Utjecaj polimernog materijala na kvalitetu trodimenzionalnog ispisa

Čović-Stanić, Ante

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:763664

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

UTJECAJ POLIMERNOG MATERIJALA NA KVALITETU TRODIMENZIONALNOG ISPISA

ZAVRŠNI RAD

ANTE ČOVIĆ – STANIĆ

Split, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJA

UTJECAJ POLIMERNOG MATERIJALA NA KVALITETU TRODIMENZIONALNOG ISPISA

ZAVRŠNI RAD

ANTE ČOVIĆ – STANIĆ

Matični broj: 363

Split, rujan 2018.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMISTRY

EFFECT OF POLYMERIC MATERIAL ON 3D PRINT QUALITY

BACHELOR THESIS

ANTE ČOVIĆ-STANIĆ

Parent number: 363

Split, September 2018

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Preddiplomski studij Kemija

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

Tema rada je prihvaćena na 3. Sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-Tehnološkog fakulteta od 29. studenog 2017.

Mentor: Prof. dr. sc. Nataša Stipanelov Vrandečić

UTJECAJ POLIMERNIH MATERIJALA NA KVALITETU TRODIMENZIONALNOG ISPISA

Ante Čović-Stanić, 7665

Sažetak:

Napredna tehnika koja omogućava stvaranje čvrstih predmeta iz digitalnog zapisa je tehnika trodimenzionalnog ispisa. Ta tehnika osim što uvelike može olakšati svakodnevni život, može postići veliku preciznost i geometrijsku točnost zadanih proporcija. Kod svake nove tehnike, tako i kod ove, težnja je smisliti procedure gdje će proizvodi imati veliku kvalitetu a troškovi procesa biti što manji. Upravo je to cilj ovog završnog rada: ispitati kvalitetu trodimenzionalnog ispisa za različite polimerne materijale (polilaktid-PLA, akrilonitril/butadien/stiren-ABS, kopoliester-CPE). Kvaliteta ispisa se temelji na ispitivanju vodonepropusnosti pri različitim brzinama ispisa (0,06; 0,10 i 0,20 mm^3/s). Korišten je 3D pisač Ultimaker 3. Svi ispitivani materijali podvrgnuti su termogravimetrijskoj analizi (TGA) i diferencijalnoj pretražnoj kalorimetriji (DSC) kako bi se odredila toplinska svojstva samih polimera. Nakon ispisa, površina je promatrana polarizacijskim mikroskopom. Temeljem ispitivanih parametara utvrđeno je da je kopoliester najkvalitetniji materijal za trodimenzionalni ispis.

Ključne riječi: polimerni materijali, trodimenzionalni ispis, polarizirani mikroskop, DSC, TGA

Rad sadrži: 49 stranice, 43 slika, 4 tablice, 36 literaturni referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Matko Erceg — predsjednik
2. Prof. dr. sc. Pero Dabić — član
3. Prof.dr.sc. Nataša Stipanelov Vrandečić — član, mentor

Datum obrane: 1.10. 2018.

Rad je tiskan u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Undergraduate Study of Chemistry

Scientific area: Natural science
Scientific field: Chemistry
Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 3 (2017, November 29th)
Mentor: Nataša Stipanelov Vrandečić, PhD, full prof.

EFFECT OF POLYMERIC MATERIAL ON 3D PRINT QUALITY

Ante Čović-Stanić, 7665

Abstract:

Advanced technique that allows for the creation of solid materials from digital writing is the technique of three-dimensional printing. Besides from great simplification of everyday life, this technique can accomplish great precision and geometrical accuracy of designated proportions. As with every new technique, the aim of this one is to develop procedures that will ensure manufacture of high quality products and reduction of the production costs. The main goal of this bachelor thesis is, therefore, the analysis of the quality of three-dimensional printing of various polymeric materials (PLA, ABS, CPE). The quality of printing is based on the watertightness analysis at various speeds of printing (0,06, 0,10, 0,20 mm^3/s). The 3D printing machine that has been used is Ultimaker 3. All of the analyzed polymeric materials have been submitted to thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) in order to determine the thermal characteristics of the polymer. After printing, the surface has been examined under the polarizing microscope. On the basis of the observed, it is concluded that copolyester has the best quality for 3D printing.

Keywords: polymeric materials, three-dimensional printing, thermal analysis
Thesis contains: 49 pages, 43 figures, 4 tables, 36 references
Orginal in: Croatian
Defence committee:

1. Matko Erceg, PhD, full prof. — chair person
2. Pero Dabić, PhD, full prof. — member
3. Nataša Stipanelov Vrandečić, PhD, full prof. — supervisor

Defence date: 1st October 2018

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

Završni rad je izrađen na Zavodu za organsku tehnologiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Nataše Stipanelov Vrandečić, u razdoblju od travnja do rujna 2018. godine.

Zahvaljujem prof. dr. sc. Nataši Stipanelov Vrandečić na znanstvenim i stručnim savjetima, strpljivosti, te ukazanom povjerenju tijekom izrade ovog završnog rada, također mag. ing. chem. ing. Mariu Mehešu koji je uvijek bio tu i spreman pomoći.

Zahvaljujem se i obitelji koja me podržava u svemu i na posljetku dragom Bogu koji mi je dao snagu da strpljivo i u ljubavi podnesem sve probleme koji su se pojavljivali tijekom pisanja rada.

Ante Čović-Stanić

ZADATAK

1. Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom i termogravimetrijom odrediti toplinske karakteristike komercijalnih materijala za trodimenzionalni ispis (3D), polilaktida (PLA), akrilonitril/butadien/stirena (ABS) i kopoliestera (CPE).

2. Sastaviti 3D pisač i izraditi upute za rad s 3D pisačem *Ultimaker 3.*

3. Ispitati kvalitetu izratka s obzirom na vodonepropusnost istog unutar 500 sekundi i usporediti brzine ispisa za ispitivane materijale.

4. Snimiti površine izratka optičkim mikroskopom, te usporediti broj slojeva s kvalitetom ispisa, odnosno vodonepropusnosti modela.

SAŽETAK

Napredna tehnika koja omogućava stvaranje čvrstih predmeta iz digitalnog zapisa je tehnika trodimenzionalnog ispisa. Ta tehnika osim što uvelike može olakšati svakodnevni život, može postići veliku preciznost i geometrijsku točnost zadanih proporcija. Kod svake nove tehnike, tako i kod ove, težnja je smisliti procedure gdje će proizvodi imati veliku kvalitetu a troškovi procesa biti što manji. Upravo je to cilj ovog završnog rada: ispitati kvalitetu trodimenzionalnog ispisa za različite polimere materijale (polilaktid-PLA, akrilonitril/butadien/stiren-ABS, kopoliester-CPE). Kvaliteta ispisa se temelji na ispitivanju vodonepropusnosti pri različitim brzinama ispisa (0,06; 0,10 i 0,20 mm^3/s). Korišten je 3D pisač Ultimaker 3. Svi ispitivani materijali podvrgnuti su termogravimetrijskoj analizi (TGA) i diferencijalnoj pretražnoj kalorimetriji (DSC) kako bi se odredila toplinska svojstva samih polimera. Nakon ispisa, površina je promatrana polarizacijskim mikroskopom. Temeljem ispitivanih parametara utvrđeno je da je kopoliester najkvalitetniji materijal za trodimenzionalni ispis.

SUMMARY

Advanced technique that allows for the creation of solid materials from digital writing is the technique of three-dimensional printing. Besides from great simplification of everyday life, this technique can accomplish great precision and geometrical accuracy of designated proportions. As with every new technique, the aim of this one is to develop methods that will ensure manufacture of high quality products and reduction of the production costs. The main goal of this bachelor thesis is, therefore, analysis of the quality of three-dimensional printing of various polymeric materials (PLA, ABS, CPE). The quality of printing is based on the watertightness analysis at various speeds of printing (0,06, 0,10, 0,20 mm^3/s). The 3D printing machine that has been used is Ultimaker 3. All of the analyzed polymeric materials have been submitted to thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) in order to determine the thermal characteristics of the polymer. After printing, the surface has been examined under the polarizing microscope. On the basis of the observed parameters, it is concluded that copolyester has the best quality for 3D printing.

SADRŽAJ

UVOD ... 1
1. OPĆI DIO ... 2
1.1. Polimeri i polimerizacija ... 2
1.1.1. Polilaktid (PLA) ... 6
1.1.2. Akrilonitril/butadien/stiren (ABS) ... 7
1.1.3. Poliesteri i kopoliesteri ... 8
1.2. Aditivna proizvodnja ... 9
1.2.1. Načela i faze izrade u aditivnoj proizvodnji ... 12
1.2.2. Podjela aditivne proizvodnje ... 13
1.2.3. Povijesni razvoj 3D ispisa ... 14
1.2.4. Izvedba 3D pisača ... 15
1.3. Određivanje toplinskih svojstava polimera toplinskim metodama analize ... 17
1.3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija ... 18
1.3.2. Termogravimetrija ... 19
2. EKSPERIMENTALNI DIO ... 21
2.1. Materijali ... 21
2.2. Određivanje toplinskih svojstava materijala diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom ... 22
2.3.Određivanje toplinske stabilnosti polimera termogravimetrijskom analizom ... 24
2.4. Postupak trodimenzionalnog ispisa i ispitivanje kvalitete ispisa – ispitivanje vodonepropusnosti ... 25
2.4.1. Sastavljanje 3D pisača i punjenje materijalom ... 25
2.4.2. Program Autodesk Fusion 360 ... 29
2.4.3. Program Ultimaker Cura 13.11.2. ... 31
2.5. Snimanje površine ispisa polarizacijskim mikroskopom ... 32
3. REZULTATI ... 34
3.1. Identifikacija toplinskih svojstava ispitivanih polimera ... 34
3.1.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) ... 34
3.1.2. Termogravimetrijska analiza (TGA) ... 36
3.2. Kvaliteta trodimenzionalnog ispisa za različite brzine ispisa – ispitivanje vodonepropusnosti ... 38
3.2.1. Polilaktid (PLA) ... 39
3.2.2. Akrilonitril/butadien/stiren (ABS) ... 40

3.2.3. Kopoliester (CPE) 41
3.3. Usporedba površine modela za različite brzine ispisa 41
4. RASPRAVA 45
4.1. Određivanje toplinskih svojstava ispitivanih polimera 45
4.2. Kvaliteta trodimenzionalnog ispisa 46
4.3. Usporedba površine modela 48
5. ZAKLJUČAK 49
6. LITERATURA 50

UVOD

Proces u kojem se iz 3D digitalnog modela, uz kontrolu računala, objekti stvaraju nanošenjem materijala u slojevima naziva se 3D ispis. Taj proces pripada tehnologiji aditivne proizvodnje. Načelo svakog procesa aditivne proizvodnje je upravo rezanje slojeva jednake debljine i njihovo slaganje jedan na drugi tvoreći 3D model. Skupina materijala koji su savršeni za proces 3D ispisa jesu polimeri. Polimeri su makromolekule sastavljene od velikog broja ponavljajućih jedinica povezanih u duge lance. Ponavljajuće jedinice povezane su kovalentnim vezama. Razlog zašto su polimeri savršeni materijali za 3D ispis je u obradi na visokim temperaturama, te u zadržavanju oblika poslije hlađenja.

„Aditivna proizvodnja“ je noviji naziv za pojam „brza proizvodnja prototipova“ (engl. *Rapid Prototyping*) – RP. Pojam RP korišten je za opisivanje tehnologije koja stvara fizičke prototipove izravno iz digitalnih modela podataka. Kroz povijest cilj je bio napraviti što kvalitetniji prototip što brže, te se RP tehnologija naglo razvijala.

Danas se sve više koristi 3D ispis i ulazi u sve više grana ljudskih djelatnosti. Poznato je da se u Japanu već tiskaju kuće, dok u slastičarstvu se sve češće tiskaju „mladenci“ za svadbene torte. Kao i u svemu, tako i kod 3D ispisa treba biti oprezan i treba misliti na okoliš. Većina polimera je teško biološki razgradiva, te treba paziti kod odlaganja i zbrinjavanje otpada koji može nastati tijekom ispisa, a najbolji način zbrinjavanja takvog otpada je recikliranje.

1. OPĆI DIO

1.1. Polimeri i polimerizacija

Polimeri su makromolekule sastavljene od velikog broja ponavljajućih jedinica (monomera) povezanih u duge lance. Danas je život bez polimera nezamisliv. Svoj procvat doživjeli su početkom 20. stoljeća, od kako počinje tzv. „polimerno doba“. Polimeri služe kao zamjena za mnoge materijale (npr. staklo, drvo, metal…) i mnogo su praktičniji od njih. Pojam „polimeri“, nastalo je od dviju grčkih riječi: poli (grč. *πογ*) i meros (grč. *εροζ*), što znači više jedinica.[1]

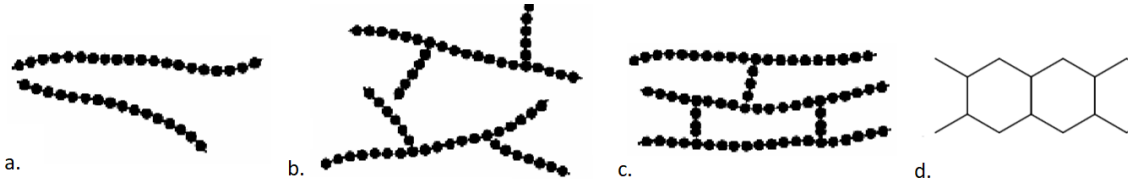
Takav naziv, prvi put upotrebljava Berzelius (1833.) za kemijske spojeve s jednakim sastavom, ali različitom molekulskim masama. Berlinski ljekarnik Simon, 1839. proveo je prvu reakciju polimerizacije, koji je destilacijom uljaste tekućine stirola, dobio krutu i prozirnu masu. Na temelju Simonovih opisa, Berthelot je 1866. reakcije nastajanja velikih, asociranih molekula, od većeg broja manjih molekula nazvao reakcijama polimerizacije. Rasprave o polimerima trajale su sve do 1924. kada je Staundiger uveo pojam „makromolekula“. Staundiger je postavio teoriju o polimerima kao visokomolekulskim spojevima koji nastaju povezivanjem velikog broja monomera kovalentnim vezama. Šest godina nakon toga, poslije mnogih uspjelih sinteza brojnih znanstvenika, ta teorija je prihvaćena. Dok se s jedne strane razvijala teorija o prirodi polimera i sintetskim metodama dobivanja, istodobno razvila se i teorija o statističkoj prirodi makromolekula. Guth Mark i Kuhan, 1935. pokazali su mogućnost postojanja brojnih oblika dugolančanih molekula zbog same rotacije oko veza, te postojanja prosječnih vrijednosti, od raspodjele molekulskih masa do konformacija i reverzibilnih deformacija. Te teorijske postavke proširio je Flory i dokazao postojanje različitih makromolekulskih konformacija u krutim polimerima i otopinama, te je na tome utemeljio teoriju elastičnosti kaučuka i gume, zbog čega je dobio i Nobelovu nagradu (1974.). [2]

Iz dana u dan brojnost polimera i polimernih materijala raste, te se razvrstavaju na nekoliko načina i skupina:

1. Prema podrijetlu (na prirodne – škrob, celuloza, kaučuk, svila, vuna, pamuk i biopolimeri, te na sintetske),

2. Prema reakcijskom mehanizmu nastajanja (stupnjeviti i lančani),
3. Prema vrsti ponavljajućih jedinica (homopolimeri i kopolimeri),
4. Prema oblicima makromolekule (linearne, granatne, umrežene, trodimenzionalne).

Ponavljane jedinice linearnih makromolekula (slika 1a) vezane su u kontinuiranom nizu u lancu. Kod granatnih molekula (slika 1b), za neke jedinice glavnog lanca vezani su bočni lanci koji su obično manjeg polimerizacijskog stupnja. Za razliku od granatnih makromolekula, umrežene (slika 1c) makromolekule imaju pravilnu trodimenzionalnu mrežu. Ljestvaste (slika 1d) makromolekule su zapravo lančani niz prstenastih molekula.[3]



Slika 1. *Shematski prikaz strukture a. linearne, b. granatne, c. umrežene, d. ljestvaste*[3]

5. Prema primjenskim svojstvima (poliplasti – plastični materijali: plastomeri – termoplastične mase i duromeri – termoaktivne plastične mase; elastomeri; vlakna; premazi; ljepila; i dr.).[1]

Polimerne tvari dobivaju se sintetskim metodama, procesima polimerizacije, te kemijskim modificiranjem prirodnih makromolekulskih tvari. Polimerizacija je kemijska reakcija u kojoj niskomolekulni spojevi (monomeri) povezivanjem kovalentnim vezama preko funkcionalnih skupina, tvore makromolekule, odnosno polimere. Polimerizacijom istovrsnih monomera nastaju homopolimeri (a), a polimeri koji sadrže ponavljanje strukturne jedinice od dva ili više monomera (b) nazivaju se kopolimeri:[1]

(a) $n\ CH_2 = CH_2 \rightarrow -(CH_2 - CH_2)_n -$

Etilen — Polietilen

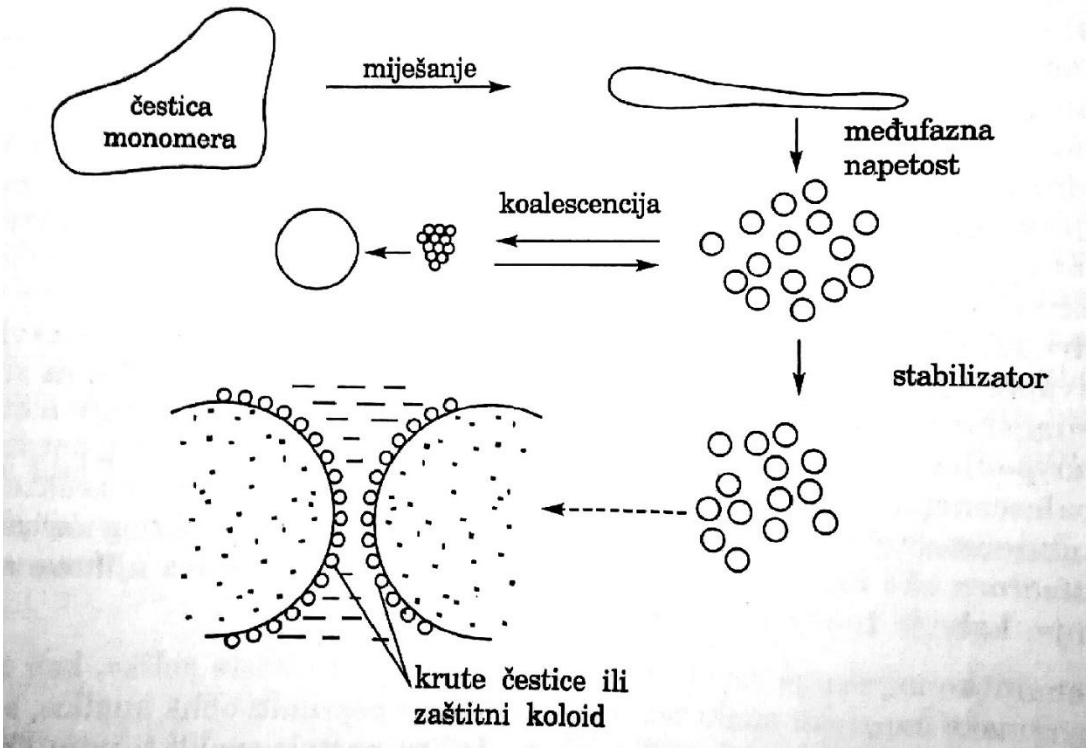
(b) $n\ CH_2 = \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}} + m\ CH_2 = \underset{\displaystyle OCOCH_3}{\underset{|}{CH}} \rightarrow -(CH_2 - \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}})_n - (CH_2 - \underset{\displaystyle OCOCH_3}{\underset{|}{CH}})_m -$

vinil-klorid — vinil-acetat — poli(vinil-klorid-*co*-vinil-acetat)

Reakcije polimerizacije događaju se samo pod određenim kemijskim i termodinamičkim uvjetima, a prema mehanizmu i kinetici reakcije dijele se u dvije velike skupine: stupnjevite (postupne) i lančane polimerizacije. Stupnjevite se polimerizacije zbivaju u velikom broju međustupnjeva, a stupanj polimerizacije postupno povećava se s vremenom. Svaki je međustupanj elementarna reakcija između funkcionalnih skupina (od monomera do polimera vrlo velikih molekulnih masa). Reakcijama u smjesi monomera, dimera, trimera, nastaju molekule tetramera (dimer+dimer; trimer+monomer), a zatim pentamer itd. Budući da je riječ o postupnim reakcijama koje su uz to i reverzibilne, potrebno je relativno dugo vrijeme i visoka temperatura za dobivane molekulnih masa oko 20 000 … 30 000 $gmol^{-1}$, koje su potrebe za polimere u praktičnoj primjeni. Lančane polimerizacije zbivaju se mehanizmom lančanih reakcija u kojem su zastupljena tri stupnja elementarnih reakcija: početak reakcije (inicijacija), rast lanca (propagacija) i prestanak rasta lanca (terminacija). Teorijske osnove tih reakcija postavili su 1919., neovisno jedan o drugome, E. Christiansen, K. Herzfeld i M. Polanyi, kao objašnjenje eksperimentalnih podataka za kinetiku nastajanja bromovodične kiseline od molekula vodika i broma, preko slobodnih radikala. Osim radikalnih, lančane reakcije polimerizacije obuhvaćaju i reakcije koje se odvijaju anionskim, kationskim ili koordinativnim mehanizmom. Bitno je navesti da se u procesima polimerizacije upotrebljavaju samo vrlo čisti monomeri i pomoćni materijali, u protivnom ili neće doći do nastanka polimera ili će nastati polimeri niske molekulne mase.[1]

Osim prema mehanizmu reakcije, polimerizacija se može podijeliti prema mediju provođenja reakcije i to na homogene i heterogene procese. Homogena polimerizacija može biti u masi i u otopini. U masi, tekući monomer zagrijava se pri povišenoj temperaturi, pri čemu masa polimerizira i prelazi u viskozni sirup, koji u kasnijim fazama potpuno očvrsne, dok se u otopini provodi u otapalima u kojima su dobro topljivi i monomeri i polimeri. Heterogena polimerizacija također može biti u masi i u otopini, te suspenzijska, emulzijska, polimerizacija u plinovitoj fazi i međupovršinska polikondenzacija. Ako nastali polimer nije topljiv u svom monomeru riječ je o heterogenoj polimerizaciji u masi, no ako je monomer topljiv u određenom otapalu, a polimer ne, onda se radi o heterogenoj polimerizaciji u otopini. Emulzijska polimerizacija provodi se pomoću površinsko-aktivnih tvari (emulgatora) u obliku vodenih emulzija, gdje nastaje

koloidna disperzija polimera (lateks) veličine čestica 0,1-3 μm, te uz jednostavno odvođenje topline i stabilizatore nastaju polimeri velikih molekulnih masa. Suspenzijska polimerizacija (slika 2) zbiva se u česticama monomera dispergiranim u vodenom mediju uz intenzivno miješanje. Inicijatori su obično peroksidi ili azospojevi topljivi u monomeru, te su čestice nastalih polimera veličine 0,1-5 mm. Od brojnih mogućnosti izbora polimerizacije određenog monomera, odabire se onaj koji je optimalan s obzirom na mogućnost izvedbe ili s obzirom na zahtjeve svojstava polimera.[1]



Slika 2. *Stabilizacija čestica u procesu suspenzijske polimerizacije* [1]

Polimeri imaju različita fizikalna i mehanička svojstva koja ovise o velikom broju parametara kao što su kemijski sastav, pravilnost u rasporedu lanaca makromolekula, vrsta i učinkovitost polarnih grupa, vrsta i broj ogranaka, pojava umrežavanja, prisutnost vodikovih veza, fleksibilnost lanaca, molekulna masa i slično. Polimerni materijali (slika 3) mogu se podijeliti u dvije velike skupine: poliplaste (koji se dijele na plastomere i duromere) i elastomere (kaučuci i gume). Poliplasti su izgrađeni od linearnih ili granatnih makromolekula, velike molekulne mase, te mogu biti kristalasti ili amorfni. Plastomeri pri visokim temperaturama omekšavaju, odnosno tale se, te sva struktura prelazi u amorfni

oblik, a nakon hlađenja zadržava oblik. S druge strane, duromeri imaju konačnu trodimenzionalnu strukturu, te se kod zagrijavanja ne tale, nego raspadaju. Elastomeri su materijali koji imaju sposobnost velike elastične deformacije. Polimerne tvari rijetko se koriste u izvornom obliku, izravno nakon reakcije polimerizacije, već im je potrebno dodati različite aditive, kako bi se dobili polimerni materijali odgovarajućih primjenskih svojstava.[1]



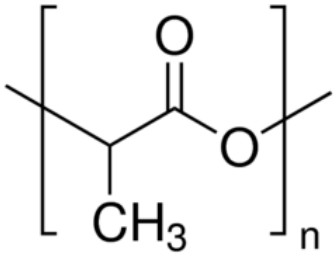
Slika 3. *Primjer polimernih materijala: a. PVC (plastomer)[4], b. Biljarska kugla – od fenol-formaldehidne smole (duromer)[5], c. Nitrilne rukavice (elastomer)[6], d. Guma (umreženi elastomer)[7]*

Danas se proizvodi više od 50 temeljnih vrsta polimernih materijala, a najčešći su: polietilen (32%), polipropilen (20%), poli(vinil-klorid) (16,5%), polistiren i poli(etilen-tetraftalat). Važnost polimernih materijala potvrđuje i podatak iz 2016. godine koji pokazuje da je u svijetu proizvedeno 335 milijuna tona plastike.[8]

1.1.1. Polilaktid (PLA)

Polilaktid (PLA) (slika 4) je homopolimer mliječne kiseline koji se dobiva kemijskom sintezom i fermentacijom ugljikohidrata. U početku, ranim polimerizacijskim postupcima PLA je imao nisku molekulsku masu i loša mehanička svojstva, te nije bio od velike koristi na industrijskoj razini. No,

patentiranje tzv. polimerizacije otvaranjem prstena (engl. Ring-polymerization, ROP) je bila prekretnica, jer je omogućila proizvodnju PLA visoke molekulske mase s dobrim mehaničkim svojstvima.[9]



Slika 4. *Struktura polilaktida*[10]

Polilaktid je termoplastičan materijal s vrlo visokom rasteznom čvrstoćom. On je relativno krhak materijal s malom udarnom čvrstoćom s obzirom na druge termoplastične materijale. Također, velika mu je osjetljivost na utjecaj vlage. Valja naglasiti da su mu termomehanička svojstva izrazito dobra što se lako može potvrditi 3D ispisom u kriogenim uvjetima, jer geometrijska odstupanja od zadanih proporcija su minimalna.[9]

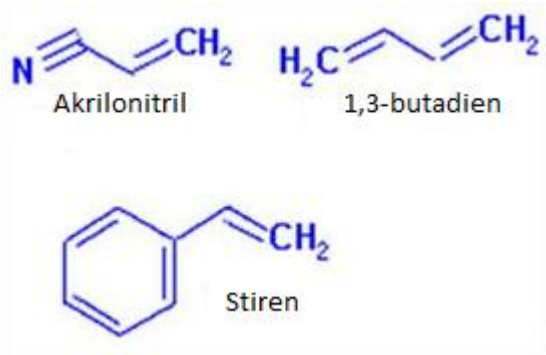
Sve se više u svijetu teži i naglašava ekološko zbrinjavanje, potreba za recikliranjem i minimalizacija emisije onečišćenja u okoliš te je PLA upravo primjer polimernog materijala kojemu treba težiti.

On je biorazgradiv i može se kompostirati. Uvjeti koji su potrebni za potpunu biorazgradnju PLA su temperatura više od 60 ºC i relativna vlažnost do 90% u trajanju od 60-80 dana. Ovi uvjeti pokazali su se optimalnim za mikroorganizme koji razgrađuju polilaktid sve do vode, ugljikovog dioksida, anorganskih spojeva i biomase.[11]

1.1.2. Akrilonitril/butadien/stiren (ABS)

Akrilonitril/butadien/stiren (ABS) (slika 5) sintetiziran je od tri monomera: akrilonitrila, butadiena i stirena, od kojih je akronim izveden. On spada u skupinu plastomera (termoplast) i može sadržavati različite omjere akrilonitrila, butadiena i stirena. Najčešći sadrži oko 21-27% akrilonitrila, 12-25% butadiena i

54-63% stirena. ABS se dobiva mehaničkim miješanjem kopolimera stirena i akrilonitrila (SAN) i polibutadiena.[1,12]



Slika 5. *Strukture akrilonitrila, butadiena i stirena* [13]

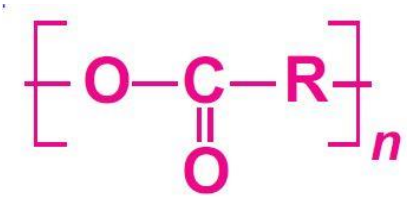
Akrilonitril poboljšava kemijsku i toplinsku postojanost, butadien savojnu žilavost, a stirenska komponenta pridonosi dobroj preradljivosti i krutosti konačnog ABSa. Osnovna je svrha ovog polimera proizvodnja električnih aparata za kućanstvo, igračke (npr. LEGO), automobilskih dijelova, komponenti u telefonima, cijevi i dr.[12]

Dvije su opće metode proizvodnje ABSa, od kojih svaka metoda daje drugi tip ABSa (Tip A i Tip B). „Tip A“ ABS polimeri proizvode se mehaničkim mješanjem stiren-akrilonitril kopolimera s butadienom na bazi elastomera (butadienakrilonitrilna guma). „Tip B“ ABS polimeri proizvode se cijepanjem polibutadiena i ugradnjom stirena i akrilonitrila. Polimer „Tip B“, također, sadrži stiren-akrilonitril kopolimer i neraspadnuti polibutadien, što utječe na mehanička svojstva. Zbog velike mogućnosti omjera komponenti, raspon temperatura na kojima se ABS obrađuje je velik (325 – 550 °C). U globalu, ABS pokazuje dobru trajnost i otpornost, kao i mehaničku čvrstoću. Osim toga, taj termoplastični polimer pokazuje odličnu kombinaciju toplinskih, električnih i mehaničkih svojstava, a sva ta svojstva mogu se selektivno poboljšati mijenjanjem relativnog omjera komponenti.[14]

1.1.3. Poliesteri i kopoliesteri

Poliesteri su definirani kao polimeri koji sadrže najmanje jednu estersku veznu skupinu u strukturi polimera. Mogu se dobiti širokim rasponom reakcija, a

najviše se dobivaju poliesterifikacijom između dikiselina i diola ili njihovih derivata (slika 6). Kopoliesteri su polimeri koji osim esterske, sadrže i druge veze.[15]



Slika 6. *Poliester*[16]

Osim dikiselina i dialkohola, zabilježene su i druge reakcije za sintezu poliestera, kao što su reakcije između dikarboksilnih kiselina i dialkilida ili između diketona i diola. No, te se reakcije ne mogu primijeniti za sintezu polimera visoke molekulske mase, te je ekonomski neisplativo. Dvije značajne iznimke su prstenasta polimerizacija za proizvodnju razgradivih poliestera i biosinteza alifatskih poliestera bakterijama ili pomoću genetski modificiranih biljaka. Alifatski ili aromatski radikali u poliesterskim lancima (kopoliesteri) utječu na svojstva i definiraju četiri glavne klase linearnih poliestera:

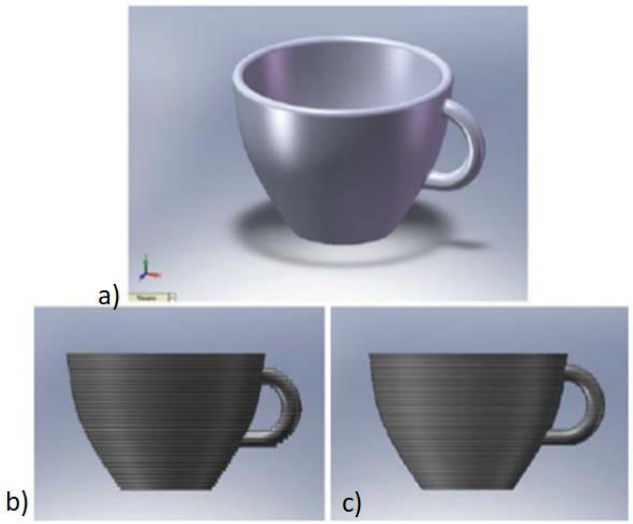
- Alifatski poliesteri (niskog tališta 40-80 °C, kristalasti polimeri ili viskozne tekućine, slabih mehaničkih svojstava; iznimka: poli(α-hidroksi) i poli(ß-hidroksi) kiseline)
- Aromatsko-alifatski poliesteri (kristalasti materijali (talište 150-270 °C) koji se primjenjuju kao termoplasti)
- Aromatski poliesteri (u kojima su oba kraja aromatska, polukristalni polimeri visokog tališta koji pokazuju kristalna svojstva)
- Poliesteri termoplastičnih elastomera (koji se dobivaju zamjenom diola pomoću dihidroksi polietera, ti materijali imaju elastična svojstva slična gumi).

1.2. Aditivna proizvodnja

Aditivna proizvodnja – AM (engl. *Additive Manufacturing*) formalni je naziv za ono što se nekad nazivalo brza proizvodnja prototipova i ono što se popularno naziva „3D printanje“. Pojam brza proizvodnja prototipova – RP

(engl. *Rapid Prototyping*) koristio se u različitim industrijama kako bi opisao proces za brzo stvaranje sustava ili dijelova sustava prije završenog puštanja gotovog proizvoda. Drugim riječima, naglasak je na stvaranju nečeg brzo i da je izlaz prototip ili temeljni model iz kojeg će se dobiti finalni proizvod. U razvojnom pogledu, pojam RP korišten je za opisivanje tehnologije koja stvara fizičke prototipove izravno iz digitalnih modela podataka. Budući da se shvatilo da pojam RP nije adekvatan ubrzo se mijenja u pojam „aditivna proizvodnja – AM“. Ukratko, osnovno načelo ove tehnologije je da se model (koji se u početku generira pomoću trodimenzionalnog računalnog dizajna) može proizvesti izravno bez potrebe složenog procesa proizvodnje. Za razliku od složenog procesa proizvodnje, AM treba samo neke osnovne detalje o dimenzijama i malu količinu znanja o načinu rada AM stroja i materijala koji se koriste za izradu dijelova.[17]

Princip aditivne proizvodnje jest da se dijelovi izrađuju dodavanjem materijala u slojevima. Svaki je sloj tankog poprečnog presjeka te je izveden iz izvornih CAD podataka (engl. *Computer Aided Design*, oblikovanje pomoću računala). Očito, svaki sloj imat će aproksimaciju izvodnih podataka (slika 7), a to znači što su slojevi tanji i sporije se tiskaju, to je završni proizvod izvorniji.



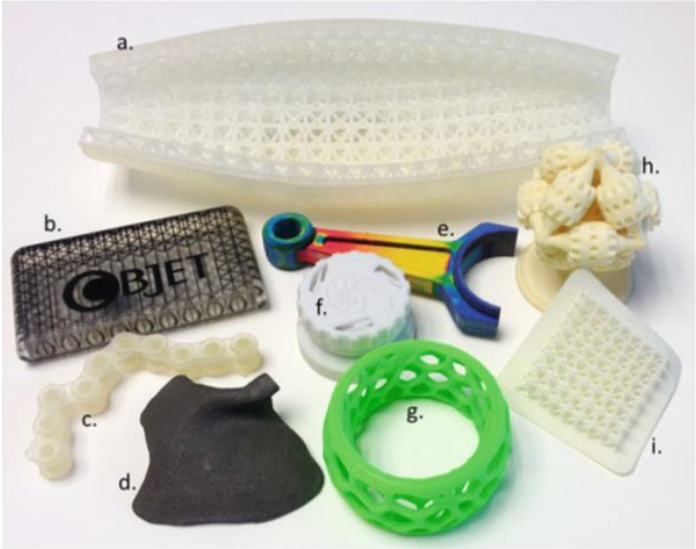
Slika 7. *CAD slika šalice (a) sa slikama koje prikazuju učinke tiskanja koristeći različite debljine sloja* [17]

Svi komercijalni AM strojevi, do danas, koriste tehniku slojevitog ispisa, a razlikuju se u materijalima i načinu stvaranja slojeva i međusobnog povezivanja, što utječe na mehanička svojstva proizvoda. Povijest AM seže do osamdesetih godina 20. st. kada se razvija RP (brza proizvodnja prototipova), no prema

normi ASTM F42, od 2009. ukida se pojam RP i uvodi izraz aditivna proizvodnja (AM). Visoki zahtjevi tržišta koji su usmjereni na izgled komplicirane strukture proizvoda i njegovo dobivanje u što kraćem vremenu, pred AM postavljeni su novi ciljevi u pogledu svojstva materijala, strojeva i računalne podrške. Glavna je prednost AM postupaka u tome da grade tvorevinu u jednom koraku, izravno iz modela, te nije potrebno planiranje procesa, izrada kalupa ili specifična oprema za rad. Glavni nedostatak je u ograničenju samo na određene materijale. AM postupci mogu se podijeliti prema četiri glavna čimbenika: vrsti materijala za potrebnu tvorevinu, izvoru energije, postupku oblikovanja sloja i obliku gotove tvorevine. Ti čimbenici utječu na kvalitetu same površne, dimenzijske preciznosti, mehanička svojstva, vrijeme i cijenu proizvodnje.[17,18]

Slika 8 prikazuje montažne dijelove proizvedene nekim od AM procesa. Dio a. proizveden je pomoću stereolitografskog stroja i prikazuje pojednostavljeni trup za bespilotne letjelice. Dijelovi b. i c. proizvedeni su tehnikom za navlačenje materijala. Dio b. pokazuje sposobnost AM tehnike u slaganju više vrsta materijala, gdje je jedan dio građen od čistog materijala, a drugi dio je od crnog materijala za potporu. Oba dijela (b. i c.) imaju radne okretne zglobove koji su proizvedeni pomoću slobodnih mjesta za zglobove i razgradive strukturne potpore. Dio d. je izgrađen u fuzioniranom stanju s metalnim prahom, te koristi elektronsku zraku kao izvor energije. Dio e. proizveden je u stroju za laminarni ispis tvrtke *Mcor Technologies,* koji ima sposobnost ispisa s tintnim mlazom za višestruke boje.

Dijelovi f. i g. proizvedeni su ekstrudiranjem materijala. Kod dijela f radni mehanizam postiže se pravilnim zglobnim dizajnom i otapajućom strukturom. Dio g. proizveden je jeftinim, niskobudžetnim strojem. Dijelovi h. i i. proizvedeni su pomoću fuzije polimernog praha. Dio h. je dobro poznati model „brain gear“ trodimenzionalnog zupčanika (kad je jedan zupčanik zaokrene, svi drugi se počnu okretati). Dio i. je još jedna složena strukturna rešetka koja pokazuje mogućnosti AM tehnologije.[17]

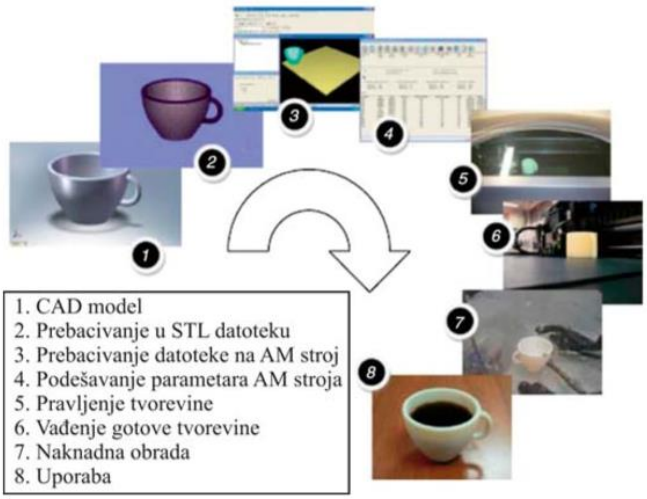


Slika 8. *Montažni dijelovi proizvedeni AM proizvodnjom*[17]

Aditivna proizvodnja je definitivno tehnologija budućnosti, te se može nadati da će donijeti samo najbolje i neće pasti u krive ruke.

1.2.1. Načela i faze izrade u aditivnoj proizvodnji

Načelo aditivne proizvodnje (slika 9) je u rezanju slojeva jednake debljine i slaganju jedan na drugi iz 3D modela konstruiranog na računalu. Rezultat takvog postupka je upravo stepenasti izgled površine. Faze same izrade, kod aditivne proizvodnje, su uvijek iste: 1. izrada CAD modela, 2. pretvaranje CAD modela u STL datoteku, 3. prebacivanje STL datoteke u AM stroj, 4. podešavanje parametara AM stroja, 5. pravljenje prototipa, 6. vađenje prototipa, 7. naknadna obrada (ako je potrebna), 8. uporaba.[18]



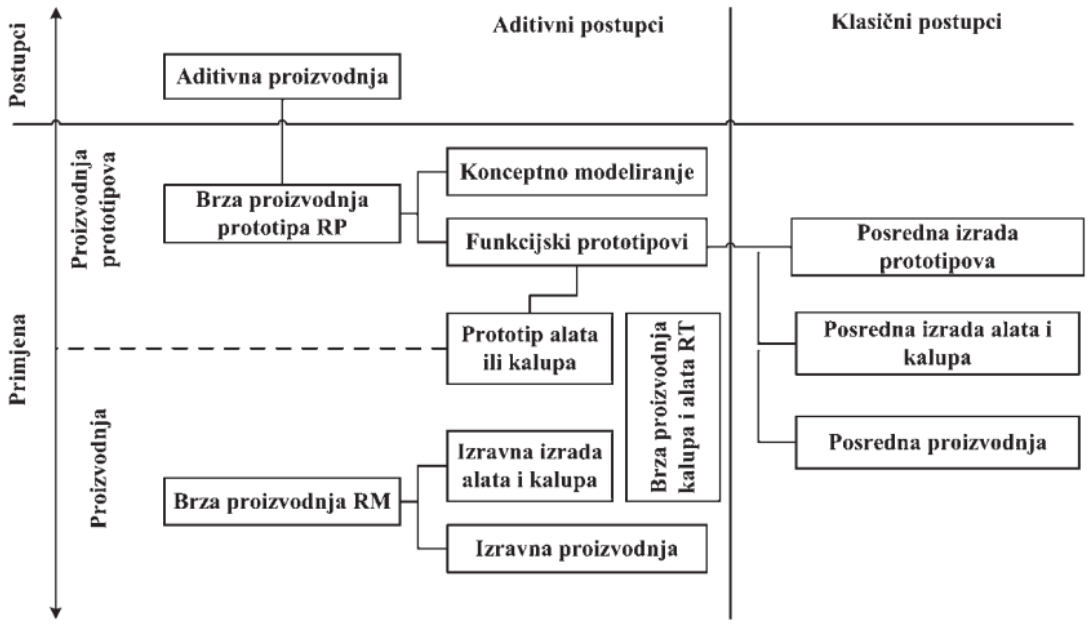
Slika 9. *Faze AM proizvodnje*[18]

Prvi korak svih AM postupaka je izrada trodimenzionalnog geometrijskog modela u nekom CAD programu. Već 1987. tvrtka „3D Systems“ uvodi STL datoteku (engl. Standard Tessellation Language). Budući da STL datoteka nema boju, veliko otkriće je uvođenje AMF datoteke (engl. Additive Manufacturing File) 2009. godine, koja uz STL postaje standard za AM postupke.

Nakon podešavanja uvjeta i parametara stroja, slijedi pravljenje prototipa, te nakon završetka zadnjeg sloja vađenje gotovog prototipa. Kod vađenja, treba paziti da je temperatura dovoljno niska za rukovanje s tvorevinama. Kod nekih postupaka i materijala (npr. stereolitografija-3DP) potrebno je poboljšanje mehaničkih svojstava, budući da unutrašnji dijelovi nisu potpuno očvrsnuli, te je potrebna naknadna obrada (čišćenje viška materijala, odstranjivanje potporne strukture, bojenje, i dr.).[18]

1.2.2. Podjela aditivne proizvodnje

Podjela AM tehnologije prikazana je na slici 10. Slika prikazuje cijelu razvojnu podjelu proizvodnje; od izrade prototipova slojevitim postupcima do posredne upotrebe tih prototipova u klasičnim postupcima prerade. Kako su se AM postupci razvijali, broj grana u kojima se koriste se naglo povećao. Najviše se koristi u proizvodnji elektronike, medicini i u automobilskoj industriji.[18]



Slika 10. *Podjela aditivne proizvodnje*[18]

1.2.3. Povijesni razvoj 3D ispisa

Tehnika 3D ispisa svoje korijene vuče s početka 1980. Iako je prošlo skoro četrdeset godina i dalje je to mlada grana tehnologije. Prvi patent 3D ispisa razvio je Kodame (1980.), međutim u tom trenutku važnost ovog patenta nije bila prepoznata. Pravi početak veže se za 1986. kada je izgrađen prvi stroj za stereolitografiju (SLA). Charles Hull, patentiranjem ovog stroja, osniva društvo *3D Systems Corporation* koji je i danas jedan od najjačih kompanija aditivne proizvodnje. Godine 1992. *3D Systems* je napravio prvi pravi 3D tiskač. Temeljio se na tehnologiji spajanja slojeva koji su se stvarali laserskim zagrijavanjem praha. Godinu dana kasnije *Massachsetts institute of Tehnology* (MIT) razvija tehnologiju 3D ispisa temeljenu na principu ink-jet tehnologije. Korištenjem ove tehnologije, jedan materijal se mogao mlaznicama prenijeti na drugi, te su se spajali i tako se postizala velika brzina i točnost.[19]

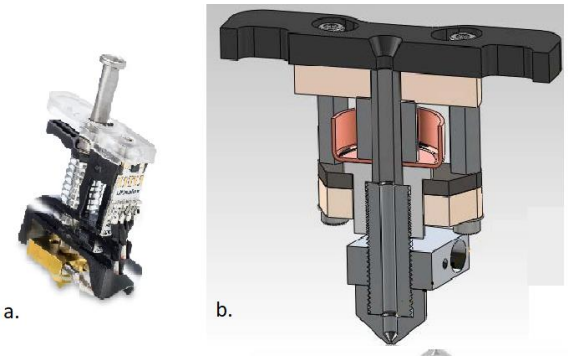
Kompanije *Z Corporation* i *Stratasys* brzo su uvidjele prednost 3D ispisa, te su krenuli s 3D ispisom materijala na bazi plastike i metala. Do početka 21. stoljeća pojavilo se mnoštvo novih tehnologija za trodimenzionalni ispis, no bile su ograničene na industrijsku primjenu i uglavnom je bila riječ o izradi prototipova. Poslije je uslijedio postupak ojačavanja tih tehnologija i važno je

spomenuti da je 2009. godine, aditivna proizvodnja (AM) postala prihvaćeni termin za sve postupke 3D ispisa.

1.2.4. Izvedba 3D pisača

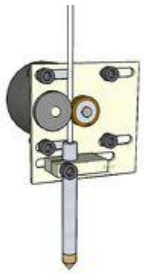
Ovisno o proizvođaču, postoje različite izvedbe 3D pisača, no svi posjeduju osnovne komponente bez kojih rad ne bi bio moguć. Tu spadaju: mlaznica koja ekstrudira materijal, mehanizam za dostavu materijala, radna podloga, vrsta pogona s prijenosom gibanja i elektromotorima, elektroničke komponente te kućište uređaja (njegov okvir).

Ekstruder (slika 11) je glavni funkcionalni element pisača. Materijal se dovodi do ekstrudera, koji u sebi sadrži grijač preko kojeg se materijal rastali, te izlazi kroz mlaznicu određenom brzinom.[20]



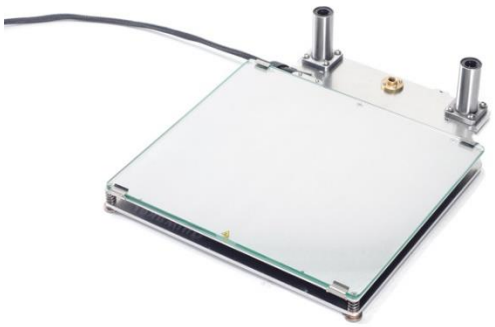
Slika 11. *Ekstruder – (a)[21] na Ultimakeru 3, (b)[22] poprečni presjek*

Materijal u ekstruder ulazi u obliku niti ili žice, standardnog promjera 1,75 ili 3 mm, te se tali i izlazi kroz mlaznicu. Mehanizam za dostavu materijala najčešće je u obliku kotača (slika 12a). Uz pomoć malog zupčanika ili žljeba materijal se dovodi do ekstrudera.



Slika 12a. *Mehanizam kotača[23]*

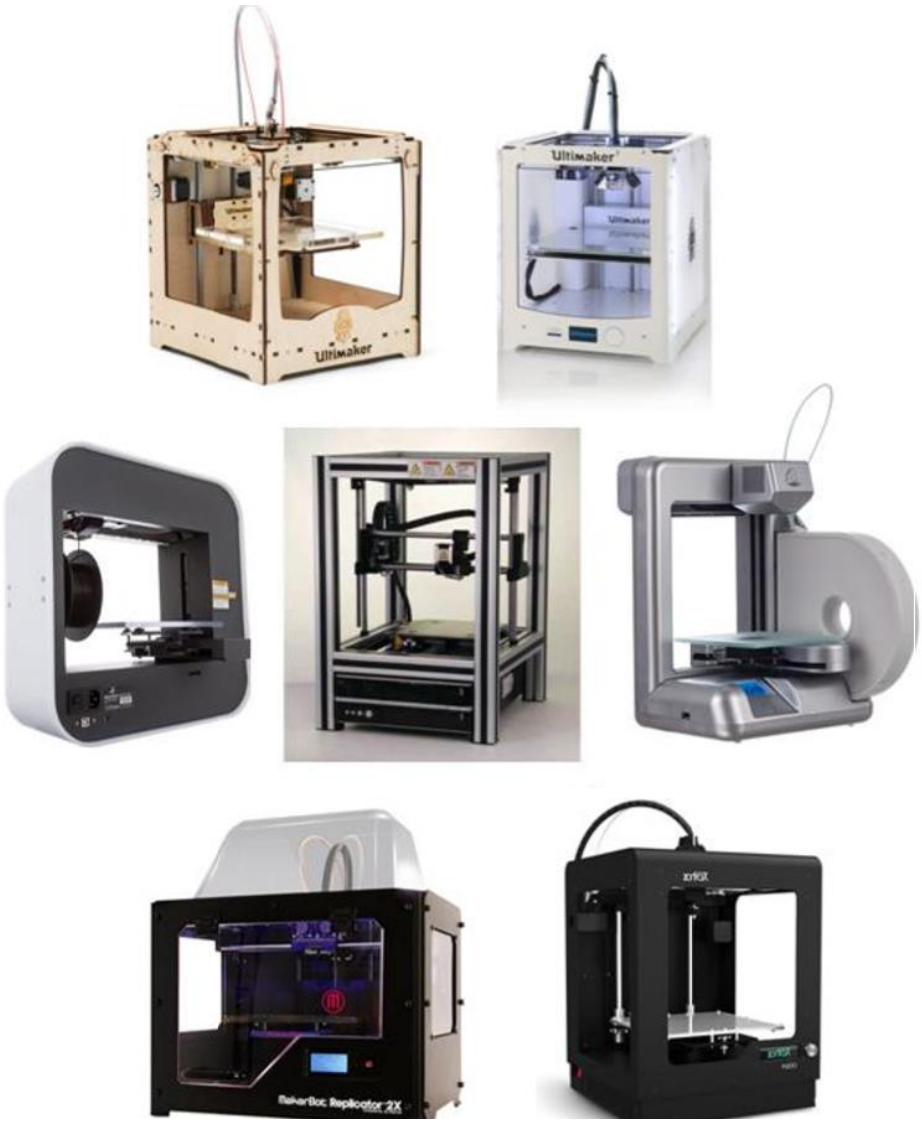
Radna podloga (slika 12b) je podloga na kojoj dolazi materijal iz mlaznice tijekom tiskanja i na njoj nastaje predmet. Ona definira moguće dimenzije predmeta koje mogu nastati 3D tiskanjem. Tijekom ispisa, ona je zagrijana na određenu temperaturu, ali ta je temperatura niža od radne temperature. Ako se podloga ne grije, tada je riječ o posebnim materijalima.[24]



Slika 12b. *Radna podloga pisača (Ultimaker 3)*[25]

Pogon je skupni naziv za sve mehanizme i mehaničke sustave kojima se mehaničko kretanje motora pretvara u precizno linearno gibanje. Glavni pokretač 3D pisača je električna energija, a pogon može pokretati samo ekstruder, samo radnu podlogu ili oboje. Električni motor rotira i ta rotacija se koristi izravno za pokretanje ili se pretvara u linearno gibanje. Najčešći slučaj kod niskobudžetnih 3D printera je da se podloga giba vertikalno (z-smjer), a ekstruder u smjeru x i y.[26]

Kućište (slika 13) 3D pisača definira oblik uređaja. U ili na njemu slažu se sve ostale komponente printera. Dva su osnovna tipa kućišta: zatvoreno kućište ili otvoreni okvir. Zatvoreno kućište ima bolju izolaciju, samim tim pogoduje boljoj kvaliteti tiskanja. Materijali od kojih su kućišta građena su širokog spektra (čelik, aluminij, staklo, plastika …).[27]



Slika 13. *Različiti oblici kućišta 3D pisača*[28]

1.3. Određivanje toplinskih svojstava polimera toplinskim metodama analize

Toplinska svojstva polimera mogu se odrediti termoanalitičkim metodama. Termoanalitičke metode su metode kojima se mjere fizička svojstva tvari u funkciji temperature. Dvije temeljne termoanalitičke metode su:

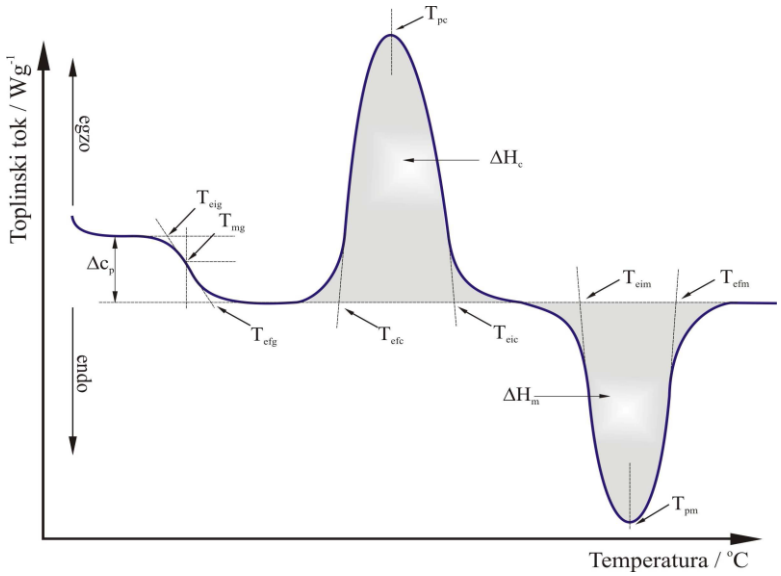
- Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) – mjeri se količina topline koja se uzorku dovodi ili odvodi u jedinici vremena ili tijekom izotermnog postupka

- Termogravimetrijska analiza (TGA) – mjeri promjenu mase tvari u funkciji temperature ili vremena tijekom izotermnog procesa

1.3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Diferencijalna pretražna kalorimetrija je toplinska metoda koja omogućava mjerenje i karakterizaciju toplinskih svojstava materijala. Načelo rada ove metode temelji se na zagrijavanju ili hlađenju uzorka i referentnog materijala programiranom brzinom. Uzorak i referentni materijal nalaze se u zasebnim platinastim lončićima, odnosno svaki u svom aluminijskom bloku koji sadrži grijač i senzor. Tijekom samog postupka javlja se toplinski prijelaz (kristalizacija, taljenje) što rezultira endotermnim ili egzotermnim efektom.

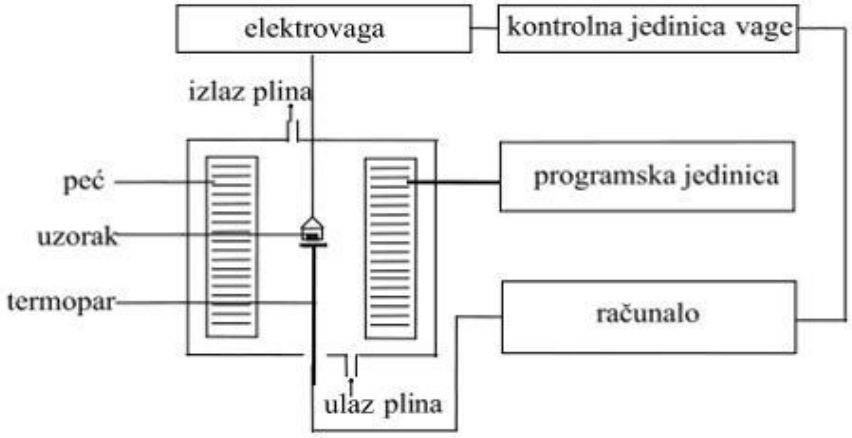
Endotermni procesi se očituju kao minimum krivulje, a egzotermni kao maksimum. Rezultat se registrira kao pik na pisaču ili ekranu i izražava se u mcal(mwats) / sekundi, pri čemu je vrijednost rezultata ekvivalentna brzini apsorpcije ili oslobođene energije u uzorku. Kalorimetrijski podaci dobiveni ovom analizom prikazuju se DSC krivuljom iz koje se može dobiti čitav niz informacija, kao što su specifična toplina, toplina reakcije, toplinski kapacitet, temperatura faznih prijelaza, (staklastog prijelaza, taljenja, kristalizacije) (slika 14).[29]



Slika 14. *DSC krivulja*[29]

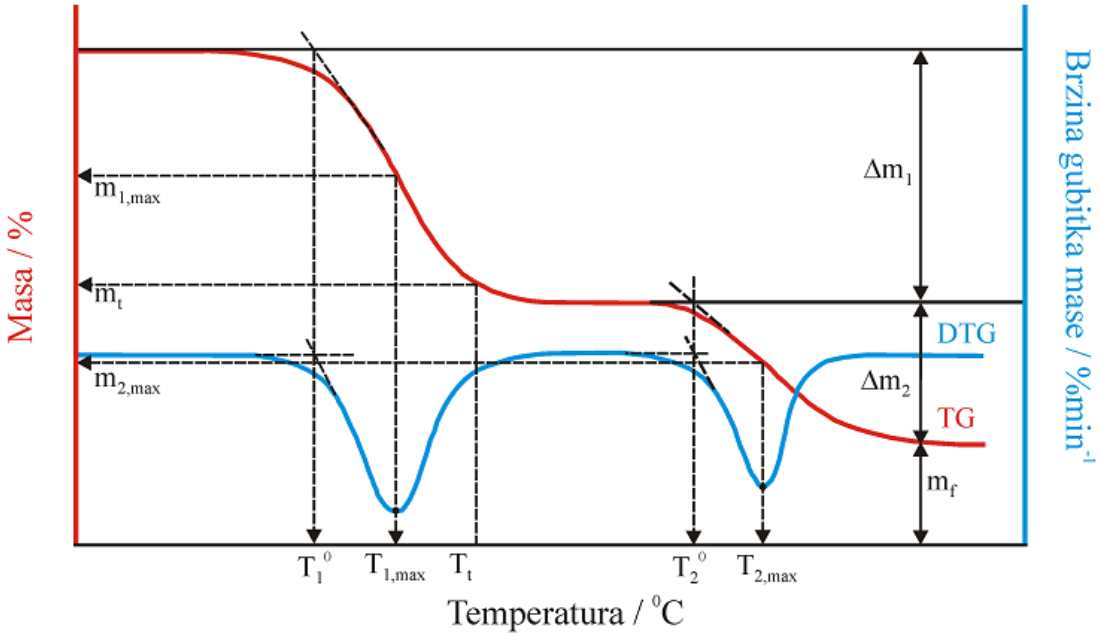
1.3.2. Termogravimetrija

Termogravimetrijska analiza (TGA) je najčešće korištena metoda za procjenu toplinske stabilnosti polimera. Ona mjeri promjenu mase uzorka u ovisnosti o vremenu (izotermna TGA) ili temperaturi (neizotermna TGA). Mjerenje se provodi u kontroliranoj atmosferi (N_2, O_2, He, Ar, zrak). Karakterizacija polimera primjenom TGA uključuje kvantitativnu i kvalitativnu analizu polimera, mješavina polimera, polimernih smjesa i niskomolekulnih komponenti te praćenje i kinetičku analizu razgradnih procesa. [30]



Slika 15. *Shema termogravimetra*[30]

Rezultati neizotermne TGA je termogravimetrijska krivulja (slika 16, crvena) koja predstavlja promjenu mase uzorka u ovisnosti o temperaturi. Deriviranjem TG krivulje dobije se DTG krivulja koja predstavlja brzinu promjene mase uzorka s temperaturom (slika 16, plava).[30]



Slika 16. *TG i DTG krivulja*[30]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Materijali

U ovom radu uspoređivana je kvaliteta trodimenzionalnog ispisa za polilaktid (PLA), akrilonitril/butandien/stiren (ABS) i kopoliester (CPE+). Karakteristike materijala su:

- POLILAKTID: Dobavljač – Ultimaker (Watermolenweg 2, 4191PN, Geldermalsen, Nizozemska); fizikalna i kemijska svojstva – izgled: filament; boja: bijela; toplinska razgradnja: 250 ºC; raspon tališta (područje rada): 145-160 °C; gustoća: 1,24 gcm^{-3}; topljivost u vodi: ne; topljivost u drugim otapalima: kloroform.[31]

- AKRILONITRIL/BUTANDIEN/STIREN: Dobavljač – Ultimaker (Watermolenweg 2, 4191PN, Geldermalsen, Nizozemska); fizikalna i kemijska svojstva – izgled: filament; boja: plava; toplinska razgradnja: >280 ºC; raspon tališta (područje rada): 225-245 ºC; gustoća: 1,10 gcm^{-3}; topljivost u vodi: ne; topljivost u drugim otapalima: aceton, mala topljivost.[32]

- CPE - KOPOLIESTER: Dobavljač – Ultimaker (Watermolenweg 2, 4191PN, Geldermalsen, Nizozemska); fizikalna i kemijska svojstva – izgled: filament; boja: crna; toplinska razgradnja: nije testirano; raspon tališta (područje rada): <100 ºC; gustoća: 1,27 gcm^{-3}; topljivost u vodi: neznatan. [33]

2.2. Određivanje toplinskih svojstava materijala diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom

Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) određena su toplinska svojstva materijala upotrebljenih u postupku 3D tiskanja, PLA, ABS i CPE. Korišten je uređaj *DSC 823^e (Mettler Toledo)* (slika 17) i *STARe* software.

Svaki uzorak je izvagan ultramikrovagom (slika 18). Mase uzoraka za ispitivanje iznosi oko 10 mg. Protočni plin je N_2 s protokom 50 mL min^{-1}. Uzorak se prvi put zagrije od 25 ^oC do 200 ^oC i zadrži pri konačnoj temperaturi 5 minuta, nakon čega se ohladi do -90 ^oC te također zadrži 5 minuta pri navedenoj temperaturi. Nakon toga, ponovo se zagrijava do temperature 200 ^oC i pritom se bilježi DSC krivulja iz koje se očitavaju temperature faznih prijelaza. Brzine zagrijavanja i hlađenja iznose 10 ^oC min^{-1}. Sva su mjerenja urađena na isti način.

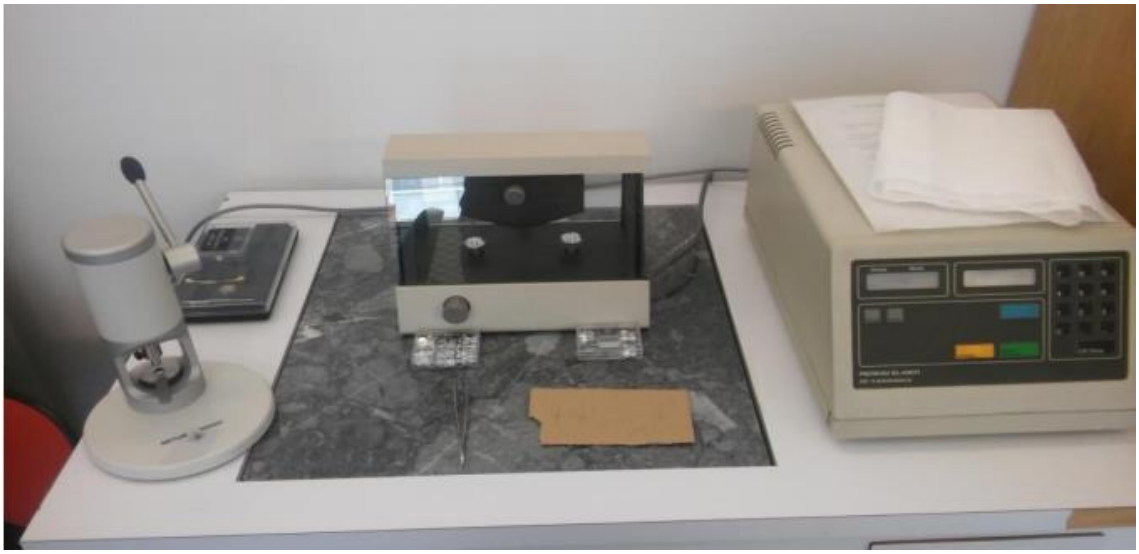


Slika 17. *DSC uređaj*[37]

Postupak:

1. Uključiti računalo i termostatirati DSC uz konstantan protok plina
2. Uzorak izvagati u aluminijskoj posudici, poklopljen s prethodno probušenim poklopcem i zatvoren u preši za DSC

3. Uzorak staviti na mjesto za uzorak, a praznu aluminijsku posudicu staviti na referentno mjesto ćelije mjernog osjetila
4. Snimiti i obraditi podatke pomoću STARe softwera



Slika 18. *Ultramikrovaga i preša za zatvaranje aluminijskih posudica*[37]

Iz dobivenih DSC termograma, određuju se karakteristične značajke krivulja:

- staklasti prijelaz

T_{eig} – ekstrapolirana početna temperatura / °C

T_{mg} –temperatura koja odgovara polovini promjene specifičnog toplinskog kapaciteta °C

T_{efg} – ekstrapolirana konačna temperatura / °C

Δc_p – promjena specifičnog kapaciteta / $Jg^{-1}°C^{-1}$

- taljenje kristalne faze

T_{eim} – ekstrapolirana početna temperatura / °C

T_{pm} – temperatura u minimumu / °C

T_{efm} – ekstrapolirana konačna temperatura / °C

ΔH_m – toplina taljenja / Jg^{-1}.

2.3. Određivanje toplinske stabilnosti polimera termogravimetrijskom analizom

Toplinska razgradnja uzoraka polimera provedena je termogravimetrijskom analizom na uređaju *Pyris 1 TGA (Perkin Elmer, slika 19).*



Slika 19. *Termogravimetrijski uređaj*[37]

Uzorci se režu skalpelom (m~10 mg), te se prenose u platinastu posudicu koja je spaljivana na platinskom držaču nakon svakog mjerenja. Uređaj je kalibriran pri uvjetima analize: zagrijavanje 10 ºCmin^{-1} od 50 do 600 ºC. Protočni plin u peći bio je N_2 (protok 50 mLmin^{-1}).

Postupak:

1. Uključiti i spojiti računalo i pustiti inertni plin (N_2), te uključiti uređaj *Pyris 1 TGA* i pokrenuti *Pyris 1 TGA Manager.*
2. Uređaj kalibrirati na zadano temperaturno područje analize.
3. U *Method Edithor* upisati sve podatke o uzorcima prije pokretanja metode
4. Tarirati praznu platinastu posudicu (*Zero weight*), te posudicu s uzorkom (*Sample weight*).
5. Peć postaviti u radni položaj.
6. Nakon stabilizacije, postaviti programirano zagrijavanje.
7. Po završetku procesa, u programu se vrši analiza termograma.

Iz dobivenih termograma, određuje se karakteristične značajke krivulja:

T_{onset} – temperatura početka razgradnje / °C

$T_{5\%}$ - temperatura pri kojoj se razgradilo 5% uzorka / °C

T_{max} – temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje / °C

R_{max} – maksimalna brzina razgradnje / %min^{-1}

m_f – ostatna masa ispitka na kraju procesa razgradnje / %

Δm – gubitak mase u tijekom razgradnje / %.

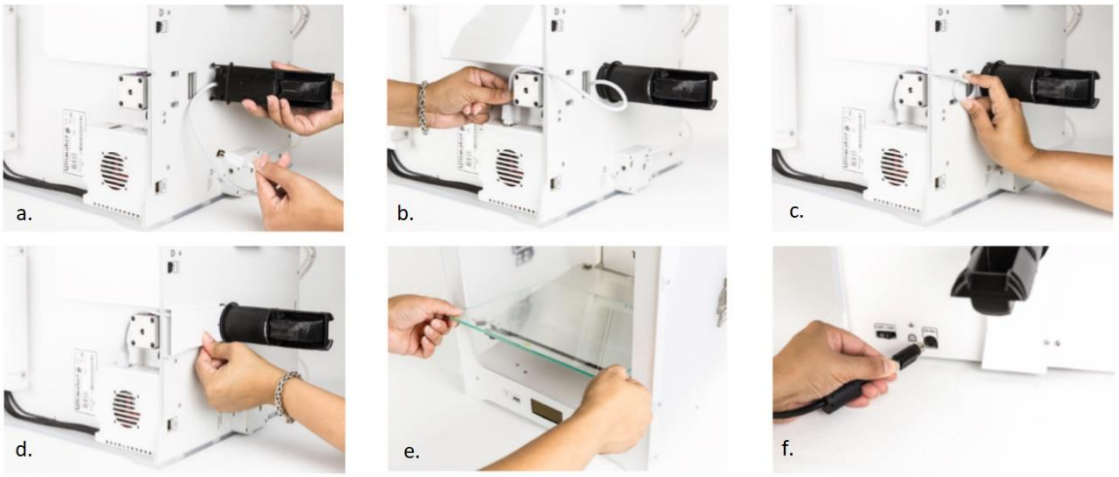
2.4. Postupak trodimenzionalnog ispisa i ispitivanje kvalitete ispisa – ispitivanje vodonepropusnosti

2.4.1. Sastavljanje 3D pisača i punjenje materijalom

Uređaj koji je korišten za 3D ispis je *Ultimaker 3*. Prije same upotrebe potrebno ga je spojiti za rad (slika 20).

Koraci za spajanje 3D pisača:

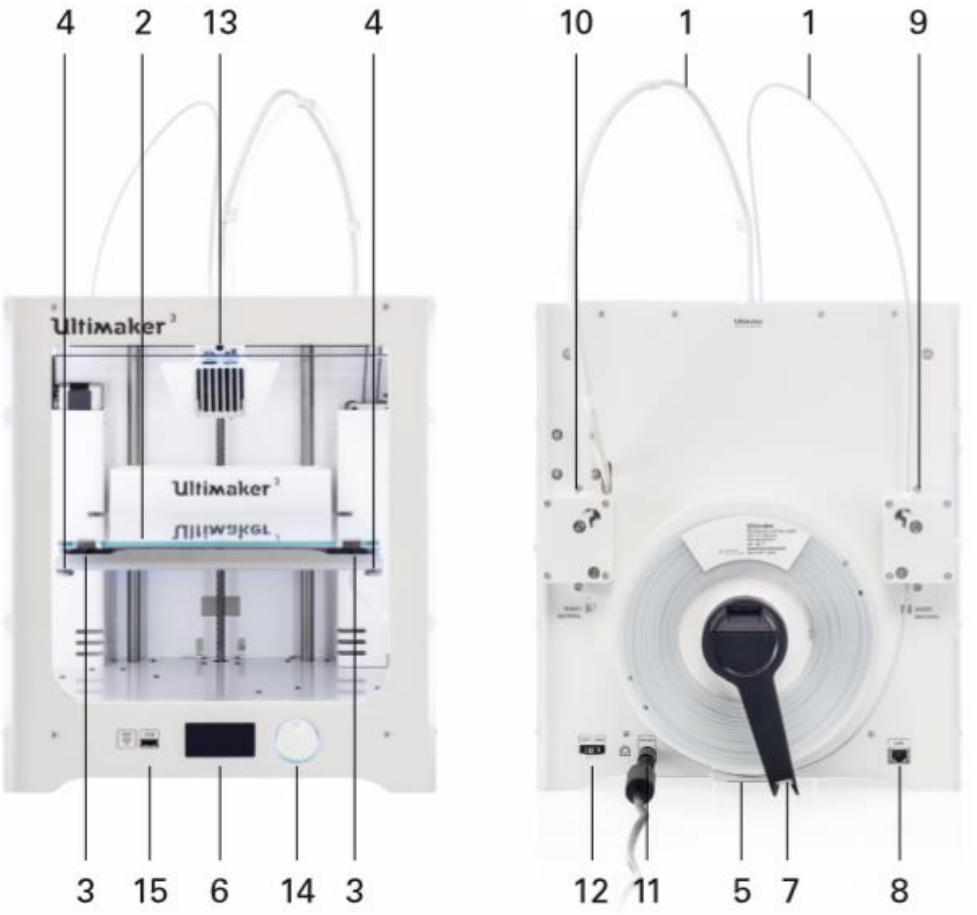
- Položiti pisač na stranu. Umetnuti držač namotaja u stražnju ploču i gurnuti dok ne sjedne na svoje mjesto. (a.)
- Spojiti kabel držača na NFC mjesto. Ravna strana konektora okrenuta je od dna ploče. (b.)
- Kabel voditi kroz izrez na stražnjoj ploči, a preostali kabel može se namotati na stražnjoj strani. (c.)
- Umetnuti poklopac kabla kako bi kabel držao na mjestu, te vratiti pisač u pravilan položaj. (d.)
- Otvoriti stezaljke radne ploče i staviti staklo, te nakon što se postavi zatvoriti stezaljke. (e.)
- Priključiti napajanje u zidnu utičnicu i spojiti ga na pisač. Ravnu stranu konektora okrenuti prema dolje. (f.)



Slika 20. *Postupak slaganja Ultimakera 3*

Dijelovi *Ultimaker 3* su prikazani na slici 21, a oni su :

1. Cijevi za materijale
2. Radna ploča
3. Stezaljke radne ploče
4. Radni pločasti valjak
5. Poklopac kabela
6. Zaslon
7. Dvostruki držač
8. Priključak za internet
9. Mehanizam za dovod materijala 1
10. Mehanizam za dovod materijala 2
11. Napajanje
12. Prekidač za napajanje
13. Ispisna glava
14. Gumb PUSH/ROTATE
15. USB utičnica



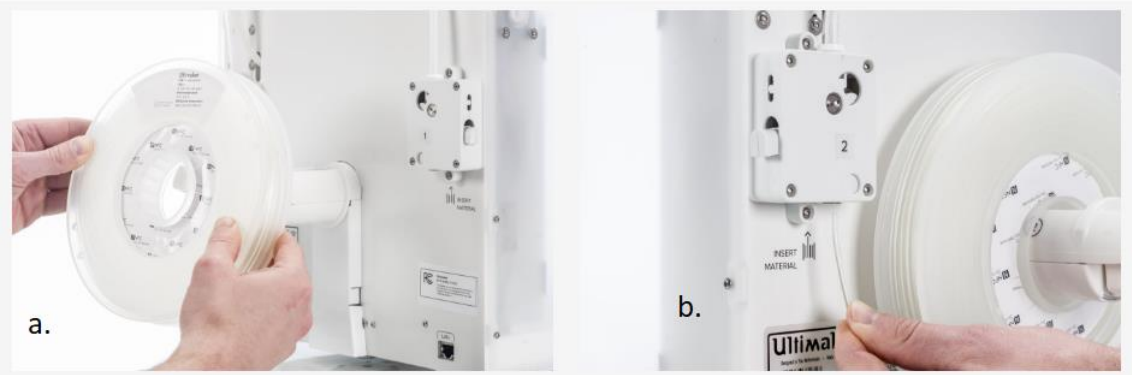
Slika 21. *Dijelovi Ultimaker 3*

Prije nego što se počne sa ispisom, treba učitati materijale u pisač. Prvo se učitava „materijal 2“ (Ekstruder BB), jer je to materijal koji se mora nalaziti najbliže stražnjoj strani pisača.

Učitavanje materijala 2[34]:

- Postaviti namotaj s materijalom na držač namotaja. Materijal se postavi u smjeru kazaljke na satu. (a.)
- Pričekati dok *Ultimaker 3* ne prepozna materijal.
- Umetnuti kraj materijala u mehanizam za dovod materijala i nježno ga gurnuti dok materijal ne dohvate zupčanici i vidljiv je u cijevi za materijal. Odaberite *Confirm* za nastavak. (b.)
- Sačekati da se zagrije glava ispisa i učita materijal.
- Potvrditi kada se novi materijal istisne iz glave pisača.
- Učitavanje gotovo, čekati da se glava pisača ohladi.

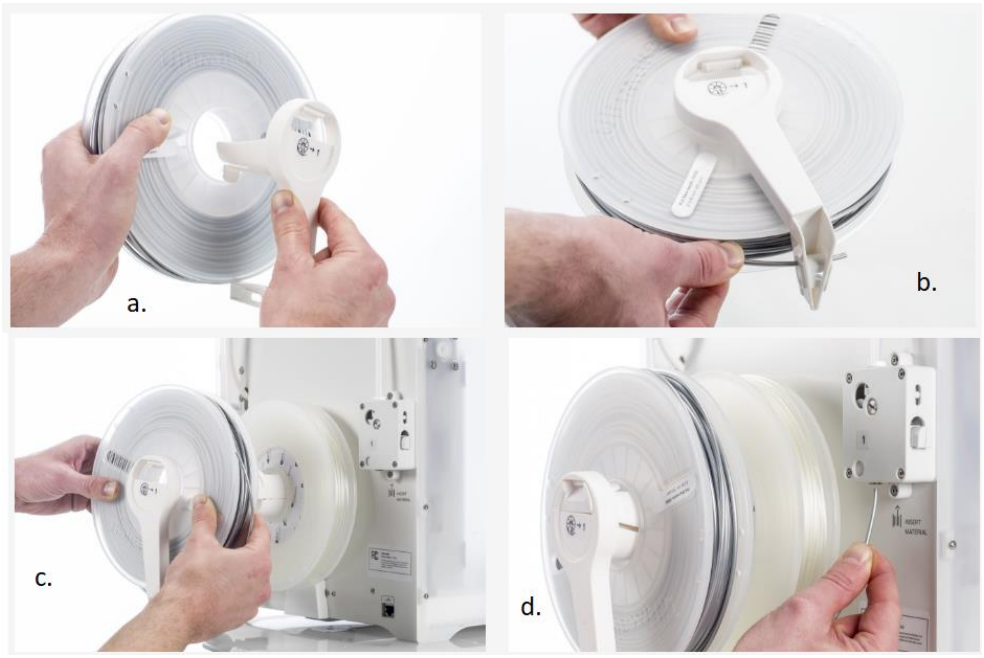
Nakon učitanog materijala 2, slijedi učitavanje materijala 1. Bitno je naglasiti da je materijal 2 uvijek poli(vinil-alkohol), koji služi samo kao potpora za 3D ispis.



Slika 22. *Učitavanje materijala 2*[34]

Učitavanje materijala 1:

- Staviti materijal 1 u vodilicu za materijale (a.)
- Staviti vrh materijala kroz otvor vodilice, tako da materijal ide u smjeru suprotnog od kazaljke na satu. (b.) Kada se stavi kraj materijala u otvor vodilice, upre se *Continue.*
- Staviti vodilicu za materijal (s materijalom 1) na držač kalema, iza materijala 2 i pričekati da ga pisač očita. (c.)
- Umetnuti kraj materijala u mehanizam za odvod materijala i nježno ga gurnuti dok ne dohvatiti zupčanike. Odrediti *Confirm* za nastavak. (d.)
- Pričekati da *Ultimaker 3* zagrije glavu ispisa 1 i učita materijal, te nakon toga potvrditi novi materijal kada se istisne iz glave pisača.
- Nakon učitavanja sačekati da se glava pisača ohladi.



Slika 23. *Učitavanje materijala 1*[34]

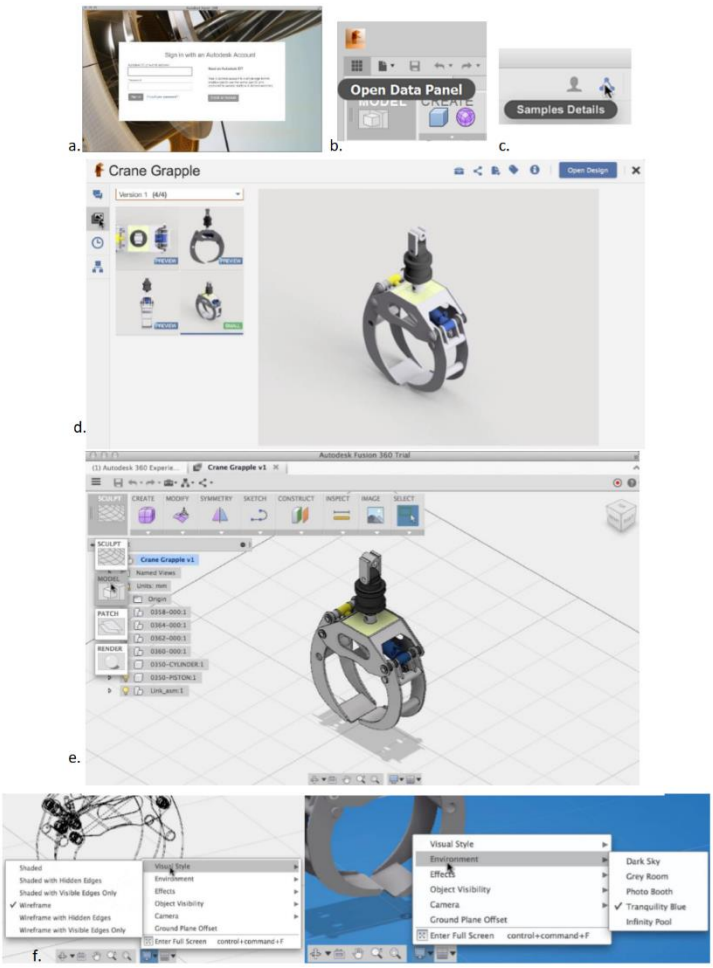
Nakon gotove instalacije, sve je spremno za 3D ispis. Programi potrebni za to su: *Autodesk Fusion 360* i *Ultimaker Cura 13.11.2. Autodesk Fusion 360* služi za izradu 3D oblika, dok *Ultimaker Cura 13.11.2.* služi za pretvorbu oblika u slojeve koje pisač *Ultimaker 3* prepoznaje i na taj način tiska zadani oblik.

2.4.2. Program Autodesk Fusion 360

Autodesk Fusion 360 je program za izradu i dizajn 3D oblika. Sve detalje upute, o korištenju, mogu se naći na stranici: www.autodesk.com/education. Poslije same instalacije programa, da bi se lakše upoznali s programom potrebno je slijediti sljedeće korake:

- Prijaviti se u sustav na *Autodesk Fusion 360*. (slika 24a)
- Proširiti ploču podataka u sučelju *Fusion 360* i otvoriti mapu *Designs folder*. (slika 24b)
- Otviriti *Autodesk 360* da se dobije više podataka pomoću trokutaste ikone u gornjem desnom kutu ploče s podacima. (slika 24c)
- Pregledati projekte koji su unaprijed učitani i sve dokumente navedene u *Activity* sučelju radne ploče.
- Kliknuti *Date* i otvoriti mapu *Designs*.

- Pogledati i locirati *Crane Grapple* dizajn.
- Kliknuti naziv *Crane Grapper* da se otvori prozor za pregled. (slika 24d)

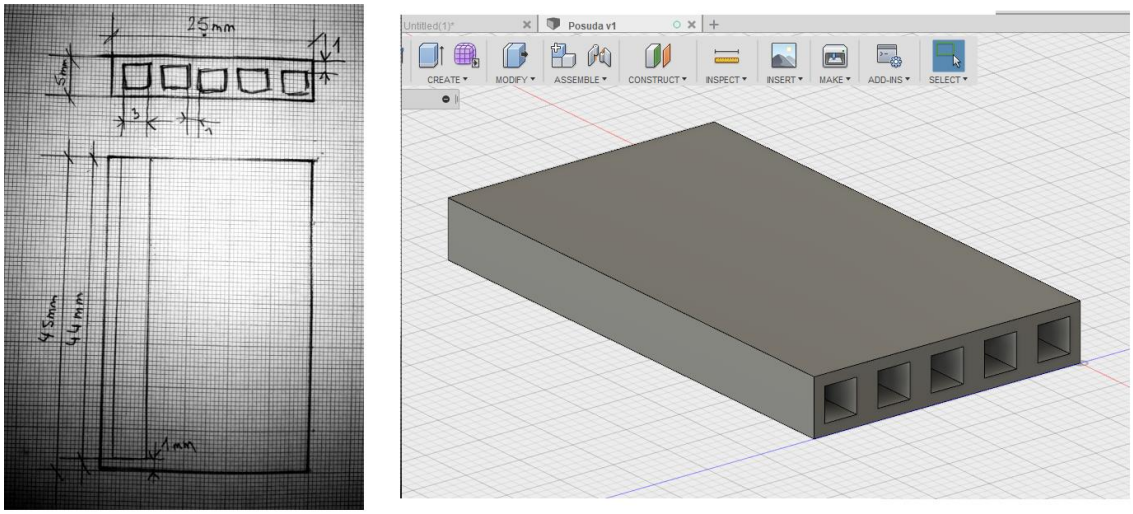


Slika 24. *Koraci za upoznavanje Autodesk Fusion 360*[35]

- Pogledati karticu *Prewiew, Renderings* i *Version tabs.*
- Vratiti se na *Crane Grapple*, kako biste otvorili datoteku.
- Kliknuti na *Application menu* da bi se vidjeli uređeni alati.
- Prebacivati se između *Fusion 360* radnog prostora (*Model, Sculpt, Render, …*) i istražiti moguće funkcije na alatnoj traci. (slika 24e)
- Pomoću *Browser* isključiti ili uključiti komponente i obavijesti tako da kliknete *Light Bulp* datoteku.
- Pokušati s alatima uz pomoć navigacijske trake i koristite *View Cube* da se može pregledati dizajn iz različitih smjerova.

- Promijeniti vizualni stil i okruženje pomoću postavki pri dnu zaslona. (slika 24f)[35]

Nakon upoznavanja s *Autodesk Fusion 360,* potrebno je dizajnirati prototip (slika 25a). Dimenzije prototipa: vanjski izgled – visina: 45 mm, širina: 25 mm; debljina 5 mm; unutrašnji izgled – pet jednakih kvadratnih otvora dimenzija 3x3x44 mm, a udaljenost jednog od drugog 1 mm.



a. b.

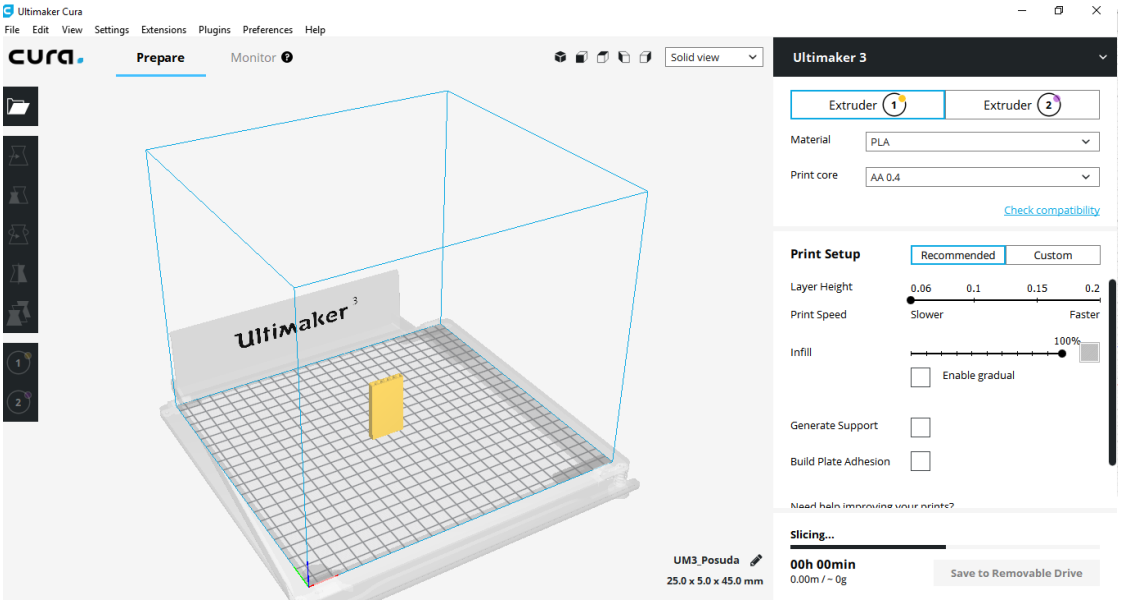
Slika 25. *a. Dimenzije prototipa, b. Prototip u Autodesk Fusion 360*[37]

Gotovi dizajn (slika 25b), treba spremiti u datoteku oblika koji podržava program *Ultimaker Cura 13.11.2.*

2.4.3. Program Ultimaker Cura 13.11.2.

Ultimaker Cura je program za pripremu 3D modela za 3D pisač marke Ultimaker. U tom softveru već postoje sve informacije o materijalima i pisaču, potrebne za brz i jednostavan ispis. *Ultimaker Cura* gotovi model „sječe“ na slojeve, na taj način će pisač tiskati model. Princip rada je vrlo jednostavan. Glavno sučelje (slika 26) pokazuje izgled tiskanja modela. S desne strane (desni dio slike) daju se glavne informacije o načinu ispisa. Ekstruder 1 (AA) je

glavni materijal. Od tog materijala će biti izgrađen model, dok je ekstruder 2 (BB) potporni materijal i tu je uvijek polivinil alkohol, koji je topljiv u vodi.[36]



Slika 26. *Glavno sučelje – Ultimaker Cura*[37]

Zadatak je da se, za tri materijala (PLA, ABS i CPE+), tiskaju modeli na brzinama 0,20, 0,10 i 0,06 mm^3/s, kako bi se ispitala vodonepropusnost modela. Materijal PLA je bio testni materijal na kojem se ispitivao najbolji položaj tiskanja i sve ostale interference za tiskanje.

2.5. Snimanje površine ispisa polarizacijskim mikroskopom

Nakon ispisa na Ultimakeru 3, površina ispisanih uzoraka (PLA-Testni, ABS i CPE+) je vizualno analizirana pomoću optičkog mikroskopa (metalografski mikoskop, a 13.0908-A) i digitalnog fotoaparata (Canon EOS 550 d), uz pomoć kojeg je promatrana površina zapisana u digitalnom obliku (slika 27).



Slika 27. *Optički mikroskop*[37]

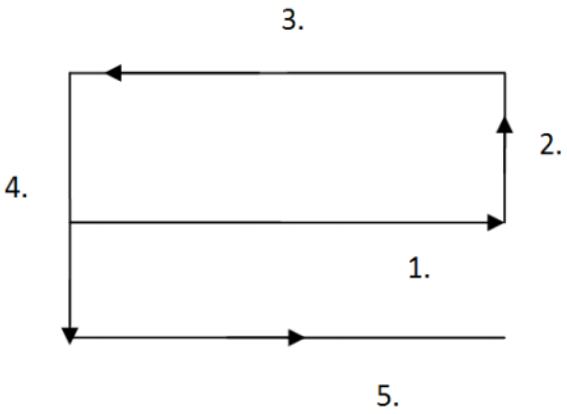
Povećanje na kojem se vršilo mikroskopiranje iznosi 100, 200 i 500 puta. Dobivene slike su uređene programom *Helicon focus 6* kako bi se slike izoštrile što je više moguće.

3. REZULTATI

3.1. Identifikacija toplinskih svojstava ispitivanih polimera

3.1.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

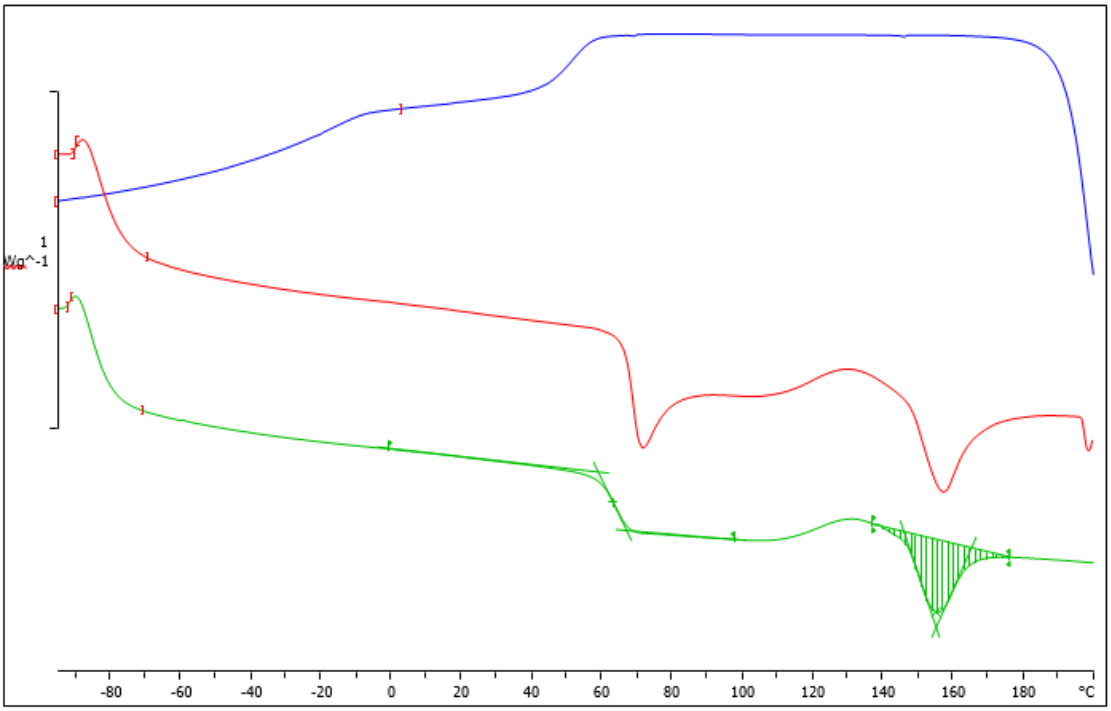
Toplinska svojstva polimera ispitivana su diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom. DSC termogram obuhvaća 5 koraka kako je prikazano na slici 28:



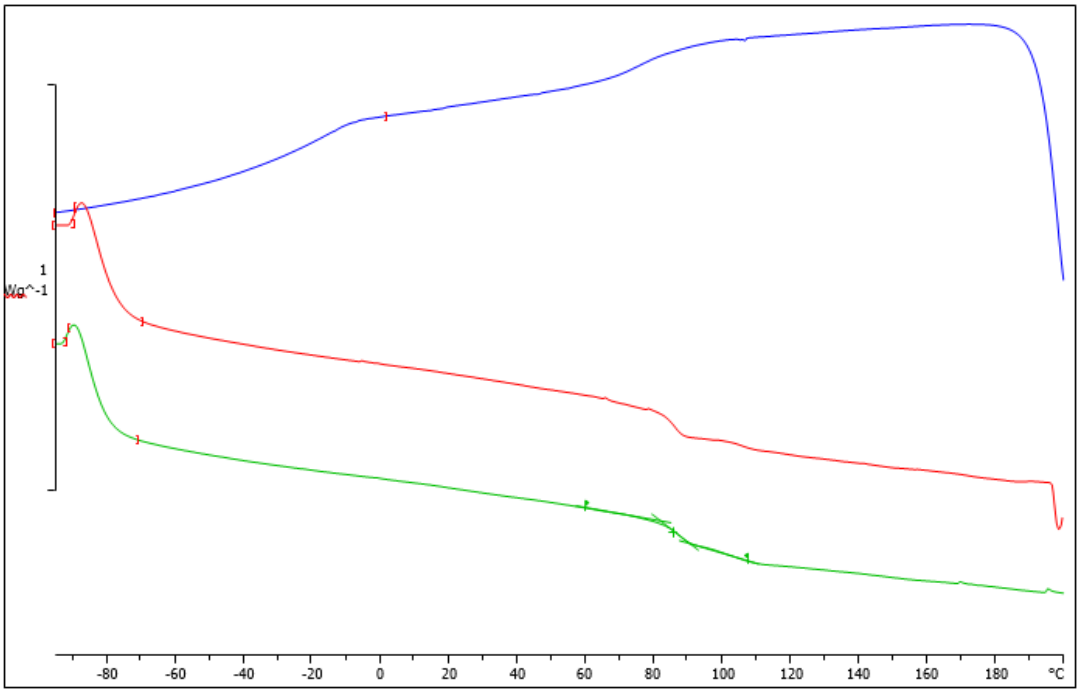
Slika 28. *Skica DSC termograma*

1. korak – zagrijavanje da se izbriše toplinska povijest polimera (prvo zagrijavanje)
2. korak i 4. korak – izotermni dijelovi: stabilizacija
3. korak – hlađenje
5. korak – zagrijavanje (drugo zagrijavanje)

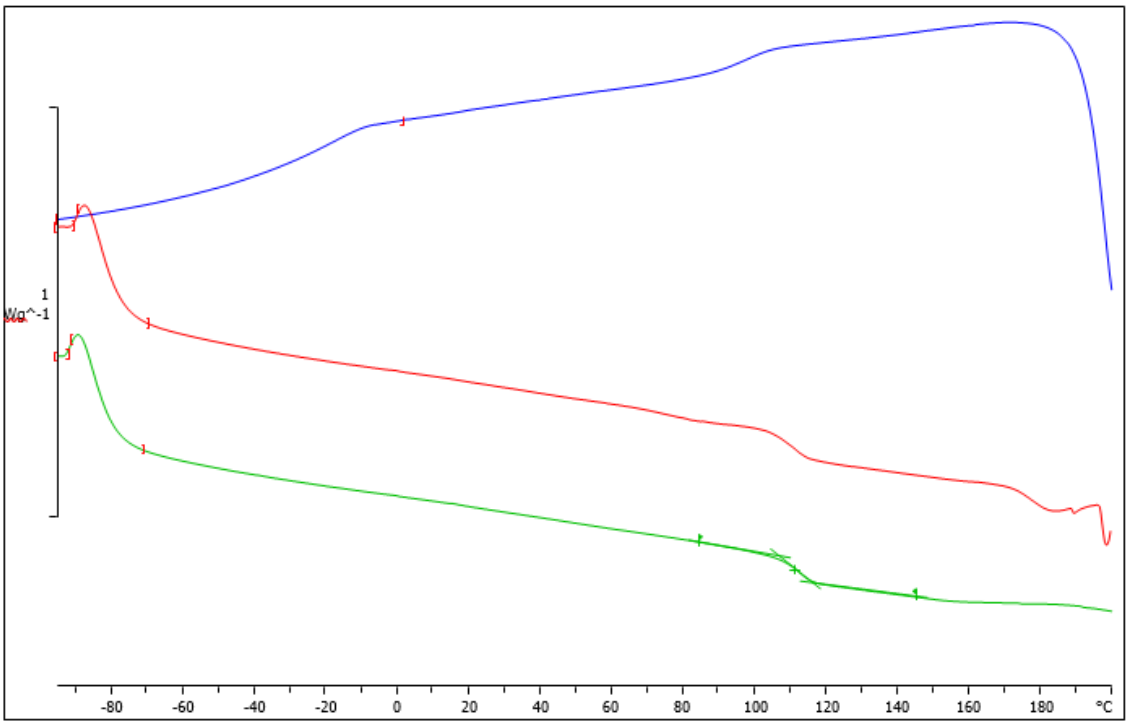
Slike 29-31 prikazuju DSC termograme za materijale: PLA (polilaktid), ABS (akrilonitril/butandien/stiren) i CPE+ (kopoliester), a karakteristične vrijednosti su u tablici 1. Crvena krivulja na termogramima predstavlja prvo zagrijavanje, plava hlađenje, a zelena drugo zagrijavanje.



Slika 29. *DSC krivulje PLA-a*



Slika 30. *DSC krivulja ABS-a*



Slika 31. *DSC krivulje CPE-a*

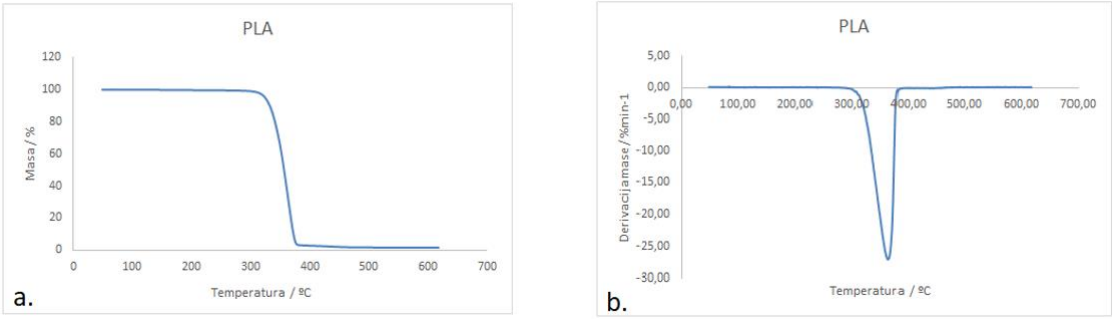
Iz DSC krivulja očitane su karakteristične vrijednosti (tablica 1).

Tablica 1. *Značajke faznih prijelaza; stakališta i tališta*

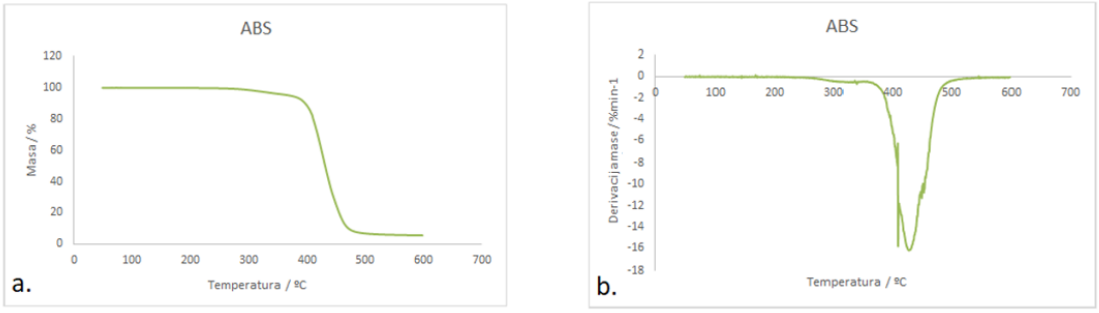
	T_{eig}	T_{mg}	T_{efg}	Δc_p	T_{eim}	T_{pm}	T_{efm}	ΔH_m
PLA	59	63	67	0,527	137	155	176	-8.57
ABS	82	86	90	0,179	-	-	-	-
CPE+	107	111	116	0,198	-	-	-	-

3.1.2. Termogravimetrijska analiza (TGA)

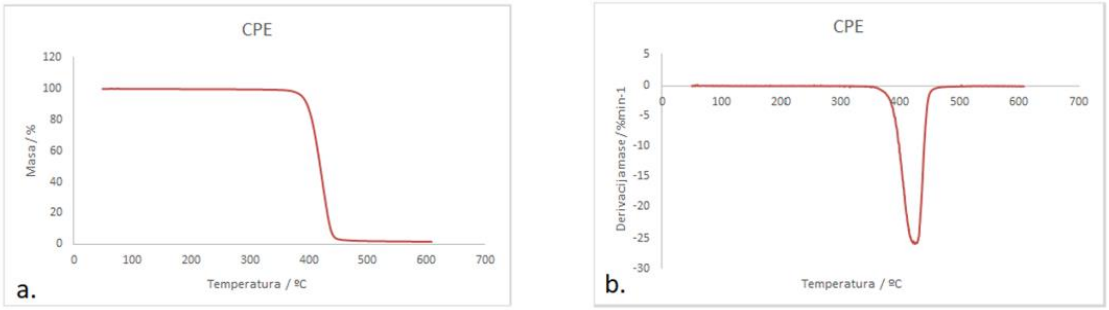
Toplinska stabilnost polimera određivana je termogravimetrijskom analizom, kojom se određuje promjena mase uzorka tijekom programiranog zagrijavanja definiranom brzinom. Termogrami uključuju promjenu mase o temperaturi (TG krivulja) i prvu derivaciju mase (DTG krivulja). Na slikama 32-34 prikazane su TG i DTG-krivulje za ispitivane materijale, a karakteristične vrijednosti u tablici 2.



Slika 32. *a.TG i b. DTG krivulja PLA-a*



Slika 33. *a.TG i b. DTG krivulja ABS-a*



Slika 34. *a. TG i b. DTG krivulja CPE-a*

Iz TG i DTG krivulja očitane su karakteristične vrijednosti (tablica 2).

Tablica 2. *Karakteristične vrijednosti TG analize*

	T_{onset}	$T_{5\%}$	T_{max}	R_{max}	m_f	Δm
PLA	336	323	365	27,2	1,7	98,3
ABS (1)	268	371	315	0,5	95,9	4,2
ABS (2)	404	--	428	16,2	5,5	90,4
CPE	389	389	423	25,9	1,6	98,4

3.2. Kvaliteta trodimenzionalnog ispisa za različite brzine ispisa – ispitivanje vodonepropusnosti

Korištene brzine ispisa: 0,20, 0,10 i 0,06 mm^3/s. Materijal polilaktid (PLA) je nazvan „testni materijal“ jer je korišten kao pokusni materijal za učenje principa rada 3D pisača te za ispitivanje najboljeg položaja pri 3D ispisu. Vrijeme praćenja vodonepropusnosti ispisa je 500 s. Tablica 3 pokazuje koji modeli su vodonepropusni, a tablica 4 pokazuje vremena propuštanja obojene kapljevine kroz modele.

Tablica 3. *Propuštanje obojene kapljevine unutar 500 sekundi*

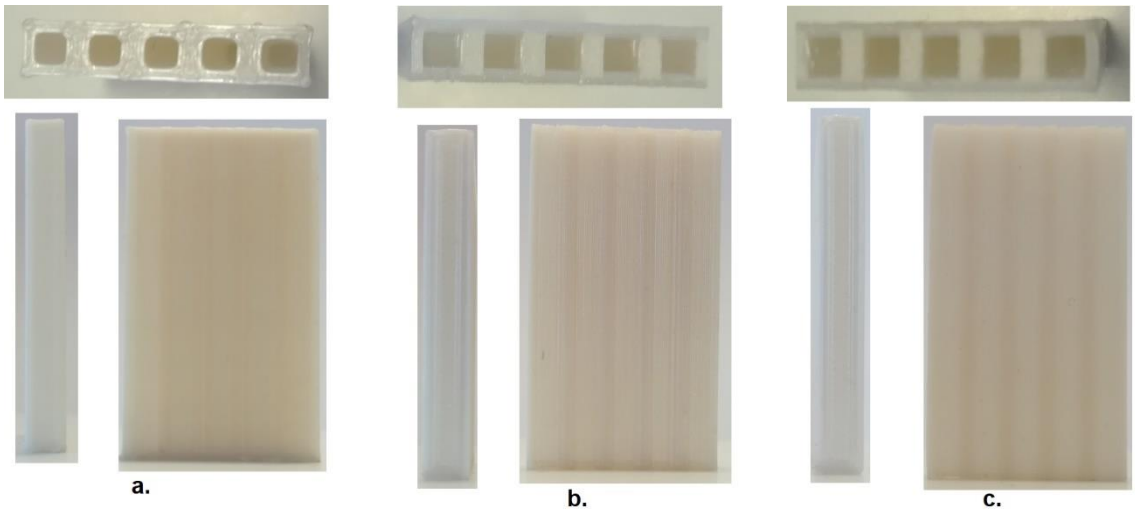
	BRZINA PRINTANJA		
	0.2	*0.1*	*0.06*
PLA	DA	DA	DA
ABS	DA	DA	DA
CPE+	DA	NE	NE

Tablica 4. *Vrijeme propuštanja modela*

		$t_{PROPUŠTANJA1}/s$	$t_{PROPUŠTANJA2}/s$	t_{SR}/s
PLA	*0,2*	4	5	4,5
	0,1	3	3	3
	0,06	4	3	3,5
ABS	*0,2*	75	75	75
	0,1	458	454	456
	0,06	456	457	456,5
CPE+	*0,2*	227	245	236
	0,1	>500	>500	>500
	0,06	>500	>500	>500

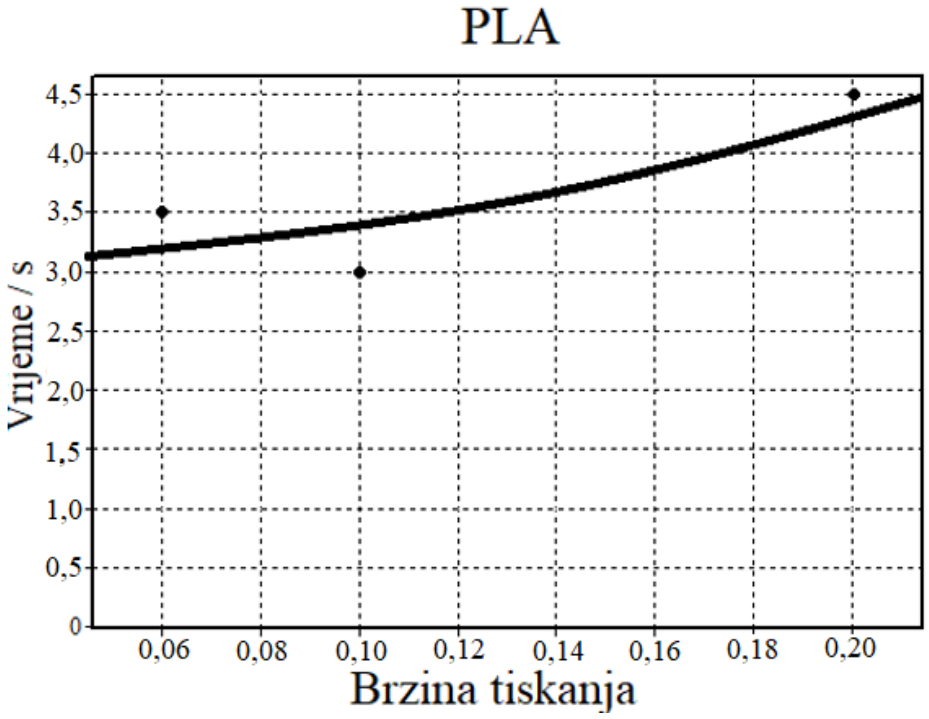
3.2.1. Polilaktid (PLA)

Slika 35 pokazuje izgled modela polilaktida (PLA) za različite brzine tiskanja:



Slika 35. *Izgled tiskanog modela PLA za brzinu a. 0,20, b. 0,10 i c.0,06 mm³/s*

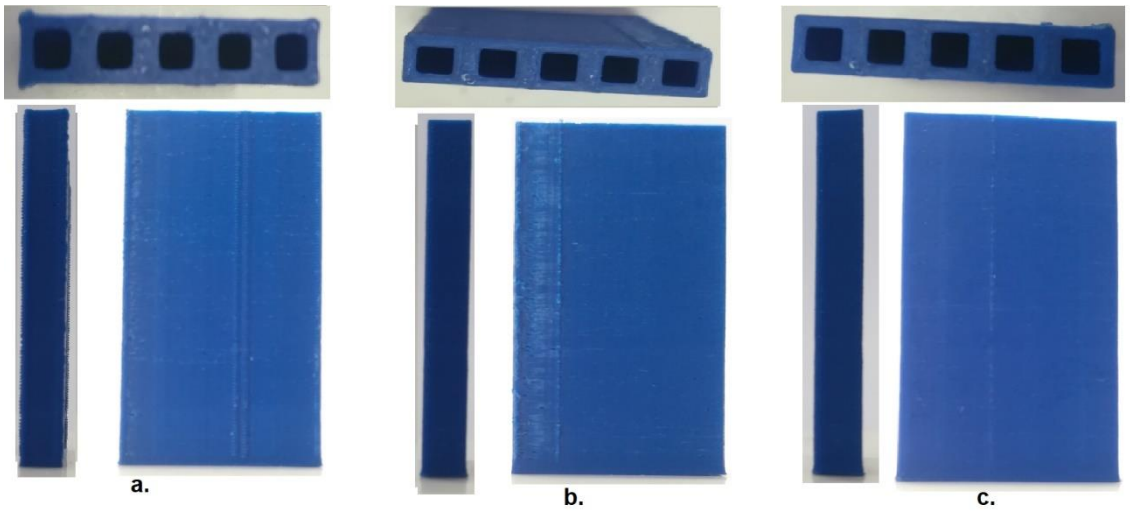
Slika 36 prikazuje krivulju vodopropusnosti materijala u jedinici vremena za ispitivane brzine ispisa:



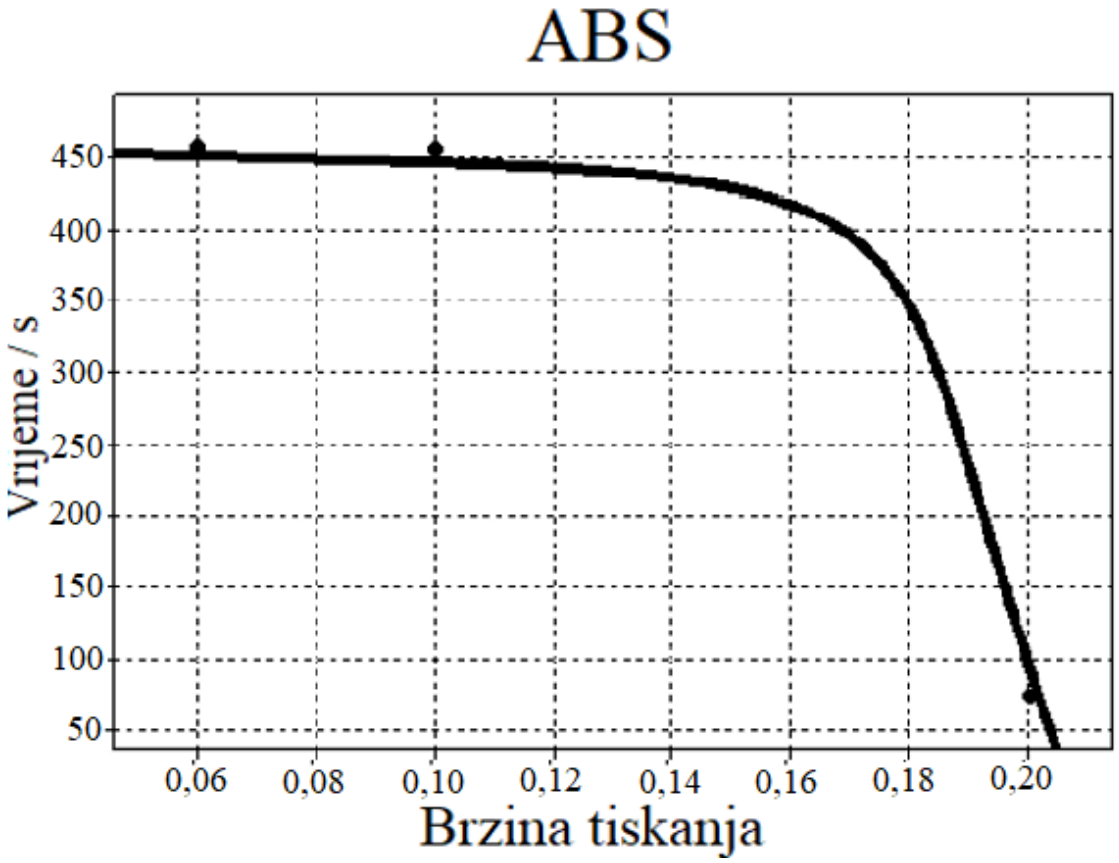
Slika 36. *Graf ovisnosti vodopropusnosti o vremenu za ispitivane brzine ispisa za PLA*

3.2.2. Akrilonitril/butadien/stiren (ABS)

Slike 37 i 38 pokazuju izgled ispisanog modela i graf ovisnosti za akrilonitril/butadien/stiren (ABS):



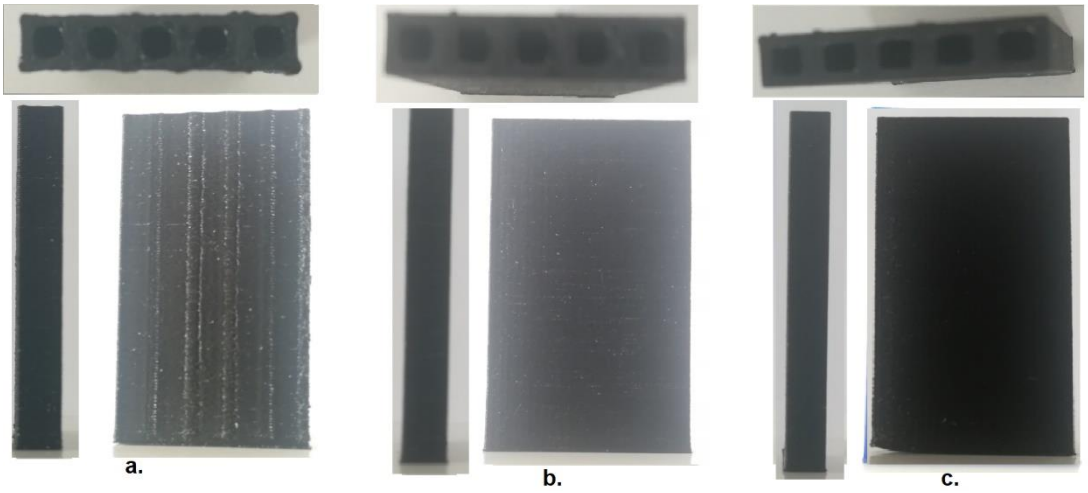
Slika 37. *Izgled tiskanog modela ABS za brzinu a. 0,20, b. 0,10 i c.0,06 mm³/s*



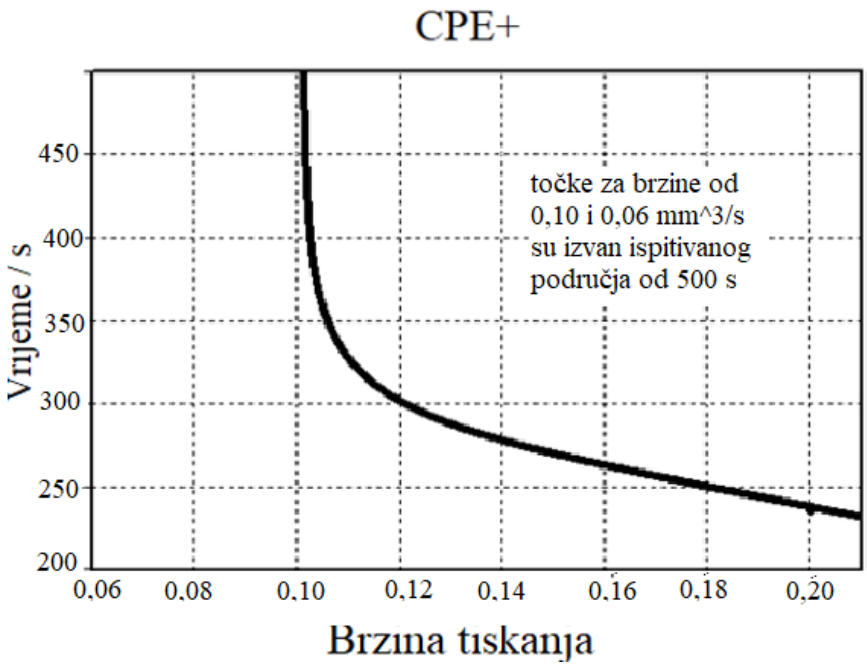
Slika 38. *Graf ovisnosti vodopropusnosti o vremenu za ispitivane brzine ispisa za ABS*

3.2.3. Kopoliester (CPE)

Slike 39 i 40 pokazuju izgled ispisanog modela za različite brzine ispisa i graf ovisnosti za kopoliester (CPE):



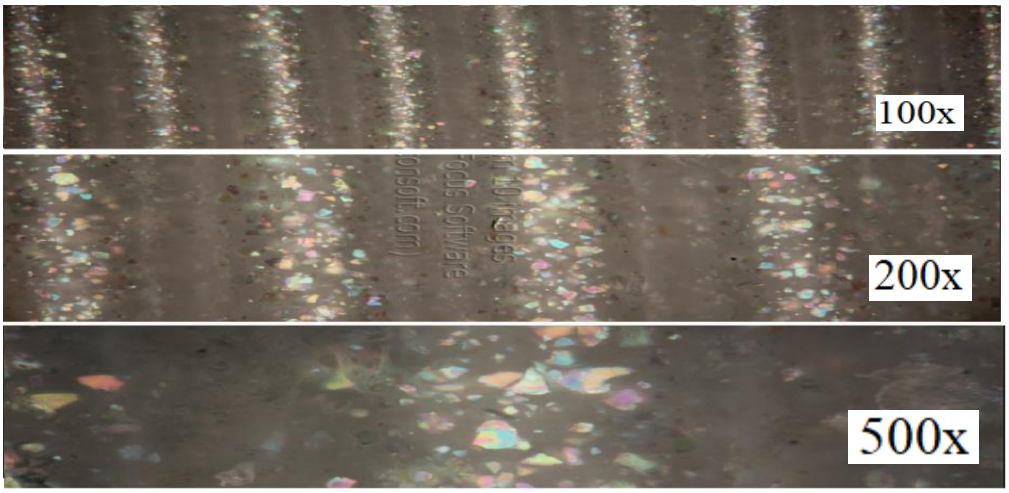
Slika 39. *Izgled tiskanog modela CPE za brzinu a. 0,20, b. 0,10 i c.0,06 mm³/s*



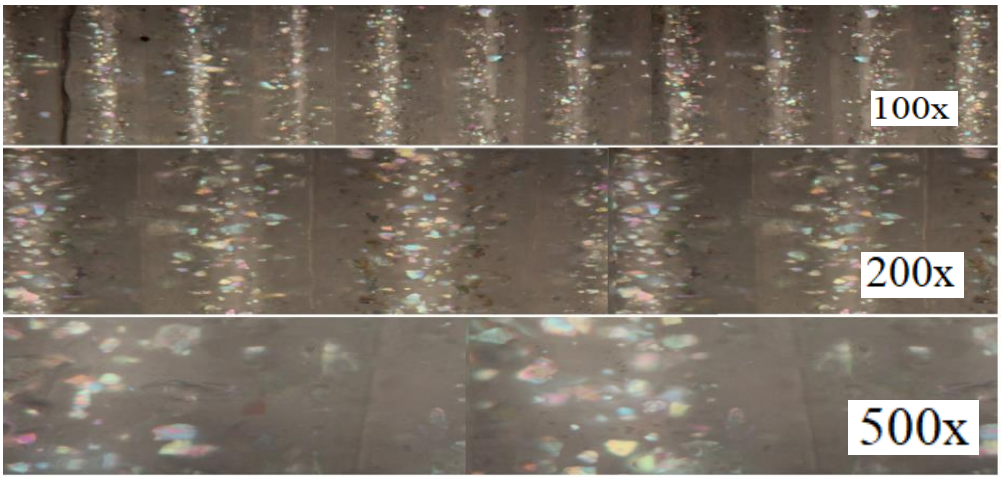
Slika 40. *Graf ovisnosti vodopropusnosti o vremenu za ispitivane brzine ispisa za CPE*

3.3. Usporedba površine modela za različite brzine ispisa

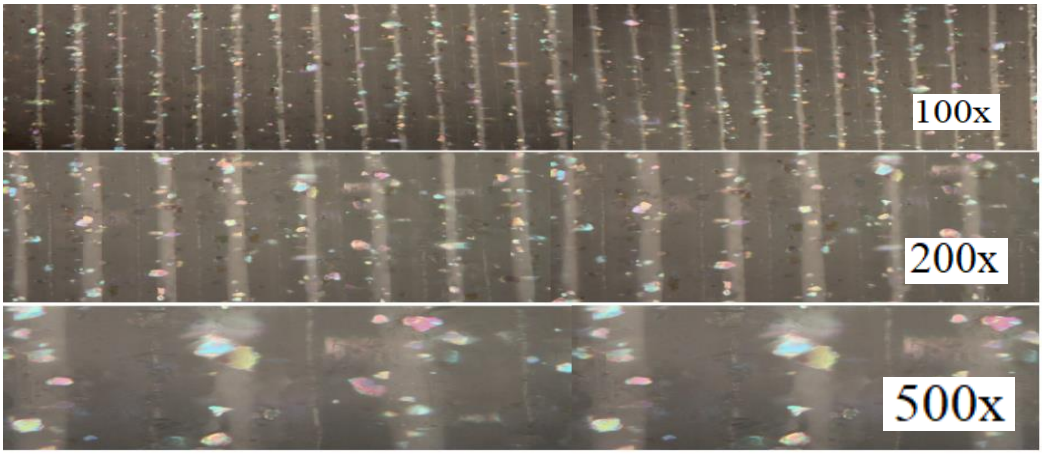
Snimljena je površina ispisanih modela za materijale pri različitim brzinama (slike 41-43). Povećanje polarizacijskog mikroskopa: 100 (prvi red slike), 200 (drugi red slike) i 500 (treći red slike) puta.



a.

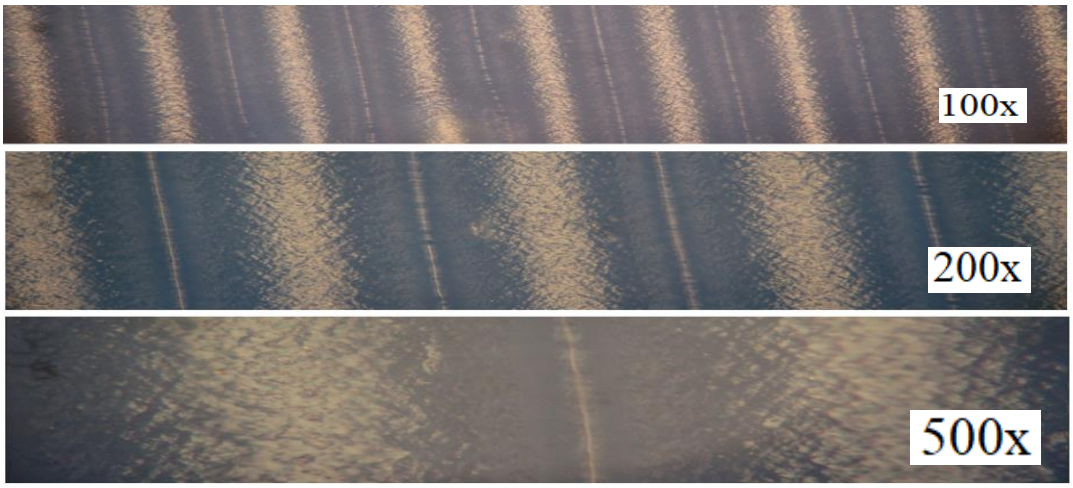


b.

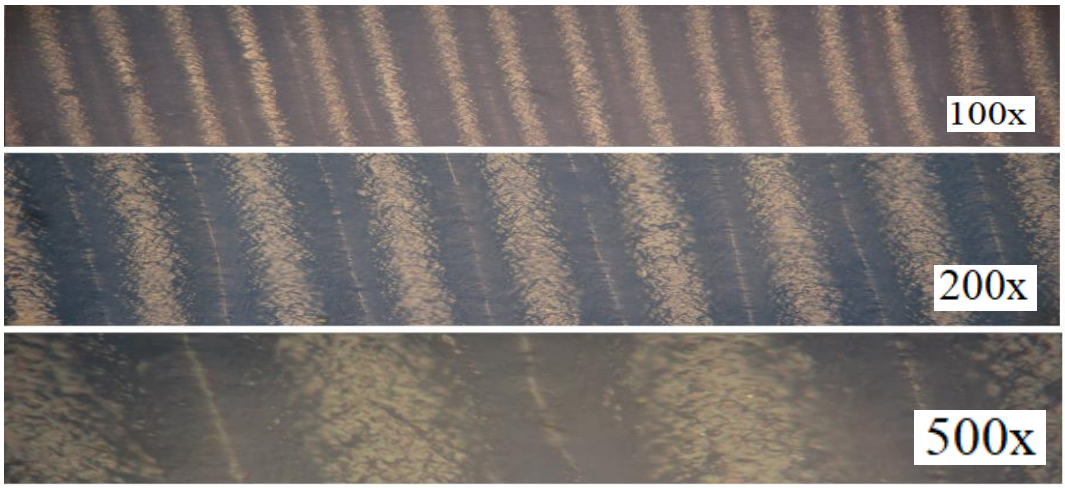


c.

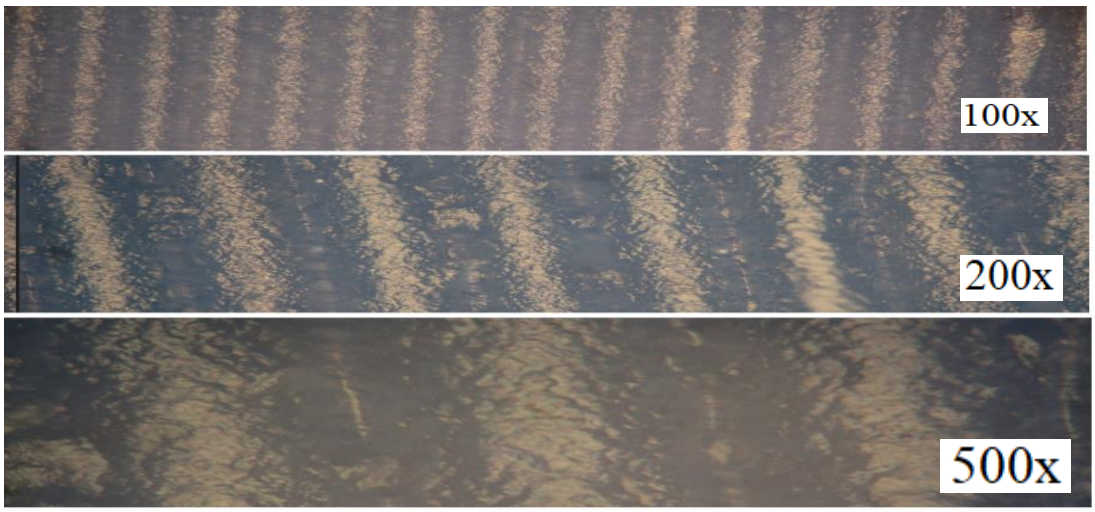
Slika 41. *Mikroskopski prikaz modela PLA za brzinu ispisa a. 0,20, b. 0,10 i c.0,06 mm³/s*



a.

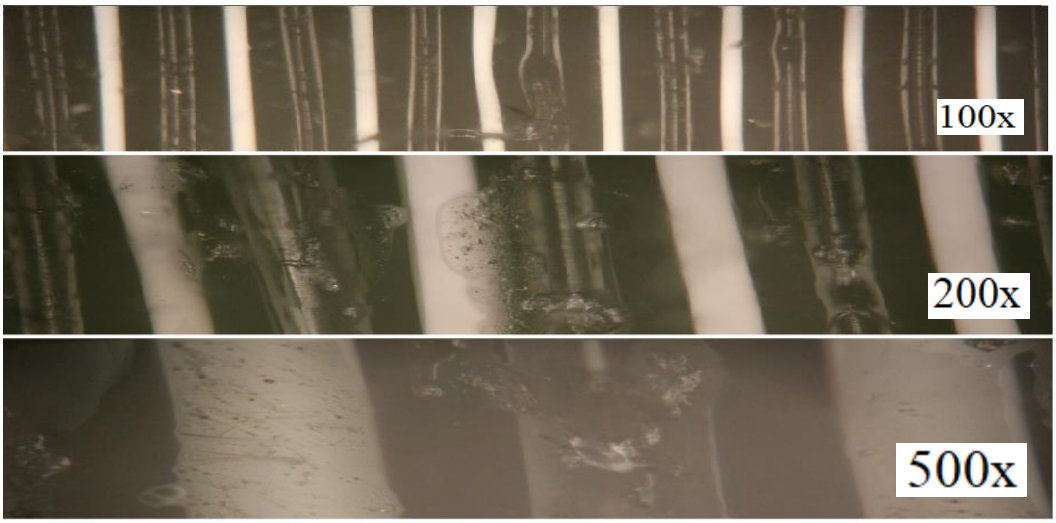


b.

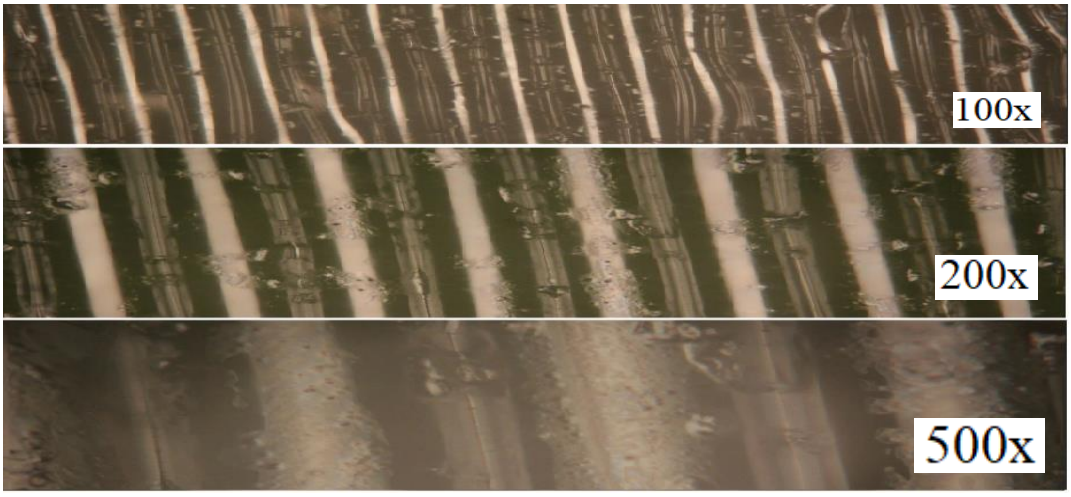


c.

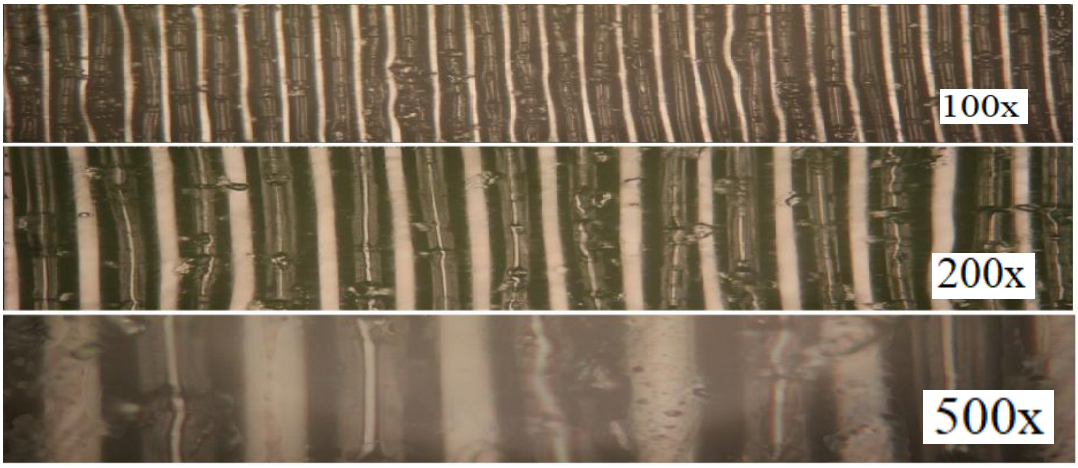
Slika 42. *Mikroskopski prikaz modela ABS za brzinu ispisa a. 0,20, b. 0,10 i c.0,06 mm³/s*



a.



b.



c.

Slika 43. *Mikroskopski prikaz modela CPE+ za brzinu ispisa a. 0,20, b. 0,10 i c.0,06 mm³/s*

4. RASPRAVA

4.1. Određivanje toplinskih svojstava ispitivanih polimera

U ovom radu upotrebljeni su komercijalno dostupni materijali za izradu modela metodom trodimenzionalnog tiska i to polilaktid (PLA), akrilonitril/butadien/stiren (ABS) i kopoliester (CPE). Materijali su u obliku filamenta. Materijali su karakterizirani toplinskim metodama analize, diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) i dinamičkom termogravimetrijom u inertu. Slike 29-43 prikazuju DSC termograme, TG i DTG krivulje iz kojih se određuju toplinska svojstva materijala.

DSC krivulje prikazane su na slikama 29-31. Crvena krivulja predstavlja prvo zagrijavanje kojim se „briše“ prošlost materijala. Poslije toga slijedi hlađenje (plava krivulja), a nakon toga ponovno zagrijavanje (zelena krivulja) iz koje se očitavaju karakteristične vrijednosti prikazane u tablici 1.

DSC krivulja PLA pokazuje staklasti prijelaz u temperaturnom području 59 - 62 °C uz promjenu specifičnog toplinskog kapaciteta Δc_p = 0,527 $Jg^{-1}{}^{o}C^{-1}$, te taljenje u temperaturnom području 137-176 °C uz toplinu taljenja ΔH_m = 8,57 Jg^{-1}. Staklište ABS je pri višim temperaturama u odnosu na PLA, 82-90 °C; uz manju promjena specifičnog kapaciteta staklišta: Δc_p=0,179 $Jg^{-1}{}^{o}C$. Staklište kopoliestera uočava se pri temperaturama 107 - 116 °C uz promjena specifičnog kapaciteta staklišta: Δc_p=0,198 $Jg^{-1}{}^{o}C$. Iz navedenih podataka može se zaključiti da je PLA kristalasti polimer koji uz amorfna područja ima i dijelove kristalno uređene strukture, dok su ABS i CPE amorfni polimeri. Temperature staklastih prijelaza ukazuju na područja primjene polimernih materijala.

Toplinska stabilnost materijala procijenjena je iz TG i DTG krivulja prikazanih na slikama 32 – 34. Značajke TG i DTG krivulja prikazane su u tablici 2. PLA i CPE razgrađuju se u jednom stupnju, a razgradnja započinje pri temperaturi 336 ^{o}C, odnosno 389 ^{o}C. Maksimalnu brzinu razgradnje PLA postigne pri nižoj temperaturi u odnosu na CPE, a također je i brzina razgradnje veća. Ostatna masa je za oba polimera približno jednaka, oko 1,6 % početne mase uzorka. ABS se razgrađuje kroz dva razgradna stupnja. Tijekom prvog stupnja koji započinje pri temperaturi 268 ^{o}C polimer izgubi oko 4 % početne mase. Na kraju drugog stupnja zaostane 5,5 % početne mase. Maksimalna

brzina razgradnje najmanja je za ovaj polimer, a također se postiže pri najvišoj temperaturi, 428 ^{o}C, u odnosu na ostale istraživane materijale. Vrlo često se kao kriterij za procjenu toplinske stabilnosti uzima temperatura pri kojoj polimer izgubi 5 % početne mase. Prema ovom kriteriju najstabilniji je kopoliester, dok je PLA toplinski najnestabilniji.

4.2. Kvaliteta trodimenzionalnog ispisa

Materijali za ispis, PLA, ABS i CPE pokazali su različite kvalitete ispisanog modela. Vodonepropusnost modela za različite materijale pri brzinama ispisa 0,20, 0,10 i 0,06 mm^3/s unutar 500 sekundi prikazani su u tablici 3. Iz tablice 3 vidi se da je najkvalitetniji materijal kopoliester. Tablica 4 pokazuje vrijeme propuštanja kapljevine. PLA ima nelogično vrijeme propuštanja, jer bio „testni“ materijal. Na njemu se ispitivao najbolji položaj ispisa. ABS ima slična vremena propuštanja za brzine od 0,10 i 0,06 mm^3/s; što će biti objašnjeno u dijelu 4.3. CPE ima beskonačno vrijeme propuštanja za brzine 0,10 i 0,06 mm^3/s što ga čini najkvalitetnijim ispitivanim materijalom.

- *Polilaktid:* „testni“ materijal.

Iz slike 35a (brzina ispisa: 0,2 mm^3/s) vidi se najveće odstupanje od zadanih geometrijskih proporcija, jer je riječ o najvećoj brzini. Osim brzine, „krivac“ velikog odstupanja je i abrazivni sloj kojeg treba isključiti u programu *Ultimaker Cura.* Taj sloj može smanjiti vodonepropusnost, ali smanjuje geometrijsku točnost.

Problem koji je nastao kod PLA jest zadržavanje kapljevine međustjenkama modela, budući da nije bila zadana ispunjenost materijala (*Infill* – 100%*)*. Krivulja vodonepropusnosti (slika 36) pokazuje da PLA nije dobar materijal za vodonepropusne modele, budući da je vrijeme propuštanja jako malo, iako bilo bi poželjno ponoviti mjerenja, gdje će se koristiti *Infill* = 100%, isključiti abrazivni sloj i koristiti samo jedan položaj tiskanja.

Problemi koji su se javljali: materijal ne ide kroz ekstruder. Poli(vinil-alkohol) pucketa dok traje ispis.

Rješenja: pogledati dio s mehanizmom kotača (slika 11) i provjeriti je li materijal zaglavio na tom dijelu (potrebno je odvijačem skinuti plastičnu izolaciju). Ako poli(vinil-alkohol) pucketa tijekom ispisa, to znači da je pokupio previše vlage i

potrebno ga je sušiti u sušioniku pri 50-60 °C. Savjet: staviti silika gel u sušionik da pokupi vlagu.

- *Akrilonitril/butadien/stiren:*

Iz slike 37a vidi se da model s najvećom brzinom tiskanja ima najveće geometrijsko odstupanje. Sva tri modela su ispisana istim položajem, što je rezultiralo dosljednijim rezultatima. Na svim modelima su primijećene tzv. „rane“ koje su mogle nastati tijekom taljenja materijala.

Slika 38 pokazuje graf vodopropusnosti. Područje ispod krivulje je područje vodonepropusnosti, a područje iznad krivulje zajedno s krivuljom je vodopropusni dio. Iz podataka se vidi da kod ABSa, maksimum kvalitete se postiže na brzini 0,10 mm^3/s ($t_{PROPUŠTANJA}$~455 sekundi) i poslije toga vrijeme propuštanja se ne mijenja.

Problemi koji su se javili: materijal je samo „iscurio“.

Rješenje: problem se pojavio jer na radnu podlogu pisača (slika 12) nije stavljeno neko sredstvo koje će čuvati ispisani materijal, u ovom slučaju UHU ljepilo.

- *Kopoliester:*

Iz slike 39 vidi se da postoji geometrijska nepreciznost i ona se smanjuje smanjenjem brzine. Najveća geometrijska nepreciznost je kod modela pri brzini 0,20 mm^3/s (slika 39a). Kod modela pri brzini 0,06 mm^3/s (slika 39c) dogodilo se „proklizavanje“ materijala što je dodatno poremetilo zadanu geometriju.

Iz slike 40, koja pokazuje graf vodopropusnosti, vidi se da je CPE+ najkvalitetniji ispitivani materijal. Krivulja pokazuje da su modeli printani ispod 0,10 mm^3/s brzine vodonepropusni. Model tiskan brzinom 0,20 mm^3/s je jedini model koji je vodopropusan.

Problemi koji su se javili: model printan brzinom 0,06 mm^3/s je „proklizao“, što je utjecalo na odstupanje od zadane geometrije.

Rješenje: problem bi se izbjegao da se stavila dovoljna količina ljepila na radnu podlogu pisača (slika 12).

4.3. Usporedba površine modela

Površina modela može uvelike objasniti njihovu kvalitetu. Tablica 4 pokazuje broj ispisanih slojeva za modele pri povećanju 100, 200 i 500 puta. Podaci u tablici 4 dobiveni su iz slika 41-43. Broj slojeva i brzina ispisa su obrnuto proporcionalni. To znači što je brzina tiskanja manja, povećava se broj slojeva.

Tablica 4. *Broj ispisanih slojeva*

		BROJ SLOJEVA		
	mm³/s	*100x*	*200x*	*500x*
PLA	*0,2*	8	4	1
	0,1	10	5	2
	0,06	26	14	6
ABS	*0,2*	9	5	2
	0,1	16	9	4
	0,06	16	8	3
CPE	*0,2*	8	4	2
	0,1	16	8	3
	0,06	27	14	6

- *Polilaktid:* broj ispisanih slojeva raste kako se smanjuje brzina ispisa. Iako je prisutna analogija, vrijeme propuštanja se znatno ne mijenja. Mogući razlog tome je mijenjanje položaja ispisa.
- *Akrilonitril/butadien/stiren:* slike 42b i 42c imaju skoro jednak broj slojeva što ukazuje da već pri brzini 0,10 mm³/s ABS postiže maksimalno vrijeme propusnosti i pri manjim brzinama se ono ne mijenja.
- *Kopoliester:* tvori vodonepropusne modele već pri brzini 0,10 mm³/s, za razliku od ABSa, iako imaju jednak broj slojeva.

5. ZAKLJUČAK

Ispitivani materijali pokazali su se prikladnim izborom za trodimenzionalni ispis. No svi nisu pokazali jednaku kvalitetu.

Toplinskim metodama analize utvrđeno je da je PLA kristalasti polimer, dok su ABS i CPE amorfni polimer. CPE je toplinski najstabilniji i ima najvišu temperaturu primjene, dok je najnestabilniji PLA.

Polilaktid je dobar materijal za izradu figura, ali nije poželjan za proizvode koji za primarnu svrhu imaju vodonepropusnost. Akrilonitril/butadien/stiren je materijal koji je pokazao veliku geometrijsku točnost pri samome ispisu, ali isto ima problema s vodonerpopusnosti. Kopoliester (CPE) se pokazao kao najbolji materijal koji je već pri brzini od 0,10 mm^3/s pokazao svojstva vodonepropusnosti.

6. LITERATURA

1. Z. Janović: Polimerizacije i polimeri, HDKI, Zagreb, 1997. str. 1-352
2. Y. Gnanou, M. Fontanille: Organic and Physical Chemistry of Polymers, Wiley instituce, US, 2008. str. 1-12
3. T. Kovačić, Struktura i svojstva polimera, udžbenik, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2010. str. 13-16
4. URL:https://cdn.shopify.com/s/files/1/1051/4530/products/formufit-side-outlet-cross-white-1-1-2-5-way-cross-pvc-fitting-furniture-grade-1808642768924.jpg?v=1513998441 (21.8.2018.)
5. URL:http://www.billard-flechette.fr/30-large_default/bille-noire-n8-aramith-508-mm.jpg (21.8.2018.)
6. URL:http://www.infomag.hr/image/cache/data/slike/RUKAVICE/4-mil-black-nitrile-gloves0-500x500.jpg (21.8. 2018.)
7. URL:http://www.interijermarko.hr/319-large_default/otirac-guma-alfa-359.jpgž (21.8.2018.)
8. Plastics Europe: Plastics – The Facts,, Belgija, 2017.
9. J. Xu, J. Song, Shape Memory Polymers for Biomedical Applications, Elsevier Inc., New York, 2015. str. 197-211
10. URL:https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/structure0/003/mfcd00081867.eps/_jcr_content/renditions/mfcd00081867-medium.png (28.8.2018.)
11. URL:http://sustpkgg.blogspot.com/2009/07/pla-polylactide.html (28.8.2018.)
12. E. Govorčin Bajsić, Skripta Polimerne mješavine, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2012. str.46
13. URL: https://i.mkt.lu/cont/358659/280/184/abs.jpg (28.8.2018.)
14. V. J. Rutkowski, B. C. Levint, Acrylonitrile–butadiene–styrene copolymers (ABS): Pyrolysis and combustion products and their toxicity—a review of the literature, Fire and materials, SAD, 1986. str. 93-105
15. M. Hosam El-Din Saleh, Polyester, InTech, Croatia, 2012. str. 3-19
16. URL:http://www.essentialchemicalindustry.org/images/stories/590_Polyesters/PolyEsters_01.JPG (4.9.2018.)
17. I. Gibson, D. Rosen, B. Stucker, Additive Manufacturing Technologies, Springer Science+ Business Media New York 2010, 2015. str. 1-19
18. A. Pilipović, Aditivna proizvodnja, Iz svijeta plastike i gume, Zagreb, 2012. 135-136

19. URL:http://politicsandpolicy.org/article/21st-century-printing-not-just-ink-page (29.8.2018.)
20. URL: https://reprap.org/wiki/Category:Extruders (29.8.2018.)
21. URL:https://unic-3d.com/864-atmn_xlarge/ultimaker-3-printing-core.jpg(29.8. 2018.)
22. URL:https://airwolf3d.com/wp-content/uploads/2012/11/hot-end-on-3d-Printer.jpg (29.8.2018.)
23. URL:https://reprap.org/wiki/RepRap_project_FAQ#Thermoplastic_Extruder (29.8.2018.)
24. URL: https://reprap.org/wiki/Heated_Bed (29.8.2018.)
25. URL:https://www.dream3d.co.uk/wp-content/uploads/2014/10/Heated-Bed-Upgrade.jpg (29.8.2018.)
26. URL: http://reprap.org/wiki/StepperMotor (29.8.2018.)
27. URL: https://reprap.org/wiki/RepRap (29.8.2018.)
28. URL:https://www.google.hr/search?q=3d+pri%20nter+frame&tbm=isch&cad=h (29.8.2018.)
29. G. Widman: Thermal analysis of plastics, Switzerland, 1987., str 98-103
30. P. J. Haines; Thermal methods of analysis, principles, applications and problemes, Blackie academic & professional, Oxford, 1995.
31. URL:https://ultimaker.com/download/67935/SDS%20PLA%20v3.004.pdf (1.9.2018.)
32. URL:https://ultimaker.com/download/67932/SDS%20ABS%20v3.003.pdf (1.9.2018.)
33. URL:https://ultimaker.com/download/67930/SDS%20CPE%20v3.004.pdf (1.9.2018.)
34. URL:https://ultimaker.com/en/resources/23114-loading-materials (1.9.2018.)
35. A. Fedoseyev, E. Tulubensky; Autodesk Fusion 360 Badge, Designing an F1 in Schools trophy, 2015. str. 1-27
36. URL:https://ultimaker.com/download/170/Cura_User-Manual_v1.0.pdf (1.9.2018.)