better known as 3D printing, is making objects by applying a layer-upon-layer of material. Although there are almost no limitations in the design, the availability of polymeric materials of the appropriate physical and chemical characteristics is still limited. Since polyolefins possess good solvent resistance, three types have been selected for the production of filaments. In addition, acrylonitrile/butadiene/styrene and polylactide were used as the two most commonly used filament materials.

Polymeric materials were functionalized by the addition of functional fillers, using: untreated calcium carbonate and stearic acid treated calcium carbonate for surface hydrophobicity modification and titanium dioxide as an immobilized photocatalyst. After optimizing the extruder's operating conditions, five polymeric materials with functional fillers in mass ratios of 5 %, 10 % and 15 % were prepared. Measurements of melt flow rate, contact angle and thermal analysis were performed by differential scanning calorimetry for characterization of composite composites. Measurements have shown that adding functional fillers to pure polymers increases the viscosity of the prepared composites. Also, the presence of stearic acid on the treated calcium carbonate increases the water contact angle of the advanced functional composites with respect to the pure polymer. Increasing the water contact angle on the surface of the polymer indicates an increase in the hydrophobicity of the prepared composites, while the possibility of designing the hydrophobicity of the material from which the microreactor systems and the liquid-liquid separators are made, opens up considerable possibilities of research.

Extruder Tin 1.0 successfully produced filaments of all pure polymeric materials and advanced functional filaments of polyolefins. By using filaments of polypropylene, high density polyethylene, acrylonitrile/butadiene/styrene, polylactide and advanced functional composites of high density polypropylene and polyethylene we have achieved the project objective to produce a microreactor with excellent chemical resistance to solvents by 3D printing.

**Keywords:** Additive manufacturing, filaments, polyolefins

## **10 ŽIVOTOPISI**

**Lucija Fiket** rođena je 15. travnja 1994. godine u Zagrebu. Završila je Osnovnu školu „Petra Zrinskog“ u Zagrebu. Nakon završene osnovne škole upisala je Gimnaziju Tituša Brezovačkog u Zagrebu. Maturirala je 2013. godine i upisala se na Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, preddiplomski studij Kemija i inženjerstvo materijala.

**Kristina Sušac** rođena je 12. siječnja 1996. godine u Zagrebu. Završila je Osnovnu školu „Vladimira Nazora“ u Zagrebu. Nakon završene osnovne škole upisala je III. Gimnaziju u Zagrebu. Maturirala je 2014. godine i upisala se na Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, preddiplomski studij Kemija i inženjerstvo materijala. Od rujna 2017. članica je Studentskog zbora Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije.