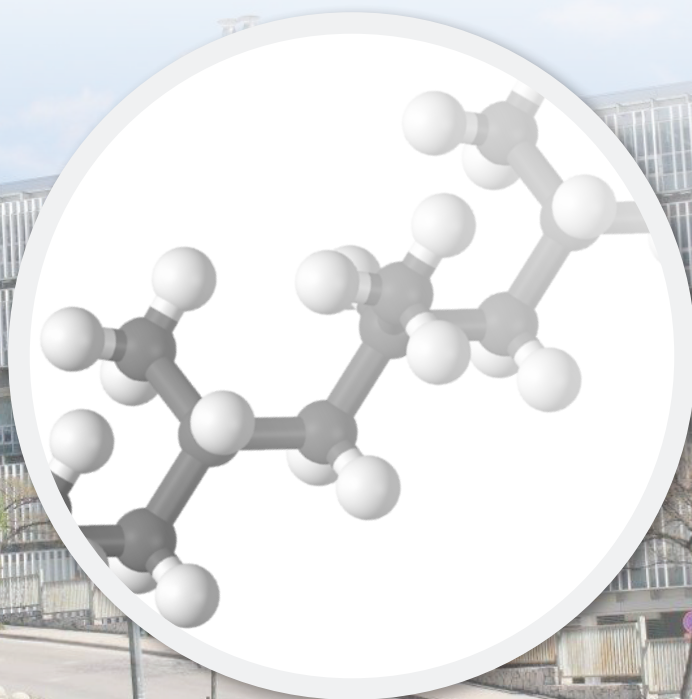


Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa  
Udruga kemijskih inženjera i tehnologa Split  
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

# VI. hrvatski simpozij o kemiji i tehnologiji makromolekula

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

## ZBORNİK RADOVA





**Zbornik radova / *Book of Proceedings***

VI. hrvatski simpozij o kemiji i tehnologiji makromolekula

**Izdavač / *Published by***

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

**Za izdavača / *For the publisher***

Ante Jukić

**Urednik / *Editor***

Matko Erceg

**Grafički urednik / *Graphical editor***

Zdenko Blažeković

**Recenzenti / *Reviewers***

Branka Andričić

Emi Govorčin Bajsić

Zlata Hrnjak Murgić

Zoran Iličković

Miće Jakić

Sanja Perinović Jozić

Zoran Skenderi

Nataša Stipanelov Vrandečić

**Zahvala recenzentima / *Acknowledgement to reviewers***

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

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

**Priprema / *Layout***

Matko Erceg

**ISBN 978-953-6894-63-5**

**Organizatori / Organizers**

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

**Organizacijski i programski odbor / Organizing and Program Committee**

Matko Erceg – predsjednik / *Chair*

Dražan Jozić – tajnik / *Secretary*

Zdenko Blažeković

Branka Andričić

Nataša Stipanelov Vrandečić

Sanja Perinović Jozić

Sanja Lučić Blagojević

Irena Krešić

Miće Jakić

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



Ministarstvo znanosti i obrazovanja

**Sponzor/ Sponsor**

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

## UVODNIK

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

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

Matko Erceg  
Urednik *Zbornika radova*

U Splitu, 12. veljače 2018.

## SADRŽAJ

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

# NANOKOMPOZITI VODLJIVIH POLIMERA; FOTOKATALIZATORI ZA KATALITIČKU OBRADU OTPADNIH VODA

## NANOCOMPOSITS OF CONDUCTIVE POLYMERS; PHOTOCATALYSTS FOR CATALYTIC WASTEWATER TREATMENT

Zlata Hrnjak-Murgić, Jasmina Stjepanović, Vanja Gilja,  
Zvonimir Katančić, Ljerka Kratofil Krehula

Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10 000 Zagreb  
zhrnjak@fkit.hr

### Sažetak

*In situ* sintezom pirola (Py) u prisustvu nanočestica titanijeva dioksida ( $\text{TiO}_2$ ) pripremljeni su nanokompozitni fotokatalizatori polipirol/  $\text{TiO}_2$  (PPy/ $\text{TiO}_2$ ) za pročišćavanje otpadnih voda. Za sintetizirane katalizatore očekivala se povećana efikasnost katalitičke razgradnje Acid Blue 25 (AB25) bojila u otpadnim vodama pod simuliranim sunčevim zračenjem uslijed pojave sinergističkog djelovanja PPy i  $\text{TiO}_2$ . Stoga, istraživani su uvjeti sinteze fotokatalizatora kako bi se postigla odgovarajuća svojstva elektrovodljivog PPy polimera za povećanu fotokatalitičku aktivnost uz sunčevo zračenje. Tijekom *in situ* sinteze uzoraka (PPy/ $\text{TiO}_2$  90, PPy/ $\text{TiO}_2$  180, PPy/ $\text{TiO}_2$  270) vrijeme sinteze bilo je 90, 180 i 270 minuta, a omjer monomer:  $\text{TiO}_2$  kao i omjer monomer:oksidans održavan je konstantnim. Uzorci su karakterizirani FTIR spektrofotometrom, termogravimetrijskom analizom (TGA) te im je određena fotokatalitička efikasnost razgradnje AB 25 bojila. Ocjena njihove fotokatalitičke aktivnosti, pri simuliranom Sunčevom zračenju, određena je praćenjem obezbojenja onečišćene vode UV/VIS spektroskopijom u ovisnosti o vremenu fotokatalize.

Rezultati su pokazali povećano fotokatalitičko djelovanje PPy/ $\text{TiO}_2$  nanokompozitnih fotokatalizatora uz simulirano Sunčevo zračenje u odnosu na čisti  $\text{TiO}_2$  katalizator.

**Ključne riječi:** vodljivi polimeri, titanijev dioksid, nanokompozitni fotokatalizatori, katalitička obrada otpadnih voda

### 1. UVOD

Metode za pročišćavanje otpadnih voda mogu biti biološke, fizikalne, fizikalno-kemijske i kemijske. Fizikalne metode podrazumijevaju adsorbiranje, a fizikalno-kemijske metode koagulaciju/flokulaciju onečišćenja. Nedostatak ovih metoda je zaostalo onečišćenje koje je potrebno dodatno zbrinuti, za razliku od bioloških i kemijskih metoda koje podrazumijevaju razgradnju otpadnih tvari u otpadnim vodama pod utjecajem djelovanja mikroorganizama, odnosno katalizatora. Njihova prednost je mogućnost potpune razgradnje organskih tvari na netoksične produkte kao što su voda i ugljikov dioksid. Kao uspješni katalizatori pokazali su se različiti poluvodički metalni oksidi ( $\text{TiO}_2$ , ZnO) koji pokazuju iznimnu fotokatalitičku aktivnost pod djelovanjem UV zračenja [1]. Tako, fotokatalitička aktivnost  $\text{TiO}_2$  katalizatora proizlazi kao posljedica apsorpcije UVA zračenja, čija je energija dovoljno velika za njegovu aktivaciju, tj. čija je energija jednaka energiji zabranjene zone ( $E_g = 3,2$  eV za  $\text{TiO}_2$ ). To je ujedno i osnovni nedostatak i ograničavajući faktor za širu primjenu  $\text{TiO}_2$  fotokatalizator pod sunčevim zračenjem budući da ono sadrži svega 5 % UVA zračenja, što je nedovoljno za efikasan proces fotokatalize. Stoga, neophodno je modificirati  $\text{TiO}_2$ , npr. vodljivim polimerom i tako omogućiti njegovo fotokatalitičko djelovanje u širem području UV/Vis spektra sunčeva zračenja. Tako,  $\text{TiO}_2$  nanočestice u kombinaciji s vodljivim polimerom pokazuju sinergističko djelovanje, odnosno povećanu

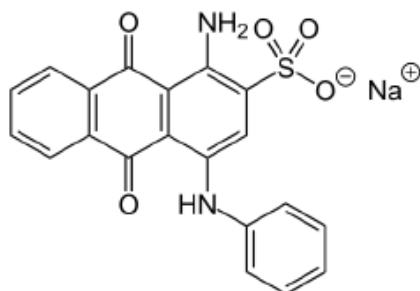
fotokatalitičku aktivnost jer se fotosenzibiliziraju u vidljivom dijelu spektra [2]. Kako bi se postiglo sinergističko djelovanje vodljivog PPy i TiO<sub>2</sub> u nanokompozitnom fotokatalizatoru neophodno je istražiti uvjete sinteze vodljivog polimera. Tijekom kemijske oksidacijske polimerizacije vodljivog polimera važan je odnos monomer:oksidans jer koncentracija oksidansa značajno utječe na strukturu molekule polimera, a time i na svojstva polimera, kao što je njegova elektrovodljivost. Također, važno je odrediti optimalno vrijeme sinteze koje jednako tako utječe na veličinu molekula, tj. na strukturu molekula. Za povećanu vodljivost poželjno je sintetizirati vodljivi polimer (PPy) većih molekulskih masa koji je u oksidiranom stanju što je osnovni uvjet za dobru elektrovodljivost, a koja povećava njegovu fotoosjetljivost [3]. U kompozitnim fotokatalizatorima, također neophodno je postići i optimalan omjer polimer:TiO<sub>2</sub> kako ne bi došlo do zagušenja osnovnog TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora, tj. kako bi se postiglo njihovo fotokatalitičko i sinergističko djelovanje uslijed prijenosa elektrona iniciranog apsorpcijom vidljivog svjetla.

U ovom radu istraživani su uvjeti *in situ* sinteze PPy/TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora s obzirom na različito vrijeme sinteze. Nanokompozitni fotokatalizatori su karakterizirani i ocijenjena im je fotokatalitička efikasnost razgradnje Acid Blue 25 bojila (AB25) uz simulirano Sunčevo zračenje.

## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

### 2.1. Materijali

Pirol monomer (Py), Acros Organics, molekulska masa: 67,09 g mol<sup>-1</sup>, ekstra čistoće 99 %, željezov klorid (FeCl<sub>3</sub>), Sigma-Aldrich, 97 %, demineralizirana voda, pripremljena na uređaju za ultračistu vodu Milli-Q Millipore, natrijev klorid (NaCl), Merck KGaA za analizu EMSURE® ACS,ISO, bojilo Acid Blue 25 (AB25), C.I.62055, Ciba (C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>NaO<sub>5</sub>S), molekulska masa: 416,38 g mol<sup>-1</sup> (shema 1), titanijev dioksid (TiO<sub>2</sub>) Evonik P25, veličina čestica: 21 nm.



Shema 1. Strukturna formula Acid Blue 25 (AB25) bojila

### 2.2. Sinteza uzoraka

Nanokompoziti polipirola s titanijevim dioksidom (PPy/TiO<sub>2</sub>) pripremljeni su *in situ* kemijskom oksidacijskom polimerizacijom monomera pirola (Py) u prisustvu željezova klorida (FeCl<sub>3</sub>) kao oksidansa. Najprije je pripremljena 0,3 M otopina monomera pirola u 0,5 M otopini natrijeva klorida (NaCl). Zatim, pripremljena je 0,3 M otopina oksidansa FeCl<sub>3</sub>, a molarni omjer monomera i oksidansa bio je 1:1, dok je molarni omjer polipirol:titanijev dioksid bio 1:100. Uvjeti polimerizacije bili su: temperatura do 5 °C koja se održavala dodavanjem leda u vodenu kupelj, vrijeme sinteze od 90 min, 180 min i 270 min uz neprekidno miješanje smjese na magnetskoj miješalici (250 min<sup>-1</sup>).



### 2.3. FTIR spektroskopija

Karakterizacija  $\text{TiO}_2$  te uzoraka nanokompozita PPy/ $\text{TiO}_2$  provedena je FTIR spektrofotometrom Perkin Elmer Spectrum One, u području valnih brojeva od  $4000$  do  $650\text{ cm}^{-1}$ . Tijekom mjerenja korištena je ATR komora (eng. Attenuated Total Reflectance), uzorci su snimljeni u svom osnovnom praškastom obliku, bez posebne prethodne pripreme.

### 2.4. TGA analiza

Termogravimetrijskom analizom ispitana je toplinska postojanost uzoraka na instrumentu TA Instruments Q500. Mjerenje je provedeno u struji dušika protoka  $100\text{ ml min}^{-1}$  i brzini zagrijavanja  $5$ ;  $10$ ;  $15$  i  $20\text{ }^\circ\text{C/min}$ , u temperaturnom području od  $25$  do  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Masa uzorka bila je od  $5$  do  $8\text{ mg}$ .

### 2.5. Određivanje fotokatalitičke aktivnosti

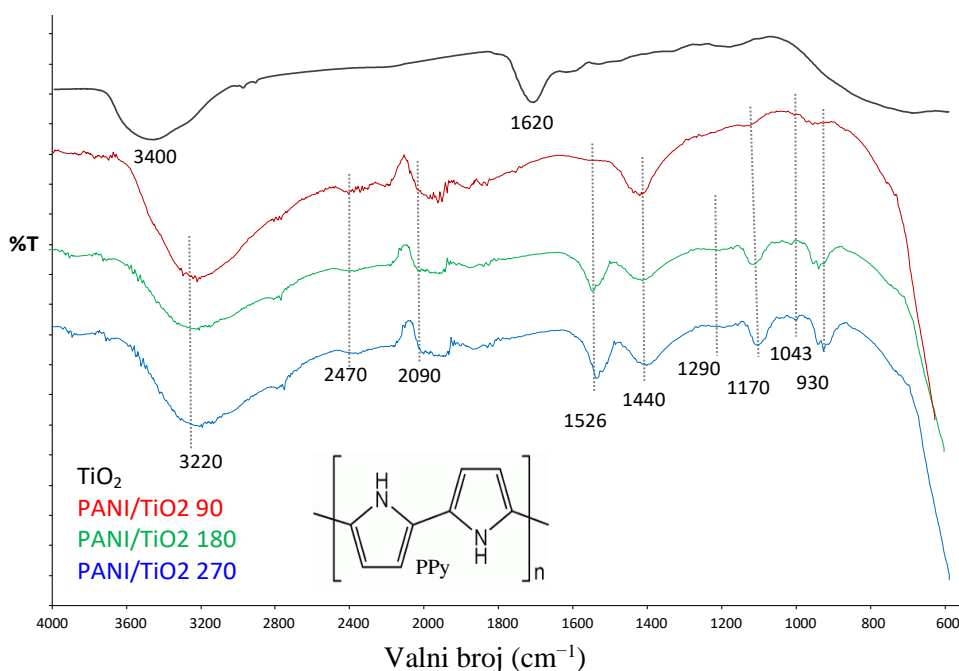
Za sintetizirane PPy/ $\text{TiO}_2$  fotokatalizatore provedena je ocjena njihove fotokatalitičke aktivnosti. U tu svrhu pripremljena je vodena suspenzija ( $100\text{ mL}$ ) onečišćena organskim bojilom Acid Blue 25 (AB25) koncentracije  $30\text{ mg/L}$  uz PPy/ $\text{TiO}_2$  nanokompozitni katalizator koncentracije  $1\text{ g L}^{-1}$ , dok je pH vrijednost suspenzije podešena na  $6,5$ . Kao izvor zračenja korištena je lampa za simulirano Sunčevo zračenje s uređajem Oriol Newport (Osram XBO  $450\text{W Xe}$  lampa). Prije samog procesa fotokatalize proveden je proces adsorpcije/desorpcije bojila na površinu katalizatora da se uspostavi termodinamička ravnoteža, pri čemu je suspenzija miješana u mraku  $30$  minuta. Potom se provodio proces fotokatalize  $90\text{ min}$ , a svakih  $15$  minuta uziman je alikvot suspenzije ( $2,5\text{ ml}$ ) koji je filtriran kroz membranski filter od  $0,45\text{ }\mu\text{m}$  da bi se uklonile preostale čestice. Proces fotokatalitičke razgradnje AB25 bojila praćen je UV/Vis spektrometrom, Perkin Elmer Lambda EZ  $201$ , određivanjem apsorbancije pri  $622\text{ nm}$ , tj. pratilo se obezbojenje suspenzije s vremenom. Kako AB25 bojilo u svojoj strukturi sadrži  $\text{C=O}$  grupu koja je kromofor s karakterističnom valnom duljinom  $\lambda_{\text{max}} = 622\text{ nm}$ , tako da se promjena koncentracije bojila u suspenziji zbog razgradnje može pratiti promjenom apsorbancije.

## 3. REZULTATI I RASPRAVA

### 3.1. FTIR analiza

FTIR spektroskopijom okarakterizirani su uzorci čistog  $\text{TiO}_2$  te sintetiziranih PPy/ $\text{TiO}_2$  nanokompozita. Spektri PPy/ $\text{TiO}_2$  nanokompozita pokazuju karakteristične apsorpcijske vrpce PPy polimera i  $\text{TiO}_2$  (slika 1) [4-6]. Tako, pri  $3400\text{ cm}^{-1}$  vidljiva je široka apsorpcijska vrpca koja odgovara hidroksilnim skupinama ( $-\text{OH}$ ) i vrpca pri  $1620\text{ cm}^{-1}$  koja odgovara vibraciji veza  $\text{Ti-OH}$  (uslijed adsorbirane vode na površini  $\text{TiO}_2$ ). Vibracije karakterističnih veza  $\text{Ti-O-Ti}$  nalaze se u području od  $450$  do  $850\text{ cm}^{-1}$ , koje nisu vidljive na spektru zbog ograničenja instrumenta [7].

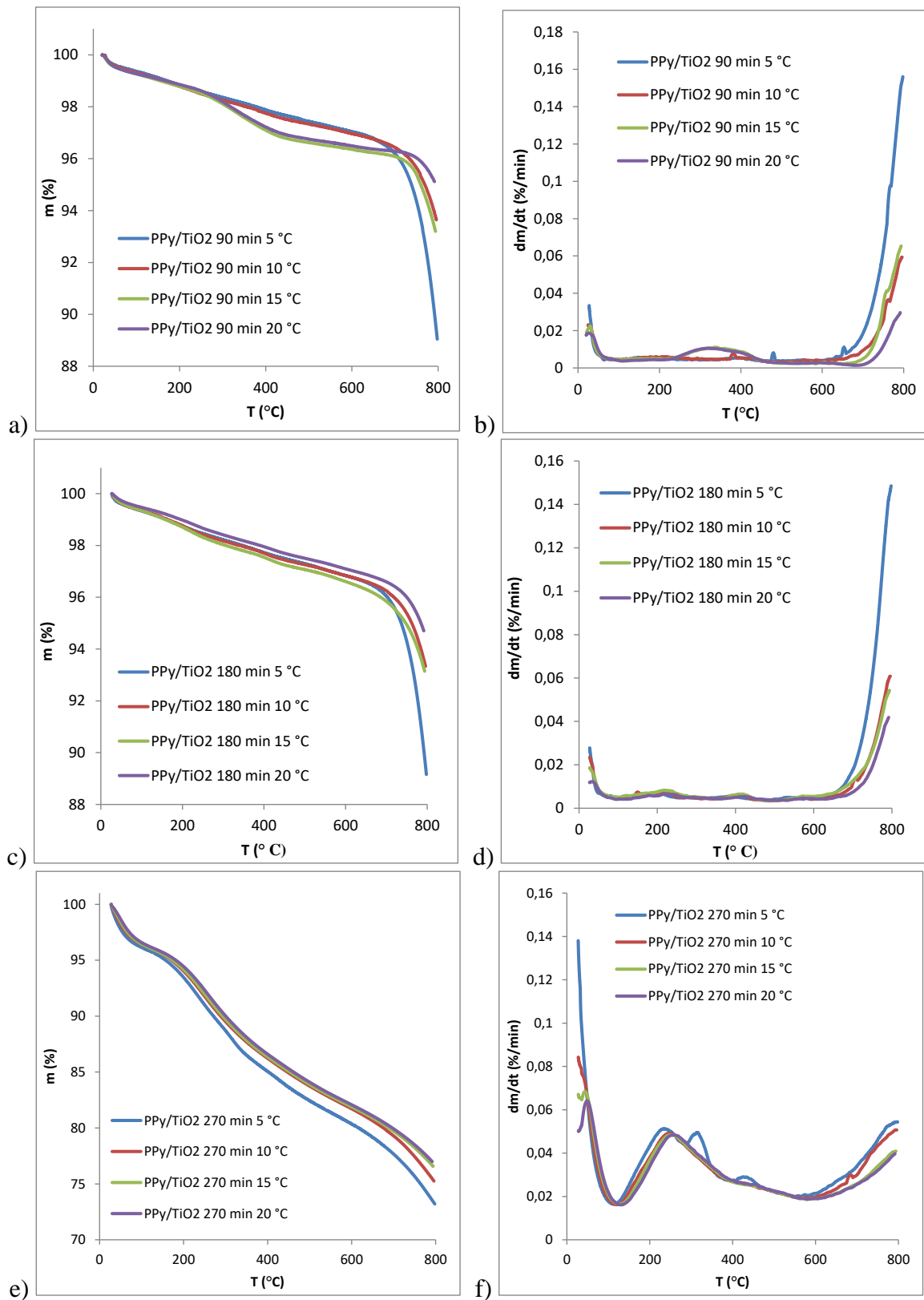
FTIR spektri PPy/ $\text{TiO}_2$  nanokompozita pokazuju karakteristične apsorpcijske vrpce za PPy i to pri  $1526\text{ cm}^{-1}$  vibracije  $\text{C=C}$  i  $\text{C=N}$  veza u prstenu polipirola [8] i vibracijski maksimum pri  $1440\text{ cm}^{-1}$  koji odgovara  $=\text{C-CH}$  i  $-\text{CH}$  u ravnini i na  $930$  izvan ravnine [9]. Apsorpcijski maksimum na  $1043\text{ cm}^{-1}$   $1290$  i  $1170\text{ cm}^{-1}$  odgovara vibracijama  $\text{C-N}$  veza. Pri  $3220\text{ cm}^{-1}$  vibracijski maksimumi  $\text{N-H}$  veza su vidljivi dok je stanje dopiranosti u polimernom lancu vidljivo kroz vrpce pri  $2100$ ,  $1170$  i  $930\text{ cm}^{-1}$  [10]. Interakcije između  $\text{TiO}_2$  i PPy objašnjene su pojavom proširenih vrpce na  $3220$ ,  $1526$ ,  $1440$  i  $1290\text{ cm}^{-1}$  [11].



**Slika 1.** FTIR spektri TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora i PPy/TiO<sub>2</sub> nanokompozita, sintetiziranih 90 min, 180 min i 270 min

### 3.2. TG analiza

Za analizu toplinske stabilnosti PPy/TiO<sub>2</sub> nanokompozita, korištena je termogravimetrijska analiza (TGA). Mjerenja su provedena u inertoj atmosferi dušika, pri četiri brzine zagrijavanja: 5, 10, 15 i 20 °C min. Uzorci su snimljeni pri različitim brzinama zagrijavanja kako bi se stekao bolji uvid u strukturu i toplinsku stabilnost *in situ* sintetiziranog polimera PPy u nanokompozitu. Poznato je iz literature da različite brzine zagrijavanja utječu na mehanizam razgradnje [12] koji se pritom mijenja kao i sami produkti razgradnje, kao posljedica različite strukture polimera [13]. Iz TG krivulja vidljiv je jedan stupanj razgradnje u temperaturnom području od 25 do 800 °C gdje dolazi do razgradnje polimera PPy u nanokompozitu. Na TG i dTG krivuljama nisu vidljive neke veće razlike tijekom razgradnje polimera za sve četiri brzine razgradnje kad se razmatra svaki uzorak zasebno. No, postoji razlika kad se uzorci uspoređuju međusobno, a ta razlika bolje je vidljivija kad se analiziraju dTG krivulje. Tako, može se primijetiti da za uzorke PPy/TiO<sub>2</sub> 90 i PPy/TiO<sub>2</sub> 180 pri pojedinim brzinama zagrijavanja postoje dva maksimuma razgradnje ( $T_{\max1}$  i  $T_{\max2}$ ), rezultati su dani u tablici 1. Pojava dvaju maksimuma ( $T_{\max1}$  i  $T_{\max2}$ ) ukazuje na različitu strukturu sintetiziranog PPy polimer s obzirom na vrijeme sinteze. Pretpostavlja se da PPy sintetiziran kraće vrijeme (90 i 180 minuta) sadrži polimerne lance viših i nižih molekulskih masa kao i oligomere. PPy polimer sintetiziran 270 minuta pokazuje samo jedan maksimum ( $T_{\max1}$ ) što ukazuje na jednoliku strukturu polimernih molekula. Tako se iz dobivenih rezultata može zaključiti da vrijeme polimerizacije utječe na strukturu kao i veličinu molekulskih masa polimera, ali i na udio PPy polimera u nanokompozitu [14,15]. Iz rezultata ugljeniziranog ostatka ( $m_r$ ) u tablici 1 vidljivo je da uzorak sintetiziran najdulje vrijeme (270 minuta) sadrži 23 do 27 % PPy, a druga dva uzorka sadrže 5 do 10 % polimera u nanokompozitu. Za nanokompozitne fotokatalizatore značajan je udio PPy polimer jer ne smije doći do potpunog prekrivanja TiO<sub>2</sub> katalizatora, a s druge strane mora imati zadovoljavajuću strukturu koje ima dominantan utjecaj na njegovu fotoaktivnost.



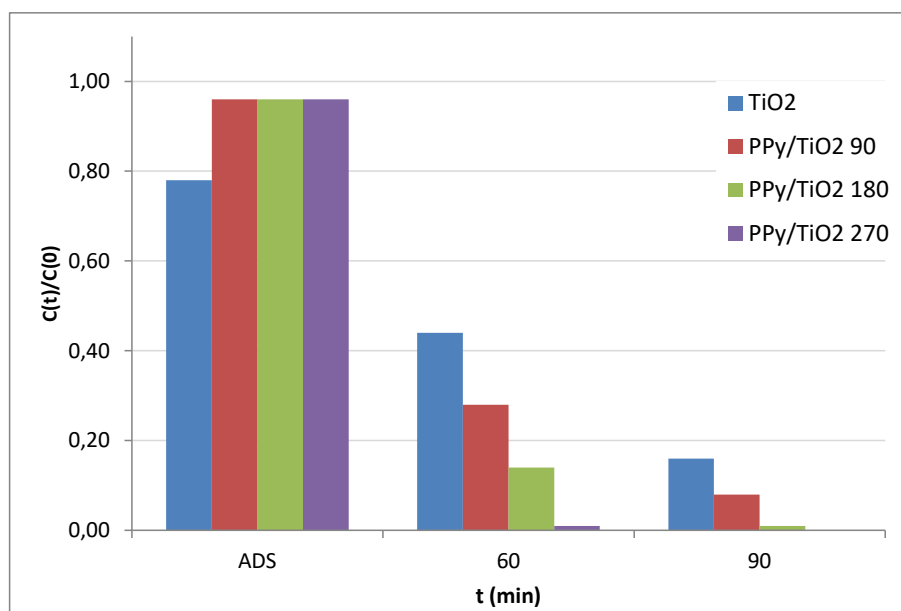
**Slika 2.** a), c), e) TG krivulje PPy/TiO<sub>2</sub> (90, 180 i 270 min) nanokompozitnih fotokatalizatora pri različitim brzinama razgradnje (5, 10, 15, i 20 °C/ min), b), d) f) dTG krivulje za iste uzorke

**Tablica 1.** Brzine toplinske razgradnje PPy/TiO<sub>2</sub> nanokompozita ( $\beta$ ), temperature pri maksimalnoj brzini toplinske razgradnje ( $T_{\max1}$  i  $T_{\max2}$ ) te ugljenizirani ostatak ( $m_r$ )

Uzorci	$\beta$ (°C min <sup>-1</sup> )	$T_{\max1}$ (°C)	$T_{\max2}$ (C)	$m_r$ (%)
PPy/TiO <sub>2</sub> , 90 min	5 °C	192,8		89,1
	10 °C	192,2		93,7
	15 °C	199,7	336,7	93,2
	20 °C	185,5	318,4	95,1
PPy/TiO <sub>2</sub> , 180 min	5 °C	198,4	383,9	89,2
	10 °C	215,3	408,7	93,3
	15 °C	225,4	415,3	93,2
	20 °C	232,6	423,6	94,7
PPy/TiO <sub>2</sub> , 270 min	5 °C	236,6		73,3
	10 °C	253,9		75,3
	15 °C	250,9		76,6
	20 °C	263,9		77,0

### 3.3. Fotokatalitička aktivnost

Ocjena fotokatalitičke aktivnosti *insitu* sintetiziranih PPy/TiO<sub>2</sub> nanokompozitnih fotokatalizatora određena je tijekom procesa fotokatalize, tj. tijekom razgradnje Acid Blue 25 bojila, odnosno pri procesu pročišćavanja otpadnih voda. U tu svrhu bila je pripremljena vodena suspenzija s opterećenjem vode od 30 mg L<sup>-1</sup> AB25 bojila, pH suspenzije je podešen na 6,5, a katalizator je dodan u koncentraciji od 1 g L<sup>-1</sup>, vrijeme fotokatalize bilo je 90 minuta uz simulirano Sunčevo zračenje. Prije same fotokatalize proveden je proces adsorpcije/desorpcije bojila na površinu katalizatora u vremenu od 30 minuta da se uspostavi termodinamička ravnoteža, tj. da katalitički proces kod svih eksperimenata započne od stanja termodinamičke ravnoteže, slika 3. Iz rezultata adsorpcije vidljivo je došlo do adsorpcije AB25 bojila na površinu katalizatora [16] i to za čisti TiO<sub>2</sub> približno 20 % dok je kod nanokompozitnih uzoraka vidljiva znatno niža adsorpcija od približno 5 %. Do adsorpcije bojila dolazi zbog uspostavljanja interakcija bojila – katalizator. Za sam proces fotokatalize važno je da se uspostave interakcije katalizator – bojilo budući da se razgradnja bojila odvija na površini katalizatora [17]. No, prevelika koncentracija bojila na površini katalizatora može imati i negativne posljedice kao zagušenje katalizatora, što je tada vidljivo kroz odgođeni proces katalize u vremenu ili kontinuirano usporavanje procesa (vidljivo za čisti TiO<sub>2</sub> katalizator). Za nanokompozitne fotokatalizatore primijećen je upravo suprotni efekt te je u prvih 45 minuta proces fotokatalize, tj. razgradnje AB25 bojila iznimno brz jer se razgradilo od 60 do 95 % bojila. Za uzorak PPy/TiO<sub>2</sub> 270 proces fotokatalize završen je nakon 60 minuta jer je postignuto potpuno obezbojenje vodene suspenzije. Za ostala dva nanokompozitna fotokatalizatora proces je vođen daljnjih 30 minuta gdje se može vidjeti da je uzorak PPy/TiO<sub>2</sub> 180 obezbojio suspenziju u potpunosti, a uzorak PPy/TiO<sub>2</sub> 90 obezbojio je suspenziju 95 %. Iz dobivenih rezultata vidljivo je da je fotokatalizator PPy/TiO<sub>2</sub> 270 min vrlo učinkovit jer je potpuno razgradio onečišćenje u vodenoj suspenziju u relativno kratkom vremenu pri simuliranom Sunčevom zračenju. Nadalje, može se zaključiti da je vodljivi polimer PPy povećao fotokatalitičko djelovanje TiO<sub>2</sub> katalizatora pri simuliranom Sunčevu zračenju jer čisti katalizator je nakon 90 minuta razgradio 80 % AB25 bojila u vodenoj suspenziji.



**Slika 3.** Fotokatalitička razgradnja AB25 bojila u vodi ( $\gamma_{\text{cat}} = 1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\gamma_{(\text{AB25})} = 30 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH}=6,5$ ) nakon procesa adsorpcije, pri simuliranom Sunčevu zračenju nakon 60 min i nakon 90 min

#### 4. ZAKLJUČAK

Iz rezultat istraživanja uvjeta *in situ* sinteze pirola u PPy/TiO<sub>2</sub> nanokompozitu može se zaključiti da je vrijeme sinteze značajno utjecalo na svojstva polimera, kao i na udio polimera u nanokompozitu. Prema TGA rezultatima uzorak PPy/TiO<sub>2</sub> sintetiziran tijekom 270 minuta pokazao je jednoliku strukturu i najveći udio u polimera u nanokompozitu (cca 25 %). Jednako tako, može se zaključiti da uzorak PPy/TiO<sub>2</sub> 90 pokazuje nejednoliku strukturu i najlošiju fotokatalitičku aktivnost u odnosu na ostala dva nanokompozitna uzorka. Nadalje, važno je primijetiti da su se vodljivi polimeri pokazali kao vrlo dobri senzibilizatori klasičnog fotokatalizatora TiO<sub>2</sub> i tako pomakli njegovu aktivaciju u područje vidljivog dijela spektra Sunčeva zračenja.

#### Zahvala

Rad je izrađen u sklopu DePoNPhoto projekta (IP-11-2013-5092) koji je financiran od strane Hrvatske zaklade za znanost.

#### 5. LITERATURA

1. T. Pasang, K. Namratha, T. Parvin, C. Ranganathaiah, K. Byrappa, Mater. Res. Innovations 19 (2015) 73–80.
2. U. Riaz, S.M. Ashraf, Sep. Purif. Technol. 95 (2012) 97–102.
3. H. Ullah, A. A. Tahir, T. K. Mallick, Sens. Actuators, B 241 (2017) 1161–1169.
4. R. López, R. Gómez, S. Oros, Catal. Today 166 (2011) 159–165.
5. R. Panigrahi, S. K. Srivastava, Sci. Rep. DOI: 10.1038/srep07638
6. P. P. Jeeju, S. J. Varma, P. A. Francis Xavier, A. M. Sajimol, S. Jayalekshmi, Mater. Chem. Phys. 134 (2012) 803–808.
7. J. Rubio, J. L. Oteo, M. Villegas, P. Duran, J. Chi. Chem. Soc. 32 (1997) 643–652.
8. S. Radhakrishnan, N. Sonawane, C. R. Siju, Prog. Org. Coat. 64 (2009) 383–386.

9. K. Saravanan, S. Sathiyarayan, S. Muralidharan, S. S. Azim, G. Venkatachari, *Prog. Org. Coat.* 59 (2007) 160–167.
10. T. Dai, X. Yang, Y. Lu, *Mater. Lett.* 61 (2007) 3142–3145.
11. R. Turcu, D. Bica, L. Vekas, N. Aldea, D. Macovei, D. O. Pana, O. Marinica, R. Grecu, C. V. L Pop, , *Roman. Rep. Phys.* 58 (2006) 359–367.
12. P. Paik, K.K. Kar, *Mater. Chem. Phys.* 113 (2009) 953–961.
13. M. Ak, G. K. Cilgi, F. D. Kuru, H. Cetisli, *J. Therm. Anal. Calorim.* 111 (2013) 1627–1632.
14. E. Jakab1, E. Mészáros, M. Omastová, *J. Therm. Anal. Calorim.* 88 (2007) 2515–2521.
15. M. Bhaumik, R. McCrindle, A. Maity, *Chem. Eng. J.* 228 (2013) 506–515.
16. A. Sadollahkhani, I. Kazeminezhad, J. Lu, O. Nur, L. Hultman, M. Willander, *RSC Adv.* 4 (2014), 36940–36950.
17. Q. Luo, X. Li, D. Wang, Y. Wang, *J. An, J. Mater. Sci.* 46 (2011), 1646–1654.

# FOTOOKSIDATIVNA RAZGRADNJA PE-LD/PCL MJEŠAVINA

## PHOTOOXIDATIVE DEGRADATION OF LDPE/PCL BLENDS

Emi Govorčin Bajsić, Luka Benić

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

### Sažetak

Sintetski polimerni materijali imaju važnu ulogu u suvremenom svijetu zbog njihove primjene u svim područjima ljudske djelatnosti. Obzirom da ne podliježu biorazgradnji predstavljaju veliki ekološki problem zbog njihovog ubrzanog nagomilavanja u okolišu. U cilju dobivanja ekološki prihvatljivih polimera široke namjene ovo istraživanje usmjereno je na modifikaciju sintetskog polimera, polietilena niske gustoće (PE-LD) s biorazgradivim polikaprolaktonom (PCL). U radu je istražen utjecaj vremena UV razgradnje (10, 20 i 30 dana) na svojstva PE-LD-PE/PCL mješavina koje su pripremljene u omjerima 100/0, 90/10, 70/30, 50/50, 30/70, 10/90 i 0/100 mas %. Karakterizacija PE-LD/PCL mješavina provedena je u cilju određivanja njihovih toplinskih svojstava tehnikom termogravimetrijske analize (TGA). PE-LD/PCL mješavine pripravljene su umješavanjem u laboratorijskoj gnjetilici Brabender, te prešane na hidrauličkoj preši. Struktura mješavina prije izlaganja UV zračenju te nakon 10 i 30 dana UV zračenja određena je kombiniranom tehnikom infracrvene spektroskopije s Fourierovim transformacijama (FTIR) i prigušene totalne refleksije (ATR). Dobiveni rezultati ukazuju na smanjenje toplinske stabilnosti PE-LD/PCL mješavina povećanjem udjela PCL. Mješavina PE-LD/PCL 90/10 toplinski je najstabilnija prije, kao i nakon 10, 20 i 30 dana UV zračenja. Djelovanjem UV zračenja dolazi do fotokatalitičke razgradnje PE-LD/PCL uslijed direktne apsorpcije fotona na površini PE lanca što ima za posljedicu pucanje lanca, grananje, umrežavanje i reakcije oksidacije. Na FTIR spektrima PE-LD/PCL mješavina s većim udjelom PCL uočava se smanjenje karakterističnih apsorpcijskih vrpca nakon 10 i 30 dana UV zračenja kao posljedica fotooksidativne razgradnje.

**Ključne riječi:** mješavine, UV razgradnja, polietilen niske gustoće, polikaprolakton, toplinska svojstva

### 1. UVOD

Važnost polimernih materijala u ljudskoj djelatnosti u posljednjih nekoliko desetljeća znatno je porasla. Većina današnjih polimernih materijala proizvedena je na osnovi petrokemikalija te su nerazgradivi/dugotrajno razgradivi u okolišu. Odbačeni polimerni materijal predstavlja značajan izvor onečišćenja okoliša te potencijalnu opasnost za biljni i životinjski svijet. Zbog toga se veliki naponi usmjeravaju na razvoj biorazgradivih polimera. Biorazgradivi polimerni materijali ili biorazgradiva plastika (eko-plastika) definira se kao plastika koja ima čvrstoću i druga svojstva slična konvencionalnoj plastici [1]. Nakon uporabe razgrađuju se djelovanjem mikroorganizama na netoksične niskomolekulske spojeve ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  itd.) i biomasu [1]. Takva biorazgradnja može se odvijati u okolišu, što uključuje tlo, mora, rijeke i jezera.

Razgradnja biorazgradivih polimera može se odvijati kidanjem primarnih ili sekundarnih veza [2]. Na brzinu biorazgradnje polimera utječe nekoliko čimbenika: molekulska masa, kemijska struktura, ravnoteža između hidrofilnosti i hidrofobnosti, pokretljivost lanaca, kristalnost itd. U primjeni pri atmosferskim uvjetima svi polimeri se razgrađuju, a brzina njihove razgradnje ovisi o uvjetima okoline (intezitetu sunčevog svjetla, temperaturi, vlažnosti) i o vrsti polimera [3]. UV razgradnja je rezultat kombiniranog djelovanja posljedica fotolize i oksidativnih reakcija. U inertnoj atmosferi,

važan je proces fotolize, dok je u atmosferi zraka važan proces fotooksidacije [3]. Fotolitička razgradnja pod djelovanjem sunčevog svjetla i/ili fotooksidacija može se odvijati samo ako polimer sadrži kromoforne skupine koje su u mogućnosti apsorbirati valne duljine veće od 290 nm. Fotooksidativna razgradnja spada u radikalne oksidativne procese koji se mogu podijeliti na četiri osnovne faze. Prvo u fazi inicijacije dolazi do stvaranja slobodnih radikala. Tijekom fotooksidacije ovi radikali uglavnom nastaju zbog fotolize potaknute jednim od prisutnih kromofora. Nakon inicijacije u fazi propagacije dolazi do reakcije kisika s alkil radikalom i apsorpcije vodika u drugoj fazi propagacije. S fotokemijskog aspekta, hidroperoksidi se mogu razgraditi na alkoksi i hidroksi radikale [4]. Reakcije terminacije spadaju u bimolekularne reakcije, kod kojih u prisutnosti dovoljne količine zraka (što je normalno kod dugotrajne razgradnje polimera) dolazi samo do reakcije dva peroksi radikala. Posljedice oksidacijske razgradnje su: smanjenje molekulske mase, stvaranje oksidiranih struktura, nastajanje niskomolekulskih plinskih produkata, umreživanje i nastajanje nezasićenih struktura.

## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**

### **2.1. Materijali**

U radu je korišten polietilen niske gustoće (PE-LD/PCL) DOW™ (PE-LD/PCL 150 E) proizvođač Dow Europe, MFR = 0,25 g/10 min na 190 °C (ISO 1133), gustoće 0,921 g cm<sup>-3</sup> (ASTM D 792) i polikaprolakton trgovačkog naziva 2-Oxepanone Homopolymer, 6 – Caprolactone Polymer molekulske mase 70 000 – 90 000 g mol<sup>-1</sup>, proizvođača Sigma Aldrich.

### **2.2. Priprema LDPE/PCL mješavina**

Polimerne mješavine pripremljene su umješavanjem u laboratorijskoj gnjetilici Brabender pri temperaturi od 140 °C uz brzinu miješanja 60 min<sup>-1</sup>. Ispitna tijela dobivena su prešanjem granula u kalupu pri temperaturi od 140 °C, na preši Dake Model 44-226. Pripremljeni uzorci PE-LD/PCL, PCL i PE-LD/PCL /PCL mješavine zračeni su u UV komori SUNTEST pri valnoj duljini zračenja od 290 nm, temperatura u komori iznosila je 40 °C.

### **2.3. Karakterizacija svojstava prije i nakon UV zračenja**

#### **2.3.1. FTIR-ATR spektroskopija**

Promjene u kemijskoj strukturi nastale kao posljedica UV zračenja karakterizirane su FTIR-ATR spektroskopijom. U tu svrhu korišten je FTIR spektrofotometar, FTIR Spectrum One, Perkin Elmer uz ATR komoru. FTIR spektri snimljeni su prije i nakon 10 i 30 dana UV zračenja.

#### **2.3.2. Termogravimetrijska analiza (TGA)**

Za određivanje toplinske stabilnosti čistih polimera (PE-LD,PCL) i njihovih mješavina prije i nakon UV zračenja korišten je TGA analizator Q800 (tvrtka TA Instruments). Uzorci od oko 10 mg analizirani su u struji dušika (60 ml min<sup>-1</sup>) uz brzinu zagrijavanja od 10 °C min<sup>-1</sup>, u temperaturnom području od 25 °C do 600 °C.

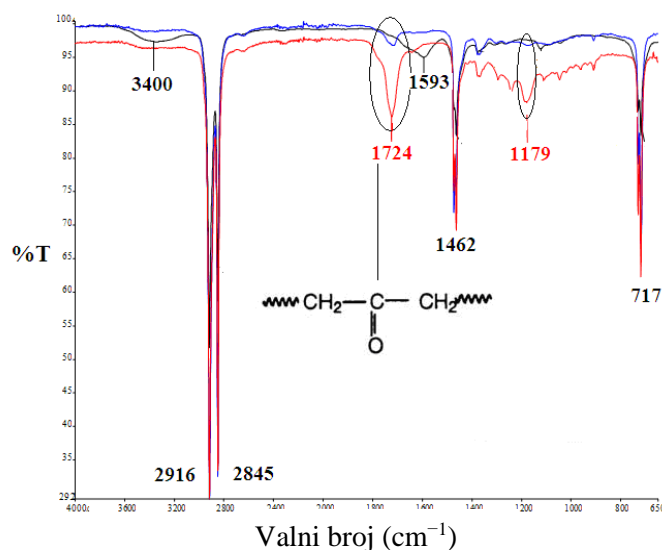
## **3. REZULTATI I RASPRAVA**

### **3.1. Rezultati FTIR-ATR spektroskopije**

Promjene u strukturi čistih polimera (PE-LD i PCL) te PE-LD/PCL mješavina nastale nakon izlaganja UV zračenju u vremenu od 10 i 30 dana praćene su FTIR-ATR spektroskopijom. Na slici 1 prikazani su FTIR spektri PE-LD prije i nakon UV zračenja. Kod FTIR spektra dobivenog za PE-LD prije UV zračenja dobivena je apsorpcijska vrpca na 3400 cm<sup>-1</sup> karakteristična za hidroksilnu



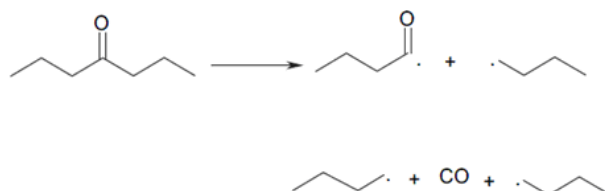
(OH) skupinu iz fenola prisutnog u antioksidansu (Irganox) [5]. Zračenjem se intenzitet ove vrpce smanjuje.



Slika 1. FTIR spektri čistog PE-LD prije UV zračenja te nakon 10 i 30 dana UV zračenja

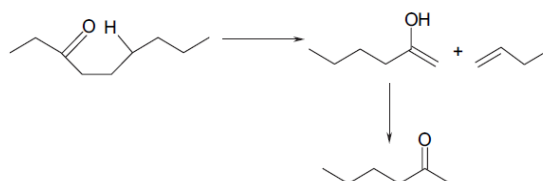
Kod nezračenog PE-LD javljaju se i apsorpcijske vrpce na  $2916\text{ cm}^{-1}$  i  $2845\text{ cm}^{-1}$  koje su posljedica asimetričnog i simetričnog C–H istezanja iz  $-\text{CH}_2$  skupine kao i apsorpcijska vrpca na  $1593\text{ cm}^{-1}$  vezana za istezanje aromatskog prstena Irganoxa. Ova vrpca nestaje nakon UV zračenja što se može objasniti porastom koncentracije antioksidansa koji je migrirao na površinu polimera tijekom pripreme uzorka prešanjem. Također se javlja i apsorpcijska vrpca na  $717\text{ cm}^{-1}$  karakteristična za  $\text{CH}_2$  veze u skupini  $-(\text{CH}_2)_4-$ . Djelovanjem UV zračenja dolazi do fotokatalitičke razgradnje PE-LD uslijed direktne apsorpcije fotona na površini PE lanca što ima za posljedicu pucanje lanca, grananje, umrežavanje i reakcije oksidacije. Kako je prikazano na slici 1 nakon 10 i 30 dana UV zračenja javlja se nova apsorpcijska vrpca na  $1724\text{ cm}^{-1}$  koja odgovara istezanju  $\text{C}=\text{O}$  veze iz ketonske skupine [6]. Intenzitet ove vrpce raste s vremenom UV zračenja što ukazuje na razgradnju površine PE-LD. Oblik ove vrpce ukazuje na nastajanje više funkcionalnih skupina koje apsorbiraju u području karbonilne skupine. Nakon UV zračenja nastaje apsorpcijska vrpca na  $1179\text{ cm}^{-1}$  karakteristična za istezanje veze u C–O skupini. Kod fotorazgradnje PE osnovni produkti razgradnje su hidroperoksidi koji su i inicijatori za daljnju razgradnju. Zatim su značajne karbonilne skupine koje su u osnovi rezultat dekompozicije hidroperoksida.

Karbonilne skupine apsorbiraju UV zračenje i prelaze u singlet i triplet stanje koja se dalje razlažu preko Norrish reakcije tipa I, II i III [7]. Norrish reakcija tip I (shema I) obuhvaća radikalni mehanizam cijepanja veze između karbonilne skupine i  $\alpha$ -C-atoma ( $\alpha$ -cijepanje) uz nastajanje CO.



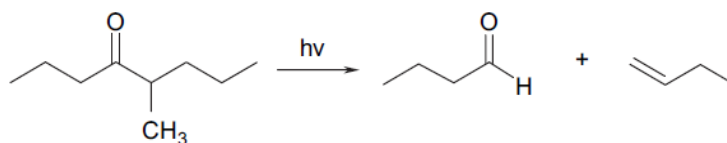
Shema 1. Norrish reakcija tipa I

Kod Norrish reakcije II (shema II) koja spada u neradikalni mehanizam nastaje šest cikličkih intermedijera intramolekulskim procesom.



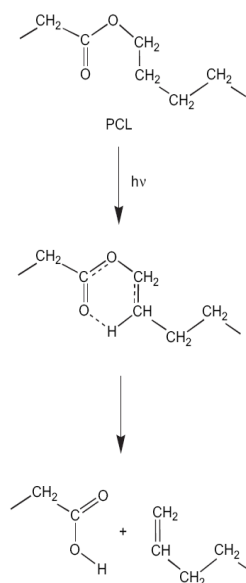
Shema 2. Norrish reakcija tipa II

Norrish reakcija tipa III (shema III) također je neradikalna reakcija cijepanja lanca PE kod koje dolazi do prijelaza H-atoma na  $\beta$ -C-atomu pri čemu nastaje olefin ili aldehid.

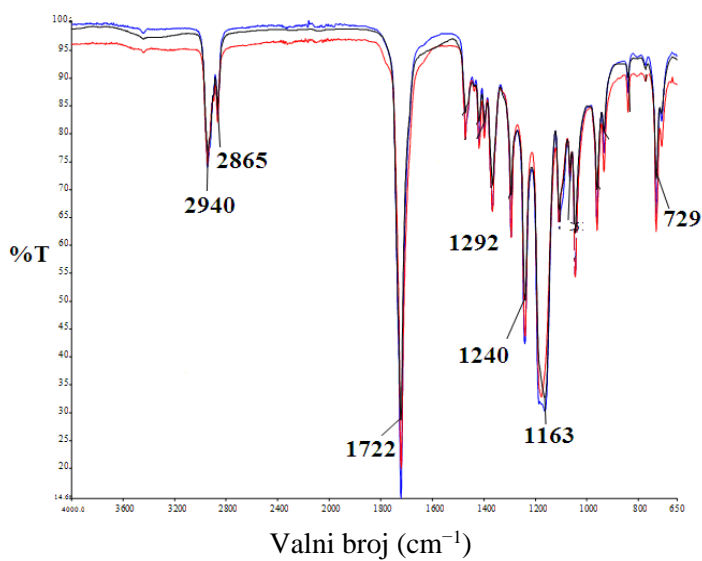


Shema 3. Norrish reakcija tipa III

Na slici 2 prikazani su FTIR spektri PCL prije i nakon 10 i 30 dana UV zračenja. Kod PCL prije kao i nakon UV zračenja primijećene su vibracijske vrpce koje odgovaraju karakterističnim vrpčama na  $2940\text{ cm}^{-1}$  i  $2865\text{ cm}^{-1}$  vezane za asimetrično i simetrično C–H istezanje veza [8],  $1722\text{ cm}^{-1}$  odgovara istezanju C=O veze, vrpca na  $1292\text{ cm}^{-1}$  odgovara istezanju asimetrične C–O–C veze i simetrične C–O–C veze na  $1163\text{ cm}^{-1}$  te na  $729\text{ cm}^{-1}$  dolazi do istezanja  $-(\text{CH}_2)-$  skupina [9]. Fotorazgradnja PCL-a dešava se preko Norrish II mehanizma na esterskoj skupini kako je prikazano na shemi 4 [10].

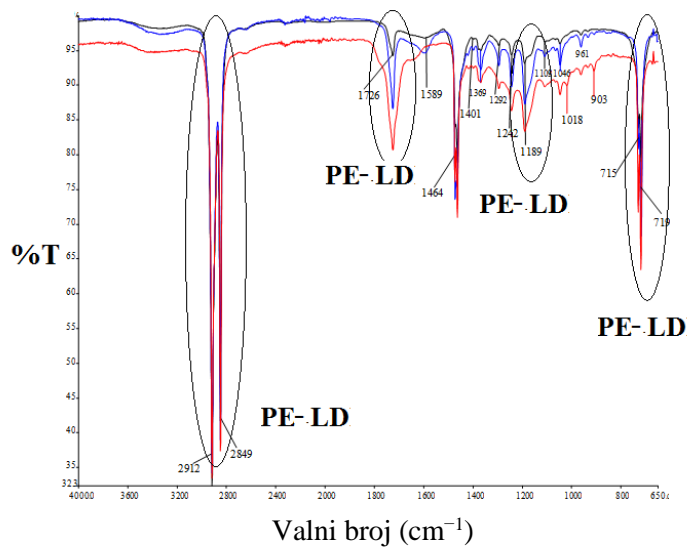


Shema 4. Norrish reakcija tipa III fotorazgradnje PCL-a

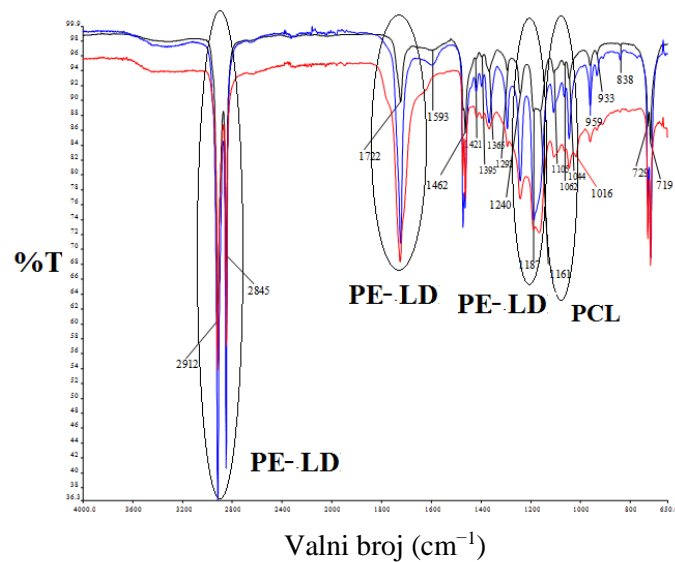


Slika 2. FTIR spektri čistog PCL **prije** UV zračenja te nakon **10** i **30** dana UV zračenja

FTIR spektri PE-LD/PCL mješavina s različitim udjelima PE-LD i PCL prije i nakon UV zračenja prikazani su na slikama 3-7. Iz spektara je vidljivo da se kod udjela PCL od 10 mas % (slika 3) i 30 mas % (slika 4) u PE-LD javljaju izrazite apsorpcijske vrpce karakteristične za PE-LD.

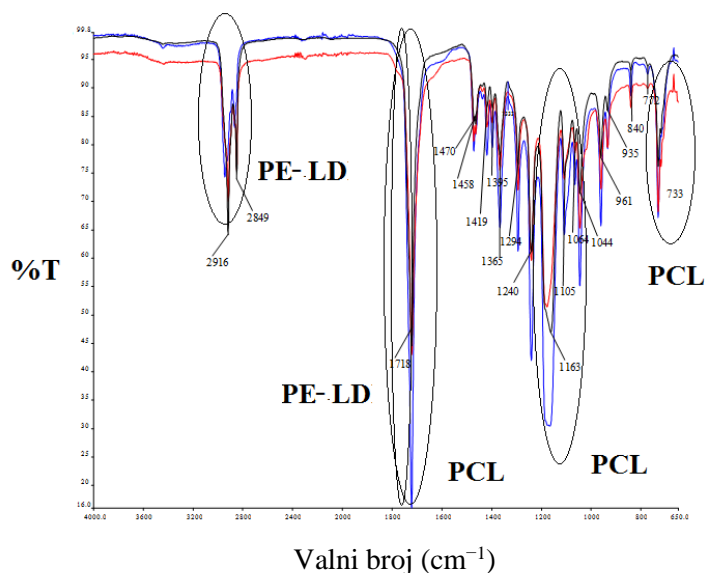


Slika 3. FT-IR-ATR spektri mješavine PE-LD/PCL 90/10 **prije** UV zračenja te nakon **10** i **30** dana UV zračenja



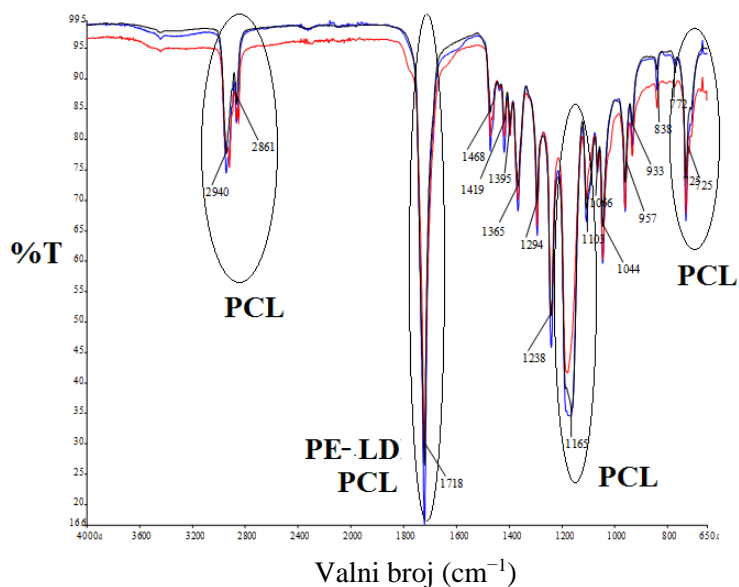
Slika 4. FT-IR-ATR spektri mješavine PE-LD/PCL 70/30 **prije** UV zračenja te nakon **10** i **30** dana UV zračenja

Kod jednakog udjela PCL i PE-LD (50 mas %, slika 5) uz apsorpcijske vrpce PE-LD uočavaju se vrpce od PCL i preklapanja vrpce PE-LD i PCL.

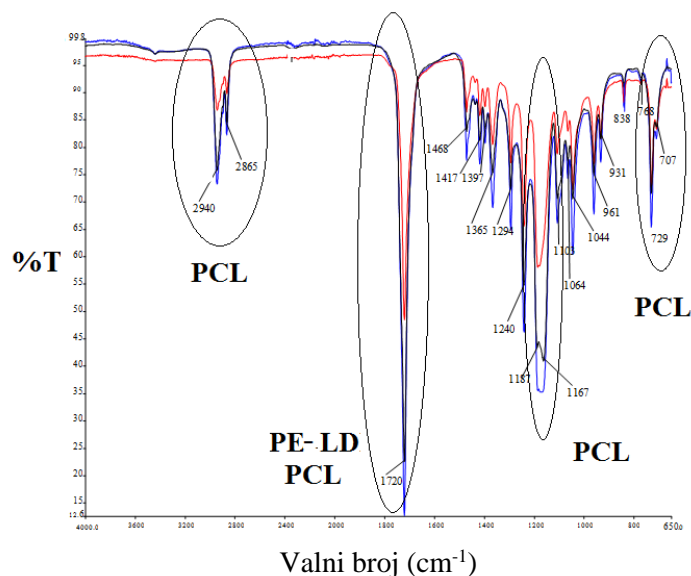


Slika 5. FT-IR-ATR spektri mješavine PE-LD/PCL 50/50 **prije** UV zračenja te nakon **10** i **30** dana UV zračenja

Na FTIR spektrima mješavina s većim udjelom PCL 70 mas % (slika 6) i 90 mas % PCL (slika 7) prevladavaju apsorpcijske vrpce karakteristične za PCL uz vrpce gdje dolazi do preklapanja PCL i PE-LD.



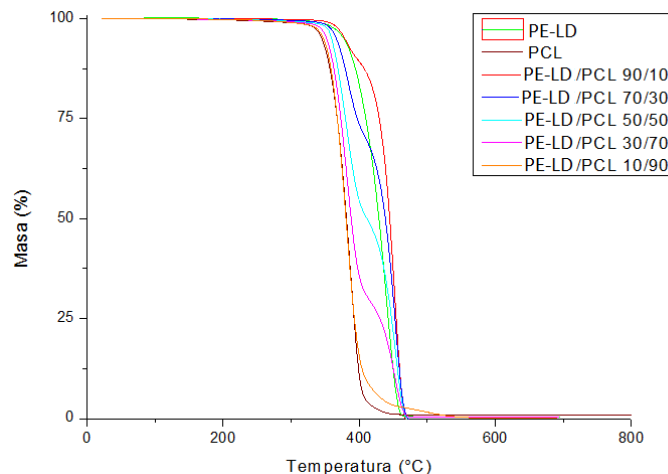
Slika 6. FT-IR-ATR spektri mješavine PE-LD/PCL 30/70 **prije** UV zračenja te nakon **10** i **30** dana UV zračenja



Slika 7. FT-IR-ATR spektri mješavine PE-LD/PCL 10/90 prije UV zračenja te nakon 10 i 30 dana UV zračenja

### 3.2. Rezultati termogravimetrijske analize

Na slici 8 prikazane su TG krivulje za uzorke čistog PE-LD, čistog PCL te njihovih mješavina u omjerima 90/10, 70/30, 50/50, 30/70 i 10/90 prije izlaganja UV zračenju. Karakteristične vrijednosti dobivene iz krivulja dane su u tablici 1.



Slika 8. TG krivulje uzoraka čistih PE-LD i PCL te PE-LD/PCL mješavina u različitim omjerima prije UV zračenja

Pojava jednog prijelaza na TG krivulji čistog PE-LD i PCL ukazuje da se toplinska razgradnja oba polimera odvija u jednom stupnju razgradnje u relativno kratkom temperaturnom području. Za razliku od čistih polimera PE-LD/PCL mješavine u različitim omjerima razgrađuju se u dva stupnja razgradnje. U mješavinama PE-LD/PCL, prvo se razgrađuje PCL (344,8 °C), a zatim PE-LD (377,0 °C). Iz tablice 1 vidljivo je da je temperaturni interval razgradnje čistog PCL manji od temperaturnog intervala razgradnje čistog PE-LD što ukazuje na veću toplinsku stabilnost čistog PE-LD. Temperatura maksimalne razgradnje čistog PE-LD iznosi 440,5 °C, što je za 52,9 °C više u odnosu na temperaturu maksimalne razgradnje čistog PCL koja iznosi 387,6 °C. Općenito je u

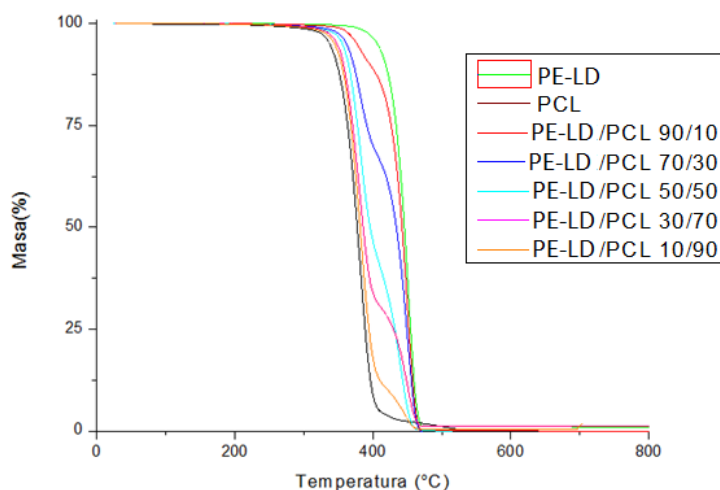
inertnoj atmosferi dušika razgradnja PE primarno vezana za nasumično cijepanje osnovnog lanca i umreživanje polimera uz radikalski mehanizam [11]. Iznad 480 °C količina čistog PE-LD je vrlo mala zbog daljnjeg pucanja lanca i nastajanja plinovitih produkata te na višim temperaturama dolazi do daljnje razgradnje PE-LD uz ostatak od 0,30 % pri 700 °C koji se može pripisati udijelu aditiva koji se razgrađuju na još višim temperaturama (antioksidans Irganox-određeno FTIR spektroskopijom). Ostatak pri 700 °C za uzorak PCL iznosi 0,91 % .

Tablica 1. Karakteristični vrijednosti očitane iz TG krivulja uzoraka prije UV zračenja

Uzorak	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{max,1}$ (°C)	$T_{max,2}$ (°C)	$\Delta m_1$ (%)	$\Delta m_2$ (%)	$T_{kon}$ (°C)	Ostatak 700°C (%)	Temperaturni interval razgradnje(°C)
PE-LD	377,0	440,5	-	94,79	-	455,7	0,30	377,0 – 455,7 (78,7)
PCL	344,8	-	387,6	-	94,13	402,9	0,91	344,8 – 402,9 (58,1)
PE-LD/PCL 90/10	378,3	383,7	453,3	6,99	90,21	464,3	0,00	378,3 – 464,3 (86,0)
PE-LD/PCL 70/30	366,0	383,4	452,9	26,27	69,28	464,9	0,00	366,0 – 464,9 (98,9)
PE-LD/PCL 50/50	359,1	381,1	453,3	47,32	48,76	465,4	0,00	359,1 – 465,4 (106,2)
PE-LD/PCL 30/70	352,0	383,2	452,2	66,49	28,21	417,5	0,39	352,0 – 417,5 (65,5)
PE-LD/PCL 10/90	347,1	381,9	415,3	86,79	8,11	403,3	0,19	347,1 – 403,3 (56,2)

Kao što je vidljivo iz TG krivulja na slici 8 i iz tablice 1 dodatkom i povećanjem udjela PCL temperatura početka razgradnje ( $T_{5\%}$ ) pomiče se na niže temperature što ukazuje na smanjenje toplinske stabilnosti PE-LD dodatkom PCL. Mješavina PE-LD/PCL 90/10 ima najvišu temperaturu početka razgradnje, u odnosu na ostale mješavine. Temperatura početka razgradnje mješavine PE-LD/PCL 90/10 iznosi 378,3 °C što je za 1,3 °C više u odnosu na čisti PE-LD. Prema tome, da se zaključiti kako je dodatak PCL u matrici PE-LD kao rezultat dao mješavinu boljih toplinskih svojstava u odnosu na čiste komponente. U prilog tome da je mješavina PE-LD/PCL 90/10 toplinski najstabilnija, idu i temperature maksimalne razgradnje pojedinih stupnjeva razgradnje. Temperature maksimalne razgradnje ove mješavine iznose 383,7 °C za prvi stupanj te 453,3 °C za drugi stupanj razgradnje. To su ujedno i najviše temperature maksimalne razgradnje u odnosu na čiste komponente te njihove mješavine. Ostataka pri 700 °C za mješavinu PE-LD/PCL 90/10 nema, što ukazuje da se pri 700 °C u potpunosti razgradila cjelokupna mješavina. Toplinski najnestabilnija mješavina je PE-LD/PCL 10/90. To je i za očekivati obzirom da je PCL toplinski nestabilniji od PE-LD. Temperatura početka razgradnje mješavine PE-LD/PCL 10/90 je 347,1 °C, a temperatura kraja razgradnje 403,3 °C. Navedene temperature čine uski (i najmanji od navedenih) temperaturni interval razgradnje što ukazuje da se mješavina PE-LD/PCL 10/90 razgradila najvećom brzinom. Osim po temperaturnom intervalu razgradnje, u prilog tome da je mješavina PE-LD/PCL 10/90 toplinski najnestabilnija ide i temperatura maksimalne razgradnje drugog stupnja koja iznosi 415,3 °C te je ujedno i najniža temperatura maksimalne razgradnje u odnosu na čiste komponente i njihove mješavine. Smanjenjem udjela PE-LD u mješavini, povećava se gubitak mase prvoga stupnja. To je i razumljivo obzirom da raste udio PCL koji se razgrađuje na nižim temperaturama od PE-LD. Suprotno, porastom udjela PCL u mješavini, smanjuje se gubitak mase drugog stupnja obzirom da se PE-LD razgrađuje na temperaturama višim od PCL. Nakon 10 dana UV zračenja (slika 9, tablica 2), najstabilnija mješavina obzirom na temperaturu početka razgradnje je mješavina PE-LD/PCL 90/10. Ta mješavina počinje se razgrađivati pri 377,4 °C, a kraj razgradnje joj je pri

431,8 °C što su najviše temperature početka i kraja razgradnje u odnosu na ostale mješavine. Toplinski najnestabilnija mješavina i to prema temperaturi početka razgradnje, je PE-LD/PCL 10/90. Ta mješavina počinje se razgrađivati na najnižoj temperaturi u odnosu na sve ostale mješavine.



Slika 9. TG krivulje uzoraka čistih PE-LD i PCL te mješavina PE-LD/PCL u različitim omjerima nakon 10 dana izlaganja UV zračenju

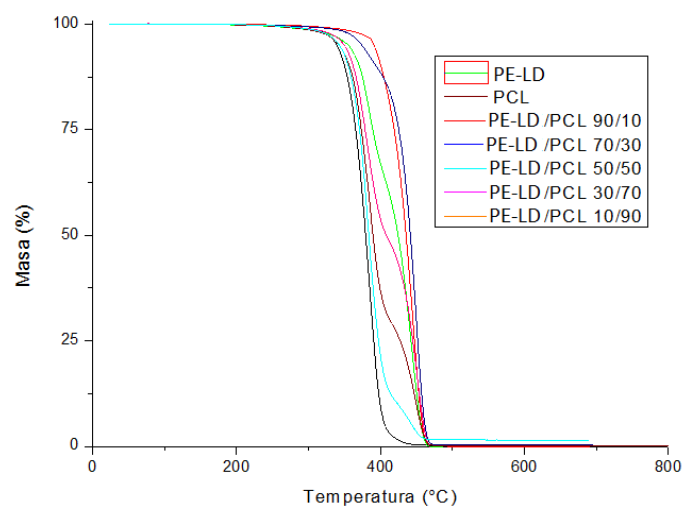
Tablica 2. Karakteristične vrijednosti očitane iz TG krivulja uzoraka nakon 10 dana UV zračenja

Uzorak	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{max,1}$ (°C)	$T_{max,2}$ (°C)	$\Delta m_1$ (%)	$\Delta m_2$ (%)	$T_{kon}$ (°C)	Ostatak 700°C (%)	Temperaturni interval razgradnje(°C)
PE-LD	407,2	451,8	-	98,89	-	463,4	1,04	407,2 – 463,4 (56,2)
PCL	337,8	-	385,4	-	99,16	397,1	0,00	337,8 – 397,1 (59,3)
PE-LD/PCL 90/10	377,4	382,4	450,2	9,67	89,98	431,8	0,00	377,4 – 431,8 (54,4)
PE-LD/PCL 70/30	362,1	381,4	450,0	27,60	67,43	433,4	0,00	362,1 – 433,4 (71,3)
PE-LD/PCL 50/50	356,3	383,3	440,4	53,69	40,87	426,7	0,00	356,3 – 426,7 (70,4)
PE-LD/PCL 30/70	348,2	380,7	450,0	64,78	29,05	403,4	1,15	348,2 – 403,4 (55,2)
PE-LD/PCL 10/90	344,4	384,9	446,0	84,66	10,09	405,1	0,32	344,4 – 405,1 (60,7)

Ostataka pri 700 °C za PCL te mješavine PE-LD/PCL u omjerima 90/10, 70/30 i 50/50 nema, stoga se da zaključiti kako su se u potpunosti razgradili.

Nakon 20 dana UV zračenja (slika 10, tablica 3), najstabilnija mješavina je PE-LD/PCL 90/10. Ta mješavina počinje se razgrađivati pri 373,7 °C što je najviša temperatura u odnosu na temperature početka razgradnje svih ostalih mješavina. Prema temperaturi početka razgradnje, najmanju toplinsku stabilnost pokazuje mješavina PE-LD/PCL 30/70 koja se počinje razgrađivati pri 342,1 °C što je najniža temperatura u odnosu na temperature početka razgradnje svih ostalih mješavina. Ostataka pri 700 °C za čisti PE-LD te mješavine PE-LD/PCL u omjerima 70/30 i 50/50 nema, što ukazuje na potpunu razgradnju.



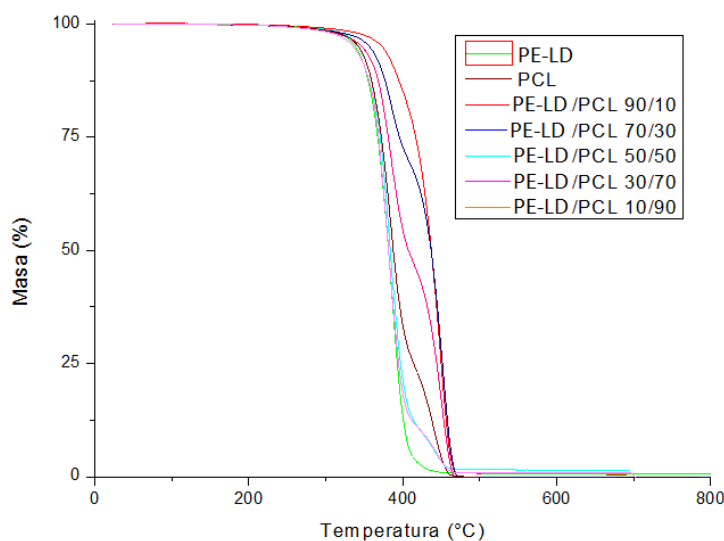


Slika 10. TG krivulje uzoraka čistih PE-LD i PCL te mješavina PE-LD/PCL u različitim omjerima nakon 20 dana izlaganja UV zračenju

Tablica 3. Karakteristične vrijednosti očitane iz TG krivulja uzoraka nakon 20 dana UV zračenja

Uzorak	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{\max,1}$ (°C)	$T_{\max,2}$ (°C)	$\Delta m_1$ (%)	$\Delta m_2$ (%)	$T_{\text{kon}}$ (°C)	Ostatak 700°C (%)	Temperaturni interval razgradnje (°C)
PE-LD	391,8	445,1	-	95,14	-	458,2	0,00	391,8 – 458,2 (66,4)
PCL	339,1	-	386,0	-	94,85	401,4	0,14	339,1 – 401,4 (62,3)
PE-LD/PCL 90/10	373,7	386,1	450,4	6,77	87,85	461,3	0,43	373,7 – 461,3 (87,6)
PE-LD/PCL 70/30	355,6	385,1	443,2	31,67	64,08	457,8	0,00	355,6 – 457,8 (102,2)
PE-LD/PCL 50/50	350,0	381,4	450,7	46,12	49,34	463,2	0,00	350,0 – 463,2 (113,2)
PE-LD/PCL 30/70	342,1	384,6	448,3	64,82	30,05	419,4	0,62	342,1 – 419,4 (77,3)
PE-LD/PCL 10/90	342,5	381,0	441,7	84,07	9,43	405,8	1,48	342,5 – 405,8 (63,3)

Nakon 30 dana UV zračenja (slika 11, tablica 4) najstabilnija mješavina obzirom na temperaturu početka razgradnje je PE-LD/PCL u omjeru 90/10. Počinje se razgrađivati pri 373,0 °C što je najveća temperatura početka razgradnje u odnosu na sve ostale mješavine. Kraj razgradnje mješavine PE-LD/PCL 90/10 je pri temperaturi od 461,5 °C.



Slika 11. TG krivulje uzoraka čistih PE-LD i PCL te mješavina PE-LD/PCL u različitim omjerima nakon 30 dana izlaganja UV zračenju

Tablica 4. Karakteristične vrijednosti očitane iz TG krivulja uzoraka nakon 30 dana UV zračenja

Uzorak	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{\max,1}$ (°C)	$T_{\max,2}$ (°C)	$\Delta m_1$ (%)	$\Delta m_2$ (%)	$T_{\text{kon}}$ (°C)	Ostatak 700°C (%)	Temperaturni interval razgradnje (°C)
PE-LD	399,3	450,0	-	94,46	-	461,5	0,58	399,3 – 461,5 (62,2)
PCL	338,1	-	386,7	-	94,29	403,6	0,73	338,1 – 403,6 (65,5)
PE-LD/PCL 90/10	373,0	383,7	450,5	13,54	80,99	461,5	0,49	373,0 – 461,5 (88,5)
PE-LD/PCL 70/30	355,8	384,5	452,1	26,27	69,11	464,2	0,00	355,8 – 464,2 (108,4)
PE-LD/PCL 50/50	345,8	384,1	451,1	47,50	48,74	463,1	0,00	345,8 – 463,1 (117,3)
PE-LD/PCL 30/70	341,6	385,1	438,8	70,38	25,78	416,5	0,00	341,6 – 416,5 (74,9)
PE-LD/PCL 10/90	335,3	381,9	446,3	83,76	10,41	404,8	0,90	335,3 – 404,8 (69,5)

#### 4. ZAKLJUČAK

Cilj ovoga rada bio je pripremiti PE-LD/PCL mješavine u različitim omjerima (100/0, 90/10, 70/30, 50/50, 30/70, 10/90 i 0/100 mas %) i odrediti utjecaj vremena UV razgradnje (10, 20 i 30 dana) na toplinsku stabilnost mješavina. Promjene u strukturi mješavina nakon izlaganja UV zračenju određena je FTIR spektroskopijom dok je karakterizacija toplinske stabilnosti PE-LD/PCL mješavina provedena TG analizom. FTIR spektroskopijom dokazano je nestajanje postojećih i nastajanje novih apsorpcijskih vrpca ovisno o vremenu UV zračenja. Djelovanjem UV zračenja dolazi do fotokatalitičke razgradnje PE-LD uslijed direktne apsorpcije fotona na površini PE lanca što ima za posljedicu pucanje lanca, grananje, umrežavanje i reakcije oksidacije. Na FTIR spektrima PE-LD/PCL mješavina s većim udjelom PCL uočava se smanjenje karakterističnih apsorpcijskih vrpca nakon 10 i 30 dana UV zračenja. Termogravimetrijskom analizom dokazalo se smanjenje toplinske stabilnosti PE-LD/PCL mješavina dodatkom PCL. Kod čistog PCL i PE-LD/PCL mješavina, porastom vremena razgradnje dolazi do smanjenja toplinske stabilnosti. Mješavina PE-LD/PCL u omjeru 90/10 mas % pokazuje najbolju toplinsku stabilnost prije UV zračenja, kao i nakon 10, 20 i 30 dana UV zračenja.

#### 5. LITERATURA

- [1] Y. Ikada, H. Tsuji, *Macromol Rapid Commun* 21 (2000) 117–132.
- [2] G. Kale, T. Kijchavengkul, R. Auras, M. Rubino, S.E. Selke, C.P. Singh . *Macromol Biosci* 7(3) (2007) 255–77.
- [3] P. Gijsman, *Polym Degrad Stab* 65 (1999) 433–441.
- [4] J.F. Rabek In: *Photostabilization of polymers*. London and New York: Elsevier Applied Science, 1990.
- [5] L. Guadagno, C. Naddeo, V. Vittoria, G. Camino, C. Cagnani,. *Polym Degrad Stab* 72 (1) (2001) 175–186.
- [6] F. Khabbaz, A.C. Albertsson, S. Karlsson *Polym Degrad Stab* 61(1998) 229–342.
- [7] K. Tibor *Polymer Degradation*. New York: Van Nostrand Reinhold Company;1983.
- [8] T. S. Petrova, N. Manolova, I. Raskov, S. Li, M. Vert, *Poly Int* 45 (1998) 419.
- [9] N. Huang, M. Vert, *Macromol Chem Phys* 204 (2003) 1994–2001.
- [10] E. Ikada, *J Photo Polym Sci Technol* 10 (1997) 265–270.
- [11] H. Hinsken, S. Moss, J.R. Pauquet, H. Zweifel *Polym Degrad Stab* 34 (1991) 279–293.

# ISTRAŽIVANJE TOPLINSKIH SVOJSTAVA POLIMERNIH MATERIJALA KORIŠTENIH U ADITIVNOJ PROIZVODNJI

## THERMAL PROPERTIES OF POLYMER MATERIALS USED IN ADDITIVE MANUFACTURING

Marija Lukić, Domagoj Vrsaljko

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

### Sažetak

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

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

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

### 1. UVOD

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

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

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

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

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

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

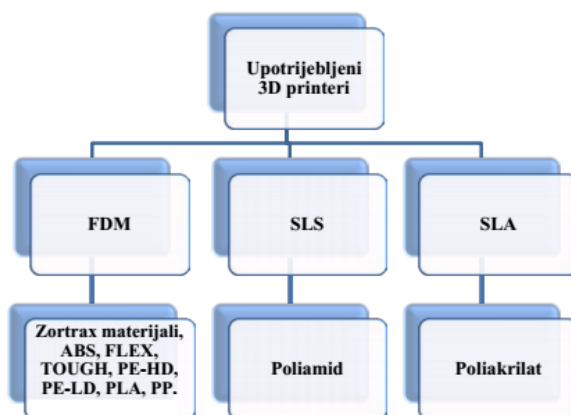
Razvijeni postupci aditivne proizvodnje za 3D tiskanje uključuju postupke fotopolimerizacije (stereolitografija-SLA, engl. *Stereolithography*), selektivnog laserskog srašćivanja (SLS, engl. *Selective Laser Sintering*) i taložnog očvršćivanja (FDM, engl. *Fused Deposition Modeling*) [3].

Iako u samom oblikovanju proizvoda pomoću CAD softwera nema ograničenja, granice postavljaju dostupni materijali od kojih se predmeti izrađuju, tj. njihova fizikalna i kemijska svojstva. Budući da svaki polimer ima karakterističnu kemijsku strukturu te zbog toga i različita svojstva, u ovom radu ispitana su toplinska svojstva komercijalno dostupnih polimernih materijala za aditivnu proizvodnju primjenom razlikovne pretražne kalorimetrije (DSC, engl. *Differential Scanning Calorimetry*). Poznavanje toplinskih svojstava postojećih materijala omogućuje razvoj novih materijala za 3D tiskanje. Novo razvijeni materijali za 3D tiskanje materijala bi trebali biti otporni na utjecaj kemikalija (kiselina, lužina i organskih otapala), ali i biti dovoljno prilagodljivi tako da se u njih mogu dodavati funkcionalni dodatci poput fotokatalizatora (npr. titanijevog dioksida, TiO<sub>2</sub>) i senzorskih komponenti.

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

## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

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



Slika 1. Podjela tehnologija 3D tiskanja i ispitani materijali

Tablica 1. Ispitani polimerni materijali i njihovi proizvođači

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

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

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

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

Režim zagrijavanja i hlađenja:

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

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

Režim zagrijavanja i hlađenja PLA do  $200 \text{ °C}$ :

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

Stabilizacija: pri  $20 \text{ °C}$ , 3 min

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



Slika 2. Razlikovni pretražni kalorimetar Mettler Toledo DSC 823e

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

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

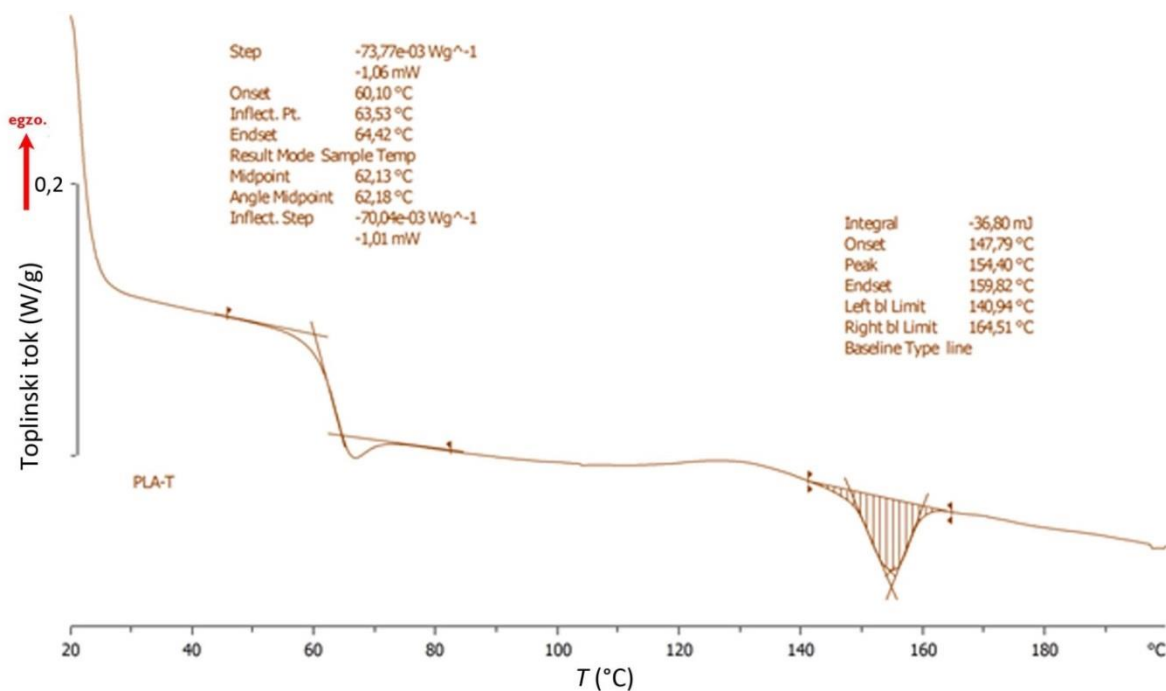
### 3. REZULTATI I RASPRAVA

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

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

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

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

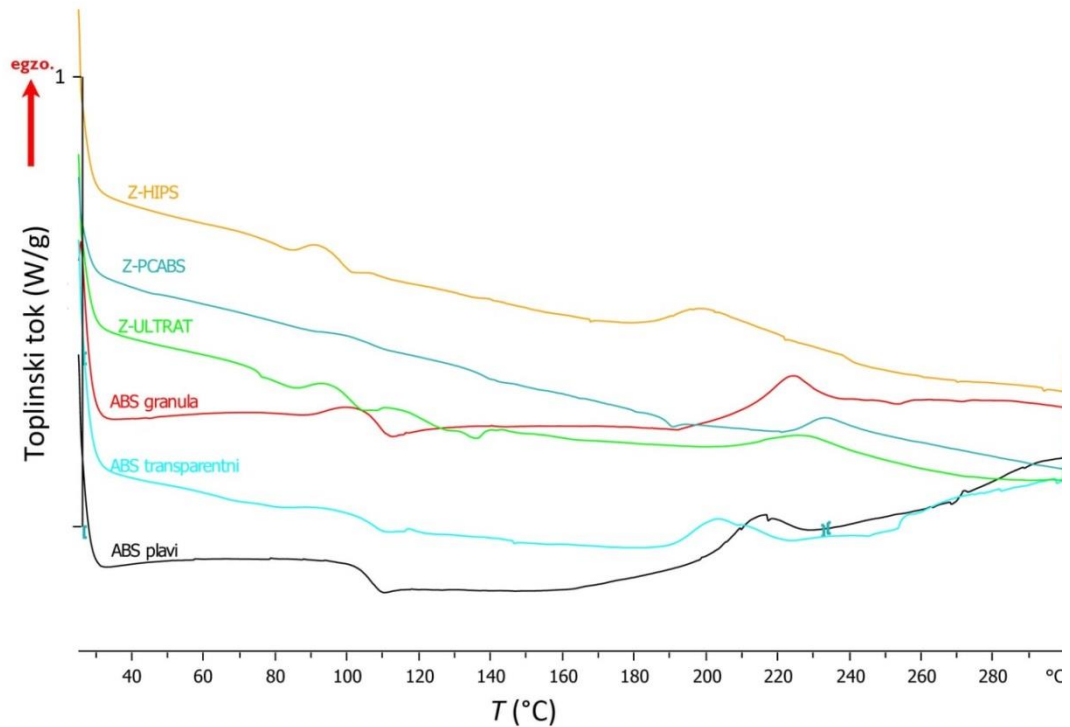


Slika 3. Primjer određivanja karakterističnih temperatura na primjeru PLA-T u 2. ciklusu zagrijavanja i hlađenja

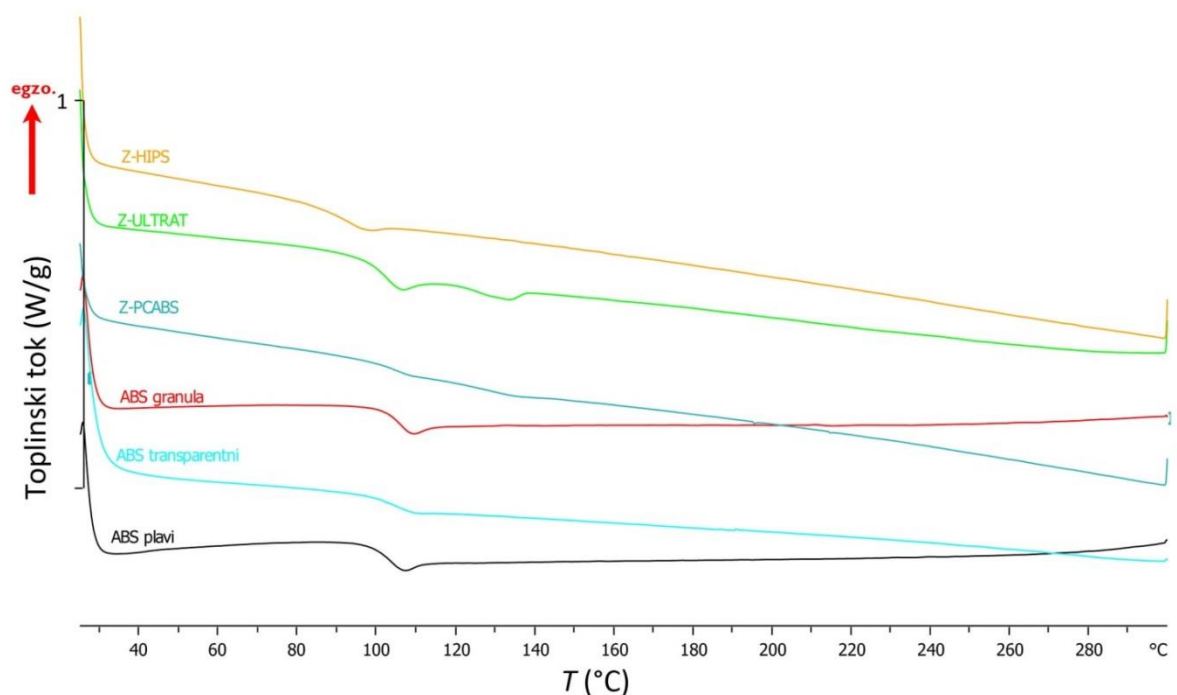


Kod polimernih materijala na osnovi ABS-a prikazanih na slikama 4 i 5 uočavaju se samo staklasti prijelaz u oba ciklusa zagrijavanja i hlađenja što potvrđuje da se radi o amorfnom materijalu. Vrijednosti staklišta prikazane su u tablici 4 i kreću se oko literaturne vrijednosti ABS polimera, 105 °C (tablica 3).

Povećanje staklišta i odstupanje od literaturne vrijednosti uočava se kod polimernog materijala Z-PCABS što se može objasniti dodatkom 30 % do 35 % polikarbonata u ABS matricu (sastav tablica 2). Staklište polimernog materijala Z-HIPS odgovara literaturnoj vrijednosti staklišta polistirena visoke udarne žilavosti (tablica 3), uz neznatno nižu vrijednost  $T_g$  zbog dodataka prisutnih u polimernoj matrici.



Slika 4. DSC termogrammi prvog zagrijavanja za polimerne materijale na osnovi ABS-a i HIPS-a



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

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

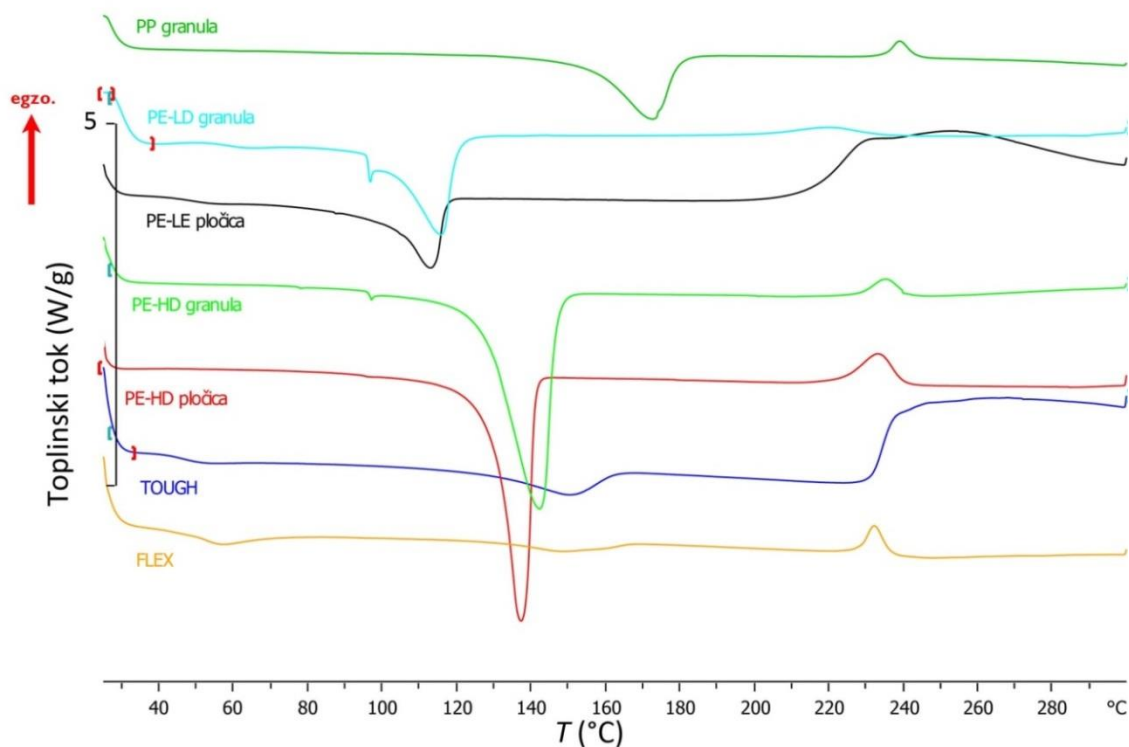
Uzorak	1. ciklus		2. ciklus	
	Staklište $T_g$ (°C)	Uzorak	Staklište $T_g$ (°C)	Uzorak
Z-HIPS	97	Z-HIPS	86	
Z-PCABS	187	Z-PCABS	106	
Z-ULTRAT	100	Z-ULTRAT	98	
Z-ABS plavi	105	Z-ABS plavi	101	
Z-ABS transparentni	105	Z-ABS transparentni	102	
ABS granula	107	ABS granula	106	

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

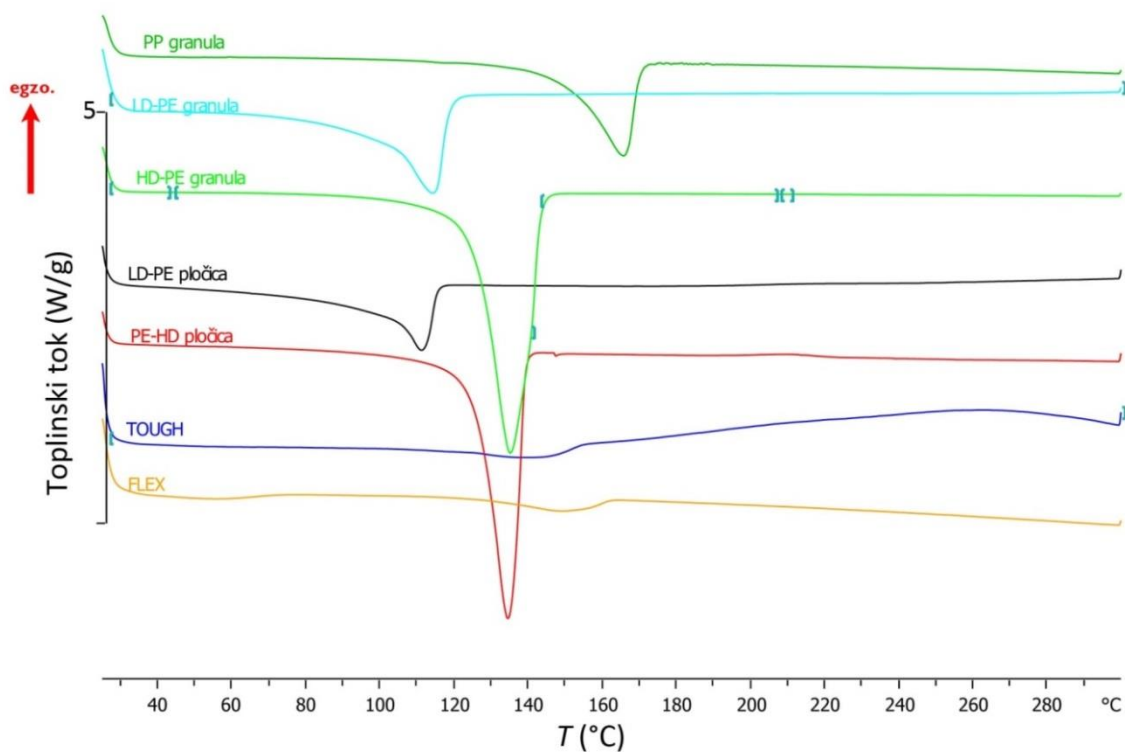
Istraživanjem toplinskih svojstava polimernih materijala na osnovi poliolefina dobivene su vrijednosti tališta i kristališta (tablica 5) koje odgovaraju literaturnim navodima u oba ciklusa zagrijavanja i hlađenja prikazanih na slikama 6 i 7. Staklišta ovih polimera nalaze se pri temperaturama nižim od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

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

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



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

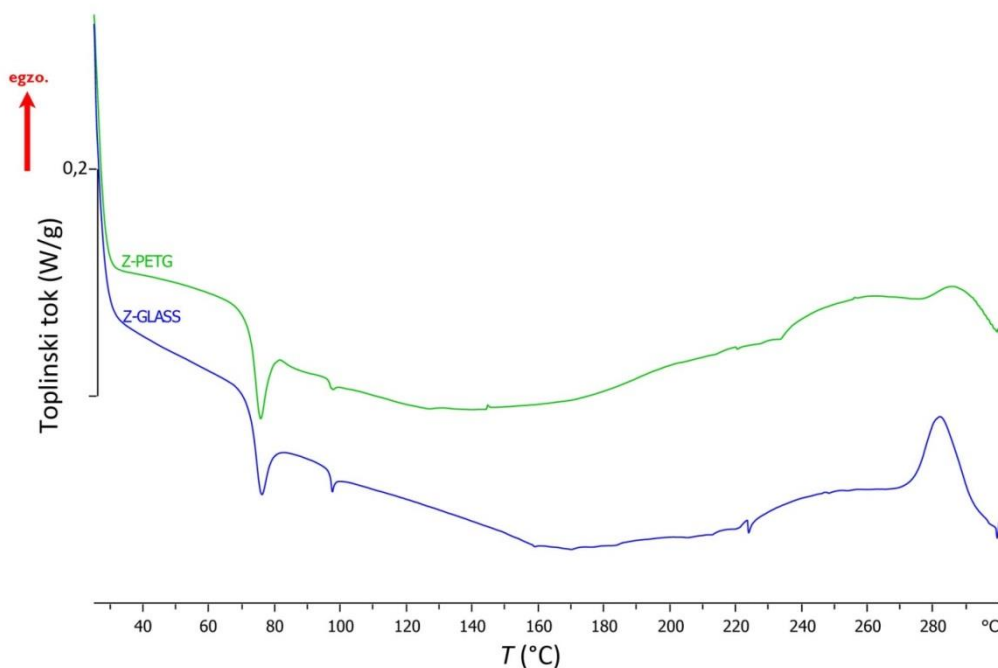


Slika 7. DSC termogrami drugog zagrijavanja za polimerne materijale na osnovi poliolefina (PE i PP)

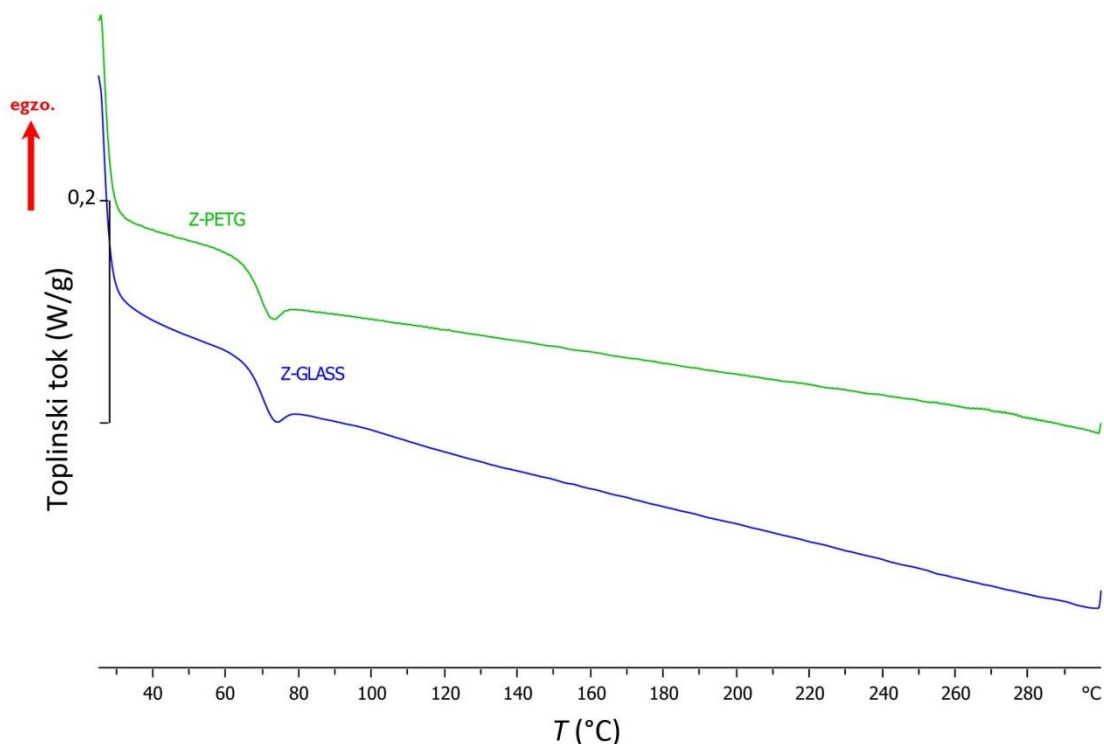
Tablica 5. Toplinske karakteristike polimernih materijala na osnovi PE-a i PP-a dobivenih u 1. i 2. ciklusu zagrijavanja

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

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



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

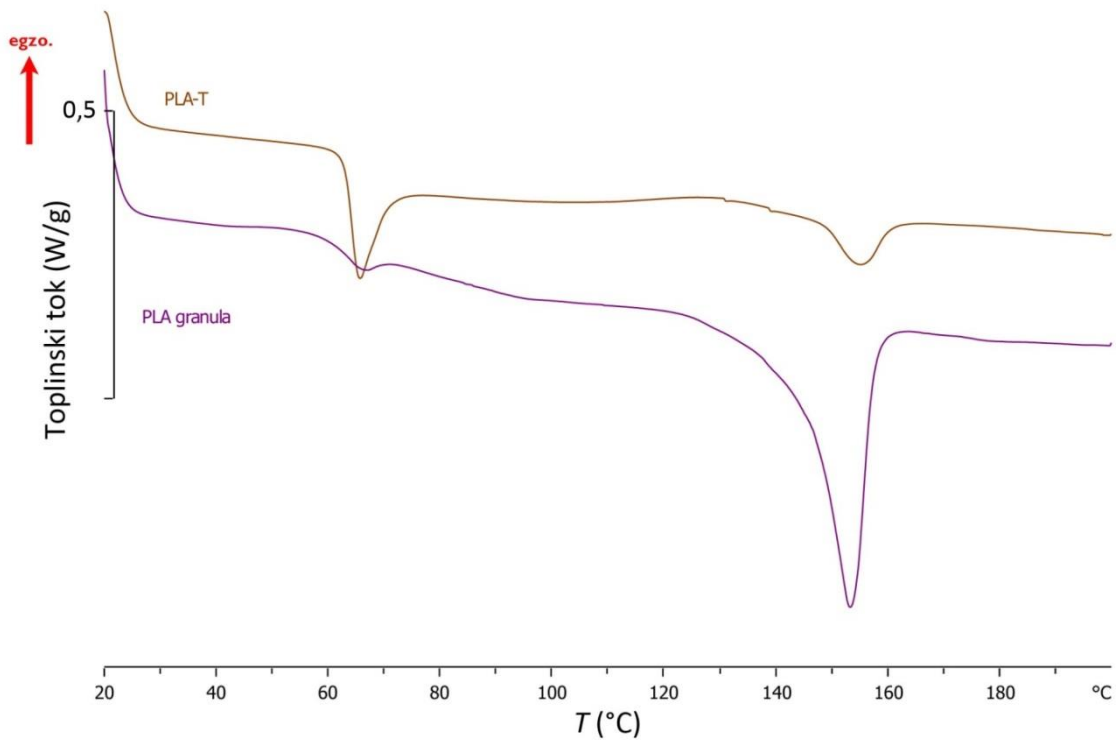


Slika 9. DSC termgrami drugog zagrijavanja za polimerne materijale na osnovi PETG-a

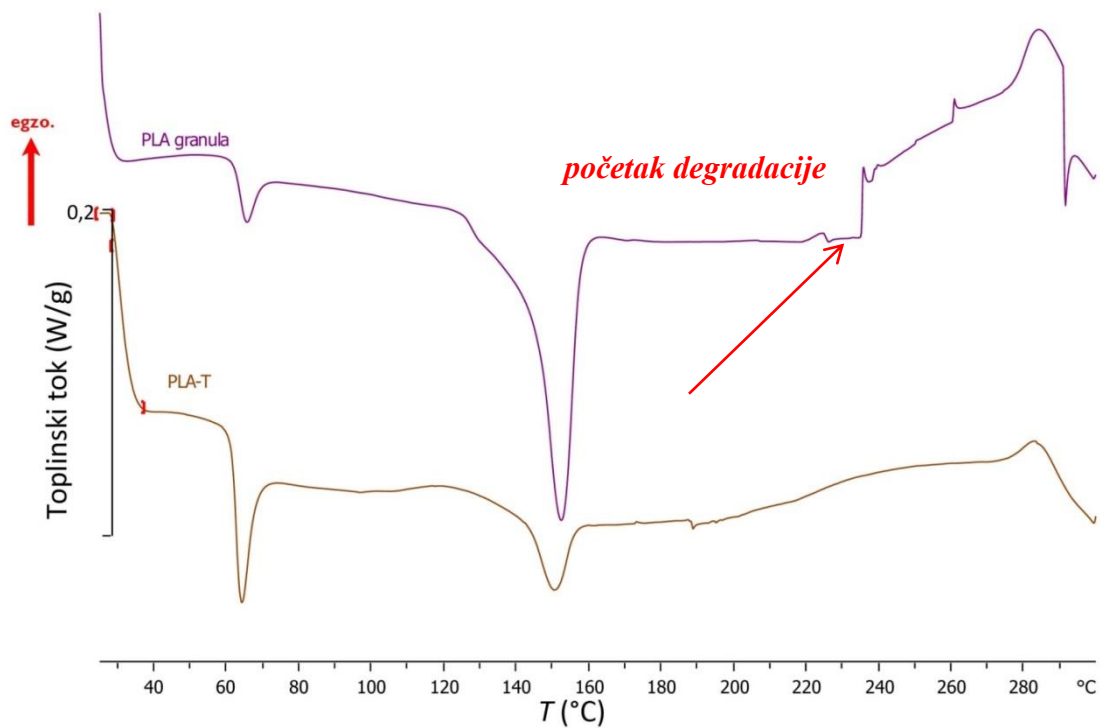
Tablica 6. Toplinske karakteristike polimernih materijala na osnovi PETG-a dobivenih u 1. i 2. ciklusu zagrijavanja

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

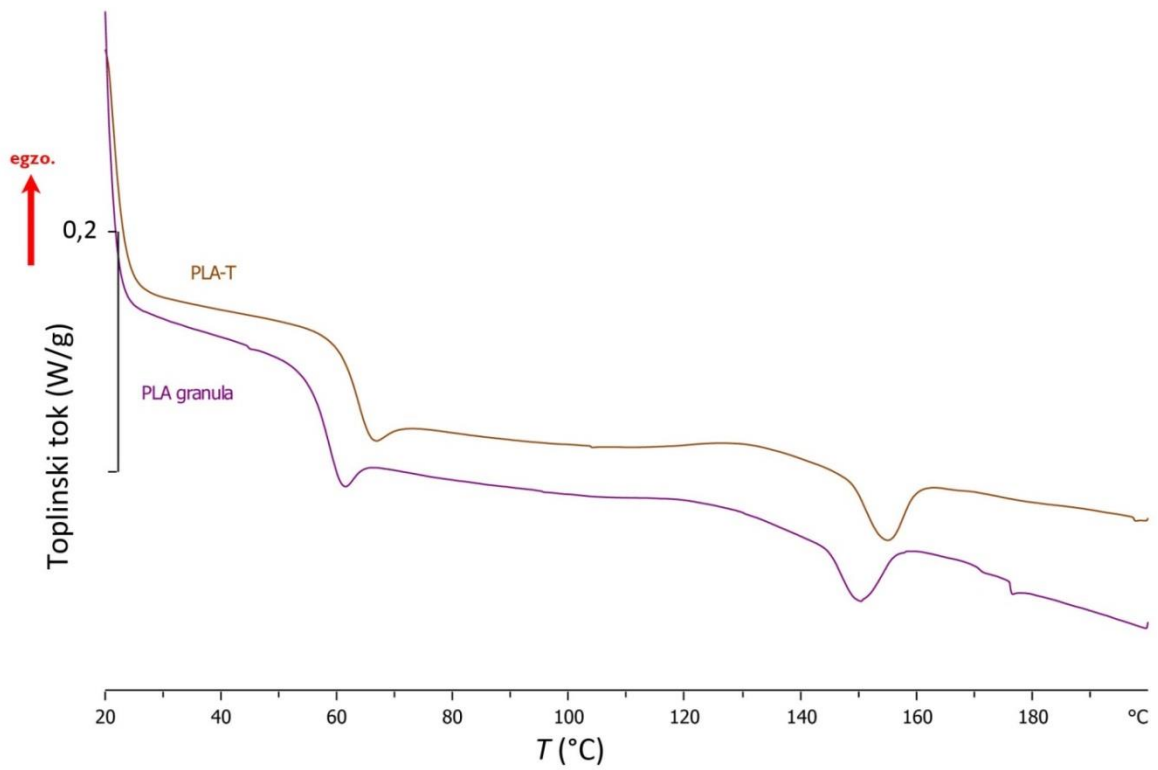
Polimerni materijal na osnovi PLA ispitan je u dva režima zagrijavanja i hlađenja, do 300 °C (slika 11) i do 200 °C (slika 10). Pri temperaturama višim od 240 °C dolazi do degradacije (slika 11) stoga je mjerenje ponovljeno zagrijavanjem uzorka do 200 °C (slika 12). Toplinske karakteristike prikazane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



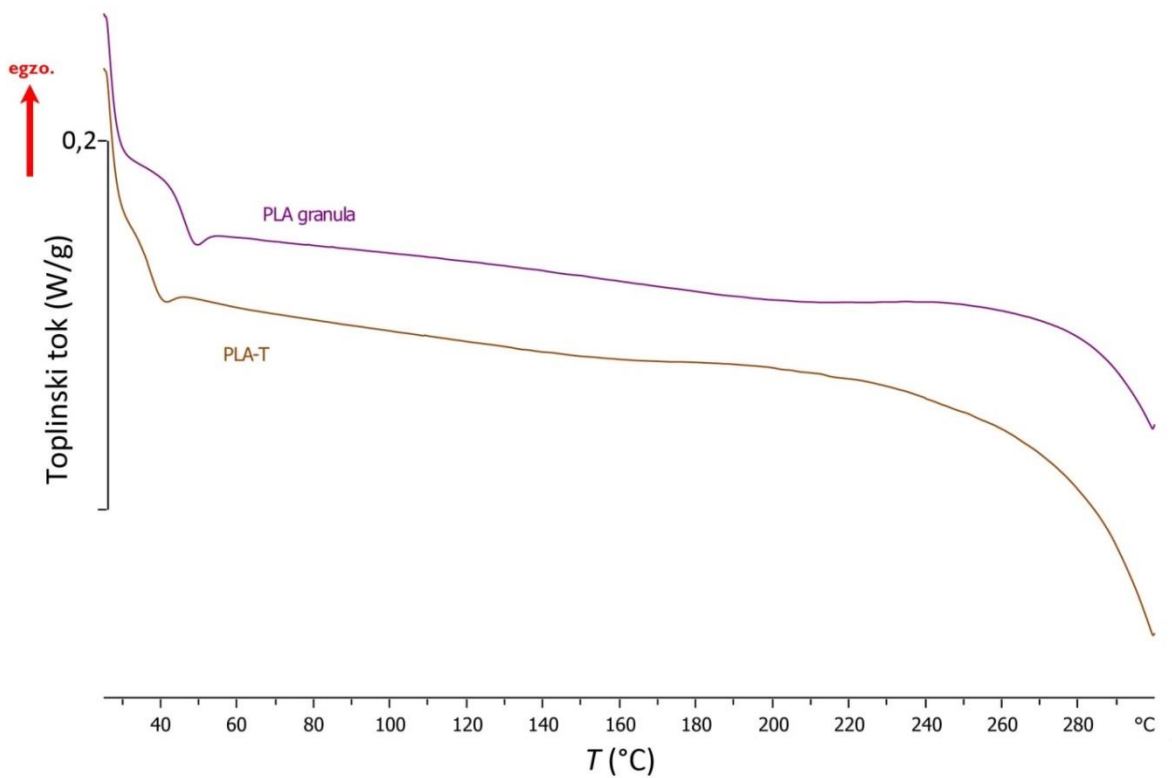
Slika 10. DSC termogrami prvog zagrijavanja do 200 °C za polimerne materijale na osnovi PLA



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



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

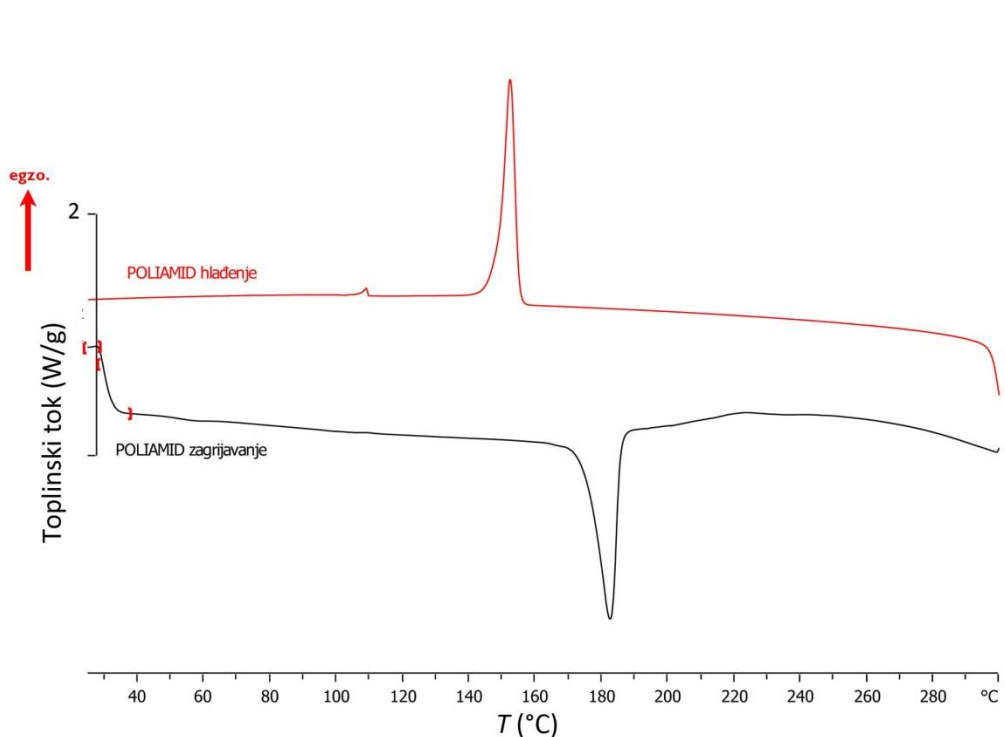


Slika 13. DSC termogrami drugog zagrijavanja za polimerne materijale na osnovi PLA-a

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

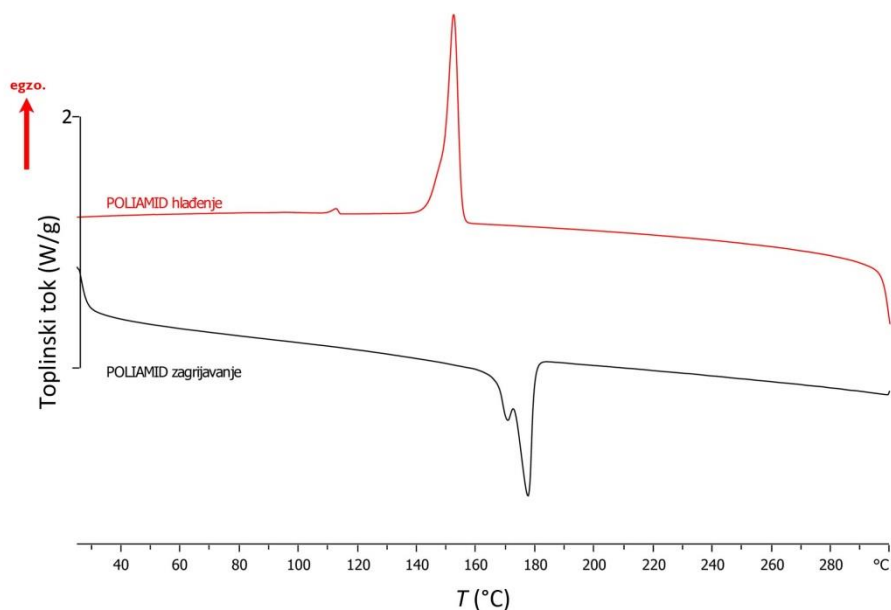
Uzorak	1. ciklus			2. ciklus		
	Staklište $T_g$ (°C)	Taljenje $T_m$ (°C) $\Delta H_m$ (J g <sup>-1</sup> )		Staklište $T_g$ (°C)	Taljenje $T_m$ (°C) $\Delta H_m$ (J g <sup>-1</sup> )	
PLA 200 °C	68	153	-30,4	70	149	-2,7
PLA-T 200 °C	63	155	-4,2	62	154	-2,6
PLA 300 °C	46	/	/	45	/	/
PLA-T 300 °C	37	/	/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

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



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

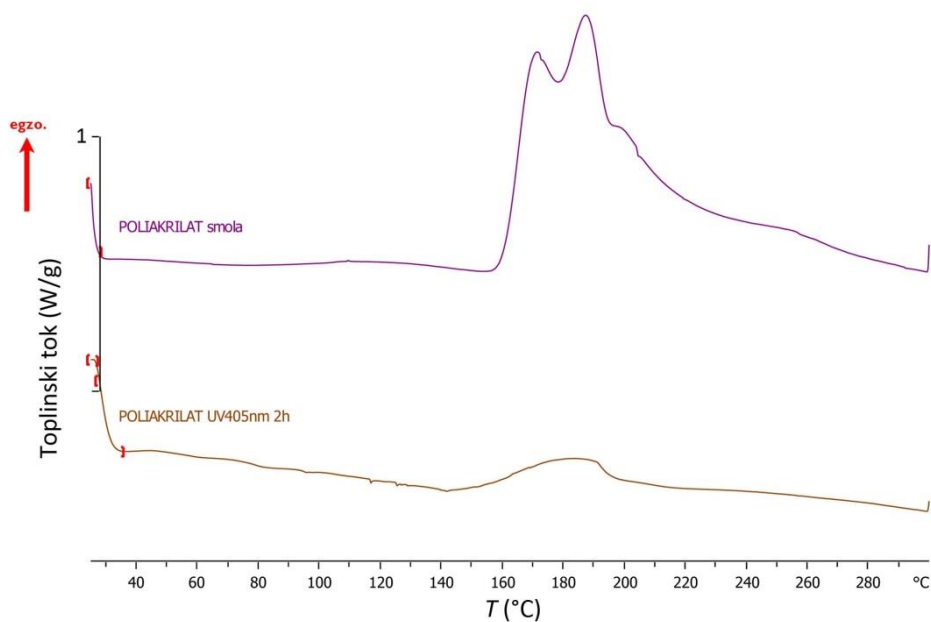




Slika 15. DSC termogrami drugog zagrijavanja i drugog hlađenja polimernog materijala na osnovi PA

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

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



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

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

#### 4. ZAKLJUČAK

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

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

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

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

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

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

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

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

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

#### 5.LITERATURA

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

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

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

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

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

### Sažetak

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

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

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

### 1. UVOD

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

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

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

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

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

Aditivnu proizvodnju možemo definirati kao dio proizvodnog strojarstva koji se bavi izradom proizvoda povezivanjem čestica materijala, a sam proces započinje konstruiranjem željenog predmeta u obliku CAD modela ili digitaliziranjem prostornog oblika na temelju kojeg se vrši ispis. 3D tiskanje se može koristiti za izradu modela gotovo bilo kojeg oblika i kompleksnosti obradom materijala koji se nalazi u obliku krutine, praha ili kapljevine. Danas se aditivna tehnologija ponajviše primjenjuje u proizvodnji raznih prototipova i kalupa, elektroničkoj industriji, medicini i stomatologiji za proizvodnju proteza i implantata, zrakoplovnoj i automobilskoj industriji, građevini itd [12, 13].

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

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

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

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

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

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

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

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

## **2. MATERIJALI I METODE**

### **2.1. Ispitivani polimerni materijali**

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

### **2.2. Uredaji**

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

### **2.3. Ispitivanje mehaničkih i fizikalno-kemijskih svojstava**

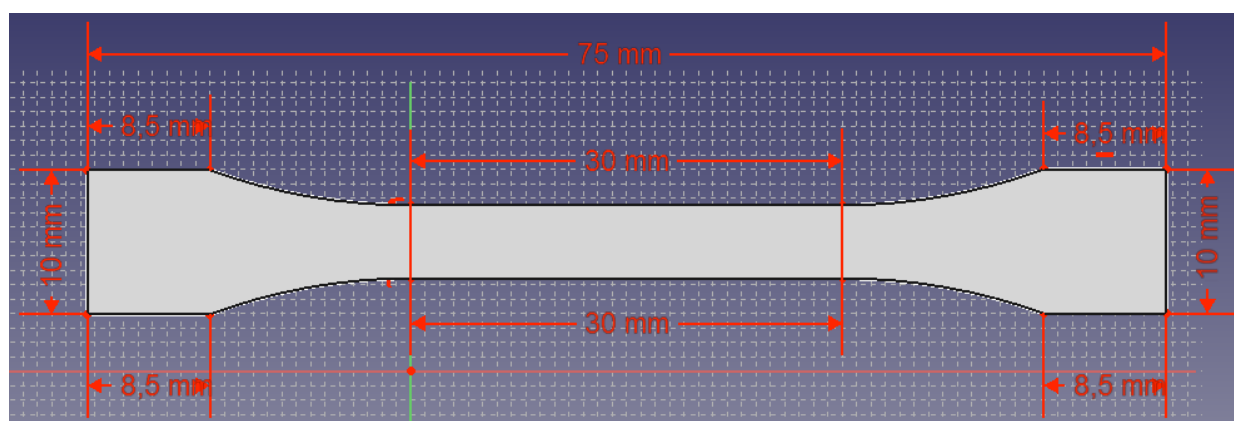
#### **2.3.1. Ispitivanje mehaničkih svojstava**

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

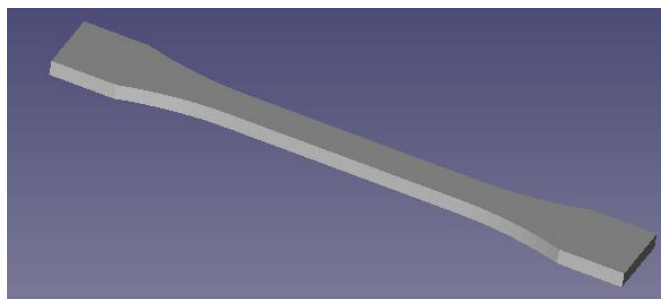
Tablica 1. Deklarirani sastav proizvođača Zortrax [21]

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

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



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



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



Slika 3. Ispitne epruvete izrađene na FDM pisaču

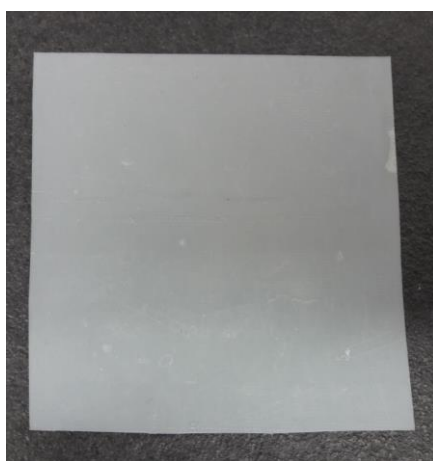
### 2.3.2. Ispitivanje kemijske otpornosti - test bubrenja

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

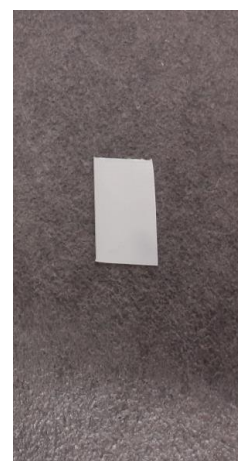
Prije testa bubrenja pločice su vagane (početna masa uzorka), zatim je po jedna pločica stavljana u bočicu s odgovarajućim otapalom. Nakon toga, pločice su vagane u vremenskim intervalima od 15 min, 45 min, 105 min, 165 min i 1440 min (24 h) nakon uranjanja pločice u otapalo. Prije vaganja pločice su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



Slika 4. Polimerni filamenti



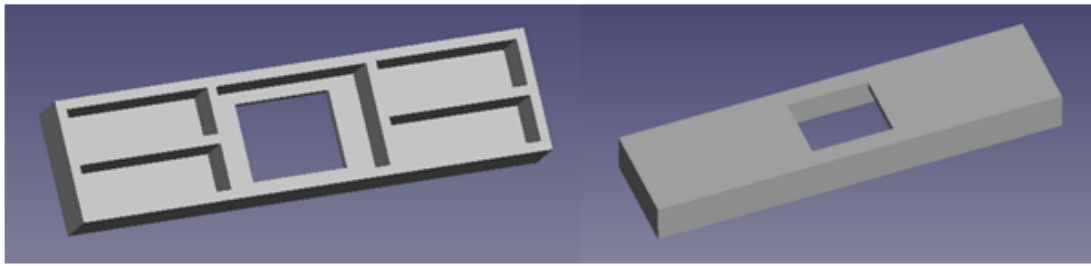
Slika 5. Uzorak oblika kvadra



Slika 6. Ispitna pločica

### 2.3.3. Ispitivanje dimenzijskih parametara modela izrađenih FDM postupkom

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



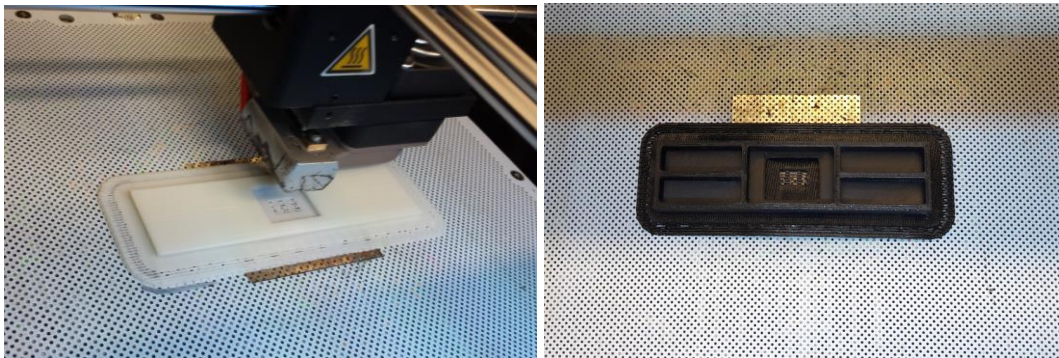
Slika 7. Referentni model (obje strane)

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

Tablica 2. Dimenzije referentnog modela

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

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



Slika 8. Tiskanje referentnih modela





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

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

### 3. REZULTATI I RASPRAVA

#### 3.1. Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava

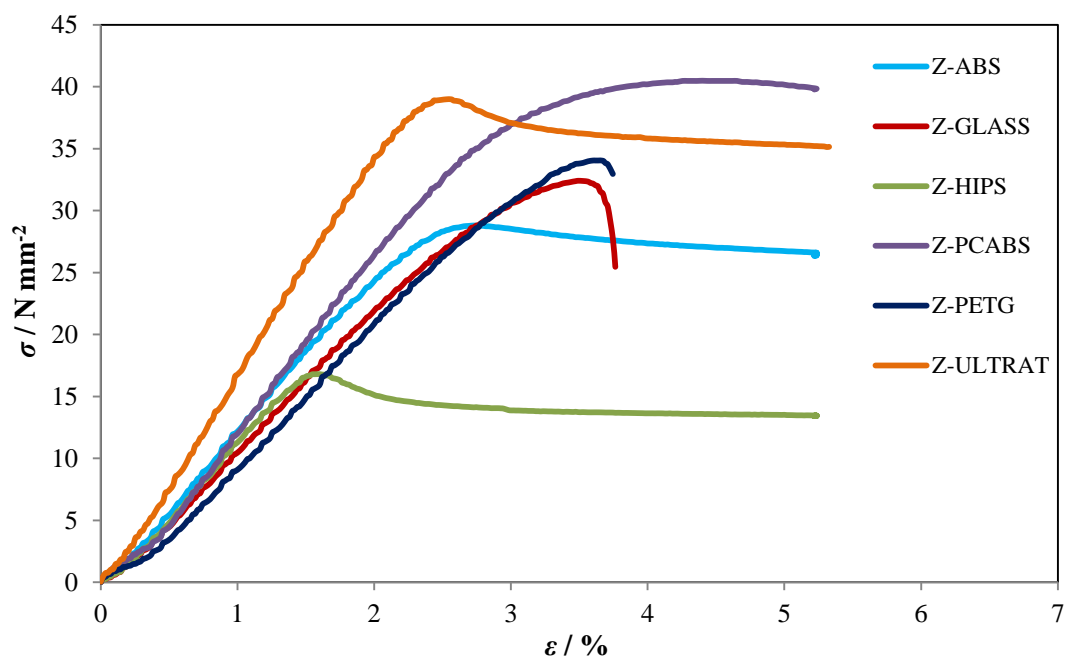
Rezultati mehaničkih ispitivanja epruveta tiskanih na FDM pisaču (Zortrax materijali), a određeni rasteznim ispitivanjem na kidalici dani su u tablici 3.

Tablica 3. Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava ispitivanih materijala

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

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

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



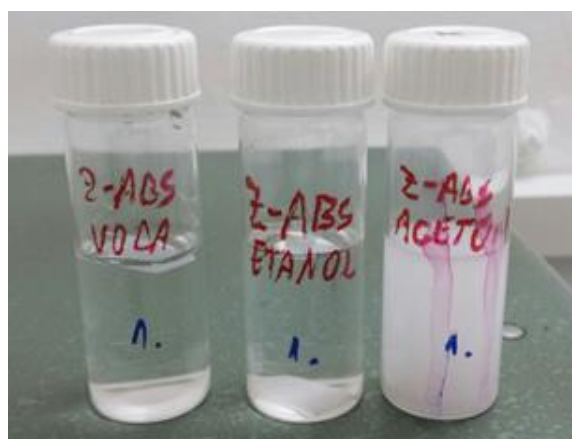
Slika 10. Grafički prikazi ovisnosti naprežanja o istezanju Zortrax-ovih materijala

### 3.2. Rezultati testa bubrenja

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

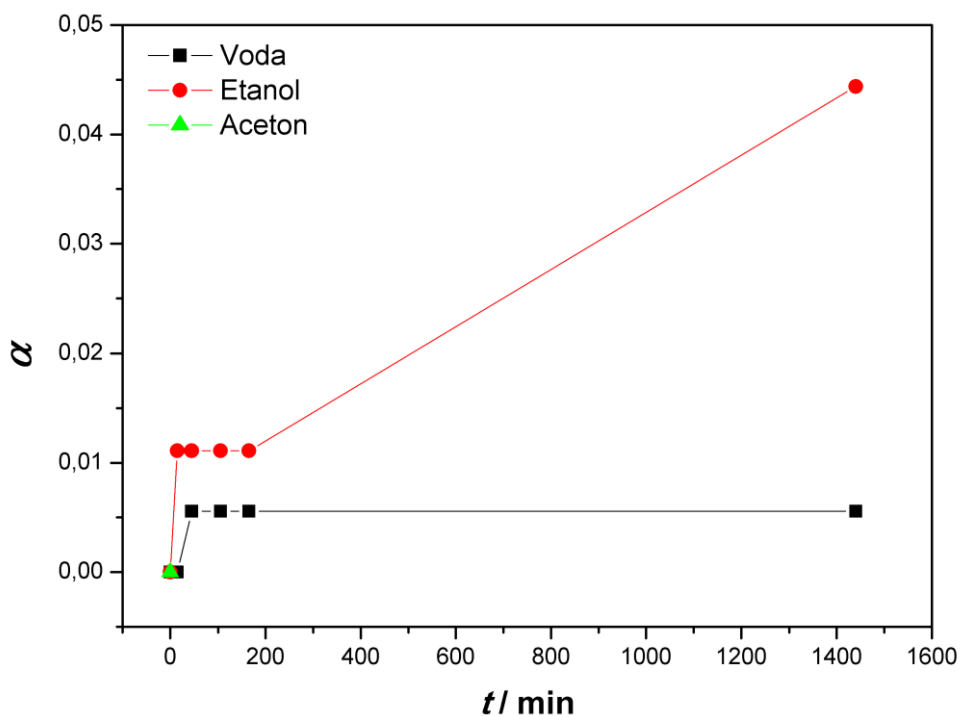
Tablica 4. Rezultati testa bubrenja za Z-ABS

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



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

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



Slika 12. Grafički prikaz procesa bubrenja materijala Z-ABS

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

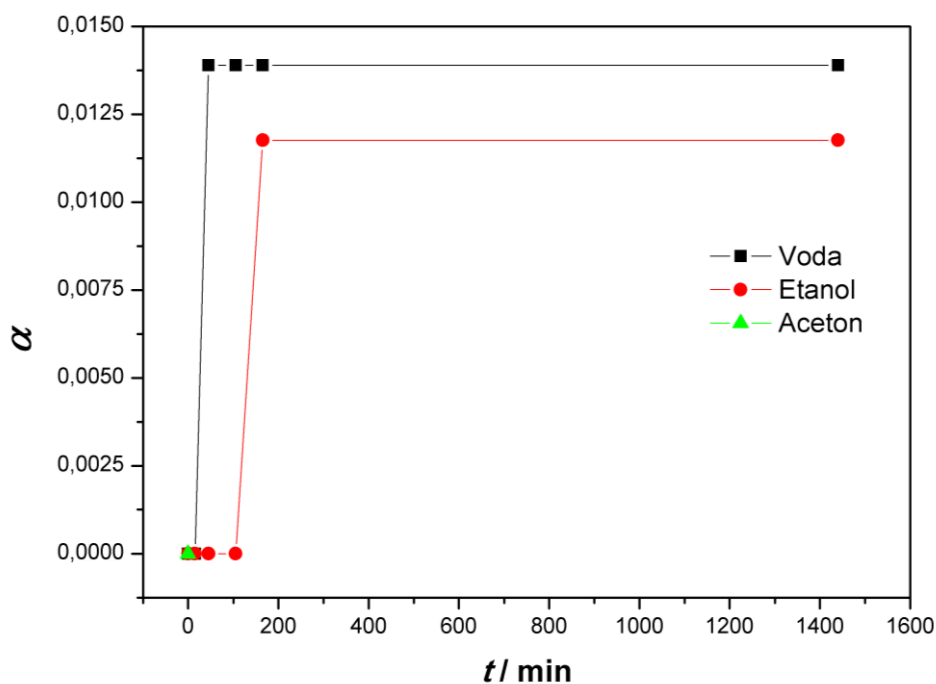
Tablica 5. Rezultati testa bubrenja za Z-ULTRAT

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



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

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



Slika 14. Grafički prikaz procesa bubrenja materijala Z-ULTRAT

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

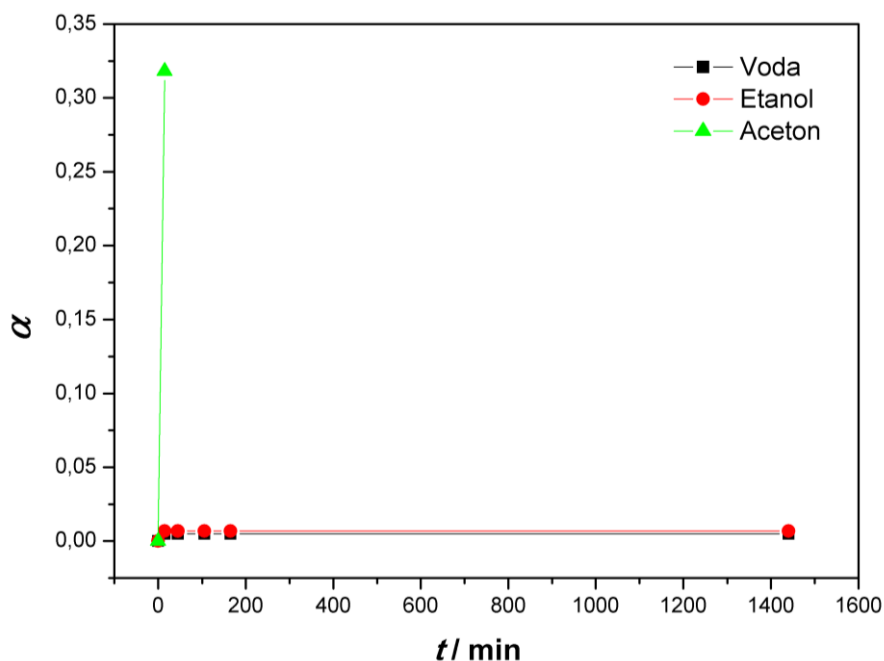
Tablica 6. Rezultati testa bubrenja za Z-PCABS

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



Slika 15. Ponašanje materijala Z-PCABS u acetonu

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



Slika 16. Grafički prikaz procesa bubrenja materijala Z-PCABS

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

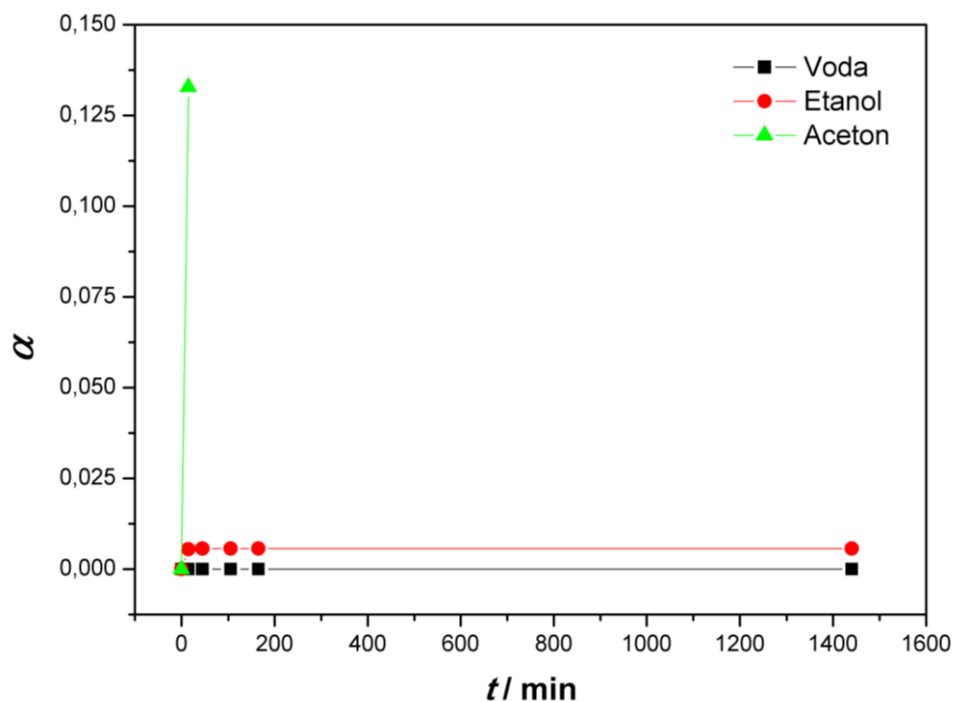
Tablica 7. Rezultati testa bubrenja za Z-HIPS

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



Slika 17. Ponašanje materijala Z-HIPS u acetonu

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

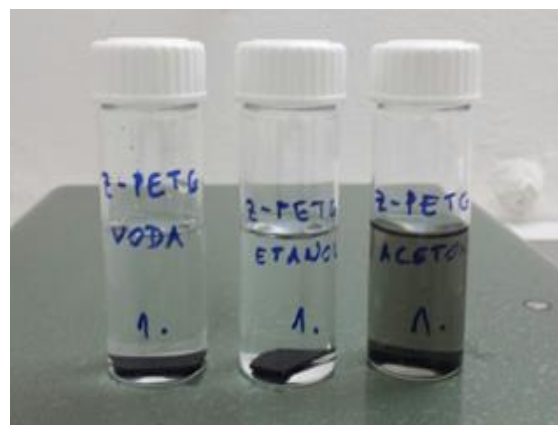


Slika 18. Grafički prikaz procesa bubrenja materijala Z-HIPS

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

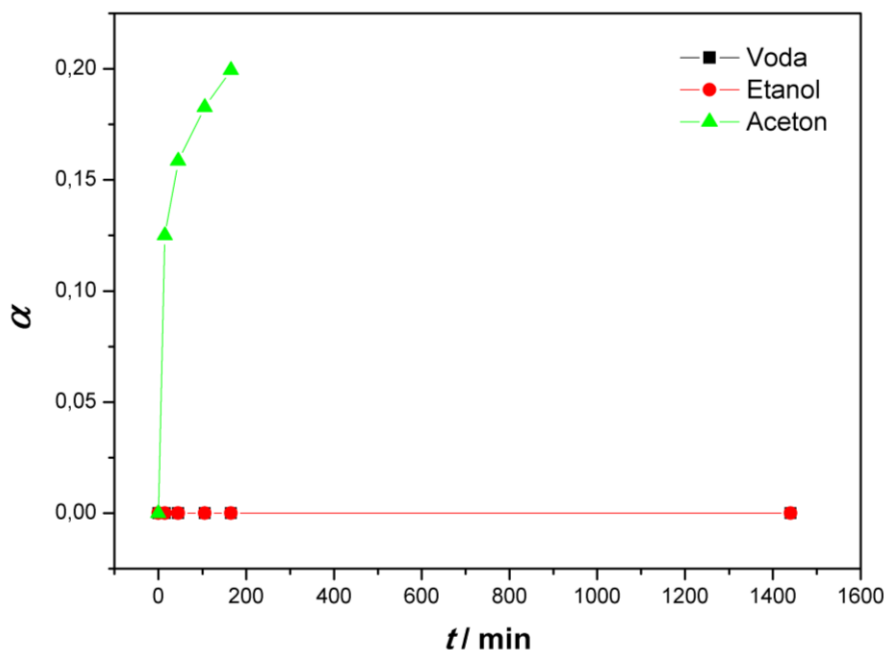
Tablica 8. Rezultati testa bubrenja za Z-PETG

$\alpha_{sr}$ (Z-PETG)			
t/min	voda	etanol	aceton
0	0,0000	0,0000	0,0000
15	0,0000	0,0000	0,1250
45	0,0000	0,0000	0,1586
105	0,0000	0,0000	0,1827
165	0,0000	0,0000	0,1995
1440	0,0000	0,0000	/
<b>Komentari</b>	/	/	Materijal postepeno otpušta crnu boju. (slika 19)



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

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



Slika 20. Grafički prikaz procesa bubrenja materijala Z-PETG

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

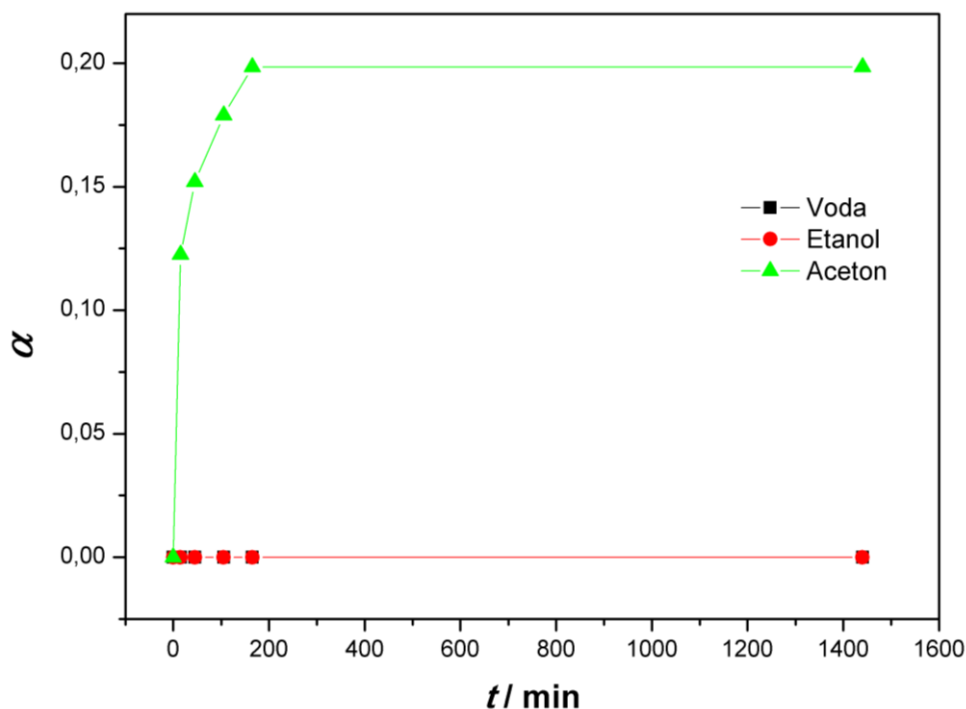
Tablica 9. Rezultati testa bubrenja za Z-GLASS

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



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

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



Slika 22. Grafički prikaz procesa bubrenja materijala Z-GLASS

### 3.3. Rezultati ispitivanja dimenzijskih parametara 3D tiskanja

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

#### 4. ZAKLJUČAK

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

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

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

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

## Zahvala

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



## 5. LITERATURA

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

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

# 3D ELEKTROISPREDENI NOSAČI S RAZLIČITOM GEOMETRIJOM

## 3D ELECTROSPUN SCAFFOLDS WITH DIFFERENT GEOMETRY

Emi Govorčin Bajsić<sup>1</sup>, Nikolina Mrkonjić<sup>1</sup>, Emilija Zdraveva<sup>2</sup>,  
Budimir Mijović<sup>2</sup>, Massimo Ujčić<sup>3</sup>, Tamara Holjevac Grgurić<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Marulićev trg 19, 10 000 Zagreb, Hrvatska, egovor@fkit.hr, nikolinamrkonjic1@gmail.com

<sup>2</sup>Tekstilno tehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Prilaz baruna Filipovića 28 a, 10 000 Zagreb, Hrvatska emilija.zdraveva@tff.hr, budimir.mijovic@tff.hr

<sup>3</sup>Institute of Chemical Process Fundamentals, v. v. i., Rozvojová 135, 165 02 Prague 6, Czech Republic ujcic@icpf.cas.cz

<sup>4</sup>Metalurški fakultet Sveučilište u Zagrebu, Aleja narodnih heroja 3, 44103 Sisak, Hrvatska tholjev@simet.hr

### Sažetak

Elektroispredanje je tehnika proizvodnje fine vlaknaste strukture promjera pora raspona od 2 nm do nekoliko mikrometara iz polimernih otopina ili talina, koja imaju manji promjer pora i veću specifičnu površinu u odnosu na materijale dobivene konvencionalnim postupcima izrade tekstila. Jedno od područja primjene vlaknastih struktura dobivenih elektroispredanjem je tkivno inženjerstvo. Strategija tkivnog inženjerstva temelji se na regeneraciji oštećenih tkiva na način da se biopsijom stanice uzimaju iz pacijenta, potom se izoliraju i zasijavaju na 3D nosač. Kao materijal za izradu nosača koriste se različiti prirodni i umjetni polimeri. Osnovni problem u tkivnom inženjerstvu je slaba infiltracija stanica u mrežu vlakana.

U ovom radu je za elektroispredanje nosača različite geometrije korišten polikaprolakton (PCL). Nosači su elektroispredani na kolektorima izrađenim 3D printanjem iz fotoreaktivne prozirne smole na bazi estera metakrilne kiseline i foto-inicijatora. 3D printani kolektori su različite geometrije, u cilju dobivanja elektroispredanih vlaknastih nosača specifične topografije, na kojima bi zasijane ljudske stanice rasle i migrirale prema obliku površine nosača stvarajući tkivo određene 3D mikrogeometrije.

Morfologija vlakana određena je SEM analizom, raspodjela veličina promjera pora BET metodom, a interakcije na površini metodom mjerenja kontaktnog kuta s vodom. Primjenom SEM analize vidljivo je da je ostvarena željena porozna struktura PCL nosača elektroispredanih na 3D printanim kolektorima ciljane geometrije. Dobivena je dvostruka (nano/mikro) porozna struktura koja omogućuje zasijavanje i pričvršćivanje stanica, te prijenos nutrijenata i kisika što je važno za razvoj stanica. Mjerenjem kontaktnog kuta s vodom elektroispredani PCL nosači su pokazali vrlo slabe interakcije s vodom. Rezultati BET analize pokazali su da 3D struktura nosača rezultira i s više od 4 puta većom specifičnom površinom. Veća specifična površina je vrlo pogodna za adheziju tj. veći broj mjesta za vezivanje stanica, rast, diferencijaciju i proliferaciju zasijanih stanica.

**Ključne riječi:** elektroispredanje, nanovlakna, tkivno inženjerstvo, nosači, polikaprolakton, 3D printani kolektor

### 1. UVOD

Nedostaci ljudskih tkiva uzrokovani urođenim manama, povredama ili drugim tipovima oštećenja su svakodnevni problemi s kojima se susreću liječnici. Liječenje se obično usredotočuje na transplantaciju tkiva s jednog mjesta na drugo u istom pacijentu (autograft) ili od jedne osobe, tj. donora u drugu (alograft ili transplantat). Iako su ta liječenja revolucionarna i spašavaju ljudske živote, suočavaju se s brojnim problemima. Zbog toga je došlo do razvoja tkivnog inženjerstva koje

ima za cilj popravak i regeneraciju oštećenih tkiva razvojem bioloških nadomjestaka koji vraćaju, održavaju ili poboljšavaju funkciju tkiva.

Tkivno inženjerstvo je interdisciplinarno područje koje primjenjuje načela inženjerstva i prirodnih znanosti za razvoj funkcionalnih tkiva i organa pogodnih za regeneraciju, popravak i zamjenu oštećenih, bolesnih ili izgubljenih dijelova tijela [1,2] Tkivno inženjerstvo koristi različite prirodne i umjetne biomaterijale kao 3D nosače na koje se zasijavaju stanice ranije uzete iz tijela pacijenta. 3D struktura nosača važna je za oponašanje specifične mikogeometrije tkiva. Kako bi se dobili nosači točno određene 3D mikogeometrije i topografije koristi se tehnika elektroispredanja u kombinaciji sa 3D printanjem. Najprije se tehnikom 3D printanja dobivaju kolektori specifične topografije, a zatim se oni koriste u postupku elektroispredanja za prikupljanje vlakana. Elektroispredanje omogućuje proizvodnju vrlo finih vlakana točno određenih svojstava. Vlakna prikupljena na kolektorima oponašaju uzorke kolektora. Na taj način nastaju nosači određene mikro-topografije koja je važna za povezivanje stanica i razvoj novog tkiva. U ovom radu elektroispredeni su PCL nosači na kolektorima različitih geometrija. PCL je najčešće korišteni poliester u tkivnom inženjerstvu. Cilj ovog rada je istražiti svojstva 3D elektroispredanih PCL nosača različite geometrije s ciljem njihove primjene za zasijavanje fibroblastnih stanica. Polikaprolakton (PCL) je najpoznatiji poliester koji ima široku primjenu u izradi 3D nosača za tkivno inženjerstvo. PCL je elastične prirode i sastoji se od nepolarnih metilenskih skupina i jedne semi-polarne esterske skupine. Koristi se u različitim oblicima, kao što su filmovi i vlakna. Elektroispredanje predstavlja važan proces u području tkivnog inženjerstva jer omogućuje proizvodnju različitih 3D vlaknastih nosača različitih mehaničkih svojstava, stupnja razgradnje te stanične adhezije. Elektroispredene nosače čine tanka, kontinuirana polimerna vlakna, promjera veličine od 100 nm do nekoliko  $\mu\text{m}$ . Morfološka struktura elektroispredanih vlaknastih materijala slična je strukturi prirodnih vlakana izvanstaničnog tkiva (engl. ECM), jako su porozni i imaju veliki omjer površine prema volumenu što omogućuje dobro prijanjanje stanica i njihove interakcije [4-6]. Za izradu 3D nosača određenih struktura, veličina pora i poroznosti mogu se koristiti CAD modeli koje se koriste u tehnici 3D printanja za reprodukciju vrlo preciznih struktura ili replika bioloških tkiva [7].

## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**

### **2.1. Materijali**

U radu je korišten polikaprolakton (PCL)  $M_n = 80,000$ , a kao otapala koristila su se: glacijalna octena kiselina i aceton, proizvođača Sigma Aldrich. Kao dodatak koristio se mikro  $\text{TiO}_2$ , proizvođača Sigma-Aldrich, Germany.

### **2.2. Priprema PCL/ $\text{mTiO}_2$ otopine**

Pripremljena je 10 %-tna otopina PCL-a gdje je omjer glacijalne octene kiseline i acetona iznosio 8:2, uz zagrijavanje na temperaturi od  $50\text{ }^\circ\text{C}$  i homogenizaciju na magnetskoj miješalici.  $\text{mTiO}_2$  dodan je u koncentraciji od 2 mas %, dok je homogenizacija postignuta ultrazvučnom miješalicom.

### **2.3. Postupak elektroispredanja**

Elektroispredanje pripremljenih otopina PCL-a i PCL/ $\text{mTiO}_2$  provedeno je na uređaju za elektroispredanje, NT-ESS-300, NTSEE Co. Ltd. South Korea. Uređaj za elektroispredanje se sastoji od: izvora visokog napona, pumpe i šprice sa iglom ravnog vrha, te kolektora. U ovom radu korišteni su 3D printani kolektori. Uvjeti u postupku elektroispredanja su: električni napon od 16 kV, udaljenost igle od kolektora iznosila je 18 cm, brzina protjecanja polimerne otopine od  $1\text{ mL h}^{-1}$  te ukupno vrijeme od 4 sata.



## **2.4. Izrada kolektora pomoću 3D printera**

Kolektori su prvo dizajnirani pomoću programa 123D Design i AutoCAD. Program 123D Design je jednostavan za uporabu i koristi primjenu čvrstih materijala. Postupak se sastoji u tome da se najprije nacrtava baza odgovarajućih dimenzija. Zatim se na bazu postave pravokutnici određenih dimenzija da se oblikuje kolektor. Utori su se dobili tehnikom copy/paste. Na kraju se dizajnirani kolektor prebaci u format kojeg AutoCAD podržava i nakon toga se svi dijelovi sjedine u jedno tijelo. Kolektori su izrađeni postupkom 3D printanja na Form 2 3D printeru proizvođača FormLabs.

## **2.4. Karakterizacija**

### **2.5.1. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)**

Elektroispredeni materijali snimljeni su pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) FEG Quanta 250 FEI. Prije snimanja uzorci su pripremljeni naparivanjem mješavinom zlata i paladija. SEM mikrografije dobivene su uvećanjima od 1000 do 10 000 X.

### **2.5.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)**

Toplinska svojstva određena su na DSC instrumentu MettlerToledo DSC 822e. Uzorci (9–11 mg) zagrijani su od 25 °C do 80 °C brzinom zagrijavanja od 10 °C min<sup>-1</sup> i držani su na toj temperaturi 10 minuta da se „zaboravi“ toplinska povijest uzorka u postupku pripreme. Uzorci su nakon toga ohlađeni na –100 °C brzinom od 10 °C min<sup>-1</sup>, nakon čega slijedi ciklus zagrijavanja od –100 °C do 80 °C. Iz donjeg ciklusa dobivene su vrijednosti faznih prijelaza i entalpije. Hlađenje je provedeno tekućim dušikom. Kroz cijeli eksperiment korišten je inertni plin dušik.

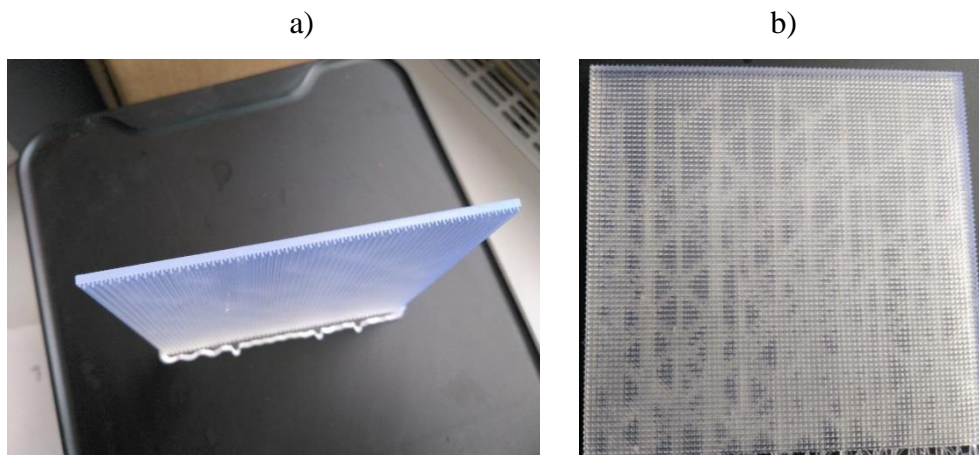
### **2.5.3. Termogravimetrijska analiza (TGA)**

Za određivanje toplinske stabilnosti korišten je TGA analizator Q500 tvrtke TA Instruments. Uzorci od oko 10 mg analizirani su u struji dušika uz brzinu zagrijavanja od 10 °Cmin<sup>-1</sup>, u temperaturnom području od 25 °C do 600 °C.

## **3. REZULTATI I RASPRAVA**

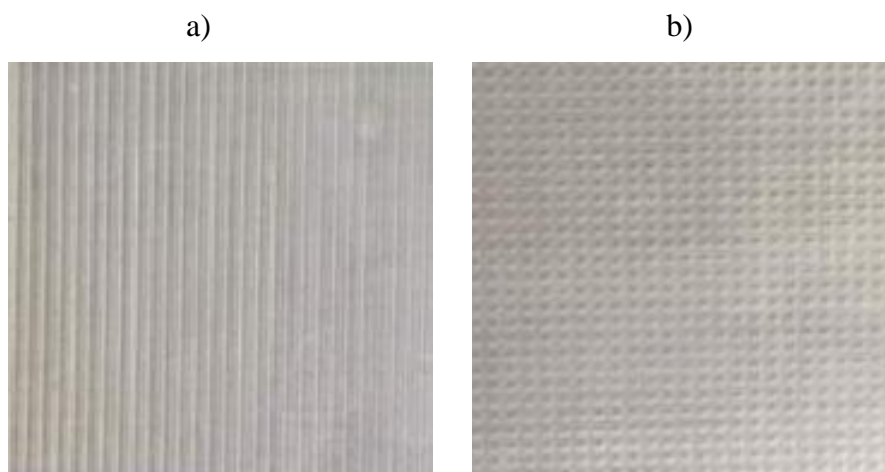
### **3.1. Izrada kolektora postupkom 3D printanja i elektroispredenog vlaknastog nosača postupkom elektroispredanja**

Za izradu kolektora postupkom 3D printanja korištena je standardna fotoreaktivna prozirna smola na bazi estera metakrilne kiseline i foto-inicijatora. Rezolucija korištena za printanje kolektora je 25 µm (rezolucija printera kreće se od 25–100 µm). Izrađen je kolektor s paralelnim kanalićima i kolektor s kvadratnim udubinama (slika 1).



Slika 1. Prikaz geometrije i izgleda kolektora s a) paralelnim kanalićima i b) kvadratnim udubinama

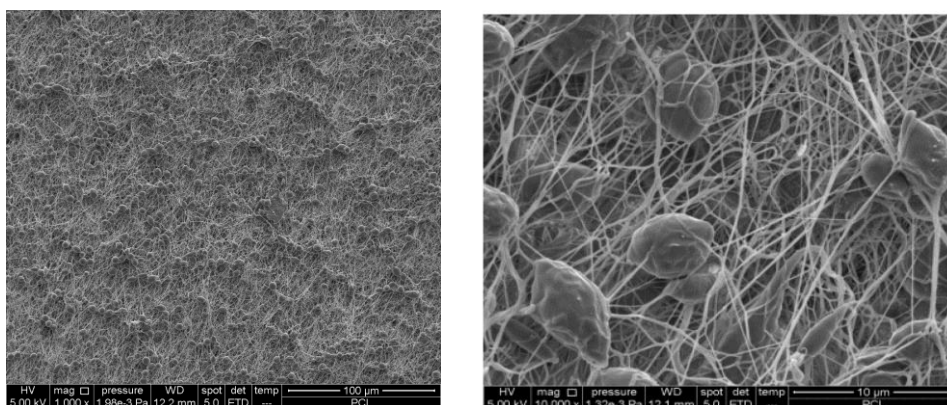
Elektroispredeni vlaknasti nosači dobiveni su postupkom elektroispredanja otopine čistog PCL u glacijalnoj kiselini i acetonu, te PCL/mTiO<sub>2</sub>, dodatkom mikro TiO<sub>2</sub> čestica. Struktura elektroispredanih vlaknastih nosača dobivenih na kolektorima prikazana je na slici 2. Ova specifična topografija elektroispredanog vlaknastog mata potrebna je kako bi na njima zasijane fibroblastne stanice rasle i migrirale prema obliku površine elektroispredanog vlaknastog nosača, tj. da stvaraju tkivo s navedenom 3D mikročestom, strukture elektroispredanog vlaknastog mata.



Slika 2. Fotografije strukture elektroispredanih vlaknastih nosača na 3D printanim kolektorima, a) paralelni kanalići i b) kvadratne udubine

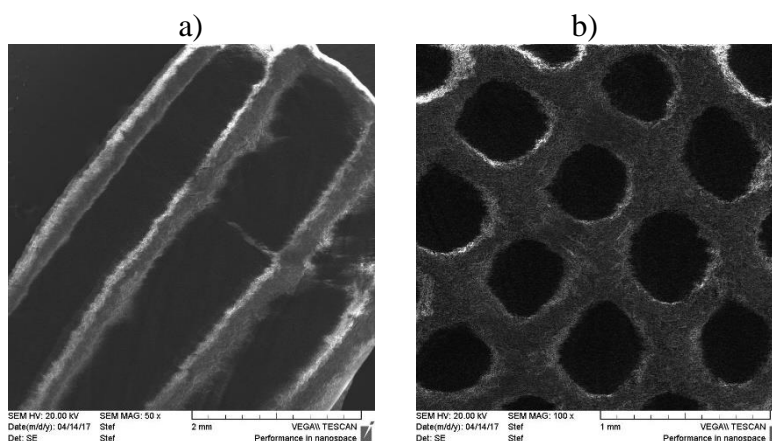
### 3.2. Određivanje morfološke strukture elektronskim pretražnim mikroskopom (SEM)

Morfološka struktura elektroispredanog PCL vlaknastog nosača dobivenog elektroispredanjem na kolektoru u obliku ravne ploče prikazana je na slici 3. Na SEM slici vidljiva je cilindrična struktura vlakana s pojavom nasumično raspoređenih deformacija (grudice) okruglog oblika po duljini vlakana na nano i mikrorazini.



Slika 3. SEM mikrografije PCL elektrosprednog vlaknastog nosača dobivenog elektroispredanjem na ravnoj ploči, povećanje 1000 i 10 000 X

Morfološka struktura PCL elektrosprednog vlaknastog nosača dobivenog elektroispredanjem na kolektoru s paralelnim kanalićima te kolektoru s kvadratnim udubinama određena SEM analizom prikazana je na slici 4. Na osnovi SEM mikrografija može se vidjeti da je dobivena porozna struktura elektrospredanih vlaknastih nosača koja prati strukturu kolektora na kojima je vršeno elektroispredanje (slika 1). Ovakva struktura elektrospredanih vlaknastih nosača, na koje bi se posijale stanice, omogućila bi efektivnu penetraciju stanica u udubine na matu kao i područja za koje se stanice trebaju pričvrstiti.



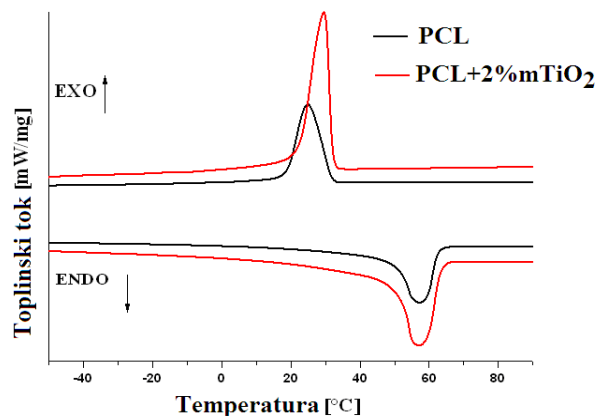
Slika 4. SEM mikrografija elektrosprednog PCL vlaknastog nosača dobivenog elektroispredanjem na kolektoru s a) paralelnim kanalićima i b) kvadratnim udubinama.

### 3.3. Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC)

Za određivanje toplinskih svojstava elektrospredanih PCL i PCL/mTiO<sub>2</sub> vlaknastih matova primijenjena je DSC analiza. Određeni su fazni prijelazi: talište ( $T_m$ ), kristalište ( $T_k$ ) kao i stupanj kristalnosti ( $\chi_c$ ). Dobiveni rezultati DSC analize nakon drugog ciklusa zagrijavanja i hlađenja prikazani su na slici 5 te sumarno u tablici 1. Iz dobivenih vrijednosti topline taljenja ( $\Delta H_m$ ), topline taljenja 100 % kristalnog polimera PCL-a ( $\Delta H_m^0$ ) u iznosu od 142,0 J/g te masenog udjela punila TiO<sub>2</sub> (% w<sub>TiO2</sub>) izračunat je postotak kristalnosti ( $\chi_c$ ) prema izrazu (1) [8]. Specifična entalpija taljenja ( $\Delta H_m$ ), određena je integriranjem površine ispod endoternog pika taljenja drugog ciklusa zagrijavanja.

$$\chi_c = \left( \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 \times \left( 1 - \frac{\%w_{TiO_2}}{100} \right)} \right) \times 100 \quad (1)$$

Na DSC krivulji zagrijavanja za elektroispredeni PCL vlaknasti mat (slika 5) vidljiv je endotermni pik između 40 i 70 °C s talištem ( $T_m$ ) na 57,3 °C koji je vezan za taljenje kristalne faze PCL [9]. Dodatkom čestica mTiO<sub>2</sub> punila u PCL (elektroispredeni PCL/mTiO<sub>2</sub> vlaknasti mat) dolazi do pomaka  $T_m$  na neznatno višu temperaturu u odnosu na čisti elektroispredeni PCL vlaknasti mat (57,8 °C). Dobiveno povećanje  $T_m$  ukazuje na interakcije čestica TiO<sub>2</sub> i kristalne faze PCL. Na slici 5 prikazane su i DSC krivulje dobivena nakon hlađenja za elektroispredeni PCL i PCL/mTiO<sub>2</sub> vlaknasti mat na kojima se javlja jedan egzotermni pik koji je vezan za kristalizaciju kristalne faze PCL.



Slika 5. DSC krivulje zagrijavanja i hlađenja elektroispredenih PCL i PCL/mTiO<sub>2</sub> vlaknastih matova

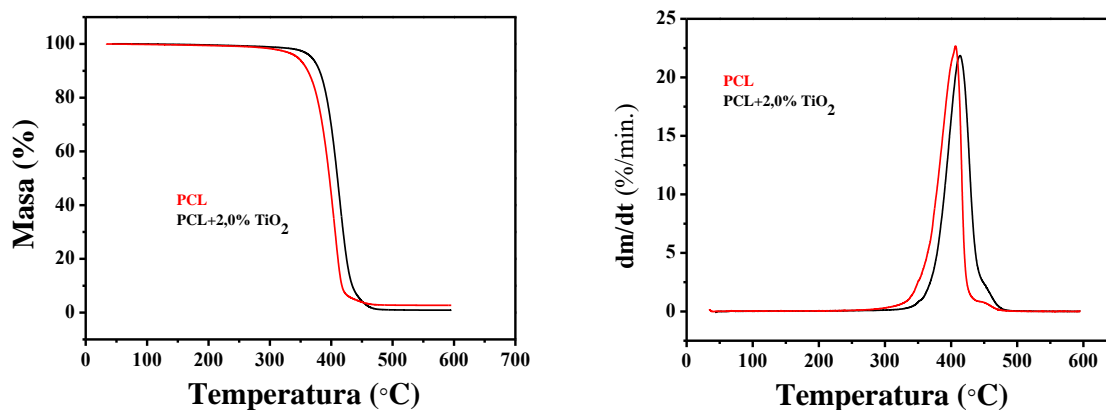
U tablici 1 prikazane su vrijednosti kristališta ( $T_c$ ) i stupnja kristalnosti ( $\chi_c$ ) koje se također povisuju dodatkom čestica mTiO<sub>2</sub> punila u odnosu na čisti elektroispredeni PCL vlaknasti mat što se može pripisati nukleacijskom učinku čestica TiO<sub>2</sub>.

Tablica 1. Rezultati dobiveni DSC i TGA mjerenjem za čisti PCL i PCL/mTiO<sub>2</sub>

	PCL	PCL + 2,0 % mTiO <sub>2</sub>
$T_m$ (°C)	57,3	57,8
$T_c$ (°C)	26,3	29,0
$\Delta H_m$ (J g <sup>-1</sup> )	60,3	61,5
$\chi_c$ (%)	42,5	44,2
$T_{5\%}$ (°C)	365,5	375,4
$T_{max}$ (°C)	410,2	414,3
$T_{kon.}$ (°C)	426,9	436,5

### 3.4. Rezultati termogravimetrijske analize (TGA)

Općenito se toplinska stabilnost prati iz promjene temperature na kojoj dolazi do početka razgradnje, odnosno gubitka mase. Ako se ova temperatura u prisutnosti punila pomiče na višu temperaturu u odnosu na čisti polimer dobiveno je povećanje toplinske stabilnosti polimera u prisutnosti čestica punila. Toplinska stabilnost elektroispređenih PCL i PCL/mTiO<sub>2</sub> vlaknastih matova mjerena je primjenom TGA u struji dušika na osnovi temperature kod koje dolazi do 5 % gubitka mase. TG i DTG krivulje za elektroispređene PCL i PCL/mTiO<sub>2</sub> vlaknaste matove prikazane su na slici 6. Iz DTG krivulje vidljivo je da se toplinska razgradnja elektroispređenih PCL i PCL/mTiO<sub>2</sub> vlaknastih matova odvija u jednom stupnju razgradnje, temperaturno područje razgradnje PCL je od 365,5 °C do 426,9 °C uz  $T_{max}$  410,2 °C (tablica 2). Toplinska razgradnja PCL odvija se preko hidrolitičkog cijepanja esterskih (C=O) skupina pri čemu dolazi do nasumičnog rasporeda lanca PCL-a. Osim preko poliesterske skupine PCL se lagano razgrađuje i preko pet hidrofilnih ponavljajućih -CH<sub>2</sub>- skupina. Iz rezultata prikazanih u Tablici 2 vidljivo je da dodatkom čestica mTiO<sub>2</sub> u PCL dolazi do povećanja temperature početka razgradnje ( $T_{5\%}$ ) kao i konačne temperatura razgradnje ( $T_{kon.}$ ) u elektroispređenom PCL/mTiO<sub>2</sub> vlaknastom matu u usporedbi s elektroispređenim PCL vlaknastim matom. Poboljšana toplinska stabilnost dodatkom čestica mTiO<sub>2</sub> može se pripisati interakcijama između polimernih lanaca PCL i mTiO<sub>2</sub> punila i raspodjeli punila u polimernoj matrici.



Slika 6. TG i DTG krivulje elektroispređenih PCL i PCL/mTiO<sub>2</sub> vlaknastih matova

## 4. ZAKLJUČAK

Primjenom SEM analize vidljivo je da je ostvarena željena porozna struktura PCL nosača elektroispređenih na 3D printanim kolektorima ciljane geometrije. Takva dvostruka porozna struktura omogućuje zasijavanje i pričvršćivanje stanica te prijenos nutrijenata i kisika što je važno za razvoj stanica.

Dobiveno povećanje  $T_m$  kod uzorka PCL-a sa dodanim TiO<sub>2</sub> u odnosu na sam PCL dobiveno diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom, ukazuje na interakcije čestica TiO<sub>2</sub> i kristalne faze PCL.

Termogravimetrijskom analizom vidljivo je kako za uzorak PCL-a s dodatkom TiO<sub>2</sub> dolazi do malog povećanja temperature početka razgradnje kao i konačne temperature razgradnje u usporedbi s uzorkom čistog PCL-a. Ta stabilnost se može pripisati interakcijama između polimernih lanaca PCL-a i mTiO<sub>2</sub> punila te raspodijeli punila u polimernoj matrici.

PCL elektroispređeni nosači na kojima su zasijane stanice izvrsni su kandidati za daljnja istraživanja u terapijskim svrhama upravo zbog fleksibilne geometrije, izdržljivosti, podesive hidrofilnosti kao i funkcionalizacije prema potrebama pacijenta.

## **Zahvala**

Ovaj je rad financirala Hrvatska zaklada za znanost projektom IP-2016-06-6878, Ciljana izrada prototipa vlaknastog nosača za uzgoj tkivnih stanica kombiniranim elektroispredanjem, COMBOELECTROSPUN.

## **5. LITERATURA**

1. M. Horst, V. Milleret, S. Nötzli, S. Madduri, T. Sulser, R. Gobet, D. Eberli, J. Biomed. Mater. Res. Part A, 102 (2014) 2116–2124.
2. C. Zoričić, S. Đudarić, L. Cvijanović, O. Šantić, V. Sućec, M. Legović, D. Šestan, B. Medicina fluminensis 51 (2015) 494–502.
3. L. Moroni, J.H. Elisseff, Mater Today 11 (2008) 44–51.
4. S. Stratton, N.B. Shelke, K. Hoshino, S. Rudraiah, S.G.Kumbar Bioact Mater 1 (2016) 93–108.
5. V.S. Joshi, Lei, N.Y. Walthers, C.M. Wu, B. Dunn, J.C.Y. J Surg Res 183 (2013) 18–26.
6. J.Rnjak-Kovacina, S.G.Wise, Z.Li, P.K.M. Maitz, C.J. Young, Y.Wang, A.S.Weiss, Biomaterials 32 (2011) 6792–6736.
7. Q.L. Loh, C. Choong, Tissue Eng Part B Rev 19 (2013) 485–502.
8. V. Crescenzi, G. Manzini, G. Galzolari, C. Borri, Eur Polym J 8 (1972) 449–463.

# RECIKLIRANJE PUR-PJENA REAKCIJOM TRANSESTERIFIKACIJE S POLIHIDROKSILNIM ALKOHOLIMA

## PUR-FOAM RECYCLING BY TRANSESTRIFICATION REACTION WITH POLYHYDROXYL ALCOHOLS

Zoran Iličković<sup>1</sup>, Sabina Begić<sup>1</sup>, Fehim Zilić<sup>2</sup>, Samir Kahvedžić<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Univerzitet u Tuzli, Tehnološki fakultet, Univerzitetska 8, 75000 Tuzla BiH, zoran.ilickovic@untz.ba

<sup>2</sup> Inspekt RGH d.o.o. Sarajevo – Ispitni laboratorij Tuzla, Vjekoslava Tunjića bb, 75203, Tuzla

### Sažetak

Pod nazivom poliuretani (PUR) podrazumijeva se čitav niz polimera koji su nastali po principu poliadicije izocijanata. To su polimeri koji mogu biti jako različiti po strukturi, a samim tim i po svojstvima. Veliki broj gradivnih jedinica (sirovina), te mogućnosti izvođenja polimerizacije putem formiranja stabilnih intermedijera (prepolimera), su karakteristike koje ne posjeduje niti jedan drugi polimer. Zahvaljujući mogućnostima strukturnih varijacija pri formiranju poliuretana moguće je dobiti široku lepezu PUR-proizvoda kao npr: tvrde, polutvrde i fleksibilne pjene, vlakna, elastomere, filmove, premaze, ljepila te razne specijalne PUR-proizvode. Potražnja za poliuretanima, pa tako i njihova proizvodnja kontinuirano raste, što indirektno dovodi do sve veće količine PUR-otpada, koji budući da nije biorazgradljiv predstavlja ekološki problem i mora se oporabiti. Od različitih metoda uporabe koje se mogu primijeniti na PUR-otpad, kemijska uporaba ili kemijsko recikliranje predstavlja najpogodniju opciju jer eliminira poliuretanski otpad u cijelosti, prevodeći ga u spojeve koji se mogu ponovo upotrijebiti kao poliolna komponenta za nove poliuretanske proizvode. Osnovu ovog procesa predstavlja reakcija transesterifikacije. U ovom radu je ispitivana mogućnost recikliranja PUR pjena postupkom glikolize sa polihidroksilnim alkoholima. Kao alkoholi korišteni su dietilenglikol-DEG, etilenglikol - EG, i glicerol. Potvrđena je mogućnost recikliranja fleksibilnih PUR-pjena korištenjem datih polihidroksilnih alkohola reakcijom transesterifikacije. Također je pokazano da glicerol može poslužiti kao novi, ekološki i ekonomski prihvatljivi agens u procesu recikliranja PUR-pjena jer daje glikolizate koji po osnovnim svojstvima (OH-broj i viskozitet) ne zaostaju za glikolizatima koji se dobiju kada se koriste DEG i EG koji su već potvrđeni u industrijskoj praksi. Uvjeti pri kojima je provedena reakcija transesterifikacije su: temperatura reakcije (190-205 °C), NaOH kao katalizator (1 mas % u odnosu na količinu PUR-a) uz omjer PUR/alkohol od 1:1.

**Ključne riječi:** Poliuretani, recikliranje, glikoliza, glicerol

### 1. UVOD

Zahvaljujući velikom broju strukturnih varijacija pri formiranju te širokom opsegu mogućih karakteristika, poliuretani (PUR) predstavljaju jedne od najvažnijih polimernih materijala danas u svijetu. Proizvodnja i potrošnja različitih proizvoda na bazi poliuretana bilježi konstantan rast tako da oni trenutno predstavljaju šesti najčešće korišteni polimer na svijetu s proizvodnjom od oko 18 milijuna tona godišnje. [1] Kao izravna posljedica takvog komercijalnog uspjeha, a s druge strane zahvaljujući njihovoj otpornosti na biorazgradnju, svakodnevno se povećava količina poliuretanskog otpada koja opterećuje deponije otpada. Struktura PUR-otpada je različita i obuhvaća ne samo sekundarni otpad (otpad nakon uporabe) nego i primarni otpad, tj. otpad iz pogona za proizvodnju i preradu proizvoda na bazi PUR-a. Imajući u vidu činjenicu da poliuretani nisu biorazgradljivi te da predstavljaju relativno skupe materijale, nameće se potreba njihove

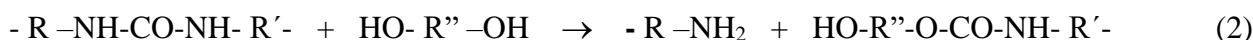
oporabe u smislu dobijanja novih proizvoda koji će imati svoju upotrebnu vrijednost. Poliuretanski otpad se može uporabiti na razne načine; od mljevenja preko adhezivnog prešanja, kalupljenja, spaljivanja, kemijskog recikliranja, koje uključuje hidrolizu i glikolizu, pa do alternativnih načina poput pirolize i hidriranja. Od svih ovih metoda kemijsko recikliranje, prije svega glikoliza odnosno transesterifikacija PUR-otpada sa polihidroksilnim alkoholima, predstavlja najpogodniju opciju jer eliminira PUR-otpada u cijelosti, prevodeći ga u spojeve koji se mogu ponovo upotrijebiti kao poliolska komponenta za nove poliuretanske proizvode. [2] Glikoliza poliuretana kao proces je poznata već tridesetak godina, ali se još uvijek vrše intenzivna istraživanja u smislu primjene novih postupaka glikolize, uvjeta procesa, vrste alkohola za recikliranje poliuretana u industrijskoj praksi. [3] Neki od postupaka su još uvijek u pilot fazi (EniChem, [4] Lyntal International Inc.[5]), a neki su već zaživjeli u industrijskoj praksi, kao što su BASF-ov postupak glikolize sa istovremenom deaminacijom [6], Maincoop and Polytecna [7], Pebra [8] te ICI-postupak glikolize razdjeljenih faza. [9]

U svim ovim postupcima kao agensi za glikolizu se koriste neki od glikola i to prije svega etilenglikol (EG) ili dietilenglikol (DEG). S druge strane zbog činjenice da proizvodnja biodizela u kojoj se kao nusproizvod javlja glicerol, u količini od oko 10 % od količine dobijenog biodizela, bilježi konstantan rast i da je u 2016. godini dostigla 33,2 milijardi litara [10] nameće potrebu iznalaženja novih oblasti primjene glicerola i tu se kao jedna od mogućnosti nameće njegova primjena kao agensa za glikolizu u procesu recikliranja PUR-pjena.

Zbog mnoštva veza prisutnih u poliuretanima (uretanska, urea, biuretska, alofonatna itd.) reakcije poliuretana s alkoholima, često mogu biti prilično komplicirane. Međutim osnovna reakcija cijepanja uretana može se prikazati jednadžbom (1).



Iz jednadžbe se vidi da pri cijepanju uretanske veze glikolima nastaju OH-terminirani spojevi koji nastalim glikolizatima daju poliolski karakter. Međutim, cijepanjem drugih vrsta veza (urea, alofonatna, biuretska) osim OH-terminiranih spojeva nastaju i različiti amini što se može vidjeti na primjeru cijepanja urea veze (jednadžba 2).



Proces glikolize ovisi o nizu faktora od kojih su najvažniji; vrsta PUR-sirovine, temperatura, omjer PUR/glikol, koncentracija katalizatora te vrsta upotrijebljenog alkohola. [3] Cilj ovog rada je bio ispitati mogućnost recikliranja otpadnih PUR-pjena glikolizom, odnosno reakcijom transesterifikacije sa različitim polihidroksilnim alkoholima, prije svega sa glicerolom kao potencijalno ekološki i ekonomski prihvatljivim agensom za glikolizu te sa dietilenglikolom i etilenglikolom kao alkoholima koji su već korišteni u dosadašnjoj praksi.

## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

### 2.1 Materijali

U provođenju eksperimentalnog dijela ovog rada korištene je miješana pjena sastavljena iz različitih vrsta poliuretanskih fleksibilnih pjena i to: otpadna pjena iz auto sjedala, pjena za pakiranje dobivena adhezijskim prešanjem otpada PUR-pjene i fleksibilna pjena (R1) dobijena u laboratoriju upjenjavanjem u slobodnom rastu (polieter poliolski 5001 i TDI). Jednake količine tih pjena su usitnjene i pomiješane. Od te smjese su uzimani uzorci za glikolizu. Kao alkoholi su korišteni spojevi različiti po tipu i po molekulskoj masi i to glikoli: EG – etilenglikol p.a. (Merck), DEG –



dietilenglikol p.a. (Merck) te glicerol p.a. (Alkaloid). Pored alkohola i povišene temperature za proces glikolize potrebno je osigurati i odgovarajući katalizator koji će favorizirati reakcije depolimerizacije. Za ovaj proces se može koristiti široka lepeza organo-metalnih i drugih spojeva koji imaju katalitička svojstva (Lewis-ove kiseline, karboksilne kiseline, anorganski acetati te soli i hidroksidi alkalnih metala). U ovom radu kao katalizator je korišten NaOH (Merck). Eksperimenti su izvođeni u inertnoj atmosferi (dušik) kako bi se spriječilo odvijanje nepoželjnih reakcija oksidacije.

## 2.2 Provođenje glikolize

Otpadna PUR-pjena se prvo mora usitniti na granulaciju od 0,5 do 5,0 mm. Usitnjavanje je provedeno u mlinu sa rotirajućim sječivima marke Braun. U četverogrli stakleni reaktor zapremine 500 mL, koji je postavljen u laboratorijski grijač s termostatom i snabdjeven s mehaničkom miješalicom, zatim dovodom za dušik, vodenim hladilom i termometrom, sipa se potrebna količina alkohola (DEG, EG ili glicerol). Nakon toga se uključi miješanje, dovod dušika i doda odvagana količina katalizatora te započne s grijanjem. Kada smjesa alkohola i katalizatora dostigne temperaturu reakcije od 190 °C započne se s dodavanjem usitnjene PUR-pjene preko keramičkog lijevka. Tokom dodavanja pjene dolazi do djelomičnog sniženja temperature u reaktoru od nekoliko stupnjeva da bi po završenom dodavanju temperatura ponovo nastavila rasti do temperature reakcije. Usitnjena otpadna poliuretanska pjena se dodaje postupno, obično u obrocima od po 10–15 grama, tako da smjesa unutar reaktora ima uvijek određenu pokretljivost (viskoznost). Vrijeme za koje se doda cjelokupna predviđena količina pjene se zabilježi. Nakon toga se glikolizat još određeno vrijeme drži uz miješanje i struju dušika, na temperaturi reakcije dok se sva pjena ne razgradi. Po završetku miješanja, glikolizat se ohladi na sobnu temperaturu i vrši se njegoa karakterizacija.

## 2.3 Karakterizacija dobijenih glikolizata

Glikolizatima dobivenim procesom glikolize određivana su sljedeća svojstva, koja su od značaja za njihovu dalju primjenu: hidroksilni broj (OH-broj) [mg KOH/g] i viskozitet [cP] te je rađena DSC analiza dobivenih poliola. Hidroksilni broj je određivan metodom aciliranja po DIN-53240. Viskozitet je određivan metodom po standardu DIN-53214 Brookfild-ovim viskozimetrom pri temperaturi od 25 °C i HAKE-ovim viskotesterom tip VTO2. Toplinska svojstva glikolizata ispitivana su primjenom diferencijalnog pretražnog kalorimetra (DSC), proizvođača PL-Thermal sciences pri brzini zagrijavanja od 20 °C min<sup>-1</sup> i količinama uzoraka od 4-8 miligrama. Kao inertni plin je korišten dušik.

## 3. REZULTATI I RASPRAVA

Utjecaj temperature na proces glikolize i na svojstva dobijenog glikolizata ispitivan je serijom eksperimenata na uzorku miješane fleksibilne pjene. Eksperimenti su izvođeni uz korištenje NaOH kao katalizatora u količini od 1 % u odnosu na PUR, uz omjer PUR/alkohol od 1:1. Rezultati su prikazani u tablici 1.

Tablica 1. Rezultati ispitivanja utjecaja temperature na karakteristike glikolizata

Broj uzorka	Reakcijska temperatura (°C)	OH-broj (mgKOH/g)	Viskozitet pri 25 °C (cP)
1	150-160	498.5	1088
2	190-205	433.2	1089
3	230-240	474.5	914

Utjecaj omjera PUR/DEG na svojstva glikolizata ispitivan je serijom eksperimenata na uzorku miješane fleksibilne pjene i rezultati su prikazani u tablici 2. Eksperimenti su izvođeni uz korištenje NaOH kao katalizatora u količini od 1 % u odnosu na PUR, pri temperaturi od 190–205 °C.

Tablica 2. Rezultati ispitivanja utjecaja omjera PUR/alkohol na karakteristike glikolizata

Broj uzorka	Omjer PUR/alkohol	OH-broj (mg KOH/g)	Viskozitet na 25 °C (cP)
4	1:1	405,1	1061
5	1,5:1	392,5	1153
6	3:1	234,5	1549

U cilju sagledavanja utjecaja količine dodanog katalizatora na proces glikolize i svojstva dobijenog glikolizata izvršena je serija eksperimenata na uzorku miješane fleksibilne pjene i rezultati su prikazani u tablici 3. Eksperimenti su izvođeni uz korištenje omjera PUR/alkohol od 1:1 pri temperaturi reakcije od 190–205 °C.

Tablica 3. Rezultati ispitivanja utjecaja količine katalizatora na karakteristike glikolizata

Broj uzorka	Količina katalizatora (% na PUR)	OH-broj (mg KOH/g)	Viskozitet pri 25°C (cP)
7	0,0	433,6	2071
8	0,5	350,5	1596
9	1,0	374,8	902

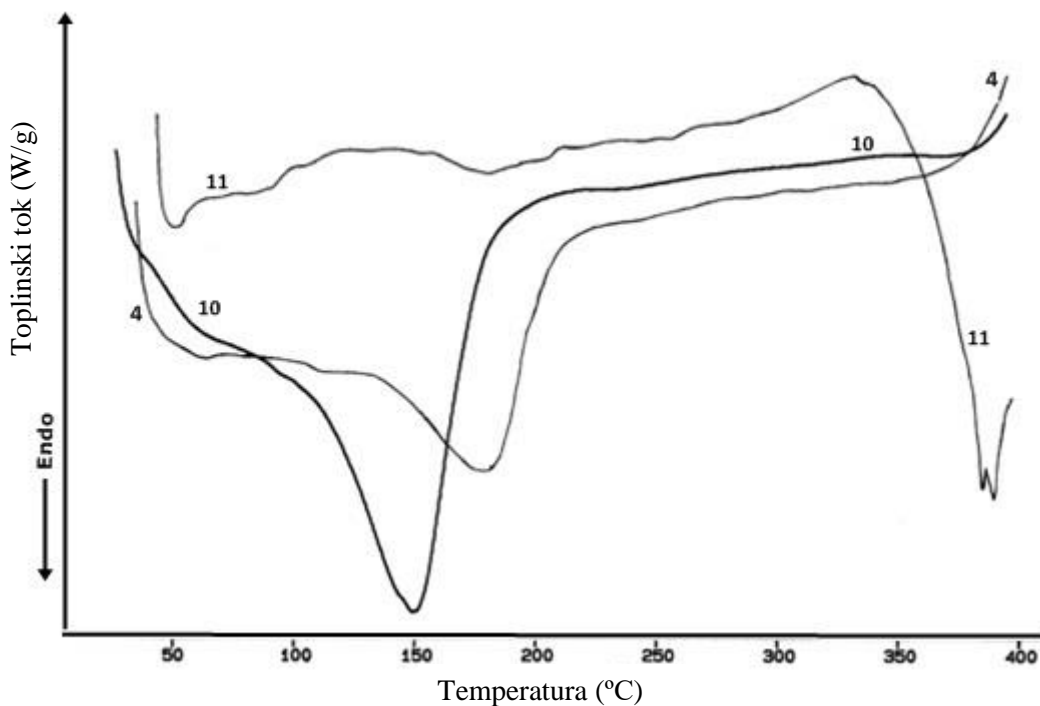
U cilju ispitivanja utjecaja vrste alkohola na proces glikolize i svojstva dobijenog glikolizata napravljena je serija eksperimenata s različitim vrstama alkohola. Kao alkoholi su korišteni dietilenglikol (DEG), etilenglikol (EG), i glicerol. U eksperimentima je korištena miješana pjena (Mix) sastavljena iz različitih vrsta fleksibilnih pjena. Kao katalizator je korišten NaOH u količini od 1 % na PUR. Eksperimenti su izvođeni uz korištenje omjera PUR/alkohol od 1:1 pri temperaturi reakcije od 190–205°C. Dobijeni rezultati su prikazani u tablici 4.

Tablica 4. Rezultati ispitivanja utjecaja vrste alkohola na karakteristike glikolizata

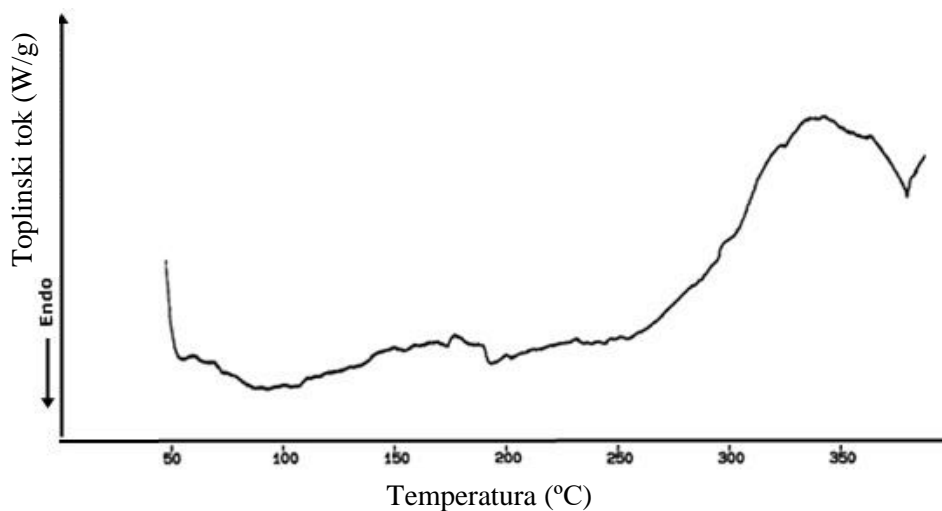
Broj uzorka	Alkohol	OH-broj (mgKOH/g)	Viskozitet pri 25°C (cP)
4	Dietilenglikol	405,3	1061
11	Etilenglikol	431,6	1147
12	Glicerol	434,5	1075

Na slici 1 su prikazane DSC krivulje glikolizata dobijenih provođenjem glikolize sa različitim alkoholima (DEG, EG, glicerol).

Na slici 2 je prikazana DSC krivulja komercijalnog poliola HP 7240.



Slika 1. DSC krivulje glikolizata dobijenih provođenjem glikolize uz različite alkohole  
4 – dietilenglikol, 10 – etilenglikol, 11 – glicerol



Slika 2. DSC krivulja komercijalnog poliola HP-7240

Provođenjem glikolize pri različitim temperaturama može se utvrditi da je OH-broj dobivenih glikolizata najniži i iznosi 433,2 mg KOH/g kada se proces glikolize provodi pri temperaturi od 190 do 205 °C, a najviši pri temperaturi od 150 do 160 °C kada iznosi 498,5 mg KOH/g. Iz rezultata praćenja utjecaja temperature procesa na viskozitet proizilazi da sa porastom temperature od 150 do 205 °C nema bitnijih promjena u viskozitetu. Pri temperaturi od 150 do

160 °C viskozitet je 1088 cP, a pri 190 do 205 °C 1089 cP. U intervalu iznad 205 °C viskozitet opada na 914 cP kod temperatura od 230 do 240 °C.

Praćenjem utjecaja omjera PUR/ alkohol od 1:1, 1,5:1 do 3:1 na vrijednosti OH-broja i viskozitete dobijenih glikolizata, generalno se može reći da povećanje omjera PUR/alkohol dovodi do povećanja viskoziteta glikolizata te do smanjenja vrijednosti OH-broja (tablica 2). Do istih zaključaka u svojim radovima došli su Yu. Morozov i suradnici [11] te Y. Imai i suradnici [12]. S obzirom da se radi o fleksibilnim poliuretanskim pjenama sličnih karakteristika logično je što su i vrijednosti OH-brojeva i viskoziteta dobijenih glikolizata slične pri korištenju istog omjera PUR/ alkohol.

Istraživanjem utjecaja količine katalizatora NaOH na glikolizu pri omjeru PUR/alkohol od 1:1 došlo se do saznanja, da se bez prisustva katalizatora dobiju najveće vrijednosti viskoziteta glikolizata. Kod upotrebe 0,5 mas % NaOH u odnosu na PUR, reducira se vrijednost viskoziteta glikolizata za oko 20 do 30 %. Povećanjem količine katalizatora na 1 mas %, vrijednosti viskoziteta glikolizata su niže za 20 do 40 % od vrijednosti koje se dobiju kada se katalizator dodaje u količini od 0,5 mas %, te za 35 do 65 % manje od vrijednosti kada se glikoliza odvija bez prisustva katalizatora. Ovo se može pojasniti činjenicom do koje je u svojim istraživanjima došao Y. Imai sa suradnicima [12], a koja kaže da se depolimerizacija poliuretana mnogo efikasnije provodi u alkalnoj sredini, što dovodi do nižeg viskoziteta dobijenih glikolizata. Kada su u pitanju OH-brojevi glikolizata, može se uočiti da sa povećanjem količine dodanog katalizatora s 0,5 mas % na 1 mas % dolazi do povećanja OH-broja što potvrđuje literaturne navode [11-12] da OH-broj prvenstveno ovisi o omjeru PUR/alkohol, odnosno o količini upotrijebljenog alkohola, a u manjoj mjeri o količini upotrijebljenog katalizatora. Praćenjem utjecaja različitih alkohola (dietilenglikol, etilenglikol i glicerol) na OH-brojeve i viskozitete dobijenih glikolizata dobijenih glikolizom miješane pjene može se ustvrditi da dietilenglikol kao alkohol daje glikolizate sa najnižim viskozitetom i OH-brojem. Pri tome je vrijednost viskoziteta najveća kada se kao alkohol koristi etilenglikol i iznosi 1147 cP, a najmanja 1061 cP, kada se za glikolizu koristi dietilenglikol. Dobijeni rezultati su u suprotnosti sa radom Y. Imai i suradnika [12] koji tvrde da se pri izvođenju glikolize sa etilenglikolom dobije glikolizat sa vrijednostima viskoziteta nižim nego kada se kao alkohol koristi dietilenglikol.

Rezultati istraživanja dobijeni u ovom radu su u skladu sa literaturnim navodima koji preferiraju upotrebu dietilenglikola kao alkohola u provođenju procesa recikliranja poliuretana glikolizom (D. A. Hicks i saradnici, [13] T. Muenzmay [14], B. Naber i suradnici [9] i V. Neiß i suradnika [15]).

Na slici 1 su prikazane DSC krivulje glikolizata dobijenih glikolizom miješane pjene sa različitim alkoholima (dietilenglikol - krivulja 4, etilenglikol - krivulja 10, i glicerol - krivulja 11). Glikolizat dobijen glikolizom sa etilenglikolom pokazuje jako izražen endotermni maksimum pri temperaturi od oko 150 °C, dok glikolizat dobijen sa dietilenglikolom ima nešto slabije izražen endotermni maksimum pri temperaturi od oko 180 °C. Glikolizat dobijen sa glicerolom ne pokazuje endotermne maksimume kao glikolizati dobiveni s drugim alkoholima, ali zato pri temperaturi od oko 330 °C pokazuje endotermni pad. Ova krivulja je najbližnja onoj za originalni polioliol za tvrde pjene HP-7240, koja je prikazana na slici 2. Ovo se može objasniti činjenicom da je komercijalni polioliol HP7240 polioliol koji se dobija na bazi glicerola kao polazne sirovine.

#### 4. ZAKLJUČAK

Rezultatima dobivenim na osnovu provedenih istraživanja u okviru ovog rada potvrđena je mogućnost recikliranja poliuretanskih pjena reakcijom transesterifikacije s polihidroksilnim alkoholima. Ispitivanjem utjecaja osnovnih parametara došlo se do zaključka da su najpovoljniji procesni uvjeti za provođenje procesa glikolize: temperatura od 195-205 °C, količina katalizatora 1% u odnosu na PUR, omjer PUR/alkohol od 1:1 te da je najpogodniji alkohol dietilen glikol. Potvrđena je također i mogućnost korištenja glicerola, nus-proizvoda procesa proizvodnje biodizela,

kao alkohola u procesu kemijskog recikliranja PUR-pjena reakcijom transesterifikacije, pri čemu se dobiju glikolizati koji osnovnim svojstvima (OH-vrijednost i viskozitet) ne zaostaju u značajnijoj mjeri u odnosu na glikolizate dobijene kada se kao alkoholi koriste u praksi već potvrđeni dietilen glikol i etilen glikol.

## 5. LITERATURA

1. ADEME, Panorama du marche du polyurethane et etat de l'art de ses techniques de recyclage, 2014.
2. Z. Iličković, J. Sadadinović, Recikliranje poliuretana, Kemija u industriji, Vol. 51, Broj 10, Zagreb, 2002.
3. D. S. Herrero, Glycolysis processes for polyurethane waste recycling, Tesis doctoral, Ciudad Real, 2017
4. M. Modesti, Recycling of Polyurethane Polymers, Advances in Urethane Science and Technology vol.13, Tecnominc Publishing CO., USA, 1996.
5. J. Kresta, HX. Xiao, B. Suthar, XH. Li, S. Sun, D. Klemper, New approach to recycling of thermosets. Macromol Symp 135 (1998) 25-33.
6. B. Naber, M. Lezius (1996) (BASF) U.S. Patent 5.556.889, Preparation of recycle polyols.
7. ISOPA. Recycling and recovery of polyurethanes. May 2012.
8. W. Raßhofer, E. Weigand, Advances in Plastics Recycling Vol.2: Automotive Polyurethanes. CRC Press, 2001.
9. B. G. Naber, The recycling of polyurethanes (review), J Univ Chem Technol Metallurgy 44(1) (2009) 3-23.
10. <https://www.platts.com/latest-news/agriculture/london/world-biodiesel-productionconsumption-to-rise-26485632>, dostupno 13.11.2017.
11. Yu. L. Morozov, E. V. Khabarova, Yu. M. Alter, A. P. Tkachuk, S. Gorman, Recycling polyurethane wastes using thermocatalytic glycolysis. Polyurethanes '93, 1993.
12. Y. Imai, X. Shu-Chang, K. Enomoto, General purpose adhesives prepared from chemically decomposed waste rigid polyurethane foams. Polyurethanes '93, 1993.
13. D.A.Hicks, C.B.Hemel, A.C.Kirk, R.J.Stapleton and A.R.Thompson, Recycling and recycled content for polyurethane foam. Polyurethane '95, 1995.
14. T. Muenzmay, H. Nefzeger, W. Rasshofer, W. Meckel (1996) (Bayer AG) U.S. Patent 5.508.312.
15. B. Naber, V. Neiß, M. Gassan, The application of polyurethane- and polyisocyanurate-glycolysates. Polyurethanes EXPO '96, 1996.

# PRIPREMA I KARAKTERIZACIJA PEO/CLOISITE15A I PEO/CLOISITE15A/LIBOB NANOKOMPOZITA

## PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF PEO/CLOISITE15A AND PEO/CLOISITE15A/LIBOB NANOCOMPOSITES

Irena Krešić, Matko Erceg, Zoran Grubač, Bruno Jakša Čizmić

Kemijsko-tehnološki fakultet, Ruđera Boškovića 35, 21000 Split, Hrvatska, ibanovac@ktf-split.hr

### Sažetak

Poli(etilen-oksidi)/Cloisite15A (PEO/15A) i poli(etilen-oksidi)/Cloisite15A/litijev bis(oksalato)borat (PEO/15A/LiBOB) nanokompoziti pripremljeni su metodom interkalacije iz taljevine. Istraživan je utjecaj dodatka nanopunila, organski modificiranog montmorilonita Cloisite15A (15A) na strukturu, kristalnost i toplinsku postojanost poli(etilen-oksida). Ionska provodnost PEO/15A/LiBOB uzoraka ispitana je primjenom elektrokemijske impenancijske spektroskopije. Primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije utvrđeno je da dodatak nanopunila 15A smanjuje kristalnost PEO. Rezultati termogravimetrijske analize uzoraka PEO/15A ukazuju da se povećanjem udjela 15A smanjuje toplinska postojanost PEO-a. Infracrvena spektroskopija ukazuje da dodatak 15A utječe na konformaciju PEO-a. Elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom utvrđen je optimalan udio 15A s obzirom na njegov utjecaj na ionsku provodnost PEO/15A/LiBOB nanokompozita.

**Ključne riječi:** polimerni elektrolit, nanokompozit, poli(etilen-oksidi), Cloisite15A

### 1. UVOD

Punjive litijeve baterije ključne su komponente prijenosne, računalne i telekomunikacijske opreme neophodne za funkcioniranje današnjeg informacijskog i mobilnog društva. Međutim barijere u smislu sigurnosti, troška, radnog temperaturnog raspona i dostupnosti materijala ograničavaju njihovu primjenu. Stoga su istraživači svoj interes usmjerili u razvoj i zamjenu postojećih komponenata baterije, prvenstveno elektrode i elektrolita, materijalima poboljšane izvedbe [1]. Nedavna istraživanja ukazuju da se korištenjem čvrstih kompozitnih polimernih elektrolita (CSPE) umjesto konvencionalnog ili gel polimernog elektrolita mogu otkloniti ili minimizirati nedostaci litijeve baterije. Disperzijom keramičkih nanočestica i mikročestica u matrici se poboljšavaju morfološka, elektrokemijska i mehanička svojstva čvrstog polimernog elektrolita [2-5]. Pritom veličina čestica i fizikalna priroda dispergiranih čestica igraju važnu ulogu. Disperzija nanometarskih čestica u kompozitnim sustavima utječe na ograničavanje formiranja pasivacijskog sloja, na povećanje termodinamičke stabilnosti prema litijevim i drugim alkalijskim metalima, fleksibilnosti i mehaničkog integriteta elektrolita te konačno na povećanje ionske provodnosti pri sobnoj temperaturi. Ova nova vrsta materijala je poznata pod nazivom nanokompozitni polimerni elektroliti (NCPE) [6-9].

Materijali na osnovu poli(etilen-oksida) (PEO) su obećavajući kandidati za polimerne matrice u čvrstim elektrolitima sekundarnih litijevih baterija visoke gustoće energije. Razlog tome su specifične prednosti kao što su biokompatibilnost, visoka sigurnost, niska cijena, dobra elektrokemijska stabilnost i odlična kompatibilnost s litijevim solima [10]. Međutim, komercijalnu proizvodnju čvrstih polimernih elektrolita sprječava nedovoljna ionska provodnost linearnog PEO-a pri sobnoj temperaturi [2]. Visoka kristalnost PEO-a ograničava ionski prijenos pri niskim temperaturama [11]. Pokazalo se da korištenje punila nanometarskih dimenzija igra važnu ulogu u dizajniranju elektrolita u smislu smanjenja kristalnosti PEO-a.

U ovom radu je ispitan utjecaj nanopunila Cloisite15A na kristalnost, toplinsku postojanost i strukturu PEO-a. Ispitana je i ionska provodnost ionskog sustava u čvrstom stanju PEO/Cloisite15A/LiBOB.

## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**

### **2.1. Materijali i metode**

Za pripremu uzoraka su korišteni prah poli(etilen-oksida) (PEO) (Sigma-Aldrich, Inc., St. Louis, SAD) molekulske mase 1 000 000, organski modificirani montmorilonit Cloisite15A (Southern Clay Products Inc., SAD) i litijev bis(oksalato)borat (LiBOB) (Sigma-Aldrich, Inc., St. Louis, SAD).

Uzorci PEO/15A nanokompozita različitog sastava pripremljeni su metodom interkalacije iz taljevine. Sastav nanokompozita prikazan je u obliku PEO/15A  $x/y$ , pri čemu se  $x$  odnosi na udio polimera (PEO), a  $y$  na udio punila (15A). Uzorci su pripremljeni vaganjem PEO i 15A u odgovarajućem omjeru masa i miješanjem u ahatnom tarioniku u vremenu od 5 min. Dobiveni homogenizirani prah je prešan jednu minutu pri sobnoj temperaturi uz pritisak od 5 t  $\text{cm}^{-2}$ . Dobiveni su uzorci u obliku pastila, promjera 1,30 cm i površine 1,33  $\text{cm}^2$ . Nakon toga uzorci su zagrijavani u vakuum sušioniku kroz 8 h pri temperaturi od 90 °C, pri čemu dolazi do interkalacije iz taljevine. Tako dobiveni uzorci ispitani su primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije, termogravimetrije i infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom. Uzorci čvrstog nanokompozitnog polimernog elektrolita PEO/15A/LiBOB pripremljeni su na prethodno opisan način uz dodatak soli LiBOB u molnom omjeru Li : kisik (iz PEO) = 1 : 8 i označeni kao PEO/15A/LiBOB  $x/y$ . Ionska provodnost dobivenih uzoraka određena je elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom.

#### **2.1.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)**

Snimanje uzoraka je provedeno primjenom diferencijalnog pretražnog kalorimetra Mettler Toledo 823°, a za obradu podataka je korišten STAR° software. Analizirani uzorci su najprije ohlađeni od 25 do -90 °C. Pri temperaturi od -90 °C držani su 10 minuta. Potom su zagrijavani do 120 °C i zadržani 5 minuta pri toj temperaturi. Uslijedilo je hlađenje na temperaturu od -90 °C pri kojoj su uzorci bili 10 minuta. Na kraju, uzorci su ponovno zagrijani do 120 °C. Brzina zagrijavanja i hlađenja uzoraka je 20 °C  $\text{min}^{-1}$ .

#### **2.2.2. Termogravimetrijska analiza (TGA)**

Neizotermna termogravimetrijska analiza (TGA) uzoraka provedena je u temperaturnom području od 50 do 500 °C u struji dušika (30  $\text{mL min}^{-1}$ ) pri brzini zagrijavanja 10 °C  $\text{min}^{-1}$  primjenom aparature za termogravimetrijsku analizu Perkin Elmer Pyris 1 TGA.

#### **2.2.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)**

Spektri infracrvene spektroskopije snimljeni su Perkin-Elmer Spectrum One spektrometrom. Korištena je HATR tehnika (eng. *Horizontal Attenuated Total Reflectance*) te su uzorci postavljeni na ravni kristal od cinkovog selenida (ZnSe) s kutem upadne zrake od 45°. Izvršeno je snimanje u području 4000–650  $\text{cm}^{-1}$  uz vrijednosti spektralne rezolucije 4  $\text{cm}^{-1}$ . Snimanje svakog uzorka je ponovljeno 10 puta, a dobiveni spektri predstavljaju njihovu srednju vrijednost.

#### **2.2.4. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)**

Impedancijska mjerenja provedena su korištenjem mjernog sustava koji se sastojao od potenciostata Solartron Electrochemical Interface SI 1287 i fazno osjetljivog pojačala Solartron HF Frequency

Response Analyzer SI 1255 pri 25 °C. Eksperimenti su kontrolirani programom Zplot (Scribner Associates, Inc., SAD). Uzorak polimernog elektrolita smješten je u posebno konstruiran držač, a ostvarivao je kontakt s mjernim uređajima preko pločica od nehrđajućeg čelika. Impedancijska mjerenja provedena su u području frekvencija od 1 MHz do 1 Hz s amplitudom pobude od  $\pm 20$  mV. Za analizu dobivenih impedancijskih spektara korišten je program Zwiew (Scribner Associates, Inc., SAD).

### 3. REZULTATI I RASPRAVA

#### 3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Normalizirane DSC krivulje drugog zagrijavanja svih analiziranih uzoraka prikazane su na slici 1a. Iz njih su očitane sljedeće toplinske karakteristike: talište, staklište i toplina taljenja ( $\Delta H_t$ ). Talište se izražava preko ekstrapolirane početne temperature taljenja ( $T_{p,t}$ ), temperature u minimumu endoterme taljenja ( $T_{m,t}$ ) i ekstrapolirane konačne temperature taljenja ( $T_{k,t}$ ). Staklište se izražava preko ekstrapolirane početne temperature staklastog prijelaza ( $T_{ep,g}$ ), ekstrapolirane konačne temperature staklastog prijelaza ( $T_{ek,g}$ ) i temperature na polovini ukupne promjene toplinskog toka u području staklastog prijelaza ( $T_{m,g}$ ). Iz vrijednosti  $\Delta H_t$  primjenom izraza (1) izračunat je i stupanj kristalnosti,  $X_c$ , PEO-a (tablica 1) prema izrazu:

$$X_c (\%) = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_0 \times w} \times 100 \quad (1)$$

gdje je  $\Delta H_t$  toplina taljenja PEO-a određena DSC analizom,  $\Delta H_0$  toplina taljenja 100 % kristalnog PEO-a,  $w$  maseni udio PEO-a u uzorcima.  $\Delta H_0$  za 100 % kristalni PEO iznosi  $205 \text{ J g}^{-1}$  [12].

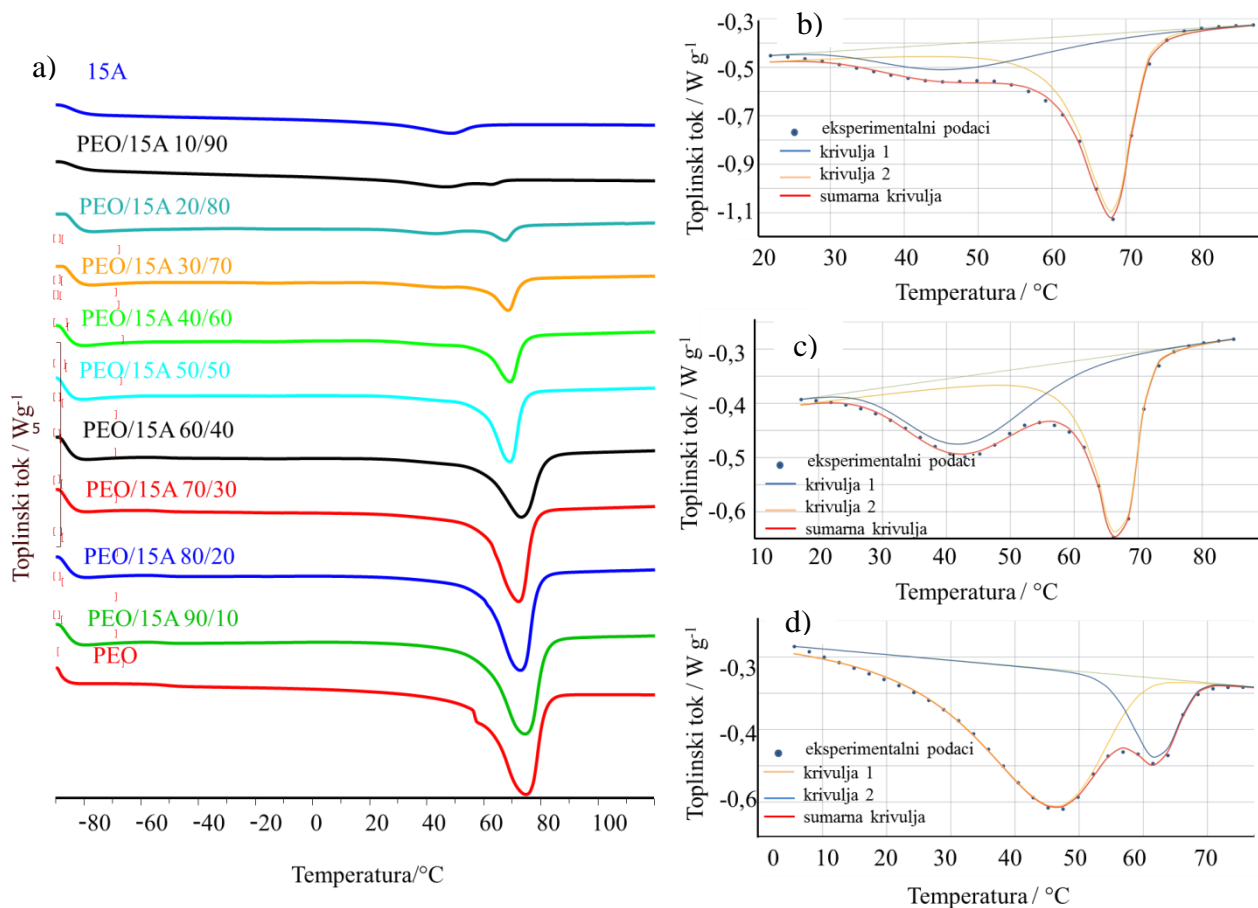
Normalizirana DSC krivulja izvornog PEO pokazuje jednu endotermu (slika 1a), odnosno jedno talište s vrijednostima:  $T_{p,t} = 59 \text{ °C}$ ,  $T_{m,t} = 73 \text{ °C}$  i  $T_{k,t} = 81 \text{ °C}$  (tablica 1). DSC krivulja čistog Cloisite15A (slika 1a) pokazuje endotermu pri  $T_{p,t} = 26 \text{ °C}$ ,  $T_{m,t} = 48 \text{ °C}$  i  $T_{k,t} = 58 \text{ °C}$  što odgovara taljenju organskog modifikatora. DSC krivulje drugog zagrijavanja pokazuju da se kod nanokompozita PEO/15A s udjelom do 60 mas % 15A (slika 1a) pojavljuje jedno talište što predstavlja taljenje kristalne faze PEO. U slučaju PEO/15A nanokompozita s udjelom  $\geq 70$  mas % 15A uočavaju se dvije endoterme, tj. dva tališta (slika 1a). Talište koje se javlja pri nižoj temperaturi je uzrok endotermnog utjecaja modifikatora [13-14]. Endoterme koje se javljaju pri višim temperaturama odnose se na taljenje kristalne faze PEO i prisutne su kroz cijelo područje masenih udjela PEO. Vrijednost  $T_{p,t}$  kod svih uzoraka variraju između 59 i 57 °C (tablica 1), dok su vrijednosti  $T_{m,t}$  i  $T_{k,t}$  niže kod svih PEO/15A uzoraka u odnosu na izvorni PEO (izuzev uzoraka s 10 i 40 mas % 15A) (tablica 1). Navedeno pokazuje da dodatak punila 15A značajnije ne utječe na talište PEO.

Toplina taljenja ( $\Delta H_t$ ) izvornog PEO iznosi  $137,6 \text{ J g}^{-1}$ , a toplina taljenja nanokompozita se smanjuje s povećanjem udjela 15A (tablica 1). Primjenom jednadžbe 1, iz vrijednosti  $\Delta H_t$  su izračunati stupnjevi kristalnosti ( $X_c$ ) PEO-a u uzorcima (tablica 2). Rezultati istraživanja nanokompozita DSC-om pokazuju da porastom količine Cloisite15 A dolazi do smanjenja stupnja kristalnosti PEO-a. Međutim, potrebno je pažljivije razmotriti endoterme kod uzoraka s  $\geq 70$  mas % 15A jer dolazi do već spomenutog preklapanja dviju endoterma. Korištenjem Netzsch Peak Separation softwera izvršena je dekonvolucija sumarne krivulje uzoraka s  $\geq 70$  mas % 15A. Dobivene su dvije endoterme, te je iz  $\Delta H_t$  krivulje 2 izračunat stupanj kristalnosti PEO-a prema jednadžbi 1 (slika 1b-1d). Određene su  $\Delta H_t$ ,  $T_{p,t}$  i  $T_{m,t}$  za krivulju 1 i krivulju 2 (tablica 1). Stupanj kristalnosti PEO poprima najnižu vrijednost za uzorak s 90 mas % 15A.

Vrijednosti staklišta, izražene kao:  $T_{ep,g}$ ,  $T_{m,g}$ ,  $T_{ek,g}$  dodatkom 15A su blago snižene u odnosu na čisti PEO (tablica 1). Utjecaj nanopunila 15A na proces kristalizacije PEO određen je nakon prvog zagrijavanja iz krivulja hlađenja (tablica 2). Dodatkom 15A kristalizacija počinje nešto kasnije



(vrijednosti  $T_{p,c}$  su do 5 °C niže u odnosu na čisti PEO), ali i završava kasnije (vrijednosti  $T_{m,c}$  i  $T_{k,c}$  su do 5 odnosno 9 °C niže u odnosu na izvorni PEO). Navedeno dokazuje da se 15A vjerojatno aglomerira u matrici PEO, što rezultira sporijom kristalizacijom te ograničenjem gibanja polimernih lanaca. Toplina kristalizacije ( $\Delta H_c$ ) pokazuje smanjenje s porastom udjela 15A (tablica 2) što upućuje da dolazi do smanjenja kristalnosti PEO.



Slika 1. DSC krivulje PEO-a, Cloisite15A i PEO/15A nanokompozita (a), PEO/15A 70/30 (b), PEO/15A 80/20(c), PEO/15A 10/90 (d)

Tablica 1. Toplinske značajke 2. zagrijavanja PEO/15 A nanokompozita

PEO/15A	2. zagrijavanje							
	$T_{p,t}$ (°C)	$T_{m,t}$ (°C)	$T_{k,t}$ (°C)	$-\Delta H_t$ (J g <sup>-1</sup> )	$T_{ep,g}$ (°C)	$T_{m,g}$ (°C)	$T_{ek,g}$ (°C)	$X_c$ (%)
100/0	59	73	81	137,6	-55	-51	-47	66,9
90/10	59	74	81	123,1	-55	-52	-49	66,7
80/20	59	72	79	109,1	-56	-53	-49	66,5
70/30	59	71	78	92,3	-57	-53	-49	64,1
60/40	58	73	81	78,7	-56	-53	-47	63,4
50/50	59	68	74	64,8	-55	-52	-49	62,4
40/60	59	69	74	47,1	-53	-53	-52	57,4
30/70	29/58	36/68	-	8,4/24,4	-54	-52	-50	17,0
20/80	25/58	43/67	-	8/11,7	-	-	-	7,1
10/90	24/57	44/66	-	12,4/2,7	-	-	-	1,5
0/100	26	48	58	17,4	-	-	-	-

Tablica 2. Toplinske značajke hlađenja PEO/15A nanokompozita

PEO/15A	Hlađenje			
	$T_{p,c}$ (°C)	$T_{m,c}$ (°C)	$T_{k,c}$ (°C)	$\Delta H_c$ (J g <sup>-1</sup> )
100/0	44	37	25	120,1
90/10	40	34	23	118,0
80/20	40	35	25	106,8
70/30	41	36	27	93,5
60/40	40	33	23	76,7
50/50	39	36	28	63,4
40/60	39	35	28	43,8
30/70	41	35	27	31,5
20/80	42	36	28	17,8
10/90	45	34	16	12,8
0/100	44	32	16	13,3

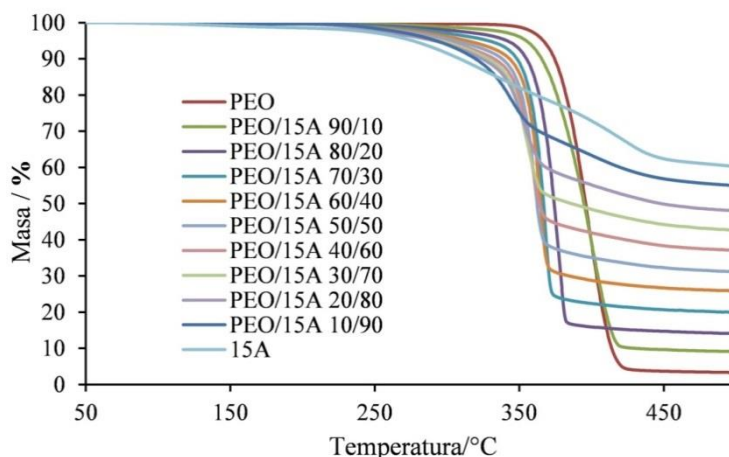
### 3.2. Termogravimetrijska analiza

TG krivulje PEO, Cloisite15A i svih analiziranih uzoraka prikazane su na slici 2. Iz TG krivulja određene su sljedeće značajke: temperatura početka razgradnje ( $T^\circ$ ), temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje ( $T_{max}$ ), maksimalna brzina razgradnje ( $R_{max}$ ), masa pri maksimalnoj brzini razgradnje ( $m_{max}$ ) i konačna masa uzorka ( $m_f$ ). Dinamička toplinska razgradnja izvornog PEO se odvija u temperaturnom području 320–450 °C kroz jedan razgradni stupanj. Razgradnja čistog 15A odvija se u tri stupnja što se očituje pojavom tri pika na DTG krivulji (slika 2). Uočeni gubitak mase u temperaturnom području 50–200 °C može se pripisati uklanjanju vode koja se nalazi između slojeva silikata, odnosno dehidraciji. Gubitak mase u temperaturnom području 200–460 °C odgovara razgradnji organskih spojeva i očituje se kroz dva pika koja se preklapaju upućujući da je

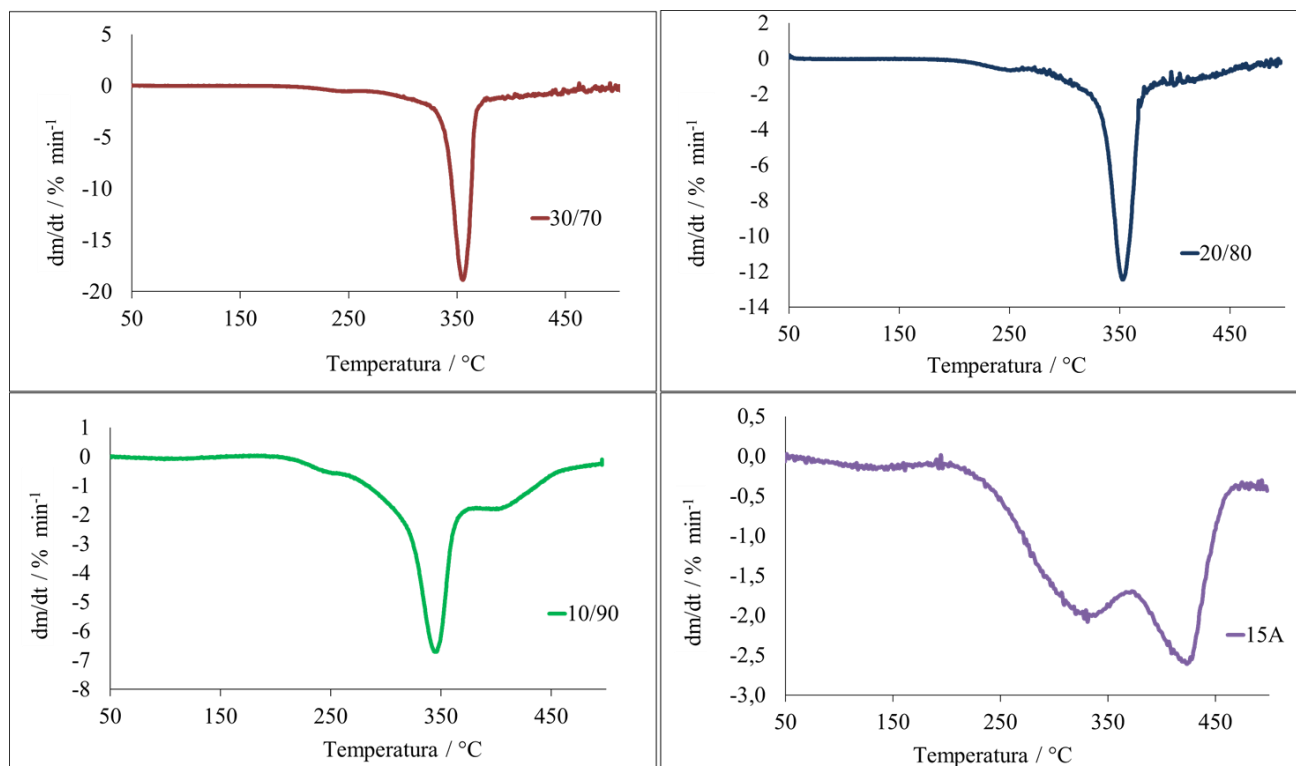
mehanizam otpuštanja organskih komponenta različit (slika 3) [15,16]. Općenito, toplinska razgradnja organskih molekula događa se na mjestima s najmanjom energijom disocijacije veze [17].

Neizotermna (dinamička) toplinska razgradnja PEO/15A nanokompozita s udjelom 15A do 60 mas % odvija se u jednom razgradnom stupnju što se očituje pojavom jednog pika na DTG krivulji (slika 2). Daljnjim dodatkom 15A ( $\geq 70$  mas %) do izražaja dolaze dodatni pikovi razgradnje organskog modifikatora (slika 3). Tablica 3 prikazuje značajke procesa neizotermne toplinske razgradnje koje govore o utjecaju dodatka 15A na toplinsku postojanost PEO. U odnosu na čisti PEO ( $T^{\circ} = 380$  °C) temperatura početka razgradnje ( $T^{\circ}$ ) nanokompozita se smanjuje s povećanjem mas % 15A i poprima najnižu vrijednost ( $T^{\circ} = 314$  °C) pri 90 mas % 15A. Temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje ( $T_{max}$ ) smanjuje se povećanjem mas % 15A i najnižu vrijednost poprima pri 90 mas % 15A. Iz podataka se da zaključiti da dodatak punila smanjuje toplinsku postojanost PEO. Navedeno upućuje da je dodatkom punila onemogućen nastanak dispergirane strukture, što rezultira pogoršanjem toplinske stabilnosti. Također, porastom količine nanopunila povećava se vjerojatnost stvaranja nakupina čestica nanopunila u aglomerate.

Vrijednosti maksimalne brzine razgradnje,  $R_{max}$  (tablica 3) pokazuju smanjenje dodatkom 15A do 10 mas %, a zatim ponovo počinju rasti, da bi se se pri dodatku 15A  $\geq 40$  mas % ponovo počele smanjivati. Promjene u ponašanju  $R_{max}$  ukazuju na moguće promjene mehanizma toplinske razgradnje PEO u prisutnosti 15A. Vrijednost ostatne mase ( $m_f$ ) povećava se povećanjem mas % 15A što se može pripisati toplinskoj stabilnosti ovog punila [13].



Slika 2. TG krivulje Cloisite15A i PEO/Cloisite15A nanokompozita



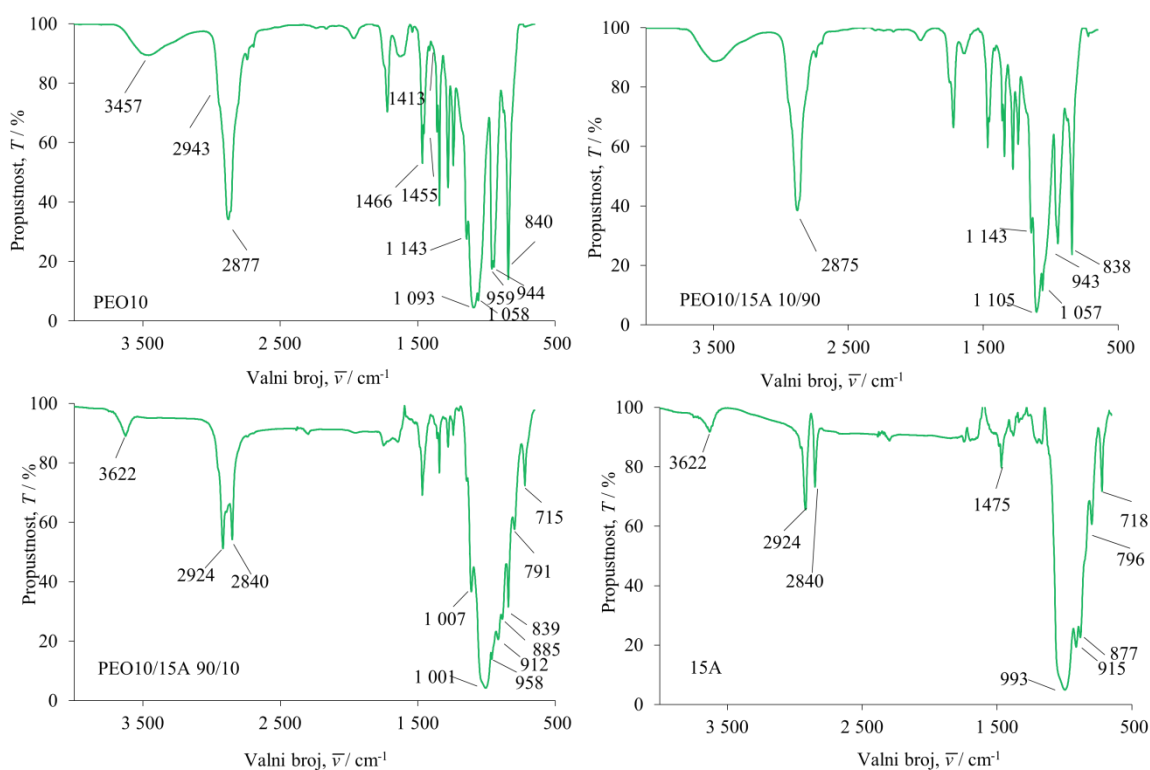
Slika 3. DTG krivulje PEO/Cloisite15A nanokompozita i Cloisite15A

Tablica 3. Značajke procesa neizotermne toplinske razgradnje PEO/15A nanokompozita

PEO/15A	10 °C min <sup>-1</sup>				
	$T^{\circ}$ (°C)	$T_{max}$ (°C)	$R_{max}$ (% min <sup>-1</sup> )	$m_{max}$ (%)	$m_f$ (%)
<b>100/0</b>	380	403	25,7	42,1	3,2
<b>90/10</b>	369	401	21,6	37,0	9,0
<b>80/20</b>	362	378	47,0	31,4	14,0
<b>70/30</b>	356	369	58,2	39,9	19,9
<b>60/40</b>	354	365	51,1	49,5	25,8
<b>50/50</b>	345	361	32,8	55,6	30,7
<b>40/60</b>	341	358	25,0	61,4	35,6
<b>30/70</b>	221/337	240/358	0,5/16,8	98,5/69,3	97,2/42,7
<b>20/80</b>	218/328	248/353	0,6/12,5	98,0/73,2	97,0/48,1
<b>10/90</b>	222/314/379	246/345/400	0,5/6,6/1,8	98,5/75,1/63,1	98,0/68,7/55,1
<b>0/100</b>	261/379	329/424	2,0/2,6	86,2/67,1	77,9/60,3

### 3.3. FTIR

Ponašanje PEO unutar silikatnih slojeva punila te interakcije između lanaca PEO i organskih kationa unutar galerije punila 15A mogu se odrediti primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom. FTIR spektar organski modificirane gline Cloisite15A pokazuje vrpce pri  $\sim 3622\text{ cm}^{-1}$  (istezanje nesmetane OH-skupine iz gline),  $993\text{ cm}^{-1}$  (istezanje Si–O–Si) i  $915\text{ cm}^{-1}$  (Al–OH–Al istežanje) (slika 4). Vrpce pri  $2924$ ,  $2840$  i  $1475\text{ cm}^{-1}$  odgovaraju C–H vibracijama koje potječu iz kemijske strukture modifikatora (asimetrično istežanje, simetrično istežanje i savijanje) [18]. Vrpca pri  $\sim 3620\text{ cm}^{-1}$  gotovo ne postoji kod uzoraka s nižim masenim udjelima 15A što je vjerojatno posljedica interkalacije PEO između slojeva 15A, pa može doći do interakcije između kisika iz PEO i slobodnih OH-skupina. Vrpce pri  $2924$  i  $2840\text{ cm}^{-1}$  spajaju se u jedan pik pri udjelima 15A do 40 mas %. U nanokompozitima s više od 40 mas % 15A ponovno se uočavaju pikovi koji odgovaraju slobodnim OH-skupinama te pikovi pri  $\sim 2924$  i  $\sim 2840\text{ cm}^{-1}$ . Izvorni PEO pokazuje široku vrpce između  $3700\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ , koja je posljedica vlage prisutne u PEO (slika 4). Vlaga je prisutna u uzorcima s do 40 mas % 15A. Vrpce pri  $2943\text{ cm}^{-1}$  ukazuju na  $\text{CH}_2$  asimetrično rastezanje, vrpce pri  $2877\text{ cm}^{-1}$  na  $\text{CH}_2$  simetrično rastezanje. Na savijanje  $\text{CH}_2$  veze ukazuju vrpce pri  $1466\text{ cm}^{-1}$  i  $1454\text{ cm}^{-1}$ . U području  $1000\text{--}700\text{ cm}^{-1}$  se nalaze  $\text{CH}_2$  njihajne vibracije koje su posebno osjetljive na konformacijske promjene. Prisutnost dviju vrpca, oko  $945$  i  $840\text{ cm}^{-1}$ , kod čistog PEO pripisuju se njihovim vibracijama  $\text{CH}_2$  skupina u tzv. *gauche* konformaciji (slika 4). Intenzitet tih pikova smanjuje se dodatkom punila 15A. Vrpca pri  $945\text{ cm}^{-1}$  pokazuje smanjenje intenziteta porastom masenog udjela 15A te ona potpuno isčezava kod uzoraka PEO/15A s više od 40 mas % 15A, dok je vrpca pri  $840\text{ cm}^{-1}$  ipak prisutna u uzorku s 90 mas % Cloisite15A. Iz navedenoga se zaključuje da dodatak 15A utječe na konformaciju PEO, tj. da je došlo do iskrivljenja spiralne konformacije PEO. Čisti PEO pokazuje tri intenzivna pika pri  $1143\text{ cm}^{-1}$ ,  $1093\text{ cm}^{-1}$  i  $1058\text{ cm}^{-1}$ . Prva dva pika odgovaraju C–O–C savijanju, dok treći pik odgovara C–O savijanju. Povećanjem mas % 15A, u uzorcima dolazi do slabljenja intenziteta navedenih pikova te konačno do njihovog spajanja u jedan širi pik pri udjelima  $15A \geq 40\text{ mas \%}$ . Opisano ukazuje na promjenu kristalnosti PEO-a što u skladu s rezultatima dobivenim DSC-om.



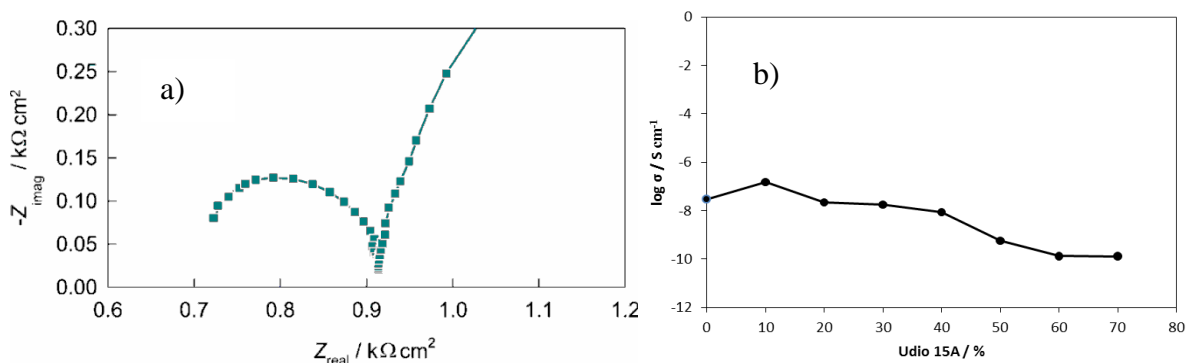
Slika 4. FTIR spektri PEO, Cloisite15A i nanokompozita PEO/15A 90/10 i PEO/15A 10/90

### 3.4. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija korištena je za ispitivanje utjecaja dodatka 15A na ionsku provodnost PEO. Na slici 5 je prikazan Nyquistov prikaz impedancijskog spektra polimernog nanokompozita PEO/15A/LiBOB 90/10. Za određeni polimerni nanokompozit, Nyquistov prikaz realne komponente impedancije  $Z_{\text{real}}$  o imaginarnoj komponenti impedancije  $Z_{\text{imag}}$  pokazuje polukrug s centrom ispod realne osi koji pri niskim frekvencijama prelazi u pravac s nagibom od oko  $45^\circ$ . Nađeno je da radijus polukruga ovisi o sastavu nanokompozita, odnosno da na njega utječe maseni udio 15A. Sjecište kapacitivnog polukruga s realnom osi impedancije predstavlja otpor elektrolita  $R_b$  [19]. Vrijednosti ionske provodnosti  $\sigma$  izračunate su prema jednadžbi:

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{R_b A}{t} \quad (2)$$

gdje je  $A$  površina uzoraka u  $\text{cm}^2$ , a  $t$  debljina uzoraka u  $\text{cm}$  [19]. Izračunate vrijednosti ionskih provodnosti svih nanokompozita prikazane su na slici 5. Iz rezultata je vidljivo da je maksimalnu ionsku provodnost pokazuje uzorak s 10 mas % 15A ( $1,5 \cdot 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ ) te da daljnje povećanje masenog postotka dodatka 15A uzrokuje smanjenje ionske provodnosti. Za PEO/15A/LiBOB 90/10 nanokompozit ionska provodnost 5,32 puta je veća od ionske provodnosti PEO/LiBOB nanokompozitnog polimernog elektrolita. To upućuje na zaključak da stupanj kristalnosti nije jedini faktor koji utječe na ionsku provodnost. Pri udjelu punila 15A većem od 10 mas % dolazi do agregacije silikatnih slojeva i smanjenja mobilnosti  $\text{Li}^+$  iona, što je u skladu s rezultatima zabilježenim za nanokompozite PEO-a u prethodnim radovima [20].



Slika 5. a) Nyquistov prikaz elektrokemijskih impedancijskih spektara nanokompozita PEO/15A/LiBOB 90/10, b) ionska provodnost uzoraka PEO/15A/LiBOB polimernog nanokompozita u ovisnosti o masenom udjelu punila (15A) pri sobnoj temperaturi

## 4. ZAKLJUČAK

Primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije utvrđeno je da dodatak punila Cloisite15A značajnije ne smanjuje staklište i talište PEO. Dodatkom Cloisite15A smanjuje se stupanj kristalnosti PEO. Primjenom termogravimetrijske analize utvrđeno je da se temperature početka razgradnje i temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje smanjuju s povećanjem mas % Cloisite15A. Iz toga se zaključuje da Cloisite15A smanjuje toplinsku postojanost PEO. Primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom utvrđeno je da Cloisite15A utječe na konformaciju PEO u smislu iskrivljenja spiralne konformacije PEO. Opisano ukazuje na promjenu kristalnosti kod PEO što je u skladu s rezultatima dobivenim metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija pokazuje da stupanj kristalnosti nije

jedini faktor koji utječe na ionsku provodnost. Disperzija Cloisite15A također utječe na ionsku provodnost ispitivanih nanokompozita što dovodi do zaključka da pri udjelu Cloisite15A većem od 10 mas % dolazi do agregacije silikatnih slojeva i smanjenja mobilnosti Li<sup>+</sup> iona.

## 5. LITERATURA

1. B. Scrosati, J. Garche, *J. Power Sources* 195 (2010) 2419–2430.
2. F. Croce, G.B. Appetecchi, L. Persi, B. Scrosati, *Nature* 394 (1998) 456–458,
3. G.B. Appetecchi, S. Scaccia, S. Passerini, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 4448–4452.
4. R.C. Agrawal, G.P. Pandey, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 41 (2008) 223001, 1–18.
5. X.J. Wang, J.J. Kang, Y.P. Wu, S.B. Fang, *Electrochem. commun.* 5 (2003) 1025–1029.
6. B. Scrosati, F. Croce, L. Persi, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 1718–1721.
7. A. Chandra, P.C. Srivastava, S. Chandra, *J. Mater. Sci.* 30 (1995) 3633–3638.
8. G.P. Pandey, S.A. Hashmi, R.C. Agrawal, *Solid State Ionics* 179 (2008) 543–549.
9. G.P. Pandey, S.A. Hashmi, R.C. Agrawal, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 41 (2008) 1–6.
10. K.S. Ngai, S. Ramesh, K. Ramesh, J.C. Juan, *Ionics.* 22 (2016) 1259–1279.
11. L. Fan, C.W. Nan, M. Li, *Chem. Phys. Lett.* 369 (2003) 698–702.
12. S. Zheng, K. Nie, Q. Guo, *Thermochim. Acta* 419 (2004) 267–274.
13. M.T. Ton-That, F. Perrin-Sarazin, K.C. Cole, M.N. Bureau, *Polym. Eng. Sci.* 44 (2004) 1212–1219.
14. Z. Shen, G.P. Simon, Y.B. Cheng, *Eur. Polym. J.* 39 (2003) 1917–1924.
15. Z. Gao, W. Xie, J.M. Hwu, L. Wells, W.P. Pan, *J. Therm. Anal. Calorim.* 64 (2001) 467–475.
16. W. Xie, Z. Gao, K. Liu, W. Pan, R. Vaia, D. Hunter, A. Singh, *Thermochim. Acta* 367–368 (2001) 339–350.
17. G. Liu, S. Wu, M. Van van de Ven, A. Molenaar, J. Besamusca, , *J. Mater. Civ. Eng.* 22 (2010) 794–799.
18. J.M. Cervantes-Uc, J. V. Cauich-Rodríguez, H. Vázquez-Torres, L.F. Garfias-Mesías, D.R. Paul, *Thermochim. Acta* 457 (2007) 92–102.
19. S. Kim, S.J. Park, *Solid State Ionics* 178 (2007) 973–979.
20. S. Kim, E.J. Hwang, Y. Jung, M. Han, S.J. Park, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 313–314 (2008) 216–219.

# PRIMJENJIVOST VLAKANA SJEMENSKOG LANA ZA OJAČANJE POLIMERNIH KOMPOZITNIH MATERIJALA

## APPLICABILITY OF OLEAGINOUS FLAX FIBRES FOR POLYMER COMPOSITE REINFORCEMENT

Antoneta Tomljenović<sup>1</sup>, Matko Erceg<sup>2</sup>, Matea Čović<sup>1</sup>, Tatjana Rijavec<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet, Prilaz baruna Filipovića 28a, 10000 Zagreb, Hrvatska, antoneta.tomljenovic@ttf.hr

<sup>2</sup>Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Ruđera Boškovića 35, 21 000 Split, Hrvatska, merceg@ktf-split.hr

<sup>3</sup>Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za tekstilstvo, grafiko in oblikovanje, Snežniška 5, 1000 Ljubljana, Slovenia, tatjana.rijavec@ntf.uni-lj.si

### Sažetak

Kako se zbog iznimne otpornosti na vlačna opterećenja i relativno male specifične gustoće, za ojačanje polimernih kompozita najčešće koriste tehnička vlakna iz stabljike predivog lana, postavlja se pitanje primjenjivosti vlakana dobivenih iz stabljika sjemenskog lana koje se u Hrvatskoj i zemljama okruženja u pravilu neiskorištene odbacuju odnosno zbrinjavaju zaoravanjem ili spaljivanjem nakon prikupljanja sjemena. Stoga je u radu provedena karakterizacija tehničkih vlakana autohtonog slovenskog sjemenskog lana (izvor Bela Krajina). Nakon maceracije, sušenja, stupanja i grebanja, dodatnim češljanjem su izdvojene četiri duljinske skupine vlakana. Na vlaknima svih duljinskih skupina utvrđene su duljina, finoća i vlačna svojstva. Definirana je količina vlage u vlaknima, analizirana morfologija vlakana te provedena spektroskopska FTIR ATR i termogravimetrijska analiza. Utvrđene su zadovoljavajuća toplinska postojanost i mehanička svojstva vlakana te potvrđena njihova primjenjivost za izradu specifičnih ojačala polimernih kompozitnih materijala u usporedbi s tehničkim vlaknima predivog lana i staklenim vlaknima.

**Ključne riječi:** tehnička vlakna sjemenskog lana, staklena vlakna, karakterizacija vlakana, polimerni kompoziti

### 1. UVOD

Iako se tijekom zadnjih desetak godina potrošnja prirodnih celuloznih (biljnih) vlakana za ojačanje polimernih kompozitnih materijala, izuzevši pamučna i drvena vlakna, povećala tri puta, tako ojačani kompoziti čine samo 1,9 % od 2,4 milijuna tona vlaknima ojačanih kompozita na tržištu Europske Unije. Više od 95 % komercijalno primjenjivih kompozitnih materijala ojačanih biljnim vlaknima u zemljama EU koristi se u autoindustriji i to uz 65 %-tni udio lanenih vlakana u ukupnoj proizvodnji, a izrađuju se uglavnom kompresijskim prešanjem plastomera [1]. Predviđa se da će do 2020. godine ukupna uporaba vlakana prirodnog podrijetla biti oko 830 000 tona, od čega će se oko 28 % koristiti za ojačanje polimernih kompozita [2]. Kako primjena biokompozita, ojačanih biljnim vlaknima, kao alternative općeprihvaćenim polimernim kompozitnim materijalima ojačanim anorganskim vlaknima (staklenim, metalnim ili ugljikovim) predstavlja značajan doprinos brizi za okoliš, sve navedeno ukazuje na opravdanost istraživanja vezanih uz lanenim vlaknima ojačane biokompozitne materijale.

Zbog svoje niske gustoće (oko 1,5 g cm<sup>-3</sup>) stabljična biljna vlakna omogućuju smanjenje mase kompozitnih materijala. Osim što su u odnosu na ostala biljna vlakna iznimno otporna na djelovanje vlačnih opterećenja, ona su netoksična, biorazgradiva, oporabljiva te s tim u vezi ekološki prihvatljiva, lako dostupna jer se dobivaju iz obnovljivih izvora, a time i ekonomičnija u usporedbi



s anorganskim vlaknima (tablica 1). No, valja istaći i nedostatke biljnih vlakana, kao što su slaba toplinska postojanost pri višim temperaturama, niska otpornost na gorenje, veća higroskopnost i hidrofilitnost, odnosno sposobnost apsorpcije vlage i vode što utječe na dimenzijsku stabilnost i kvalitetu adhezije između matrice i ojačala u kompozitnim materijalima [1-4].

Tablica 1. Usporedba svojstava biljnih i anorganskih vlakana [1]

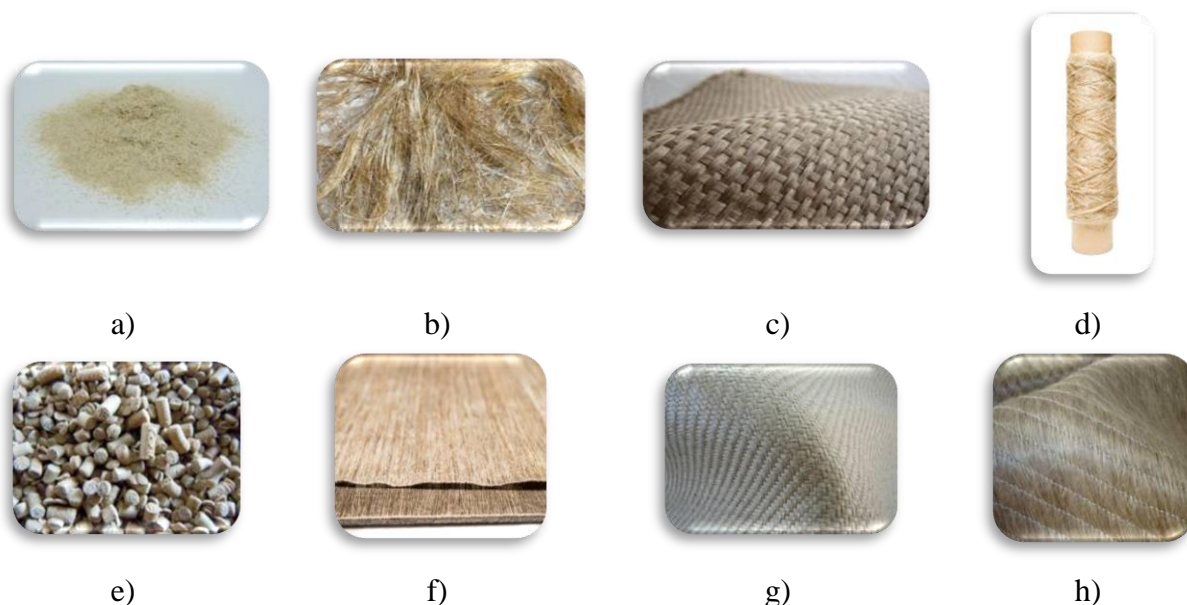
Svojstva	Biljna vlakna <sup>a</sup>	Staklena vlakna	Ugljikova vlakna
<b>Ekonomska</b>			
Godišnja proizvodnja (tona) <sup>b</sup>	31 000 000	4 000 000	55 000
Primjena za kompozite u EU (tona)	Prosječna (~60 000)	Visoka (600 000)	Niska (15 000)
Cijena (£ kg <sup>-1</sup> )	Niska (~0,5-1,5)	Niska (~1,3-20,0)	Visoka (>12,0)
<b>Tehnička</b>			
Gustoća (g cm <sup>-3</sup> )	Niska (~1,35-1,55)	Visoka (2,50-2,70)	Niska (1,70-2,20)
Savojna čvrstoća (GPa)	Prosječna (~30-80)	Prosječna (70-85)	Visoka (150-500)
Vlačna čvrstoća (GPa)	Niska (~0,4-1,5)	Prosječna (2,0-3,7)	Visoka (1,3-6,3)
Prekidno istezanje (%)	Niska (~1,4-3,2)	Visoka (2,5-5,3)	Niska (0,3-2,2)
Specifična savojna čvrstoća (GPa/g cm <sup>-3</sup> ) <sup>c</sup>	Prosječna (~20-60)	Niska (27-34)	Visoka (68-290)
Specifična vlačna čvrstoća (GPa/g cm <sup>-3</sup> ) <sup>c</sup>	Prosječna (~0,3-1,1)	Prosječna (0,7-1,5)	Visoka (0,6-3,7)
Trošenje strojnih dijelova	Ne	Da	Da
<b>Ekološka</b>			
Potrošnja energije/ kg vlakana (MJ)	Niska (4-15)	Prosječna (30-50)	Visoka (>130)
Obnovljivi izvor	Da	Ne	Ne
Oporabljivost	Da	Djelomična	Djelomična
Biorazgradivost	Da	Ne	Ne
Štetnost/toksičnost (nakon inhalacije)	Ne	Da	Da

<sup>a</sup>-uključuje stabljična, lisna i sjemenska biljna vlakna, izuzev drvnih vlakana, vlakana trski i trava

<sup>b</sup>-godišnja proizvodnja za 2010. godinu (uz proizvodnju pamuka ~26 000 000 tona, a stabljičnih i lisnih vlakana ~5 000 000 tona)

<sup>c</sup>-čvrstoća preračunata na jedinicu gustoće vlakana

Ojačala za izradu polimernih kompozita iz lanenih vlakana mogu se podijeliti u dvije skupine: ojačala koja su izrađena samo iz lanenih vlakana i impregnirana lanena ojačala. Ojačala iz lanenih vlakna mogu biti priređena u obliku: kratkih vlakana, predene pređe ili češće visokoorijentirane pređe iz paraleliziranih vlakana odnosno roving pređe, netkanih ojačala i tkanih ojačala – istosmjerno orijentiranih (UD), dvosmjerno orijentiranih (2D) i višesmjerno orijentiranih. Uz njihovu primjenu polimerna matrica se dodaje tijekom izrade kompozitnih materijala. Impregnirana ojačala se izrađuju kao polimerni granulat s dispergiranim kratkim vlaknima te prepreg pred-impregniran s matricom plastomera ili duromera priređen u obliku pređe, netkane ili tkane strukture. Njihovom primjenom se tijekom izrade kompozita provodi završno impregniranje istovrsnom polimernom matricom [5]. Neki od primjera tržišno dostupnih ojačala, izrađenih iz lanenih vlakana odgovarajuće duljine, su prikazani na slici 1.



Slika 1. Ojačala za polimerne kompozitne materijale izrađena iz lanenih vlakana: a) i b) kratka vlakna, c) dvosmjerno orijentirana tkanina, d) roving pređa, e) polimerni granulat s dispergiranim kratkim vlaknima, f) netkani istosmjerno orijentirani prepreg, g) i h) impregnirane tkanine [5]

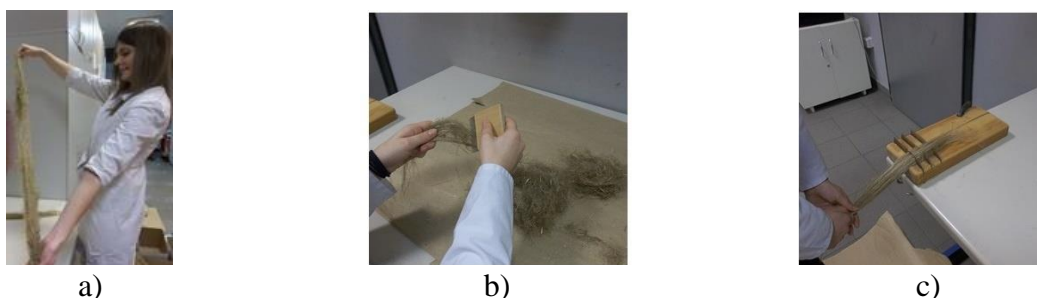
Lanena vlakna se dobivaju iz stabljike jednogodišnje biljke običnog ili plavog lana (*Linum usitatissimum* L.). Rod *Linum* obuhvaća više od 200 vrsta, neke od njih uzgajaju se s ciljem dobivanja sjemenki za preradu u laneno ulje (sjemenski ili uljni lan), a za dobivanje vlakana uzgaja se predivi lan. Lanena vlakna dobivena iz stabljika sjemenskog lana, na tržištu poznatija kao kučina, su kraća (zbog specifičnog rezanja stabljike tijekom prikupljanja sjemena) i najčešće se koriste za izradu celulozne pulpe i izradu papira. U stabljici lana su vlakna smještena u kori u snopićima, više ili manje pravilno prstenasto raspoređena ovisno o vrsti biljke. Tehničko laneno vlakno izgrađeno je od velikog broja kratkih elementarnih vlakana kojih može biti i preko 20 000, a koja su međusobno slijepljena unutarnjim pektinom. Vlakna osiguravaju krutost i čvrstoću stabljike biljke, a zbog dobrih mehaničkih svojstava koja proizlaze iz kemijskog sastava i strukture vlakna, smatraju se prikladnim za ojačanje polimernih kompozitnih materijala. Uobičajeno su poželjna vlakna s visokim udjelom kristalične celuloze, malog nagiba celuloznih mikrofibrila u sekundarnoj stjenki vlakana te veće specifične površine. Vlakna se po svojoj građi mogu smatrati kompozitima jer je stanična stjenka elementarnih vlakana izgrađena iz amorfne matrice (lignin-celuloza) ojačane mikrofibrilima kristalične celuloze. Uz celulozu sadrže hemicelulozu i lignin, a udio tri temeljna polimera je različit i ovisi o vrsti vlakana. Lignini s celulozom, posebice starenjem biljke, tvore čvrstu i žilavu građu staničnih stjenki čime se povećava vlačna čvrstoća vlakna, ali im se smanjuje elastičnost. Vlakna sadrže i manji udio pektina, voskova i masnoća, minerala i vodotopljivih tvari koje utječu na smanjenje kvalitete granične površine te s tim u vezi i adhezije između celuloznih vlakana i polimerne matrice, što može dovesti do nastanka mikropukotina u kompozitnom materijalu [1-4].

Kako se za ojačanje polimernih kompozita najčešće koriste tehnička vlakna iz stabljike predivog lana, postavlja se pitanje primjenjivosti vlakana dobivenih iz stabljika sjemenskog lana koje se u Hrvatskoj i zemljama okruženja u pravilu neiskorištene odbacuju odnosno zbrinjavaju zaoravanjem ili spaljivanjem nakon prikupljanja sjemena. Stoga je u radu provedena karakterizacija tehničkih vlakana autohtonog slovenskog sjemenskog lana (izvor Bela Krajina), na četiri izdvojene duljinske skupine vlakana, a u svrhu potvrde njihove primjenjivosti za ojačanje polimernih kompozitnih materijala. Analizirane su razlike između vlakana različitih duljinskih skupina sjemenskog lana i mogućnosti njihove primjenjivosti za izradu specifičnih ojačala biokompozita u usporedbi s tehničkim vlaknima prevedog lana [6] i staklenim vlaknima.

## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

### 2.1. Primijenjena vlakna

U istraživanju su primijenjena tehnička vlakna autohtonog slovenskog sjemenskog lana (izvor Bela Krajina) zasijanog 2010. godine na eksperimentalnom polju Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani, Slovenija. Prije sijanja provedeni su osnovni agrotehnički zahvati - obrada i gnojidba tla fosforom i kalijem. Sjemenski lan je bran (ručno počupan) u fazi žute zriobe početkom srpnja. Maceracija je provedena rošenjem na polju u trajanju od četiri tjedna, zatim sušenje te postupak stupanja i grebenanja. Uslijedilo je paraleliziranje vlakana te uklanjanje nečistoća, ostataka stabljike i kratkih vlakna dodatnim češljanjem (slika 2). Na taj način izdvojene su četiri duljinske skupine vlakana. U radu su označene oznakama: L1 (najdulja), L2, L3 i L4 (najkraća).



Slika 2. Proces pripreme vlakana sjemenskog lana za ispitivanje: a) paraleliziranje vlakana, b) i c) iščešljavanje vlakana

U svrhu usporedbe, u radu su primijenjena i E-staklena monofilamentna vlakna (označena oznakom S) koja se uobičajeno koriste za izradu roving pređe za ojačanje polimernih kompozita. E-staklena vlakna su izgrađena od bor-silikatnog stakla sastava: 54 %  $\text{SiO}_2$ , 18 %  $\text{CaO}$ , 14 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 8 %  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 5 %  $\text{MgO}$ , i 1 %  $\text{N}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$  s niskim udjelom alkalija (najviše 1 %) [7].

### 2.2. Karakterizacija vlakana

Bitni čimbenici koji utječu na primjenjivost vlakana za ojačanje polimernih kompozitnih materijala su njihova mehanička svojstva, kemijski sastav, fizikalne i morfološke karakteristike, toplinska postojanost tijekom prerade i uporabe, higroskopnost i kvaliteta adhezije vlakno/polimer. Stoga su tehničkim vlaknima sjemenskog lana svih duljinskih skupina izdvojenih za ispitivanje i staklenim filamentnim vlaknima utvrđene duljina, finoća i vlačna svojstva metodom pojedinačnog mjerenja. Definirana je i količina vlage u vlaknima, analizirana morfologija vlakana te provedena spektroskopska FTIR ATR i termogravimetrijska analiza.

**Duljina** tehničkih vlakana sjemenskog lana utvrđena je na uzorku od 100 vlakana metodom pojedinačnog mjerenja prema HRN ISO 6989:2003 [8], metoda A.

**Finoća** vlakana utvrđena je na uzorku od 100 vlakana titrajnom metodom prema HRN EN ISO 1973:2008 [9] na instrumentu Vibroscop 400 tt. Lenzing (slika 3) uz predopterećenje od 0,5 cN/tex, pri čemu je duljina ispitivanih vlakana bila 60 mm, a uzorak izdvojen izrezivanjem odreska iz sredine snopa vlakana.

**Mehanička svojstva** vlakana utvrđena su na uzorku od 100 vlakana prema HRN EN ISO 5079:2003 [10] mjerenjem prekidne sile (cN) i prekidnog istezanja (%) na kidalici za vlakna Vibrodyn 400 tt. Lenzing (slika 3) te izračunom specifične vlačne čvrstoće. U tu su svrhu primijenjene stezaljke s čeličnim zupcima, brzina istezanja od 3 mm/min i udaljenost između stezaljki od 5 mm kojom je osigurano da su u tehničkom lanenom vlaknu obuhvaćena sva elementarna vlakna.

Po provedenom ispitivanju duljine, finoće i vlačnih svojstava izračunata je prosječna vrijednost ispitivanog svojstva uz pripadajuću vrijednost koeficijenta varijacije,  $V$ .



Slika 3. Vibrosco i Vibrodyn 400, tt. Lenzing

**Sadržaj vlage** u vlaknima utvrđen je u skladu s ASTM D 2654-89a [11] metodom sušenja. Uzorci vlakana mase oko 1 g su kondicionirani u prostoru standardne atmosfere (temperature:  $20 \pm 2$  °C i relativne vlažnosti zraka:  $65 \pm 4$  %) tijekom 24 sata te im je utvrđena kondicionirana masa. Potom su 24 sata sušeni na temperaturi od  $105 \pm 2$  °C te im je utvrđena apsolutno suha masa. Količina vlage je izračunata prema izrazu:

$$V_r = \frac{m_k - m_{as}}{m_{as}} \times 100 (\%) \quad (1)$$

gdje su:

$V_r$  – ravnotežna vlaga (%),

$m_k$  – masa kondicioniranog uzorka (g) i

$m_{as}$  – masa apsolutno suhog uzorka (g).

**Uzdužna slika i poprečni presjek vlakana** analizirani su primjenom optičkog mikroskopa Olympus CH20 uz Dino okularni dodatak i povećanje od 100x te JEOL 6060 LV skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM) uz prethodno neparivanje uzoraka mješavinom zlata i paladija u postotnom omjeru 90/10 uz povećanje od 1000x i 1500x.

Na svim uzorcima vlakana provedena je **spektroskopska FTIR** (Fourier Transform Infra Red) **analiza** primjenom ATR (attenuated total reflection) tehnike na instrumentu Perkin Elmer Spectrum 100 u valnom području  $4000\text{--}380$   $\text{cm}^{-1}$  uz mjernu rezoluciju  $4$   $\text{cm}^{-1}$  i 8 skeniranja. Spektri su normalizirani uz  $A = 1312$   $\text{cm}^{-1}$ .

**Termogravimetrijska analiza** (TGA) je primijenjena za utvrđivanje toplinske postojanosti vlakana uz Perkin Elmer Pyris 1, korišten za toplinsku razgradnju vlakana. Masa početnih uzoraka bila je  $7,0 \pm 1,0$  mg. Analiza je provedena u inertnoj atmosferi dušika, uz brzinu protoka od  $30$   $\text{mL min}^{-1}$ , u temperaturnom području od  $50$  do  $700$  °C i brzinu zagrijavanja od  $10$  °C  $\text{min}^{-1}$ .

### 3. REZULTATI I RASPRAVA

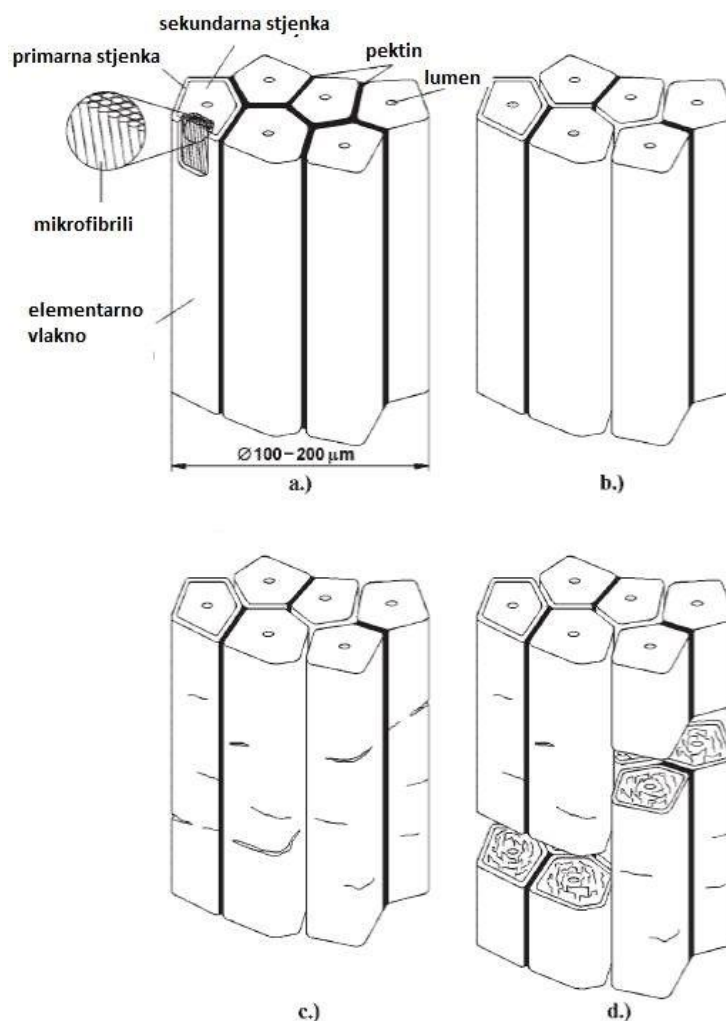
#### 3.1. Duljina, finoća, mehanička i sorpcijska svojstva vlakana

U tablici 2. prikazani su rezultati utvrđene količine vlage, prosječne duljine, finoće i mehaničkih svojstava tehničkih vlakana sjemenskog lana četiriju duljinskih skupina (L1-L4) i monofilamentnih staklenih vlakana uz pripadajući koeficijent varijacije.

Tablica 2. Rezultati karakterizacije vlakana

UZORAK	Količina vlage u vlaknima (%)	Duljina vlakana		Finoća vlakana		
		$\bar{x}$ (mm)	V (%)	$\bar{x}$ (dtex)	V (%)	
L1	9,14	260,6	15,61	30,0	21,67	
L2	9,08	132,2	21,84	39,6	28,64	
L3	8,95	102,2	18,47	36,3	28,92	
L4	8,89	65,7	21,45	34,7	33,89	
S	0,008	-	-	4,5	16,20	
UZORAK	Prekidna sila		Prekidno istezanje		Vlačna čvrstoća	
	$\bar{x}$ (cN)	V (%)	$\bar{x}$ (%)	V (%)	$\bar{x}$ (cN/tex)	V (%)
L1	195,58	31,78	3,25	21,13	66,19	28,15
L2	209,01	36,65	3,52	24,11	54,47	36,83
L3	187,37	38,39	3,24	26,41	53,93	42,18
L4	171,73	50,43	2,92	29,05	49,52	36,44
S	21,00	41,70	2,56	32,84	47,20	40,17

Tehnička lanena vlakna su kao i sva ostala prirodna celulozna vlakna, za razliku od primjerice filamentnih staklenih vlakana koja se uobičajeno primjenjuju za ojačanje kompozitnih materijala, diskontinuirana i različitih duljina. Stabljična vlakna su i unutar uzoraka vlakana određene duljinske skupine varijabilnih duljina, što je vidljivo i iz pripadajućih vrijednosti koeficijenta varijacije. Valja istaći da je tijekom pripreme (češljanja) uzoraka vlakana sjemenskog lana utvrđen najmanji udio vlakana iz veće duljinske skupine, za razliku od vlakana predivog lana [6] te da su dulja vlakna sjemenskog lana (L1) u prosjeku kraća od najduljih vlakana predivog lana [6]. Utvrđeno je da su najdulja vlakna sjemenskog lana ujedno i najfinija, ali i najveće vlačne čvrstoće. Kraća vlakna sjemenskog lana su grublja i usporedive finoće s vlaknima predivog lana [6]. Za monofilamentna staklena vlakna utvrđena je prosječna vrijednost finoće od 4,5 dtex. Vrijednosti koeficijenta varijacije ukazuju na relativno visoku varijabilnost rezultata finoće lanenih, ali i staklenih vlakana. Iako je za ispitivanje vlačnih svojstava odabrana relativno mala duljina ispitivanog uzorka, a kako bi se osiguralo da su prilikom ispitivanja čvrstoće u tehničkom vlaknu obuhvaćena sva elementarna vlakna, utvrđena je visoka varijabilnost mjernih rezultata. Visoke vrijednosti koeficijenta varijacije za vlačna svojstva moguće je obrazložiti nejednolikostima u ispitivanom segmentu tehničkog vlakna (prisutnost slabih mjesta), ali i različitosti udjela celuloze koja vlaknu daje čvrstoću odnosno pektina koji povezuju elementarna vlakna, kao i specifičnostima prekida vlakana uslijed djelovanja vlačne sile (slika 4d). Analizom rezultata između duljinskih skupina lanenih vlakana utvrđeno je da sa smanjenjem prosječne duljine vlakana uglavnom dolazi do smanjenja vrijednosti prekidne sile, prekidnog istezanja, kao i vlačne čvrstoće. Navedeno ukazuje na razlike u svojstvima tehničkih vlakana nastale tijekom rasta u stabljici biljke, ali i na značajni utjecaj postupka dobivanja vlakana (jer kraća vlakna uglavnom nastaju tijekom izolacije vlakana iz stabljike i naknadnim preradbenim procesima). Utvrđene vrijednosti vlačne čvrstoće sjemenskog lana su usporedive s vlačnom čvrstoćom predivog lana. Prosječne vrijednosti prekidnog istezanja vlakana sjemenskog lana su malo niže od vlakana predivog lana [6], što je sukladno s drugim objavljenim rezultatima. Pri usporedbi dobivenih vrijednosti vlačnih svojstava tehničkih lanenih vlakana sa staklenim vlaknima treba voditi računa da su ispitivana monofilamentna staklena vlakna neograničene duljine, znatno veće finoće i jednodolnosti. Valja istaći da vlakna lana imaju znatno manju gustoću u odnosu na staklena, a pokazuju usporedive vrijednosti vlačne čvrstoće i prekidne istezljivosti.



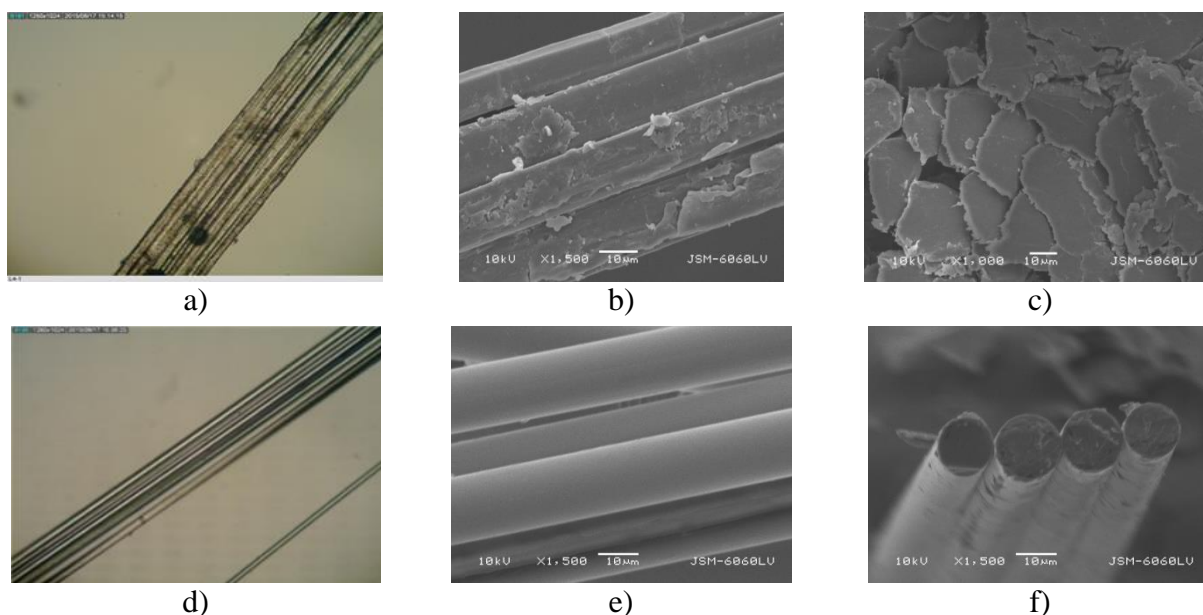
Slika 4. Shematski prikaz strukture (a) tehničkog lanenog vlakna i mogućnosti prekida tijekom vlačnog testa: b) uzdužno odvajanje elementarnih vlakana, c) poprečne mikropukotine elementarnih vlakana, d) potpuni prekid tehničkog vlakna [12]

Vrijednosti upijanja vlage ispitivanih tehničkih vlakana sjemenskog lana nalaze se u rasponu od 9,14 % do 8,89 % i usporedive su s utvrđenim vrijednostima na vlaknima predivog lana [6]. Najviša vrijednost dobivena je kod najduljih vlakana (L1), a najniža kod najkraćih vlakana (L4) premda su utvrđene razlike doista male. U usporedbi s lanenim vlaknima koja pokazuju visoku higroskopsnost, staklena vlakna gotovo da i ne upijaju vlagu (0,008 %). Veća sposobnost upijanja vlage vlakana namijenjenih ojačanju kompozitnih materijala ne smatra se prednošću, no moguće ju je modificirati/smanjiti različitim fizikalnim i kemijskim obradama.

### 3.2. Uzdužna slika i poprečni presjek vlakana

Na slici 5 prikazana su ispitivana vlakna u uzdužnoj slici i poprečnom presjeku. Razlike u morfologiji lanenih vlakana sjemenskog lana različitih duljinskih skupina nisu uočene. Na uzdužnoj mikroskopskoj slici je vidljivo da se tehničko laneno vlakno sastoji od većeg broja elementarnih vlakana povezanih pektinom. Na njima su prisutne površinske nejednolikosti vezane uz specifičnosti građe vlakana i posljedice mehaničke obrade pri dobivanju vlakana. Po morfološkim karakteristikama filamentna staklena vlakna se bitno ne razlikuju od drugih sintetskih vlakana. Glatke su površine i kružnog poprečnog presjeka. Prosječni promjer elementarnih lanenih vlakana je približno jednak promjeru staklenih vlakana i iznosi oko 18–20 μm. Poprečni presjek elementarnih lanenih vlakana je poligonalna oblika, a u središnjem dijelu je vidljiv lumen. Nisu

uočene razlike u morfologiji vlakana sjemenskog lana u uspoređi s predivim lanom [6]. Nejednolikost površine i profilirani poprečni presjek lanenih vlakana pogoduju boljoj mehaničkoj adheziji između vlaknatog ojačala i polimerne matrice u odnosu na staklena vlakna glatke površine i okruglog poprečnog presjeka.



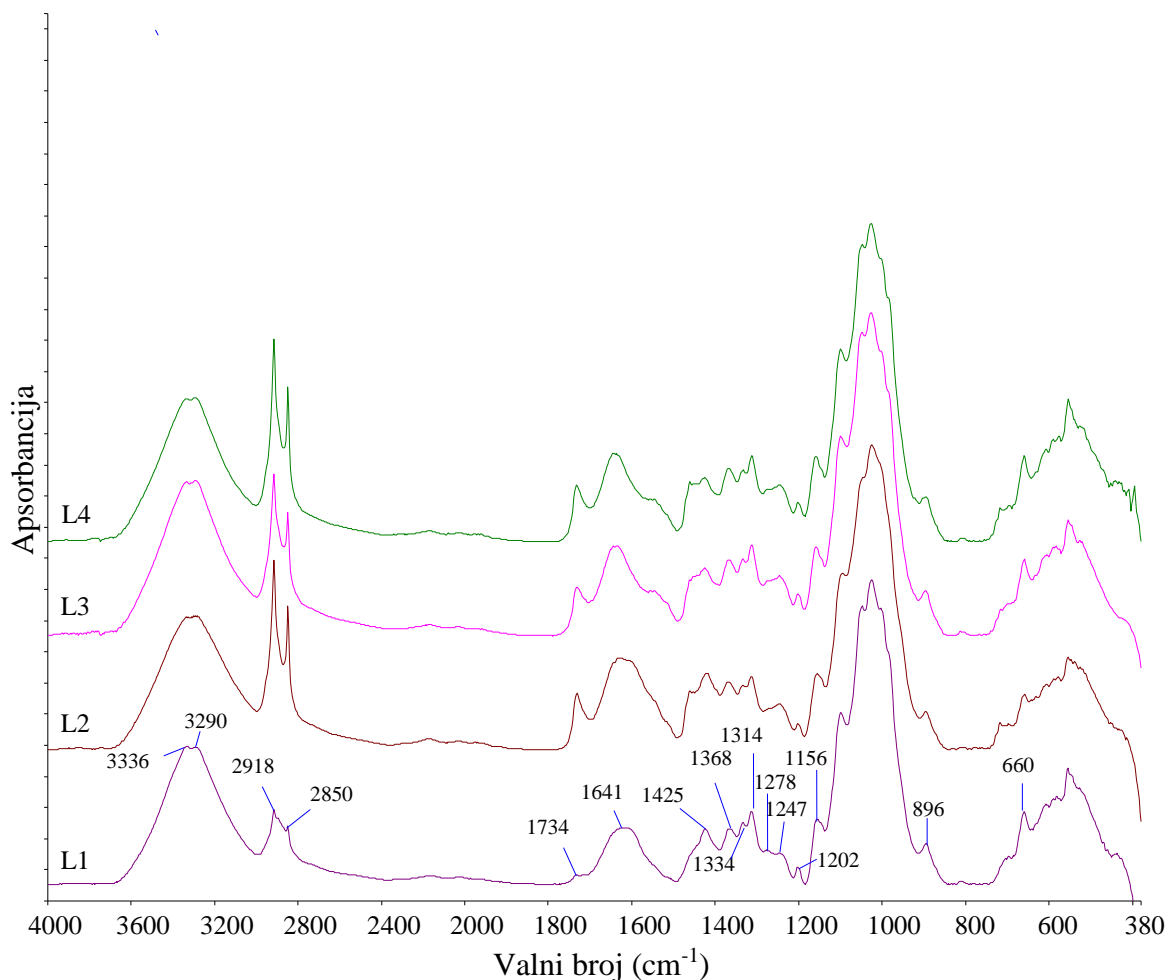
Slika 5. Mikroskopske slike vlakana: uzdužni izgled tehničkog vlakna sjemenskog lana i monofilamentnog staklenog vlakna - (a) i (d) optički mikroskop, povećanje: 100x, (b) i (e) SEM, povećanje: 1500x; (c) i (f) poprečni presjek tehničkog vlakna sjemenskog lana i monofilamentnog staklenog vlakna (SEM, povećanje: 1000x)

### 3.3. FTIR-ATR i TGA analiza

Na slici 6 prikazani su FTIR-ATR spektri tehničkih vlakana sjemenskog lana četiriju duljinskih skupina (L1 – L4). Specifični pikovi koji potvrđuju kemijsku strukturu vlakana su istaknuti i naznačeni odgovarajućim valnim brojevima. Spektri vlakana sjemenskog lana različitih duljinskih skupina su međusobno veoma slični. Između njih nisu uočene značajne razlike, kao ni u uspoređbi s vlaknima predivog lana [6].

Kod valnog broja  $3336\text{ cm}^{-1}$  potvrđuje se OH istežanje karakteristično za celulozu i hemicelulozu (karakteristično područje za vodikovim vezama povezane OH skupine je između  $3200 - 3400\text{ cm}^{-1}$ ). Apsorpcijski pikovi pri  $2918\text{ cm}^{-1}$  i  $2850\text{ cm}^{-1}$  odgovaraju C-H simetričnom istežanju u celulozi i hemicelulozi iz  $\text{CH}_2$  skupina. C=O frekvencije istežanja odgovaraju karboksilnoj skupini u ligninu ili esterskoj skupini u hemicelulozi pri valnoj duljini od  $1734\text{ cm}^{-1}$  (karakteristično područje je između  $1720 - 1740\text{ cm}^{-1}$ , preciznije  $1731 - 1734\text{ cm}^{-1}$ ). Pik pri  $1641\text{ cm}^{-1}$  se vezuje uz fizički apsorbirane molekule vode/vlage u amorfnj celulozi (karakteristično područje je između  $1625 - 1660\text{ cm}^{-1}$ ). C=C istežanje aromatskog prstena u ligninu koje se javlja pri valnoj duljini od oko  $1515\text{ cm}^{-1}$  jedva je zamjetno što ukazuje na nizak udio lignina u svim ispitivanim lanenim vlaknima. Kako pik pri valnoj duljini od  $1425\text{ cm}^{-1}$  odgovara C-H savijanju vezanom uz prisutnost metoksi skupina u ligninu i prisutan je u svim spektrima lanenih vlakana (karakteristično područje je između  $1400 - 1430\text{ cm}^{-1}$ ) potvrđena je prisutnost lignina. Pik pri valnoj duljini od  $1368\text{ cm}^{-1}$  potvrđuje CH savijanje u  $\text{CH}_2$  u celulozi i hemicelulozi. Pik kod  $1202\text{ cm}^{-1}$  odgovara C-O-C simetričnom istežanju u celulozi i hemicelulozi. Apsorpcijski pik pri  $1247\text{ cm}^{-1}$  potvrđuje prisutnost Guaiacyl prstena s C-O istežanjem i karakterističan je za lignin (karakteristična pozicija je oko  $1250\text{ cm}^{-1}$ ). Jasno je vidljiv u spektrima kraćih vlakana (L2 – L4), a kod najduljih je jedva zamjetan. Pik pri  $1156\text{ cm}^{-1}$  prisutan u svim spektrima lanenih vlakana (karakteristično područje je

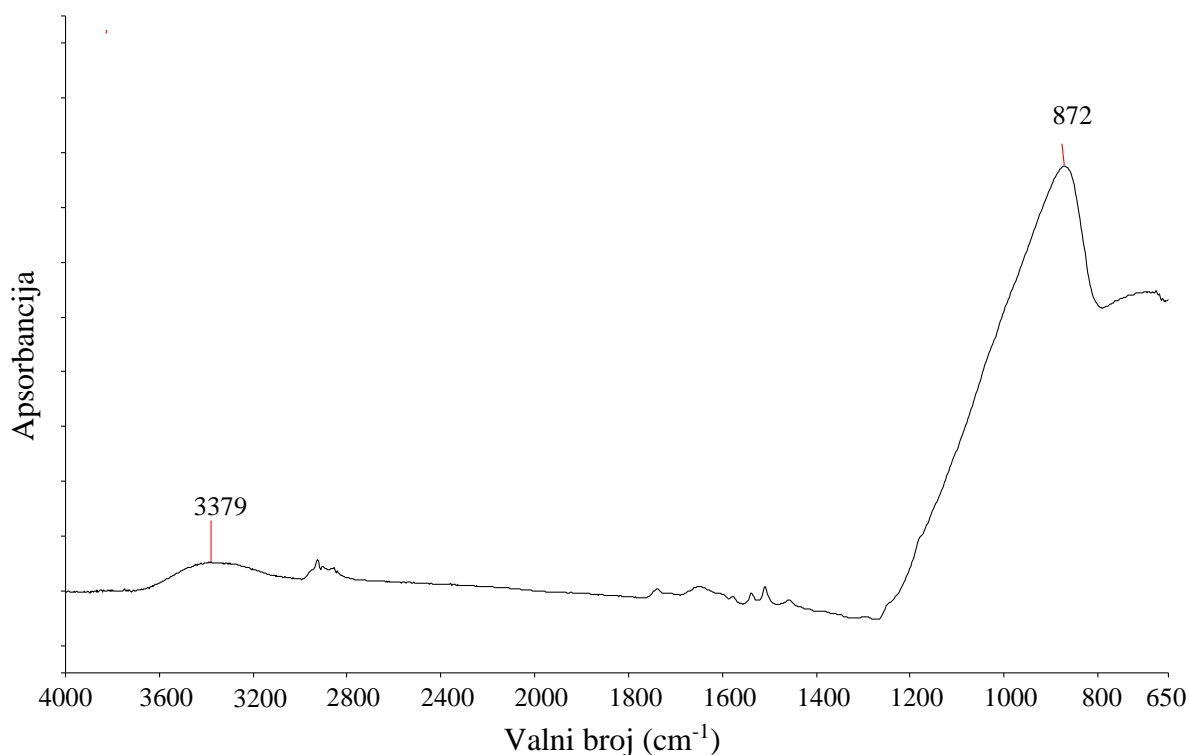
između  $1150 - 1160 \text{ cm}^{-1}$ ) odgovara asimetričnom istezanju C–O–C veze u celulozi. Asimetrično istezanje vezanih  $\beta$ -glukozidnih jedinica u celulozi potvrđuje pik pri  $896 \text{ cm}^{-1}$  u svim spektrima vlakana (karakteristično područje je između  $890 - 900 \text{ cm}^{-1}$ ). Pik pri  $660 \text{ cm}^{-1}$  odgovara C–OH savijanju u celulozi. U području oko  $1600 \text{ cm}^{-1}$  se ne uočavaju izraženiji apsorpcijski pikovi što ukazuje na to da je kod vlakana prisutan odgovarajući udio masnoća i pektina. Karakteristični otisak anorganskih E-staklenih vlakana prikazan je na slici 7. Apсорpcijski pik pri  $872 \text{ cm}^{-1}$  odgovara istezanju B–O–Si veza, dok vrpca pri  $3379 \text{ cm}^{-1}$  odgovara vodikovim vezama povezanim OH skupinama.



Slika 6. FTIR-ATR spektri tehničkih vlakana sjemenskog lana četiri duljinske skupine (L1–L4)

Na slici 8. su prikazane TGA i derivativne termogravimetrijske (DTG) krivulje za četiri duljinske skupine vlakana sjemenskog lana. Toplinska razgradnja odnosno gubitak mase vlakana sjemenskog lana odvija se u tri stadija. Prvi je vezan uz gubitak vlage/vode, drugi uz razgradnju pektina, hemiceluloze i celuloze, a treći uz razgradnju lignina odnosno neceluloznih komponenti. Po završetku trećeg stupnja razgradnje zaostaje pepeo. Utvrđeno je da se tijekom toplinske razgradnje svi ispitivani uzorci lanenih vlakana ponašaju veoma slično.

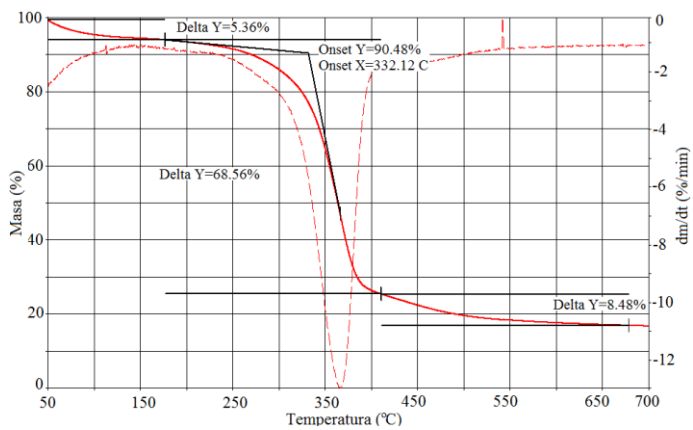




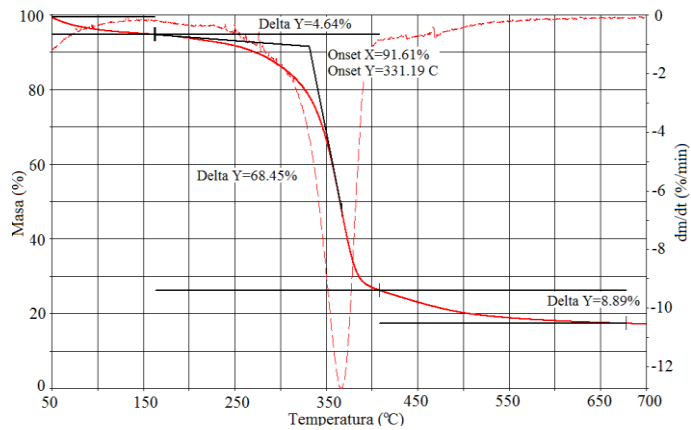
Slika 7. FTIR-ATR spektar monofilamentnih E-staklenih vlakana

Prvi stadij započinje pri temperaturi od 50 °C i završava oko 100 °C, a gubitak mase varira u rasponu od 4,4 do 5,4 %. Drugi stadij razgradnje započinje pri temperaturi od oko 240 °C i završava oko 390 °C. Na DTG krivuljama je jasno uočljiv celulozni pik koji odgovara temperaturi uz najveću brzinu razgradnje – za dulja vlakna sjemenskog lana pri temperaturi od 367 °C, a za kraća L3 i L4 vlakna pri 357 °C i 363 °C. Gubitak mase u drugom stadiju odgovara udjelu celulozних komponenti u vlaknima. U ovom stadiju je kod svih uzoraka vlakana utvrđen veliki gubitak mase u opsegu od 67,0 – 68,6 % uz brzinu razgradnje od oko 13 % min<sup>-1</sup>. U trećem stadiju razgradnje lignina, maksimalni pik je značajno manji u odnosu na prethodni. Za sve uzorke razgradnja započinje pri temperaturi od oko 395 °C i završava oko 515 °C. Dolazi do gubitka mase od 7,6 do 8,9 %. Pri temperaturi od 700 °C zaostaje visok udio pepela odnosno ostatne mase u iznosu od 16,6 – 19,1 % (od duljih prema kraćim vlaknima) što ukazuje na visok udio celuloze u uzorcima.

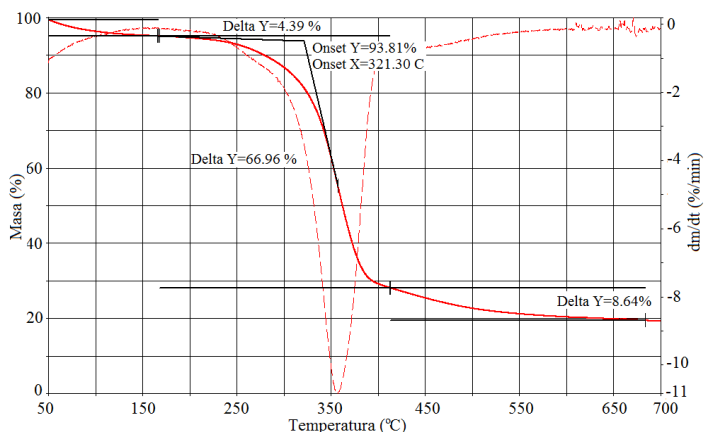
Usporedbom toplinske postojanosti uzoraka vlakana različitih duljinskih skupina nisu uočene značajne razlike. Vlakna imaju visok udio celuloze, manji udio hemiceluloze i pektina te su toplinski postojana do temperature od 240 °C u atmosferi dušika.



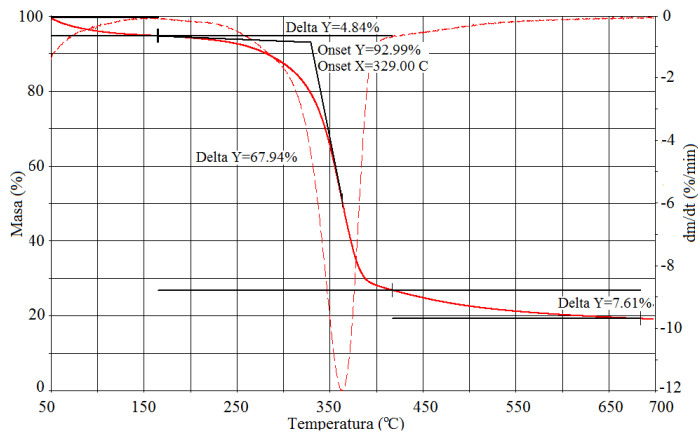
a)



b)



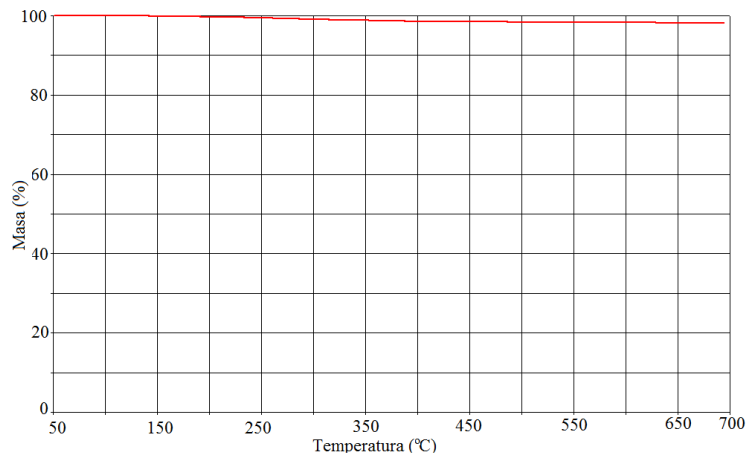
c)



d)

Slika 8. TGA (puna linija) i DTG (isprekidana linija) krivulje tehničkih vlakana sjemenskog lana: a) duljinske skupine L1, b) duljinske skupine L2, c) duljinske skupine L3 i d) duljinske skupine L4

Na slici 9 je prikazana TGA krivulja E-staklenih vlakana kod kojih je utvrđen ukupni gubitak mase od oko 2 %.



Slika 9. TGA krivulja E-staklenih vlakana

#### 4. ZAKLJUČAK

Temeljem provedene karakterizacije tehničkih vlakana sjemenskog lana na izdvojenim duljinskim skupinama vlakana, a u svrhu definiranja njihove primjenjivosti za ojačanje polimernih biokompozitnih materijala, utvrđene su zadovoljavajuća toplinska postojanost, morfološka i mehanička svojstva vlakana. Kako je odabir vlaknatog ojačala (kratka vlakna, roving/pređe, netkano ili tkano ojačalo) veoma bitan za konačna svojstva vlaknima ojačanog polimernog kompozita, temeljem dobivenih rezultata je moguće odabrati vlakna za specifičnu namjenu. Kraća vlakna je moguće primijeniti u izradi netkanih ojačala, a duga za izradu roving pređe i tkanih ojačala. Kraća vlakna se također usitnjena mogu primijeniti za ojačanje plastomera u postupku ekstrudiranja, vodeći pritom računa o toplinskoj postojanosti vlakana. Provedena analiza potvrđuje mogućnost primjene tehničkih vlakana izoliranih iz stabljika sjemenskog lana, odnosno primjenjivost potencijalne sirovine koja se u pravilu neiskorištena odbacuje ili zbrinjava nakon prikupljanja lanenih sjemenki.

#### 5. LITERATURA

- [1] D.U. Shah, Developing plant fibre composites for structural applications by optimising composite parameters: a critical review. *Journal of Material Science*, 48 (2013) 6083–6107.
- [2] L. Yan, N. Chouw, K. Jayaraman, Flax fibre and its composites – A review, *Composites: Part B*. 56 (2014) 296–317.
- [3] J. Müssig, K. Haag, The use of flax fibres as reinforcements in composites, in *Biofiber Reinforcement in Composite Materials* (edited by O. Faruk and M. Sain), Woodhead Publishing, Cambridge, 2015, 35–85.
- [4] M. Zimniewska, M. Wladyka-Przybylak, J. Mankowski, Cellulosic bast fibers, their structure and properties suitable for composite applications, in *Cellulose fibers: Bio- and nano-polymer composites, Green chemistry and technology* (edited by S. Kalia, B.S Kaith, I. Kaur), Springer, Berlin Heidelberg, 2011, 97–119.
- [5] A. Tomljenović, K. Rusak, Mogućnosti ojačanja polimernih kompozitnih materijala vlaknima lana i konoplje, *Zbornik radova 8. Znanstveno – stručnog savjetovanja tekstilna znanost i gospodarstvo*, 26. siječanj 2015., Zagreb, Hrvatska, 103–107.
- [6] A. Tomljenović, M. Erceg, Characterisation of Textile and Oleaginous Flax Fibrous and Shives Material as Potential Reinforcement for Polymer Composites, *Tekstilec*. 59 (2016) 350–366.
- [7] R. Čunko, *Procesi proizvodnje kemijskih vlakana*, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 1993.
- [8] HRN ISO 6989: 2003 Tekstilna vlakna – Određivanje duljine i distribucije duljina vlasastih vlakana (metodom pojedinačnog mjerenja).
- [9] HRN EN ISO 1973: 2008 Tekstilna vlakna – Određivanje duljinske mase – Gravimetrijska metoda i titrajna metoda.
- [10] HRN EN ISO 5079: 2003 Tekstilna vlakna – Određivanje prekidne sile i prekidnog istezanja pojedinačnih vlakana.
- [11] ASTM D 2654 – 89a Test Methods for Moisture in Textiles.
- [12] G. Romhányi, J. Karger-Kocsis, T. Czigaány, Tensile Fracture and Failure Behavior of Thermoplastic Starch with Unidirectional and Cross-Ply Flax Fiber Reinforcements, *Macromolecular Materials and Engineering*. 288 (2003) 699–707.

#### Zahvala

Rad je financiran sredstvima potpore istraživanju Sveučilišta u Zagrebu u razdoblju 2014. – 2016. godine vezanih uz temu Razvoja visokovrijednih biokompozita s ojačalom od celuloznih vlakana iz domaćih izvora. Autori se zahvaljuju doc.dr.sc. Ružici Brunšek i doc.dr.sc. Sandri Flinčec Grgac na njihovoj svesrdnoj pomoći.

## **Kazalo autora / Author index**

### **B**

Begić, Sabina, 65  
Benić, Luka, 9

### **C**

Car, Filip, 37  
Ćevid, Ivana, 37

### **Č**

Čizmić, Bruno Jakša, 72  
Čović, Matea, 82

### **E**

Erceg, Matko, 72, 82

### **F**

Fehim, Zilić, 65

### **G**

Gilja, Vanja, 1  
Govorčin Bajsić, Emi, 9, 57  
Grubač, Zoran, 72

### **H**

Hajdari Gretić, Zana, 3  
Holjevac Grgurić, Tamara, 57  
Hrnjak-Murgić, Zlata, 1

### **I**

Iličković, Zoran, 65

### **K**

Kahvedžić, Samir, 65  
Katančić, Zvonimir, 1  
Kratofil Krehula, Ljerka, 1  
Krešić, Irena, 74

### **L**

Lukić, Marija, 22

### **M**

Mrkonjić, Nikolina, 57

### **R**

Rijavec, Tatjana, 82

### **S**

Stjepanović, Jasmina, 1

### **T**

Tomljenović, Antoneta, 82

### **U**

Ujčić, Massimo, 57

### **V**

Vrsaljko, Domagoj, 22, 37

### **Z**

Zdraveva, Emilija, 57





**IZDAVAČ | *Published by:***

Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa  
2018.