

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Katarina Belošević

**Ispitivanje sastava i zdravstvene ispravnosti polimernih materijala za
3D-ispis ambalaže**

Zagreb, 2020.

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za reakcijsko inženjerstvo i katalizu Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije pod vodstvom doc. dr. sc. Igora Dejanovića i na Odjelu za predmete opće uporabe Hrvatskog zavoda za javno zdravstvo pod vodstvom dr. sc. Nina Dimitrova, univ. spec. oecoiing., dipl. ing. kem. teh. Rad je predan na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2019./2020.

POPIS KRATICA I SIMBOLA

Kratice

3D	trodimenzionalno
3DP	trodimenzionalni ispis (engl. <i>Three-dimensional Printing</i>)
ABS	akrilonitril/butadien/stiren
ATR	prigušena totalna refleksija (engl. <i>Attenuated Total Reflectance</i>)
BPA	bisfenol A
CAD	računalno potpomognut dizajn (engl. <i>Computer Aided Design</i>)
CHDM	1,4-cikloheksan dimetanol
DLP	očvršćivanje pomoću digitalno obrađenog svjetlosnog signala (engl. <i>Digital Light Processing</i>)
DMLS	direktno lasersko sinteriranje metala (engl. <i>Direct Metal Laser Sintering</i>)
DNK	deoksiribonukleinska kiselina
FCM	materijali koji dolaze u neposredan dodir s hranom (engl. <i>food contact materials</i>)
FCS	tvari koji dolaze u neposredan dodir s hranom (engl. <i>food contact substances</i>)
FFF	proizvodnja rastaljenim filamentom (engl. <i>Fused Filament Fabrication</i>)
FT-IR	infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (engl. <i>Fourier Transform Infrared</i>)
GC/MS	plinska kromatografija s masenim spektrometrom (engl. <i>Gas Chromatography Mass Spectrometry</i>)
ICP-MS	induktivno spregnuta plazma s masenim spektrometrom (engl. <i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>)
LOM	proizvodnja laminiranih objekata (engl. <i>Laminated Object Manufacturing</i>)
MS	maseni spektrometar
NIAS	nenamjerno dodane tvari (engl. <i>non-intentionally added substances</i>)
PA	poliamid
PAK	poliakrilat
PC	polikarbonat (engl. <i>polycarbonate</i>)

PE	polietilen
PE-HD	polietilen visoke gustoće (engl. <i>high-density polyethylene</i>)
PE-LD	polietilen niske gustoće (engl. <i>low-density polyethylene</i>)
PET	poli(etilen-tereftalat)
PETG	poli(etilen-tereftalat) obogaćen glikolom
PLA	polilaktid (engl. <i>polylactide</i>)
PP	polipropilen
PS	polistiren
PS-HI	polistiren visoke žilavosti (engl. <i>high-impact polystyrene</i>)
PTFE	poli(tetrafluoretilen) (engl. <i>polytetrafluoroethylene</i>)
PUR	poliuretan
PVAC	poli(vinil-acetat) (engl. <i>polyvinyl acetate</i>)
PVC	poli(vinil-klorid) (engl. <i>polyvinyl chloride</i>)
Py-GC/MS	pirolitičko-plinska kromatografija s masenim spektrometrom (engl. <i>Pyrolysis Gas Chromatography Mass Spectrometry</i>)
SAN	kopolimer stirena i akrilonitrila
SBR	kopolimer stirena i butadiena (engl. <i>styrene butadiene rubber</i>)
SLA	stereolitografija
SLS	selektivno lasersko sinteriranje (engl. <i>Selective Laser Sintering</i>)
UV	ultraljubičasto (engl. <i>ultraviolet</i>)

Simboli

m/z	omjer mase i naboja
t	vrijeme zadržavanja
w	maseni udio
w_A	površinski udio signala u pirogramima

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. HIPOTEZE I CILJEVI RADA	2
3. TEORIJSKI DIO	3
3.1. Polimeri i polimerni materijali	3
3.1.1. Polimerni materijali koji dolaze u neposredan dodir s hranom	4
3.2. Aditivna proizvodnja	6
3.3. Polimerni materijali koji se koriste u aditivnoj proizvodnji	8
3.3.1. Polietilen niske i visoke gustoće.....	8
3.3.2. Polistiren visoke žilavosti	9
3.3.3. Polilaktid.....	10
3.3.4. Poli(etilen-tereftalat) obogaćen glikolom.....	10
3.3.5. Akrlonitril/butadien/stiren	11
3.3.6. Poliamid.....	12
3.3.7. Poliakrilat	13
3.3.8. Polipropilen	13
3.3.9. Flex	14
3.3.10. Tough.....	14
3.3.11. Z-Glass	15
3.3.12. Z-PCABS.....	15
3.3.13. Z-ULTRAT.....	15
3.4. Metode ispitivanja	16
3.4.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom	16
3.4.2. Pirolitičko-plinska kromatografija s masenim spektrometrom	17
3.4.3. Globalna migracija	18
3.4.4. Mikrovalna razgradnja.....	19
3.4.5. Induktivno spregnuta plazma s masenim spektrometrom	20
4. EKSPERIMENTALNI DIO	21
4.1. Ispitivani materijali	21
4.2. 3D-ispis	22

4.2.1. Stereolitografija	23
4.2.2. Proizvodnja rastaljenim filamentom.....	25
4.2.3. Selektivno lasersko sinteriranje	26
4.3. Starenje polimernih materijala	28
4.4. Analize polimernih materijala.....	28
4.4.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom	28
4.4.2. Pirolitičko-plinska kromatografija s masenim spektrometrom	29
4.4.3. Globalna migracija	30
4.4.4. Mikrovalna razgradnja.....	30
4.4.5. Induktivno spregnuta plazma s masenim spektrometrom	30
5. REZULTATI I RASPRAVA.....	32
5.1. Starenje polimera	32
5.2. Kvalitativna analiza na FT-IR-u	33
5.2.1. Infracrveni spektar polietilena	33
5.2.2. Infracrveni spektar polistirena visoke žilavosti	35
5.2.3. Infracrveni spektar polilaktida.....	37
5.2.4. Infracrveni spektar materijala baziranih na poli(etilen-tereftalatu) obogaćenom glikolom	38
5.2.5. Infracrveni spektar materijala baziranih na akrilonitril/butadien/stirenu ...	39
5.2.6. Infracrveni spektar poliamida.....	43
5.2.7. Infracrveni spektar poliakrilata.....	44
5.2.8. Infracrveni spektar materijala baziranih na polipropilenu.....	45
5.3. Kvalitativna i kvantitativna analiza na Py-GC/MS-u	48
5.3.1. Pirogram polietilena	49
5.3.2. Pirogram polistirena visoke žilavosti	55
5.3.3. Pirogram polilaktida	57
5.3.4. Pirogrami materijala baziranih na poli(etilen-tereftalatu) obogaćenom glikolom.....	60
5.3.5. Pirogrami materijala baziranih na akrilonitril/butadien/stirenu	66
5.3.6. Pirogram poliamida	75
5.3.7. Pirogram poliakrilata	78
5.3.8. Pirogrami materijala baziranih na polipropilenu.....	81
5.4. Globalna migracija i kvantitativna analiza na ICP-MS-u.....	90

6. ZAKLJUČCI	95
7. ZAHVALA.....	97
8. LITERATURA	98
SAŽETAK.....	103
SUMMARY.....	104
ŽIVOTOPIS.....	105

1. UVOD

Polimeri nastaju spajanjem monomera te čine makromolekulu, tvar velike molekulske mase. Postoje prirodni polimeri poput škroba, celuloze, kaučuka ili deoksiribonukleinske kiseline, ali kad se kaže polimer, češće se misli na sintetski dobivene polimere, tj. plastiku. Ona se proizvodi polimerizacijom od ulaznih sirovina koje osim monomera mogu biti i inicijatori, katalizatori te polimerni dodaci, tvari koje pokreću, odnosno ubrzavaju reakciju te poboljšavaju svojstva materijala.

Plastika se koristi u svim industrijama i nalazi se svuda oko nas. Njezina masovna proizvodnja počela je nakon Drugoga svjetskog rata pa se 20. stoljeće ponekad naziva i „polimerno doba“ [1]. Jedna od nezamjenjivih upotreba plastike je za proizvodnju pakiranja za hranu i piće, tj. ambalažu. Plastična ambalaža u prednosti je pred tradicionalnim materijalima papirom, staklom i metalom zbog male mase, niske cijene i mogućnosti kreativnog dizajna [2].

Relativno nisku cijenu i mogućnost kreativnog dizajna proizvoda, uz dodatak brže izrade nego konvencionalnim načinom proizvodnje nudi i aditivna proizvodnja ili 3D-ispis. Ova je tehnologija nastala 80-ih godina prošlog stoljeća i primarno se koristila za bržu i jeftiniju izradu prototipova. Danas primjenu nalazi u elektroničkoj, automobilskoj i zrakoplovnoj industriji, medicini i stomatologiji, pa čak i u ispisu ambalaže. 3D-ispis okrenut je prema kupcu jer mu se omogućuje da izradi objekt po svojoj želji i potrebi.

Prije punog zamaha 3D-ispisa ambalaže potrebno je riješiti problem maloserijske proizvodnje (zasad se ne može ispisivati više objekata istovremeno) i potrebno je utvrditi koliko su materijali koji se koriste za 3D-ispisanu ambalažu sigurni za neposredan dodir s hranom, a posljedično i za čovjeka koji hranu konzumira [3].

2. HIPOTEZE I CILJEVI RADA

Pretpostavljeno je da polimerni materijali koji se koriste za 3D-ispis nisu istog sastava kao materijali koji se koriste u ostale industrijske svrhe. S obzirom na specifičnu obradu materijala prilikom 3D-ispisa (primjerice, materijal se tali pa istiskuje kroz mlaznicu u jednoj vrsti ove tehnologije) pretpostavlja se da se u materijal dodaju neke tvari radi lakše obrade na 3D-pisaču. Nadalje, s obzirom da je 3D-ispis ambalaže nov postupak, još uvijek ne u potpunosti u primjeni, pretpostavlja se da kod ovih materijala njihova interakcija s hranom i okolišem nije dovoljno ispitana da da bi se mogli koristiti bez rizika.

Prvi cilj ovog rada bio je ispitati 15 materijala koji se koriste u 3D-ispisu na način da se provjeri njihova stabilnost nakon interakcije s okolišem (konkretno, nakon izlaganja simuliranim uvjetima korištenja) i njihova zdravstvena ispravnost. Pratio se mehanizam njihova starenja i produkti starenja. Drugi cilj bio je usporediti sastav materijala namijenjenih 3D-ispisu s istim materijalima namijenjenima ostaloj industriji.

3. TEORIJSKI DIO

3.1. Polimeri i polimerni materijali

Polimer je tvar velike molekulske mase, izgrađena od makromolekula koje su građene od ponavljajućih manjih molekula, monomera. Broj monomera mora biti dovoljno velik da dodavanje ili oduzimanje jednog monomera nema značajan utjecaj na svojstva polimera. Ako su ponavljajući monomeri iste molekule, takav polimer zovemo homopolimer, a ako su monomeri različite molekule, nastaje kopolimer. Svojstva polimera ovise o udjelu i rasporedu monomera uzduž lanaca makromolekula te o kemijskim svojstvima monomera [1].

Prema Uredbi Europske komisije 10/2011 od 14. siječnja 2011. o plastičnim materijalima i predmetima koji dolaze u dodir s hranom, polimer je svaka tvar nastala:

- polimerizacijom od monomera i drugih ulaznih sirovina
- kemijskom modifikacijom prirodnih ili sintetskih monomera
- bakterijskom fermentacijom [4].

Prvu polimerizaciju proveo je berlinski ljekarnik Simon u prvoj polovici 19. stoljeća kad je zagrijavanjem stirola, viskozne kapljevine, dobio krutu i prozirnu masu. Početkom 20. stoljeća Emil Fisher polimerizacijom je sintetizirao velik broj polipeptida od aminokiselina kao monomera i dokazao da su polipetidi, odnosno proteini, polimeri. Osim njih u prirodne polimere ubrajaju se škrob, celuloza, deoksiribonukleinska kiselina (DNK), kaučuk itd. Danas, kad se kaže polimeri, ipak se najčešće misli na sintetske polimere – plastiku – koji su svuda oko nas. Masovna proizvodnja sintetskih polimera počela je nakon Drugog svjetskog rata i traje dan-danas pa su neki povjesničari i autori znanstvenih knjiga 20. stoljeće nazvali i „polimerno doba“.

Većina sintetskih polimera dobiva se radikalskom polimerizacijom koja se po stupnjevima reakcije dijeli na inicijaciju, propagaciju i terminaciju. Inicijatori reakcije su slobodni radikali, najčešće nastali od organskih i anorganskih peroksida ili azospojeva. Radikalskom polimerizacijom nastaju neki od najpoznatijih polimera:

- polietilen niske gustoće (engl. *low-density polyethylene*, PE-LD)
- poli(vinil-klorid) (engl. *polyvinyl chloride*, PVC)
- polistiren (engl. *polystyrene*, PS)
- poli(vinil-acetat) (engl. *polyvinyl acetate*, PVAC)
- poli(tetrafluoretilen) (engl. *polytetrafluoroethylene*, PTFE).

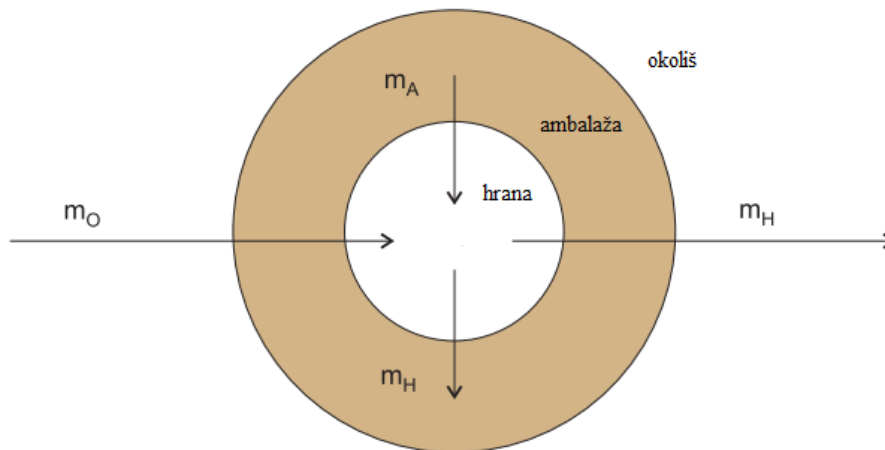
Osim kovalentnih veza među atomima u molekuli, u polimeru postoje međumolekulske veze (Van der Waalsova, dipol-dipol i vodikova veza) koje još nazivamo sekundarnim vezama, a polimer dobra fizikalno-kemijska svojstva ima upravo zbog tih veza [1]. Prema termomehaničkim svojstvima polimeri se dijele na plastomere (taljivi su i topljivi, bubre samo pri dugotrajnoj izloženosti otapalima), duromere (netaljivi, netopljivi i ne bubre), elastomere (netaljivi i netopljivi, ali bubre) te elastoplastomere (taljivi i topljivi i bubre) [5].

Polimeri su podložni dugotrajnoj ili ubrzanoj toplinskoj, svjetlosnoj i oksidacijskoj razgradnji što negativno utječe na sva svojstva polimera (mehanička, kemijska, toplinska, na boju i izgled). Da bi se takva degradacija umanjila odnosno spriječila, polimeru se dodaju punila, stabilizatori, antioksidansi, antistatici i sl. – skupno nazvani polimerni dodaci – i tada ga nazivamo polimernim materijalom [1]. Polimerni materijali zbog izvrsnih fizikalno-kemijskih svojstava, koji su nastali zbog polimernih dodataka ili su svojstvo samog polimera, nalaze primjenu u svim područjima života, znanosti i industrije. Jedna od nezamjenjivih uporaba polimernih materijala su pakiranja za hranu, tj. ambalaža. Polimerni materijali u prednosti su nad papirom, staklom i metalom kao tradicionalnim ambalažnim materijalima zbog male mase, niske cijene, lakog dizajniranja i sl. [2]. Ipak, poznato je da se polimerni materijali ne razgrađuju u okolišu što predstavlja značajan ekološki problem, a upitno je i koliko su ti materijali inertni prema hrani i čovjeku koji konzumira tu hranu.

3.1.1. Polimerni materijali koji dolaze u neposredan dodir s hranom

Tijekom proizvodnje, pakiranja, pripreme i serviranja hrana dolazi u neposredan dodir s različitim vrstama materijala i predmeta (engl. *food contact materials*, FCM). Za takve je materijale nužno da budu inertni prema hrani, tj. da ne ispuštaju kemijske tvari koje bi u konačnici predstavljale zdravstveni rizik za osobu koja konzumira hranu. Kad se radi o ambalaži, ambalažni materijal može reagirati s okolišem ili hranom što može rezultirati prijenosom tvari iz ambalaže u hranu. Prijenos tvari moguć je iz ambalaže u hranu, iz okoliša u ambalažu i hranu te iz hrane u ambalažu i okoliš (Slika 1) [6]. Poznato je oko četiri tisuće tvari koji se nalaze u ovim materijalima (engl. *food contact substances*, FCS). Zbog njihovog mogućeg, odnosno dokazanog štetnog utjecaja na ljude, koncentracija FCS-a koji su prešli u hranu regulirana je posebnom legislativom za to područje. Veliku zabrinutost izazivaju spojevi koji remete hormonski sustav, a nazivaju se hormonski otrovi (endokrini okidači).

Osim na ulazne sirovine, polimerne dodatke i katalizatore koji su temelji proizvodnje materijala, pažnja se mora obratiti i na nenamjerno dodane tvari (engl. *non-intentionally added substances*, NIAS). One mogu biti nečistoće u ulaznim sirovinama, produkti razgradnje ulaznih sirovina ili nusprodukti polimerizacije [6,7].



Slika 1. Interakcije hrane, ambalaže i okoliša: m_O = prijenos tvari iz okoliša preko ambalaže u hranu, m_A = prijenos tvari iz ambalaže u hranu, m_H = prijenos tvari iz hrane u ambalažu i okoliš [6].

Veći dio legislative FCS-a odnosi se na polimerne materijale s obzirom da je većina današnje ambalaže napravljena od polimera (plastike). Polietilen je najzastupljenija vrsta plastične ambalaže, a poslije njega najviše se koriste polipropilen (PP), poli(etilen-tereftalat) (PET), polistiren (PS), poliamid (PA), poliuretani (PUR) i akrilonitril/butadien/stiren (ABS). PVC se izbacuje iz uporabe jer je otkriveno da ftalati (polimerna omekšavala) koje PVC sadrži migriraju (prelaze) u hranu. Migracija ftalata izraženija je u masnoj hrani zbog njihove lipofilne prirode. Pojedini ftalati su dokazano kancerogeni te ometaju rad hormonskog i spolnog sustava. Bisfenol A (BPA), spoj koji također utječe na hormone, monomer je polikarbonata (engl. *polycarbonate*, PC), koji se koristio za izradu dječjih bočica. Od 2011. ovaj je polimer zabranjen u Europi. Osim ambalaže, polimerni materijali koji dolaze u neposredan dodir s hranom mogu se koristiti kao ljepilo (za spajanje dvaju dijelova metalne ambalaže) i kao premaz (unutarnji premaz na metalnoj ili papirnoj ambalaži) [7, 8].

Kad je polimer tijekom duljeg razdoblja izložen vanjskim uvjetima (ultraljubičastom dijelu Sunčeva zračenja, visokoj temperaturi, vlazi i sl.), nastupa degradacija materijala, a takav proces naziva se starenje polimera. Ultraljubičasto zračenje (engl. *ultraviolet*, UV)

najštetnije je od svih uvjeta jer većina polimera sadrži kromofornu skupinu (nezasićena kemijska skupina poput karbonilne, nitro- i azo-skupine) koja reagira na taj dio elektromagnetskog spektra. UV-zračenje oslabljuje ili prekida veze među atomima unutar makromolekula pa su molekule podložne kemijskim reakcijama s kisikom, vodom, hranom i okolišem čime se stvaraju nove kemijske funkcionalne skupine koje nisu dio originalnog polimera. Starenje može uzrokovati depolimerizaciju te doprinosi neželjenim prijenosima tvari prikazanim na Slici 1 jer polimer više nije toliko kemijski inertan prema hrani i okolišu niti predstavlja dovoljno učinkovitu fizičku barijeru između hrane i okoliša [9].

3.2. Aditivna proizvodnja

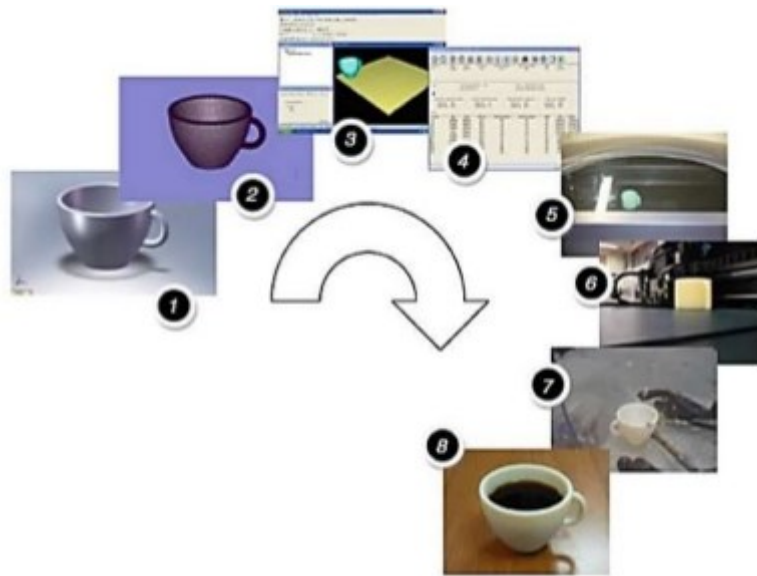
80-ih godina prošloga stoljeća počeli su se razvijati uređaji za brzu izradu prototipova (engl. *Rapid Prototyping*) koja je s brzom izradom kalupa činila proizvodnju (engl. *Rapid Manufacturing*). To su bile prve inačice uređaja za izradu trodimenzionalnog (3D) objekta iz trodimenzionalnog računalnog modela. 2009. godine Američko društvo za testiranje i materijale (engl. *American Society for Testing and Materials*) ovoj je tehnologiji dalo naziv „aditivna proizvodnja“ (engl. *Additive Manufacturing*). Danas je izraz „3D-ispis“ postao sinonim za aditivnu proizvodnju, iako je to zapravo jedna od tehnologija aditivne proizvodnje.

Proizvodnja počinje izradom modela u računalnom CAD-programu (engl. *Computer Aided Design*), a model se zatim sprema u procesne datoteke [10]. Te se datoteke učitavaju u program koji „reže“ model na slojeve (tzv. *slicer*), postavlja parametre proizvodnje te općenito upravlja 3D-pisačem. Objekt se izrađuje na pisaču koristeći više vrsta materijala i tehnologija:

- tehnologije koje koriste čvrsti materijal za izradu objekta:
 - a) proizvodnja rastaljenim filamentom (engl. *Fused Filament Fabrication*, FFF)
 - b) proizvodnja laminiranih objekata (engl. *Laminated Object Manufacturing*, LOM)
- tehnologije koje koriste kapljeviti materijal za izradu objekta:
 - a) stereolitografija (engl. *Stereolithography*, SLA)
 - b) raspršivanje materijala (engl. *PolyJet*)
 - c) očvršćivanje pomoću digitalno obrađenog svjetlosnog signala (engl. *Digital Light Processing*, DLP)

- tehnologije koje koriste prah za izradu objekta:
 - a) selektivno lasersko sinteriranje (engl. *Selective Laser Sintering*, SLS)
 - b) direktno lasersko sinteriranje metala (engl. *Direct Metal Laser Sintering*, DMLS)
 - c) trodimenzionalni ispis (engl. *Three-dimensional Printing*, 3DP) [11].

Nakon što je objekt izrađen, po potrebi se dodatno obrađuje i zatim se može upotrijebiti. Proces izrade objekta po koracima prikazan je na Slici 2.



Slika 2. Izrada objekta aditivnom proizvodnjom: 1) CAD-model, 2) procesna datoteka, 3) učitavanje datoteke u *sliceru*, 4) podešavanje parametara proizvodnje, 5) izrada objekta, 6) izrađen objekt, 7) dodatna obrada, 8) upotreba objekta [10].

Prednosti su aditivne proizvodnje brzina, (relativno) mala cijena i mogućnost složenijeg dizajna proizvoda nego što to dopušta konvencionalna proizvodnja. Zbog ovih prednosti aditivna proizvodnja primjenu nalazi i u ispisu ambalaže. Ambalaža proizvedena konvencionalnom proizvodnjom može se dizajnirati prema želji, ali ne toliko kreativno niti može biti izrađena toliko brzo kao 3D-ispisana ambalaža. Ipak, ovakva je primjena 3D-ispisa još na početku jer se mora riješiti problem male proizvodnje (3D-pisač ne može ispisivati više objekata istovremeno), a i moraju se ispitati materijali koji se koriste za ispis kako bismo bili sigurni u njihovu zdravstvenu ispravnost [3].

3.3. Polimerni materijali koji se koriste u aditivnoj proizvodnji

Izbor materijala koji se koriste u aditivnoj proizvodnji uvjetovan je njihovim mehaničkim svojstvima, cijenom materijala te lakoćom rukovanja materijalima – neki su materijali toksični ili zapaljivi pa i takva svojstva treba imati na umu prilikom biranja. Od polimernih materijala u aditivnoj proizvodnji najčešće se koriste fotopolimeri, u tehnologijama *PolyJet* i stereolitografija. Fotopolimer je na početku izrade objekta viskozna kapljevina i zatim ga se osvjetljuje visokoenergetskim, najčešće UV-zračenjem koje ga skrućuje. Tehnologije FFF i 3DP koriste polimere koji imaju linearnu ili razgranatu strukturu zahvaljujući kojoj je materijal taljiv (pa se može istisnuti kroz mlaznicu pisača u FFF tehnologiji) [12].

U ovom radu za 3D-ispis korišteni su polietilen niske i visoke gustoće, polistiren visoke žilavosti, polilaktid, poli(etilen-tereftalat) obogaćen glikolom, poliamid, poliakrilat, polipropilen, akrilonitril/butadien/stiren te inženjerski materijali Flex, Tough, Z-Glass, Z-PCABS i Z-ULTRAT.

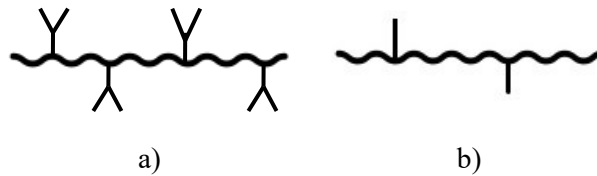
3.3.1. Polietilen niske i visoke gustoće

Polietilen (PE) najjednostavniji je sintetski polimer, dobiven lančanom polimerizacijom etilena $\text{CH}_2=\text{CH}_2$. Žilav je i donekle proziran. PE je plastomerni materijal što znači da je taljiv, topljiv (ali ne pri sobnoj temperaturi) i bubri u organskim otapalima pri duljem izlaganju. U njemu se izmjenjuju amorfna i kristalna struktura čiji omjer određuje fizikalno-kemijska svojstva materijala. Više amorfne strukture čini materijal više elastičnim i lakše preradljivim, a više kristalne strukture znači veću gustoću, tvrdoću, čvrstoću i talište te manju topljivost.

PE-LD je amorfan polimer zbog razgranate strukture (Slika 3) koja je nastala kao posljedica radikalske polimerizacije etilena (radikalska je polimerizacija podvrsta lančane). Inicijatori reakcije su organski peroksidi (npr. metil-hidroperoksid, CH_3OOH) ili azospojevi. PE-LD se tali na $112\text{ }^\circ\text{C}$, a počinje mekšati na $85\text{ }^\circ\text{C}$.

Polietilen visoke gustoće (engl. *high-density polyethylene*, PE-HD) proizvodi se koordinativnom polimerizacijom (također podvrsta lančane). Reakcija se provodi uz metalne katalizatore, tzv. Ziegler-Natta katalizatore koji mogu biti halogenidi titanija, vanadija i kobalta ili organometalni spojevi poput trietilaluminija $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Ovi katalizatori toliko su velike aktivnosti da jedan gram može katalizirati proizvodnju čak 700 kg PE-HD-a. U tom se slučaju katalizator ne uklanja nakon proizvodnje. PE-HD ima linearne molekule (Slika 3) koje

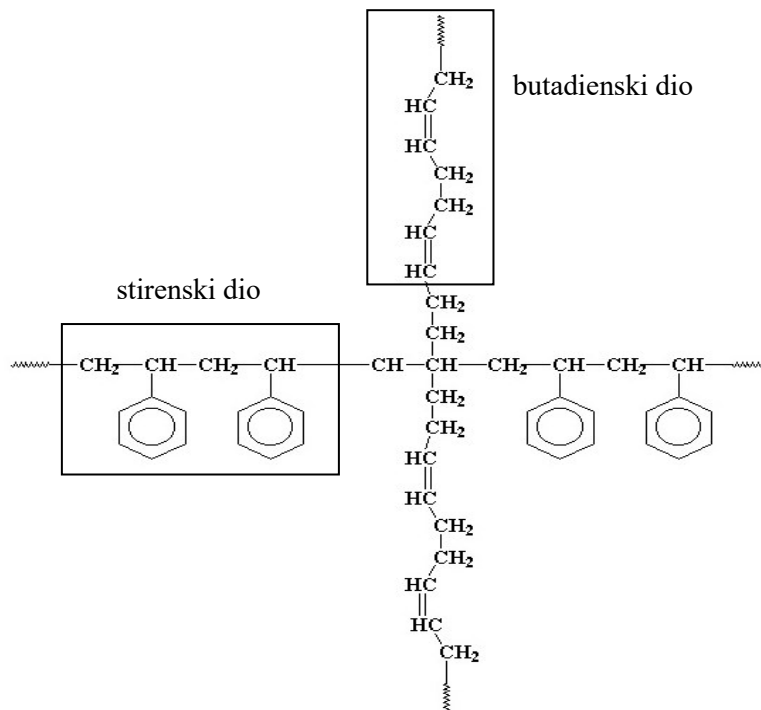
pokazuju sklonost „pakiranja“ zbog čega ovaj materijal ima velik udio kristalne faze, a time i veću gustoću od PE-LD-a. Otporniji je na visoke temperature i nepropusniji za plinove. Tali se na 132 °C, a mekša na 127 °C [1].



Slika 3. Strukture: a) PE-LD, b) PE-HD [1].

3.3.2. Polistiren visoke žilavosti

Polistiren visoke žilavosti (engl. *high-impact polystyrene*, PS-HI) nastao je 1950. kada je skupina američkih kemičara provela cijepeljenu polimerizaciju stirena i sintetskog SBR-kaučuka (engl. *styrene butadiene rubber*) i otkrila da takav materijal ima veliku žilavost čime se riješio jedan od najvećih nedostataka čistog PS-a. Na Slici 4 prikazana je struktura ovog polimera.

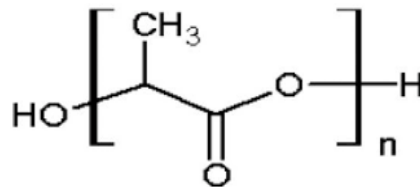


Slika 4. Struktura PS-HI [13].

Sposobnost izdržavanja velikog udara ovisi o masenom udjelu kaučuka (butadiena) te veličini i raspodjeli njegovih čestica koje se najepljuju na polistirensku osnovu. Najbolja je veličina čestica između 1 i 5 μm . PS-HI je amorfne strukture i lako prerađljiv [1].

3.3.3. Polilaktid

Polilaktid (engl. *polylactide*, PLA) pripada biopoliesterima jer ima estersku funkcionalnu skupinu, a načinjen je od mliječne kiseline (Slika 5). Proizvodi se fermentacijom ugljikohidrata (glukoza, laktoza, saharoza) ili polimerizacijom laktida (diestera mliječne kiseline) te je djelomično biorazgradiv. Ako se proizvodi polimerizacijom laktida, u njegovoj proizvodnji sudjeluju metalni katalizatori poput cinka, kositra, aluminijski ili teških metala, koji se zbog ekonomskih razloga uglavnom ne uklanjaju iz konačnog proizvoda [14].



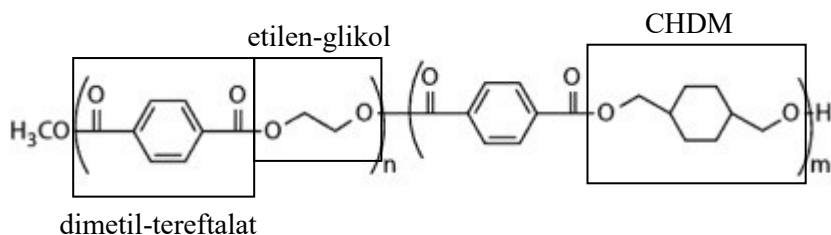
Slika 5. Struktura polilaktida [15].

PLA je većinom amorfan materijal. S obzirom da je hidrofoban, netopljiv je u vodi i nižim alkoholima. Staklište (temperatura pri kojoj materijal prelazi iz staklastog u viskoplastično stanje) PLA je 53 °C, a tali se na 130 °C. Ima velik modul elastičnosti vrijednosti oko 2 GPa, što je veća vrijednost od modula polietilena (0,1 GPa). Koristi se kao ambalažni materijal i pritom ima bolja svojstva od polistirena jer ima veću čvrstoću i veći modul elastičnosti. Nedostaci su mu što je propustan za plinove (kisik, ugljikov dioksid i vodenu paru) i nije otporan na toplinu [16].

3.3.4. Poli(etilen-tereftalat) obogaćen glikolom

Poli(etilen-tereftalat) obogaćen glikolom (PETG) nastaje polimerizacijom tereftalne kiseline ili dimetil-tereftalata s 1,4-cikloheksan dimetanolom (CHDM) i etilen-glikolom. Monomeri ovog kopolimera prikazani su na Slici 6. Takav je materijal zbog obogaćivanja glikolom žilaviji i lakše se prerađuje, ali je i više podložan oštećenjima. U sintezi sudjeluju

metalni katalizatori koji mogu negativno utjecati na molekulsku masu i boju polimernog materijala, primjerice katalizatori na bazi titanija boje materijal u žuto, a antimon i kobalt u sivo.

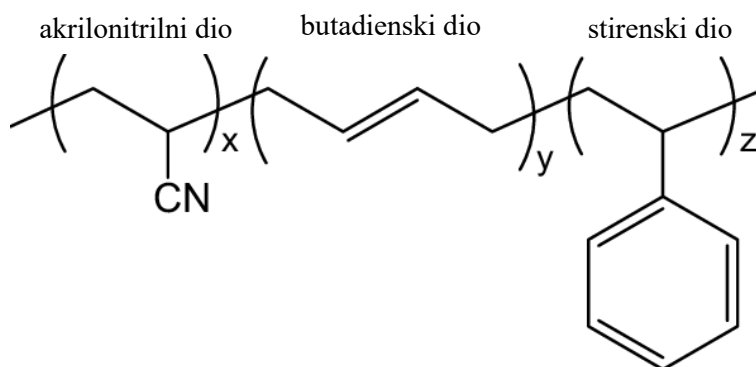


Slika 6. Struktura PETG-a [17].

PETG je amorfan i proziran kopolimer koji spada u skupinu poliester. Staklište mu je 81 °C, a ima velik modul elastičnosti vrijednosti 2,1 GPa. Osjetljiv je na UV-zračenje pa mu se moraju dodati UV-stabilizatori kako ne bi došlo do degradacije [17].

3.3.5. Akrolonitril/butadien/stiren

ABS je amorfni plastomerni terpolimer (polimer građen od triju vrsta monomera) nastao cijepljenom polimerizacijom kopolimera stirena i akrilonitrila (SAN) na butadienski lanac (Slika 7). Butadien kao elastomer doprinosi žilavosti i elastičnosti materijala, a SAN većoj krutosti, tvrdoći i lakšoj preradljivosti. Budući da se ova sinteza odvija radikalskim mehanizmom, i u njoj mogu sudjelovati metalni katalizatori [1].

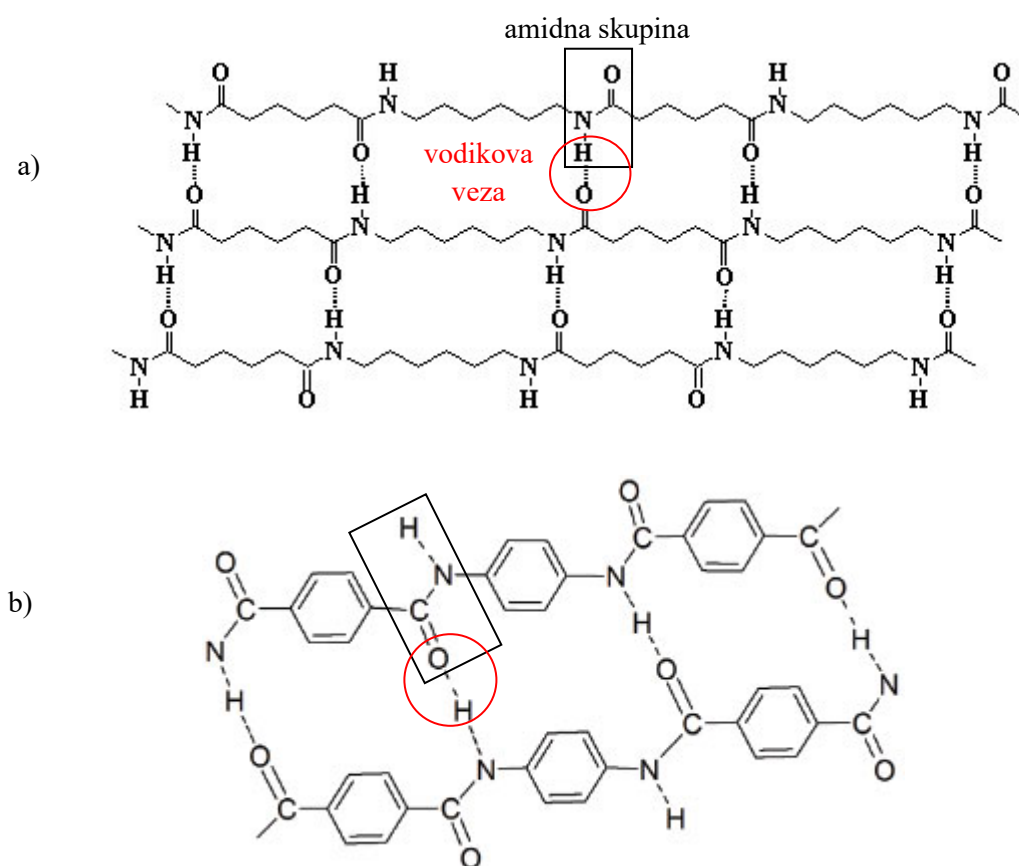


Slika 7. Struktura ABS-a [18].

Čisti ABS nije dovoljno postojan prema atmosferilijama i sklon je fotokemijskoj razgradnji pa mu se dodaju antioksidansi. Pripada tzv. konstrukcijskim polimerima koji se rabe za izradu uređaja, cjevovoda, dijelova transportnih sredstava i sl. [1].

3.3.6. Poliamid

Poliamid (PA) kristalni je plastomer koji nastaje stupnjevitom polimerizacijom od jedne ili više vrsta monomera poput laktama, diamina i dikarboksilnih kiselina. Unutar makromolekula između dviju amidnih skupina nastaje vodikova veza (Slika 8) zbog čega PA ima visoko talište i postojan je na utjecaj otapala. Ugljikovodični dio makromolekule može biti alifatski ili aromatski pa se tako dijele i poliamidi (Slika 8). Aromatski poliamidi dobivaju se reakcijom klorida i diamina jer se zbog manje reaktivnosti aromatskog sustava ne mogu dobiti istim postupkom kao alifatski poliamidi, od diamina i dikiselina. U sintezi poliamida upotrebljuju se organski spojevi kao katalizatori [1].

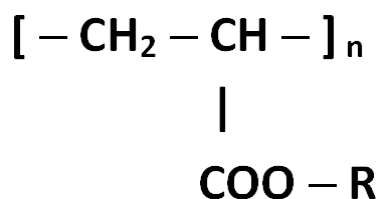


Slika 8. Poliamid: a) alifatski [19] i b) aromatski [20].

Aromatski poliamidi zbog svoje stabilnije strukture imaju veću toplinsku postojanost od alifatskih poliamida, a zbog te karakteristike dobar su materijal za tekstilnu industriju, primjerice koriste se za izradu vatrogasnih odijela. Prvi poliamid sintetiziran je u američkoj tvrtki DuPont 1938. pod komercijalnim nazivom *Nylon*, što je danas neslužbeno ime za sve poliamide [1].

3.3.7. Poliakrilat

Poliakrilat (PAK) najčešće nastaje radikalskom polimerizacijom estera akrilne kiseline koji je prikazan na Slici 9. U reakciji mogu sudjelovati katalizatori poput željeza, kobalta, kroma i bakra. PAK pripada skupini elastomernih materijala, a njegova se elastičnost povećava što je više ugljikovih atoma u alkilnoj skupini R (Slika 9). Alkilna skupina može biti -metil, -etil, -*n*-butil i 2-etil-heksil. S povećanjem C-atoma u alkilnoj skupini smanjuje se i staklište, od 8,5 °C za metilnu skupinu do -67 °C za heksilnu [1].

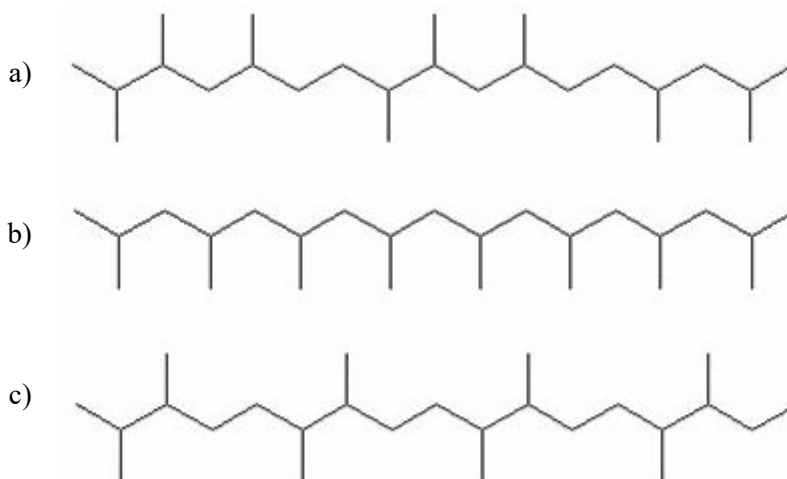


Slika 9. Struktura poliakrilata [21].

PAK je kemijski vrlo postojan polimer, pogotovo prema oksidacijskoj i fotorazgradnji kao i prema djelovanju kiselina i lužina. Optički je transparentan. Svojstva PAK-a poboljšavaju se kopolimerizacijom s monomerima poput stirena, akrilonitrila, vinil-klorida i butadiena. PAK se najviše upotrebljava kao zaštitni lak, premaz i ljepilo u obradi tekstila, kože, papira i drva [1].

3.3.8. Polipropilen

Polipropilen (PP) plastomerni je materijal linearnih makromolekula s propilenom kao monomerom. PP nastaje koordinativnom polimerizacijom uz već spomenute Ziegler-Natta katalizatore. S obzirom na steričku orijentaciju metilnih skupina PP se dijeli na ataktni polipropilen (metilne su skupine nepravilno raspoređene), izotaktni (metilne su skupine s iste strane polimernog lanca) i sindiotaktni (metilne su skupine na suprotnim stranama lanca). Različite strukture prikazane su na Slici 10. Izotaktna je struktura najbolja jer omogućuje spiralnu konformaciju makromolekula što pogoduje kristalizaciji, a posljedično su i svojstva polimera bolja – izotaktni PP ima veću tvrdoću, čvrstoću, krutost i tečljivost taljevine [1].



Slika 10. Polipropilen: a) atakti, b) izotakti, c) sindiotakti [22].

Polipropilen je sličan PE-HD-u, ali ima veću tvrdoću i čvrstoću, optičku transparentnost i sjaj. Postojan je prema djelovanju vode i organskih otapala, ali nije otporan na oksidacijsku razgradnju, pogotovo na višim temperaturama, pa mu se dodaju antioksidansi [1].

3.3.9. Flex

Ovaj materijal baziran je na polipropilenu, a napravili su ga inženjeri kako bi dobili materijal boljih svojstava od čistog polipropilena.

Flex je iznimno savitljiv i može ga se kombinirati s poliamidima (najlonom) kako bi se prilikom 3D-ispisa dobio materijal koji je i savitljiv i čvrst. Koristi se za brtve, šarke i spojeve dvaju dijelova opreme. Otporan je na utjecaj vode i vlage te je postojan i na višim temperaturama [23].

3.3.10. Tough

Tough je, kao i Flex, inženjerski materijal baziran na polipropilenu. Lagan je, vodootporan, postojan na višim temperaturama i ima veliku udarnu žilavost.

Prilikom 3D-ispisa, u tehnologiji proizvodnje rastaljenim filamentom, istiskuje se kroz mlaznicu pisača pri višoj temperaturi od Flexa. Brzina ispisa ne smije biti velika jer bi to utjecalo na kvalitetu ispisanog objekta [24].

3.3.11. Z-Glass

Z-Glass materijal poljske tvrtke Zortrax baziran je na PETG-u, s dodatkom staklenog vlakna [25]. Nastao je kao zamjena za staklo. Polutransparentan je i otporan na djelovanje kiselina i lužina te UV-zračenje. Nije lomljiv kao staklo već je elastičan i otporan na abraziju. Staklište mu je 78 °C.

Rabi se u automobilskoj industriji te općenito za izradu transparentnih predmeta u kojima zamjenjuje staklo. Može se bojiti [26].

3.3.12. Z-PCABS

Drugi Zortraxov materijal baziran je na polikarbonatu i akrilonitril/butadien/stirenu. ABS-a ima najviše, od pedeset pet do šezdeset pet posto, PC-a od trideset do trideset pet posto i aditiva između nula i petnaest posto [27]. To je tvrd materijal (vrijednost tvrdoće po Shoreu iznosi 73), otporan je na UV-zračenje i visoku temperaturu te na djelovanje kiselina, lužina i soli. Staklište mu je 104 °C.

Kao i Z-Glass, rabi se u automobilskoj industriji, a općenito služi za izradu predmeta koji trpe velika mehanička opterećenja [28].

3.3.13. Z-ULTRAT

Ovaj Zortraxov materijal napravljen je od ABS-a. Tvrd je i žilav materijal te otporan na visoke temperature. Ima više staklište i nešto veću tvrdoću od Z-PCABS-a – staklište je 106 °C, a tvrdoća po Shoreu 73,4.

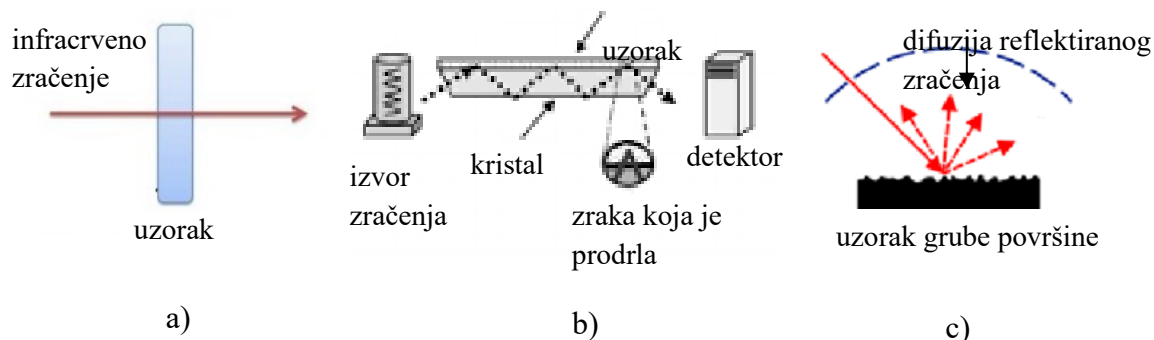
Objekti izrađeni od ovog materijala izdržljiviji su od onih izrađenih od čistog ABS-a. Nakon ispisa, po potrebi, objekt se može dodatno obraditi pomoću acetona ili mehaničkom obradom. Z-ULTRAT također se koristi u automobilskoj industriji [25, 29].

3.4. Metode ispitivanja

3.4.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (engl. *Fourier Transform Infrared*, FT-IR) koristi infracrveno zračenje (valnog broja od četiristo do četiri tisuće cm^{-1}) kako bi povećala energiju molekula u uzorku tako da one jače vibriraju, tj. da bi se kovalentne veze među atomima u molekuli istežale i svijale. S obzirom na to da različite kovalentne veze reagiraju na različit dio (valni broj) infracrvenog zračenja, ovim se načinom mogu otkriti koje su veze prisutne u molekuli. FT-IR se koristi za određivanje strukture krutih, kapljevityh i plinovityh uzoraka.

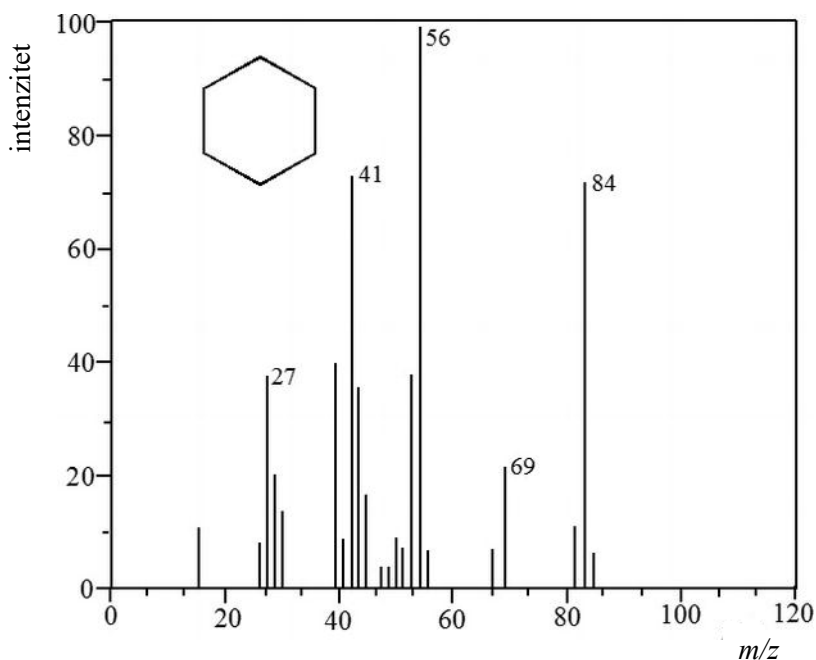
Tri su moguće metode analize uzorka: transmisijska metoda, prigušena totalna refleksija (engl. *attenuated total reflectance*, ATR) i difuzna refleksija (Slika 11). Transmisijska metoda mjeri infracrveno zračenje koje je uzorak apsorbirao, odnosno transmitirao. Uzorci se moraju pripremiti za analizu, za krute se uzorke koriste pastile od alkalijskih halogenida, filmovi i uljne suspenzije. Transmisijska je metoda pogodna za mjerenje većine uzoraka, ali ne može analizirati uzorke koji se teško otapaju ili se teško pretvaraju u prah (npr. različiti premazi). U tom se slučaju koristi ATR. Ova metoda koristi kristal kojim putuje zračenje, a okružen je uzorkom koji se analizira direktno, bez prethodne pripreme. Zračenje ne prelazi u uzorak jer je upadni kut zrake veći od kritičnog kuta u kojem se još može dogoditi refrakcija (prelazak zrake u drugi medij). To je pojava totalne refleksije i po njoj je ATR dobio ime. Ipak, jedan dio zračenja zbog svoje valne prirode prodire u dio uzorka blizu površine (Slika 11) i kad se odbije, ima manju energiju nego na početku. Zato se metoda zove prigušena totalna refleksija. Difuzna se refleksija koristi za uzorke koji imaju grubu površinu, npr. papir ili prašci. Upadno zračenje reflektira se u više smjerova (Slika 11), a jedan dio zračenja prodire i u uzorak [30, 31].



Slika 11. Metode analize uzorka u FT-IR-u: a) transmisijska, b) ATR, c) difuzna refleksija [30].

3.4.2. Pirolitičko-plinska kromatografija s masenim spektrometrom

Pirolitičko-plinska kromatografija s masenim spektrometrom (engl. *Pyrolysis Gas Chromatography Mass Spectrometry*, Py-GC/MS) instrumentalna je analitička tehnika koja se koristi za kvalitativno i kvantitativno određivanje organskih i anorganskih spojeva. Piroliza je kemijska reakcija cijepanja kompleksnih makromolekula u male fragmente primjenom topline. Događa se bez prisutnosti zraka na visokoj temperaturi (uglavnom višoj od 400 °C). Plinoviti produkti pirolize injektiraju se u kromatografsku kolonu gdje se razdvajaju na temelju interakcija sa stacionarnom, odnosno mobilnom fazom. Jačina interakcije određuje koliko se dugo fragmenti zadržavaju u koloni prije nego što dođu do detektora, masenog spektrometra (MS). To se naziva vrijeme zadržavanja. MS fragmente dodatno cijepa pa nastaju manji fragmenti koji imaju određen omjer mase i naboja m/z . Taj omjer je tzv. „otisak prsta“ koji je specifičan za svaki spoj. Py-GC/MS uređaj povezan je s računalom na kojem se dobiva graf spektra masa u kojem je na y -osi intenzitet, tj. količina istih fragmenata, a na x -osi omjer m/z . Primjer grafa s otiskom prsta dan je na Slici 12. Dobiveni graf računalo uspoređuje s bibliotekom grafova (mnogo različitih spojeva analizirano je na isti način i njihov je otisak prsta spremljen u bazu). Usporedbom dvaju grafova može se otkriti koji spojevi čine uzorak.



Slika 12. Spektar masa cikloheksana (označeni brojevi su otisak prsta cikloheksana) [32].

Kad se radi analiza i identifikacija polimera, Py-GC/MS bolja je tehnika od standardne GC/MS tehnike. GC/MS predviđen je za hlapljive uzorke koji se zagrijevaju maksimalno do 400 °C kako bi se uzorak razgradio do plinovitih produkata koji se potom injektiraju u kolonu. Polimeri nisu hlapljivi uzorci i razgrađuju se pri temperaturama višim od 400 °C, stoga je za njihovu analizu potrebna Py-GC/MS tehnika [33].

3.4.3. Globalna migracija

Kada FCM-i dođu u kontakt s hranom ili pićem, zbog toga što materijali najčešće nisu inertni, može se dogoditi prijenos tvari iz materijala u hranu. Taj proces naziva se migracija. Prijenos tvari, tj. kemijska migracija je difuzijski proces i na njega utječu vrijeme, temperatura i količina migranta u materijalu. Kemijska migracija može se dogoditi zbog pogrešaka koje se javljaju u tehnološkim procesima proizvodnje materijala (nečistoće u ulaznim sirovinama, zaostali metalni katalizatori, toksični razgradni produkti monomera i sl.) ili krivog odabira materijala koji dolazi u neposredan dodir s hranom (npr. kisela hrana može izazvati koroziju na metalnoj ambalaži). Migracija može biti globalna (prijenos ukupne količine tvari iz materijala u hranu) ili specifična (migracija točno određene toksične tvari). Ispituje se gravimetrijskom analizom istog imena: globalna migracija. Budući da su pojedine tvari koje mogu migrirati iz FCM-a dokazano štetne za ljude, a druge su tvari potencijalno opasne, postoji legislativa koja propisuje granice globalne, odnosno specifične migracije i uvjete njihova ispitivanja. Globalna migracija može se izračunati:

- migracijskim testom u modelnoj otopini (otopina koja simulira hranu) na uvjetima strožim nego u stvarnoj primjeni tih materijala kako bi se osigurala zdravstvena ispravnost hrane i pića i na lošijim uvjetima od onih propisanih za čuvanje
- provođenjem migracijskog testa do potpune migracije
- matematičkim modeliranjem na osnovi Fickova zakona [6, 7].

Granice specifične migracije zakonski su propisane za oko 400 štetnih tvari, s tim da se veći dio maksimalno dopuštenih vrijednosti odnosi na polimerne materijale [6]. Prilikom utvrđivanja dopuštene granice globalne migracije pretpostavilo se da odrasla osoba konzumira 1 kg hrane dnevno i da je ta hrana pakirana u spremnik čija površina s koje tvari mogu migrirati iznosi 6 dm². Plastični materijali, ako su proizvedeni po pravilima struke, ne bi trebali otpuštati više od 10 mg tvari po 1 dm² površine, stoga je ta vrijednost uzeta kao granica globalne migracije [4].

3.4.4. Mikrovalna razgradnja

S obzirom da se velik dio analitičkih tehnika zasniva na analizi unutar otopine, potreban je postupak koji će iz krutog ili viskoznog uzorka izlučiti analit u otopinu. Jedan takav postupak je mikrovalna razgradnja u kojoj zbog mikrovalnog zračenja dolazi do kemijske reakcije oslobađanja tvari i spojeva iz uzorka. Pritom se čitav uzorak razgrađuje, zato se ovaj postupak još naziva i digestija, za razliku od ekstrakcije gdje se analit samo oslobađa, a uzorak ostaje (donekle) cjelovit.

Uzorak je pomiješan s oksidacijskim sredstvom za razgradnju, a to je najčešće jaka kiselina (nitratna, klorovodična, sulfatna kiselina i dr.) u reakcijskoj posudi koja može biti od kvarca, borsilikatnog stakla ili PTFE-a. Mikrovalovi prolaze kroz stijenku posude i zagrijavaju izravno smjesu na način da potiču jače vibriranje molekula uzorka, ali i oksidacijskog sredstva čime se razgradnja pospješuje i ubrzava. Mikrovalna razgradnja odvija se u mikrovalnoj pećnici, a postoje dvije vrste pećnica:

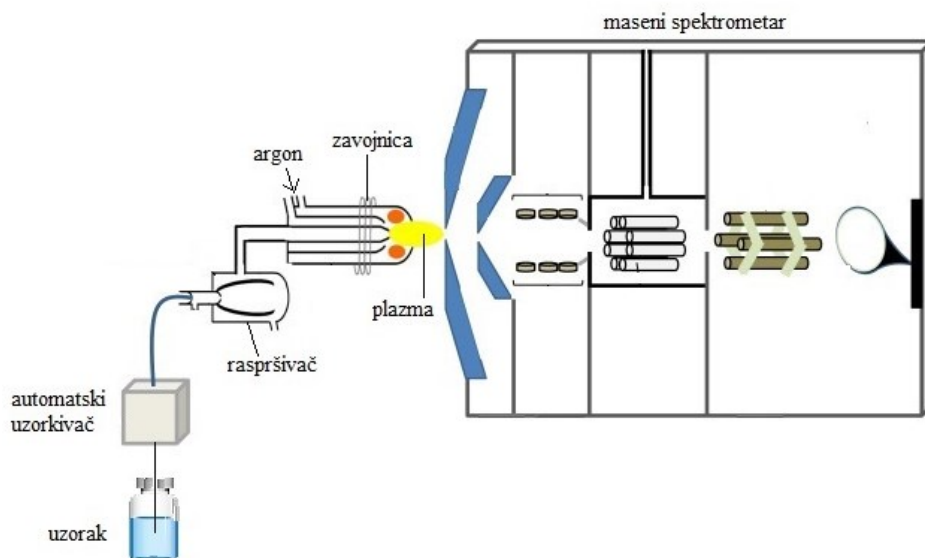
- konvencionalna mikrovalna pećnica – radi pri visokim tlakovima koji ovise o vrsti reakcijske posude, a sve su posude podvrgnute istoj metodi razgradnje
- usmjerena mikrovalna pećnica – omogućava različitu metodu razgradnje za svaku reakcijsku posudu, radi pri atmosferskom tlaku, bolja je za uzorke koji prilikom razgradnje generiraju veliku količinu plina i omogućava doziranje oksidacijskog sredstva tijekom procesa.

Mikrovalnom razgradnjom za daljnju analizu pripremaju se uzorci hrane, polimera, kozmetike, nakita, geološki i petrokemijski uzorci i dr. Prednosti su ovog postupka brzina (potrebno vrijeme za razgradnju je maksimalno dva sata), sigurnost pri radu s obzirom da se proces odvija u zatvorenoj pećnici, a nastali plinovi odvede ispušnom cijevi te mogućnost programiranja metode i mogućnost istovremene razgradnje više uzoraka. Mikrovalna se razgradnja najviše koristi za pripremu otopina za određivanje metala, tj. za tehniku induktivno spregnute plazme [34, 35].

3.4.5. Induktivno spregnuta plazma s masenim spektrometrom

Induktivno spregnuta plazma s masenim spektrometrom (engl. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, ICP-MS) instrumentalna je tehnika za određivanje metala i polumetala. Temelji se na ioniziranju uzorka u plazmi (plin koji čine pozitivno nabijeni ioni te elektroni) i detektiranju tih iona pomoću masenog spektrometra. Prikaz ICP-MS uređaja dan je na Slici 13.

Uzorak se uvodi u uređaj u obliku aerosola pomoću raspršivača te se zagrijava u struji argona na temperaturi od više tisuća Celzijevih stupnjeva. Visoka je temperatura potrebna jer tako dolazi do kidanja veza među atomima i ioniziranja tih atoma. Argon se koristi jer je kemijski inertan, može ionizirati većinu elemenata periodnog sustava i najjeftiniji je od svih plemenitih plinova. Plazma se održava energijom koja se dobije elektromagnetskom indukcijom preko zavojnice. Ioni nastali u plazmi prelaze u MS i detektiraju se s obzirom na omjer mase i naboja. Količina pojedinog iona prikazuje se intenzitetom.

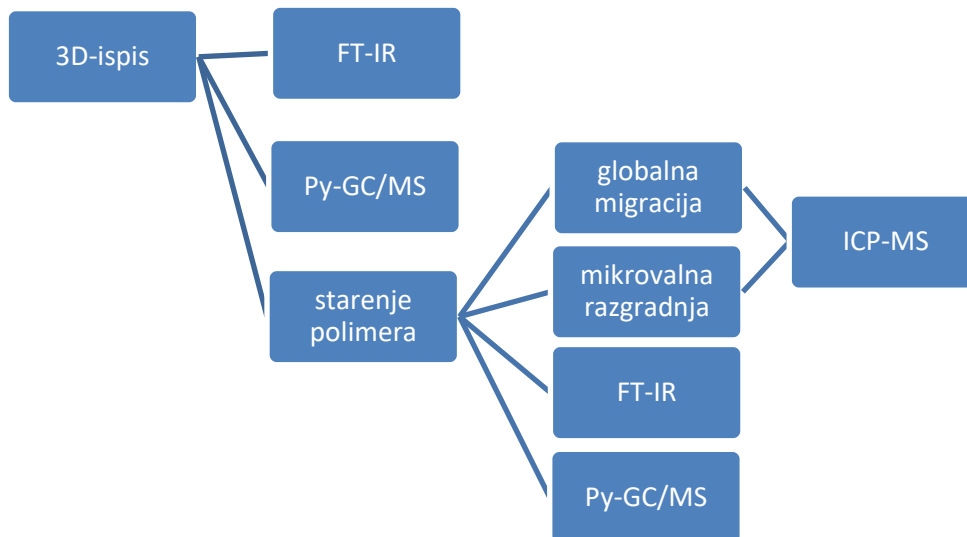


Slika 13. Shema ICP-MS-a [prilagođeno iz 36].

ICP-MS, osim što daje informaciju koji su metali prisutni u uzorku, također kaže koji su prisutni izotopi određenog metala. Ova tehnika ima veliku osjetljivost, može mjeriti metale u koncentracijama 10^{-9} i 10^{-12} , a primjenu nalazi u medicini, zaštiti okoliša, analizi hrane i FCM-a [37].

4. EKSPERIMENTALNI DIO

Ekperimentalni dio rada tekao je kako je prikazano Dijagramom 1. U Dijagramu je također napisano kojim su analizama ispitivane pločice od polimernih materijala.



Dijagram 1. Tijek eksperimentalnog dijela rada.

Py-GC/MS poslužio je kao analiza kojom se usporedio sastav ispitanih materijala, koji su se koristili za 3D-ispis, s materijalima koji se koriste u ostale industrijske svrhe (nadalje u tekstu „industrijski materijali“).

4.1. Ispitivani materijali

U ovom radu ispitano je 15 polimernih materijala čiji su proizvođači navedeni u Tablici 1. Svi su materijali osim ABS-a, poliamida, poliakrilata, polilaktida, polipropilena i obiju vrsta polietilena nabavljeni kao filamenti (kruti materijali namotani na kolut) spremni za rad na 3D-pisaču. Poliamid je nabavljen u praškastom obliku, poliakrilat u obliku smole koja 3D-ispisom očvršćava, a ostali spomenuti nabavljeni su kao granule i zatim pretvoreni u filamente.

Tablica 1. Nazivi, kratice i proizvođači ispitivanih polimernih materijala:

Naziv materijala	Kratice	Proizvođač
polietilen niske gustoće	PE-LD	Dow Europe GmbH, Švicarska
polietilen visoke gustoće	PE-HD	Dow Europe GmbH, Švicarska
polistiren visoke žilavosti	PS-HI	Zortrax S.A., Poljska
polilaktid	PLA	NatureWorks LLC, SAD
poli(etilen-tereftalat) obogaćen glikolom	PETG	Zortrax S.A., Poljska
akrilonitril/butadien/stiren	ABS	Trinseo Europe GmbH, Švicarska
akrilonitril/butadien/stiren	Z-ABS	Zortrax S.A., Poljska
poliamid	PA	Sinterit sp. z.o.o., Poljska
poliakrilat	PAK	Formlabs Inc., SAD
polipropilen	PP	Braskem Europe GmbH, Njemačka
Flex	Flex	Forefront Filament, UK
Tough	Tough	Forefront Filament, UK
Z-Glass	Z-Glass	Zortrax S.A., Poljska
Z-PCABS	Z-PCABS	Zortrax S.A., Poljska
Z-ULTRAT	Z-ULTRAT	Zortrax S.A., Poljska

ABS u obliku granula nabavljen je pod komercijalnim nazivom MAGNUM 3504, PLA pod nazivom Ingeo Biopolymer 3251D, PP pod nazivom Polypropylene C705-44NA, a PE-LD i PE-HD pod nazivima DOW PE-LD 150E, odnosno HDPE KT 10000 UE.

4.2. 3D-ispis

Za izradu pločica od ispitivanih polimernih materijala upotrijebljena su tri različita 3D-pisača koji koriste tri različite tehnologije aditivne proizvodnje. Za sve tehnologije korišten je isti CAD-program Autodesk Fusion 360, ali programi za rezanje modela na slojeve (*sliceri*) različiti su s obzirom da su pisači različitih proizvođača. Svaki program ima zadane parametre ispisa za pojedini materijal i ti su parametri nepromjenjivi. U Tablici 2 navedeni su modeli i proizvođači pojedinih pisača, tehnologija i *sliceri* koje koriste te koji su materijali korišteni na kojem pisaču.

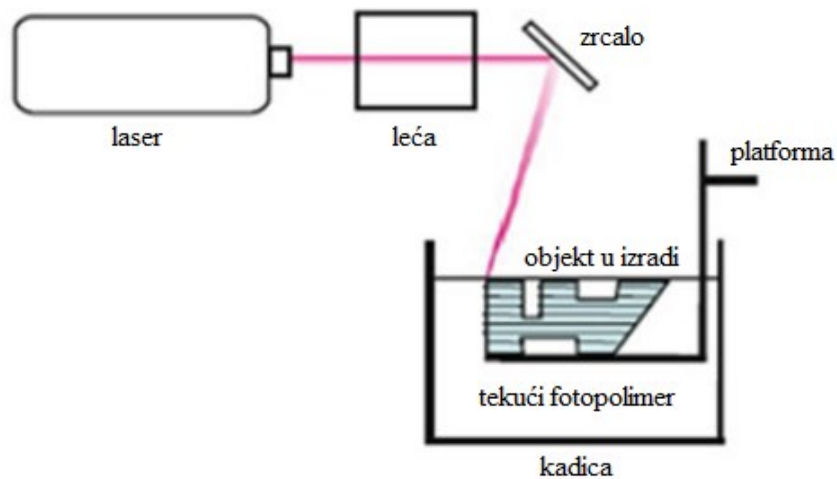
Tablica 2. Proizvođači i modeli 3D-pisača te korištena tehnologija 3D-ispisa, *sliceri* i polimerni materijali:

Proizvođač	Model	Tehnologija	<i>Slicer</i>	Polimerni materijali
Formlabs	Form 2	SLA	Preform	PAK
Zortrax	M200	FFF	Z-SUITE	PE-LD, PE-HD, PS-HI, PLA, PETG, PP, ABS, Z-ABS, Flex, Tough, Z-Glass, Z-PCABS, Z-ULTRAT
Sinterit	Lisa	SLS	Sinterit Studio	PA

4.2.1. Stereolitografija

Stereolitografija ili SLA je tehnologija 3D-ispisa koja koristi fotopolimere, materijale koji se polimeriziraju kada su izloženi visokoenergetskom zračenju. Uglavnom se koristi UV-zračenje (valne duljine od deset do četiristo nm), ali neki fotopolimeri reagiraju i na vidljivi dio elektromagnetskog zračenja (iznad četiristo nm).

Unutar pisača koji koristi SLA postoji „kadica“ u kojoj je na početku procesa tekući fotopolimer. Laser visokoenergetskog zračenja osvjetljuje onaj dio fotopolimera koji je zadan računalnim programom. Zračenje uzrokuje kemijsku reakciju zbog koje se osvjetljeni dio fotopolimera stvrdnjava, dok je ostatak mase i dalje tekući. Platforma uronjena u kadicu spušta se za razinu jednog sloja i postupak se ponavlja. Ovaj je proces prikazan na Slici 14. Nakon što je objekt izrađen, mora ga se dodatno zračiti kako bi materijal u potpunosti očvrstnuo [12].

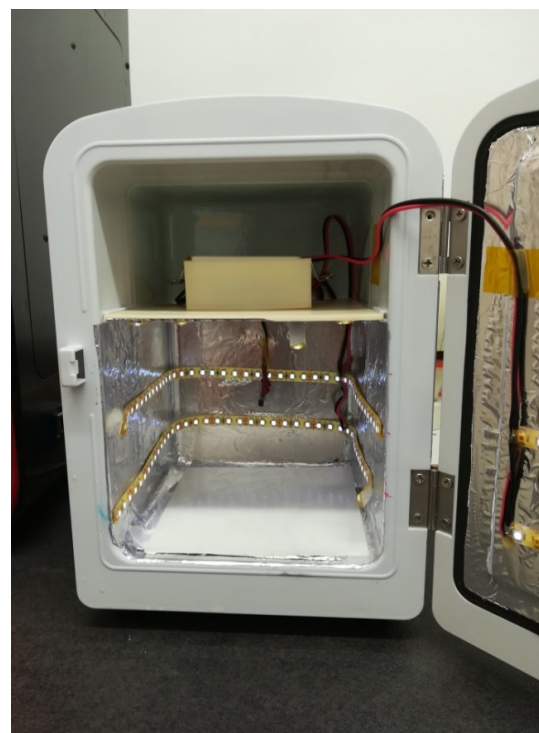


Slika 14. Proces izrade objekta tehnologijom SLA [12].

Pisač koji je korišten za izradu pločice tehnologijom SLA prikazan je na Slici 15. Materijal koji se koristio je poliakrilat koji pripada u skupinu fotopolimera. Nakon izrade, pločica je stavljena u uređaj za naknadno očvršćivanje koji je također prikazan na Slici 15. Bila je podvrgnuta zračenju valne duljine 405 nm tijekom 5 sati na 60 °C.



a)

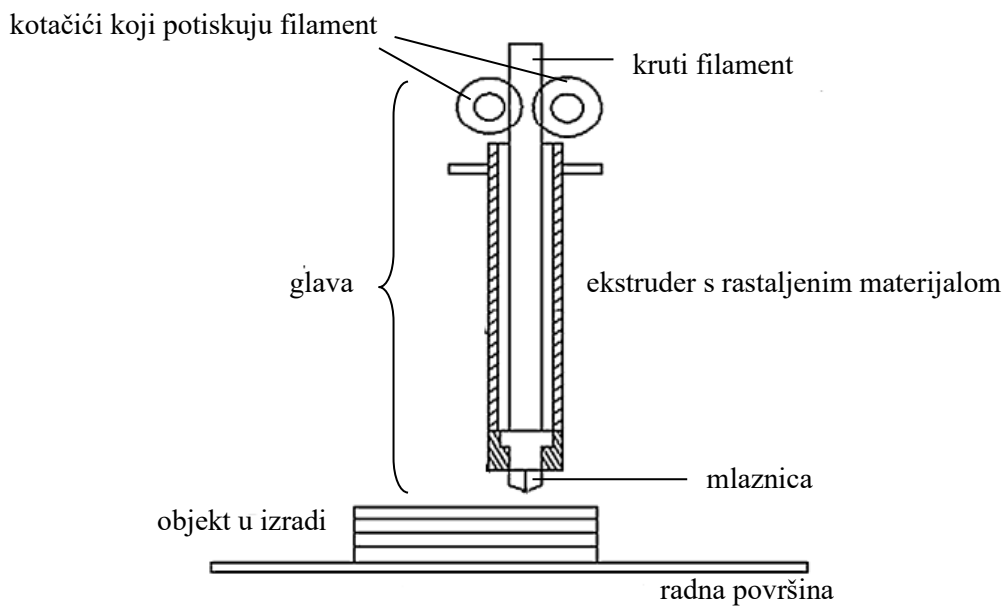


b)

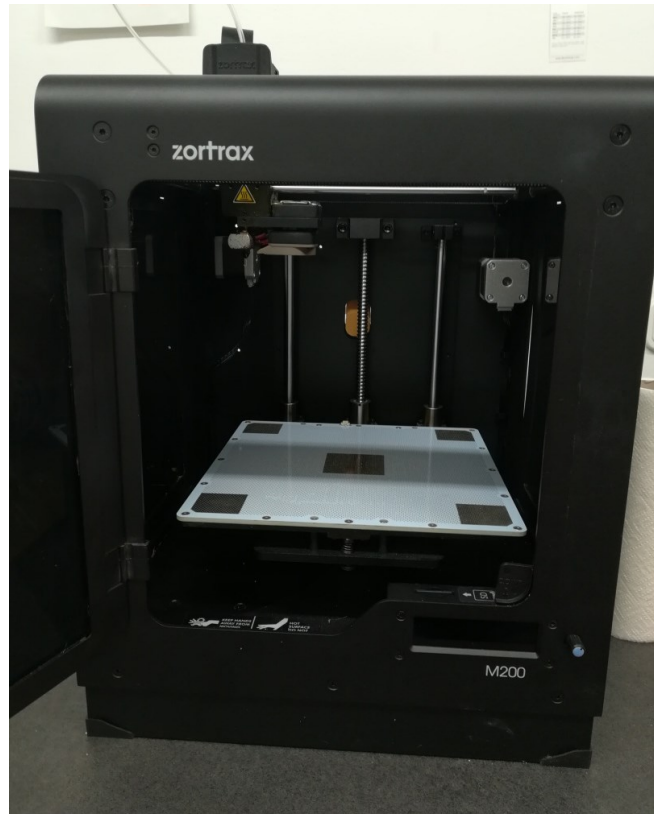
Slika 15. a) 3D-pisač Formlabs Form 2, b) uređaj za naknadno očvršćivanje.

4.2.2. Proizvodnja rastaljenim filamentom

Ova tehnologija koristi kruti filament koji se tali u ekstruderu neposredno prije nego što će biti istisnut kroz mlaznicu pisača. Nakon što je iz mlaznice istisnut jedan sloj materijala, radna površina se spušta, glava s mlaznicom se pomiče onako kako je zadano računalnim programom i mlaznica istisne novi sloj koji se zalijepi za prethodni. Ovaj je proces prikazan na Slici 16. Objekt se izrađuje u temperiranoj okolini i tada je u polučvrstom stanju, a nakon izrade potrebno je pričekati da se objekt ohladi kako bi do kraja očvrstnuo. Računalni program kontrolira i temperatura radne površine s obzirom da materijal mora dobro prionuti (zalijepiti se) uz podlogu kako se dijelovi objekta prilikom ispisa ne bi podizali od površine. Tehnologija FFF najbolje radi s amorfnim materijalima budući da oni prilikom taljenja gube svoju strukturu i postaju viskozna pasta pogodna za istiskivanje kroz mlaznicu [12]. Pisač koji je korišten za izradu pločica tehnologijom FFF prikazan je na Slici 17.



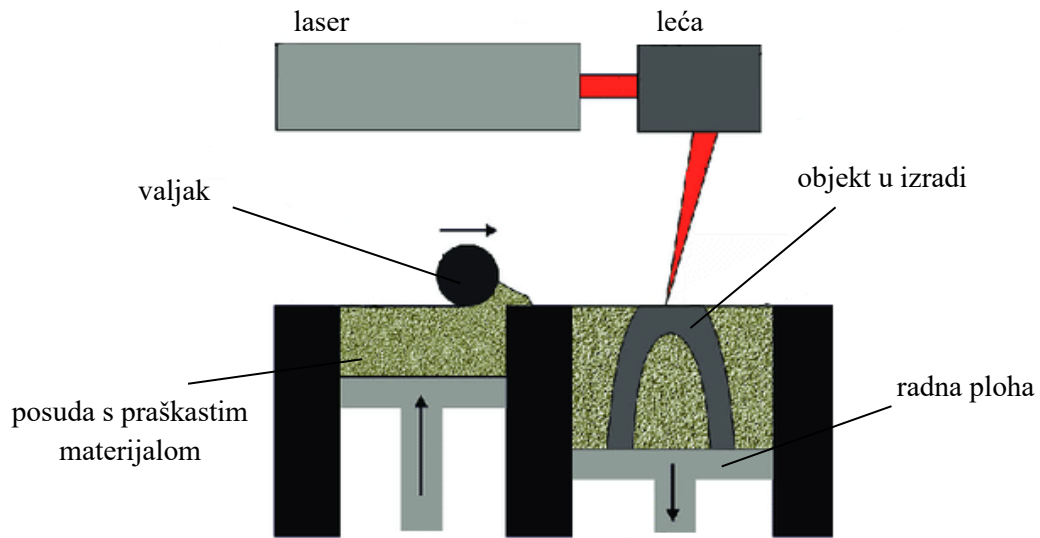
Slika 16. Proces izrade objekta tehnologijom FFF [12].



Slika 17. 3D-pisač Zortrax M200.

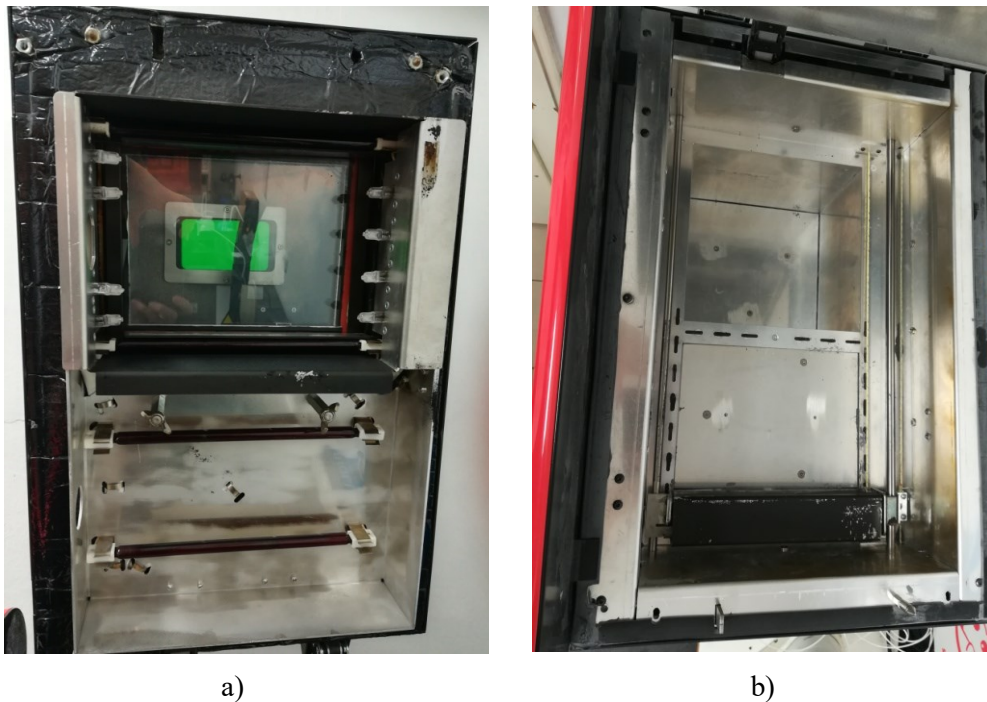
4.2.3. Selektivno lasersko sinteriranje

Tehnologija SLS koristi praškasti materijal čije čestice srastaju (sinteriraju) zbog toplinske energije lasera. Laser osvjetljuje samo onaj dio praha koji će omogućiti dobivanje objekta zadanog računalnim programom. Prvi korak je zagrijavanje radne plohe do temperature koja je malo niža od tališta materijala kako bi se omogućilo dobro spajanje slojeva u daljnjim koracima. Valjak zatim uzima prah iz posude i prevlači ga preko radne plohe, a onda ga laseri sinteriraju. Ostatak materijala, koji nije sinteriran, služi kao potporna struktura za objekt. Kad je sinteriran jedan sloj, radna ploha se spušta i prevlači novim slojem praha i taj se postupak ponavlja dok objekt nije izrađen. Proces izrade odvija se u atmosferi dušika kako bi se prah što manje oksidirao, odnosno degradirao [12]. Izrada objekta prikazana je na Slici 18.



Slika 18. Proces izrade objekta tehnologijom SLS [modificirano iz 38].

Za pločicu koja je izrađena ovom tehnologijom koristio se poliamid u praškastom obliku te 3D-pisač čija je unutrašnjost prikazana na Slici 19.



Slika 19. 3D-pisač Sinterit Lisa: a) laser, b) posuda za materijal, radna ploha i valjak.

4.3. Starenje polimernih materijala

Pločice su u laboratorijskoj ispitnoj komori Inkolab Tip LIK200F podvrgnute ubrzanom starenju pod djelovanjem neonskog, UV-zračenja i UV-plavo zračenja. Ostavljene su u komori 10 dana na 40 °C u atmosferi sa 60 % vlage. Ovime su uzrokovane moguće promjene svojstava polimernih materijala koje se događaju prilikom njihove upotrebe tijekom duljeg vremenskog razdoblja.

4.4. Analize polimernih materijala

4.4.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

FT-IR analiza provedena je metodom prigušene totalne refleksije. Za FT-IR-ATR spektroskopiju korišten je cinkov selenid kao ATR-kristal. Mjerno područje za ATR-metodu je od šesto do četiri tisuće cm^{-1} sa spektralnom rezolucijom 4 cm^{-1} . Analiza je izvedena na uređaju PerkinElmer Spectrum One, koji je prikazan na Slici 20.



Slika 20. FT-IR uređaj PerkinElmer Spectrum One.

4.4.2. Pirolitičko-plinska kromatografija s masenim spektrometrom

Ova je analiza napravljena na plinskom kromatografu s masenim spektrometrom Shimadzu GCMS-QP2010 Plus. Plinskoj kromatografiji prethodi piroliza u pirolitičkoj jedinici Frontier Lab PY-2020iD. Sustav Py-GC/MS prikazan je na Slici 21. Rabljena je kapilarna kromatografska kolona Ultra ALLOY±5 s difenildimetil polisiloksanom kao stacionarnom fazom. Dužina kolone je 30 m, unutarnji promjer 0,25 mm, debljina filma stacionarne faze iznosi 0,25 μm , a proizvođač je Frontier Lab. Kao plin nosioc korišten je helij.



Slika 21. Plinski kromatograf s masenim spektrometrom Shimadzu GCMS-QP2010 Plus u vezanom sustavu s pirolitičkom jedinicom Frontier Lab PY-2020iD.

U posudici za pirolizu odvagano je 0,2 mg uzorka. Piroliza je izvedena pri temperaturi od 600 °C. Produkti pirolize injektirali su se u kromatografsku kolonu pri temperaturi od 320 °C, a zatim razdvajali u struji helija u koloni koja se zagrijavala prema temperaturnom programu: 40 °C/ 20 °C min^{-1} / 300 °C. Plinski kromatograf radio je pri kontroli protoka linearnoj brzini od 48,8 cm s^{-1} . Analiza u MS-u provedena je uz temperaturu ionskog izvora od 300 °C, a produkti pirolize ionizirani su snopom elektrona energije 70 eV. Identifikacija produkata provedena je u masenom području skeniranja od dvadeset do šesto amu pri brzini skeniranja od 1250 amu s^{-1} .

4.4.3. Globalna migracija

Kako bi se ispitala moguća migracija tvari iz polimerne ambalaže u hranu, pretpostavilo se da će polimerni materijali biti u kontaktu s kiselim hranom između tri i trideset dana i da će se čuvati na sobnoj temperaturi. Tada su, prema zahtjevima Uredbe Komisije (EU) br. 10/2011 od 14. siječnja 2011. o plastičnim materijalima i predmetima koji dolaze u dodir s hranom, određeni uvjeti mjerenja: svi su materijali bili uronjeni u 100 mL modelne otopine 3 %-tne octene kiseline tijekom 10 dana na 40 °C [4].

4.4.4. Mikrovalna razgradnja

Uzorci materijala nakon starenja razgradili su se u konvencionalnoj mikrovalnoj pećnici kako bi se mogla napraviti analiza ukupnih metala prema zahtjevima Pravilnika o ambalaži i otpadnoj ambalaži NN 88/2015 od 12. kolovoza 2015. Odvagano je 0,2 g svakog materijala. Uzorci su u reakcijskim posudama od PTFE materijala pomiješani s 3 mL 69 %-tne nitratne kiseline i 6 mL 37 %-tne klorovodične kiseline. Snaga mikrovalne pećnice bila je namještena na 1500 W, a temperatura je bila kontrolirana snagom. Uzorci su bili podvrgnuti mikrovalnom zračenju u trajanju od 45 minuta.

4.4.5. Induktivno spregnuta plazma s masenim spektrometrom

Nakon globalne migracije, u modelnoj otopini analizirana je koncentracija metala tehnikom ICP-MS. Za analizu je izabrano devet metala (prvih devet navedenih u Tablici 3) koji se pojavljuju u plastičnim materijalima kako bi se provjerila njihova količina u svakom pojedinom materijalu. Osim toga, istom tehnikom analiziran je sadržaj ukupnih metala (pojam se odnosi na olovo, kadmij, živu i antimon) u uzorcima koji su se razgradili u mikrovalnoj pećnici. Korišten je uređaj ICP-MS Agilent 7900 s automatskim uzorkivačem Agilent SPS 4 Autosampler. Mjerenje je izvršeno u programu ICP-MS MassHunter 4.2/4.3 Ready PC Bundle, a parametri mjerenja dani su u Tablici 3. Za mjerenje je odabran omjer mase i naboja najstabilnijeg izotopa po kojem su identificirani metali u uzorku, a način mjerenja predstavlja način uklanjanja interferencija među metalima (He = helij, HEHe = visokoučinkovit helij, No gas = bez plina).

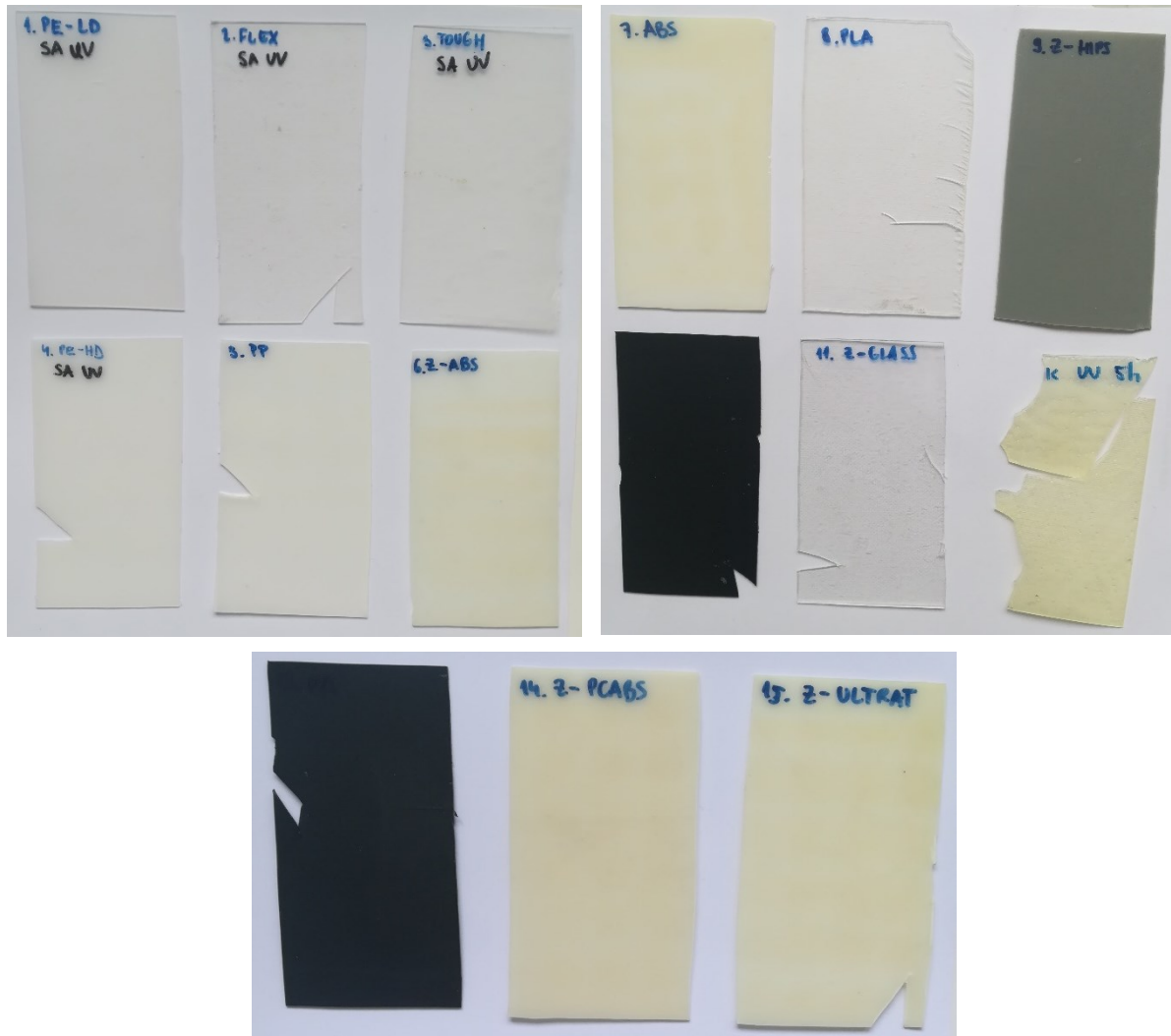
Tablica 3. Parametri mjerenja na ICP-MS-u:

Metal koji se mjerio	<i>m/z</i>	Način mjerenja
barij	137	He
kobalt	59	He
bakar	63	He
željezo	56	HEHe
mangan	55	He
litij	7	No gas
cink	66	Hr
aluminij	27	He
nikal	60	He
olovo	208	No gas
kadmij	111	He
živa	201	No gas
antimon	121	He

5. REZULTATI I RASPRAVA

5.1. Starenje polimera

Na Slici 22 mogu se vidjeti 3D-ispisane pločice polimernih materijala nakon izlaganja zračenju u laboratorijskoj ispitnoj komori. Vizualno se može primijetiti samo razlika u boji – žuće su, a promjene u kemijskoj strukturi vidljive su iz rezultata analiza.



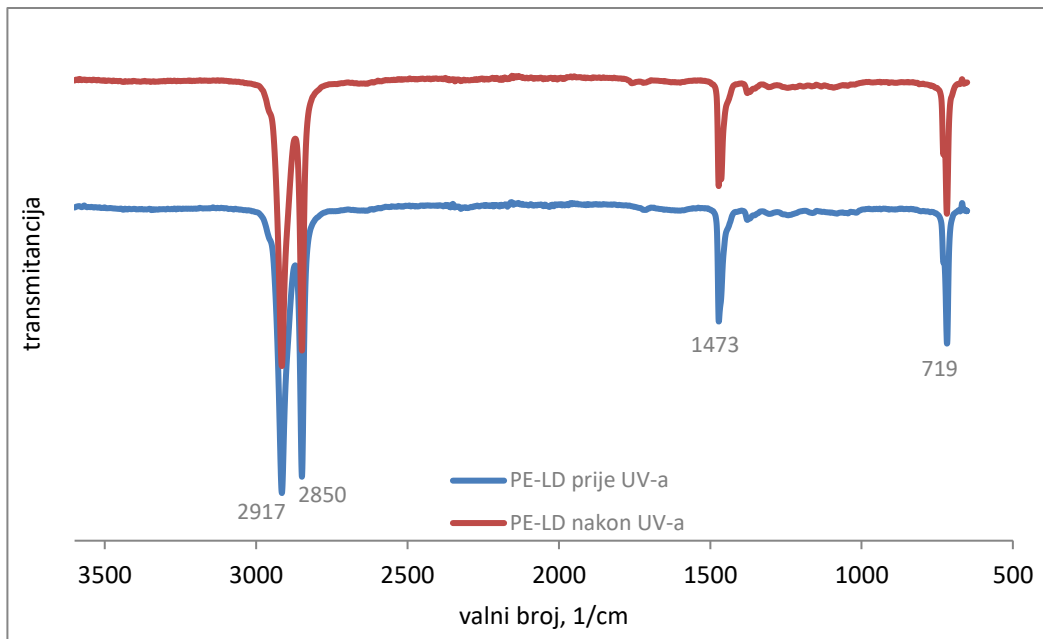
Slika 22. 3D-ispisane pločice polimernih materijala nakon starenja (oznake materijala pišu na pločicama, osim: crna pločica na drugoj slici je PETG, a na trećoj PA, uništena pločica na drugoj slici je PAK).

5.2. Kvalitativna analiza na FT-IR-u

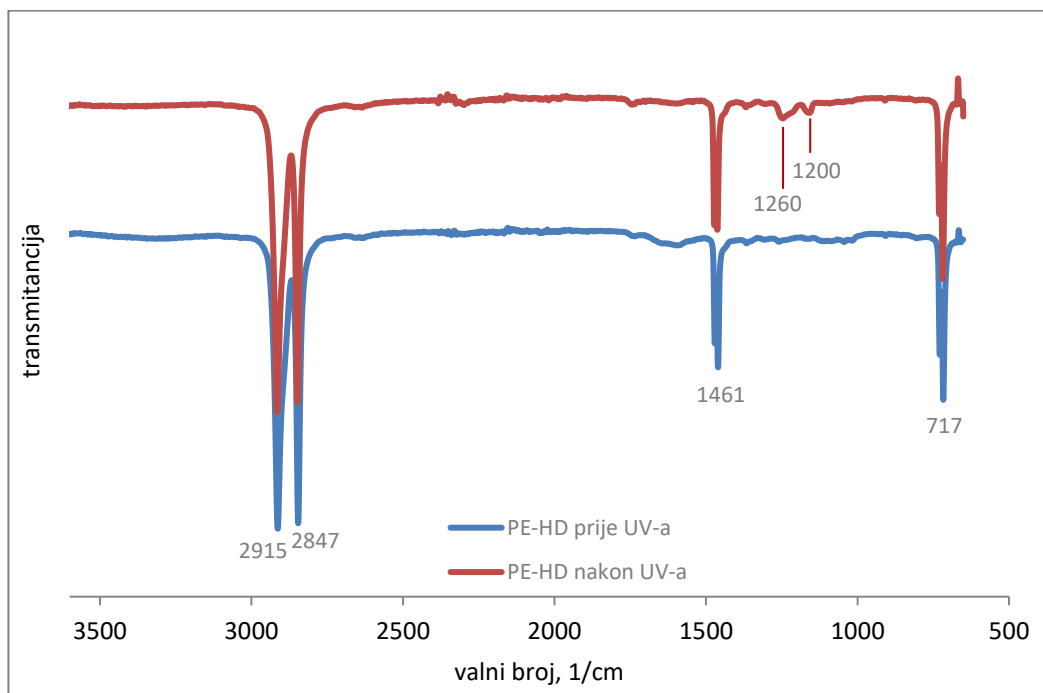
Infracrveni spektar svakog materijala dobio se na FT-IR-ATR-u. IR-spektar napravljen je prije i nakon starenja polimera (što je u rezultatima naznačeno kao „prije UV-a“ i „nakon UV-a“) kako bi se provjerile moguće promjene u strukturi polimera. Dobiveni grafovi, tj. vrpce s vrhom u određenom valnom broju uspoređene su s bazom podataka u tablicama [39, 40] i dodatno provjerile u [41-44]. Na taj način otkrilo se koje su funkcionalne skupine i veze prisutne u materijalu.

5.2.1. Infracrveni spektar polietilena

Polietilen se sastoji od C – C i C – H veze. Različite kemijske veze apsorbiraju infracrveno zračenje različitih valnih duljina, odnosno valnog broja što se vidi na Slikama 23 i 24, na kojima su prikazani rezultati FT-IR analize PE-LD-a i PE-HD-a. Sve detektirane veze prikazane su u Tablici 4.



Slika 23. Usporedba IR-spektara PE-LD-a.



Slika 24. Usporedba IR-spektara PE-HD-a.

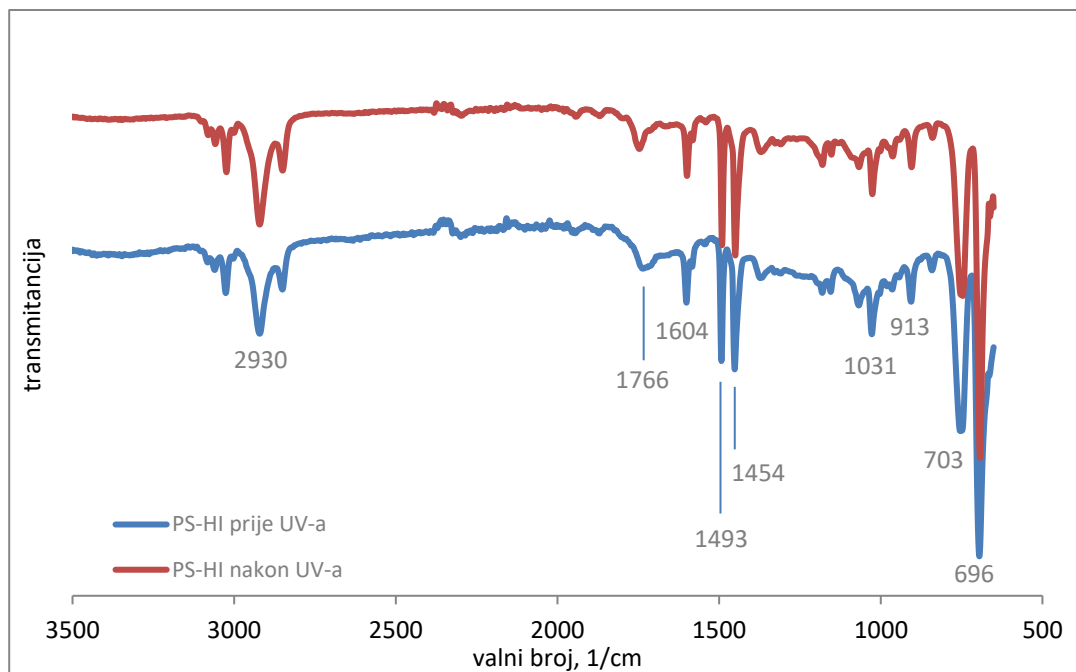
Tablica 4. Detektirane veze u IR-spektru materijala baziranih na PE-u:

Materijal	Valni broj, 1/cm	Detektirana veza ili skupina
PE-LD	2917	C – H (istezanje veze u metilnoj skupini (– CH ₃))
	2850	C – H (istezanje veze u metilenskoj skupini (– CH ₂))
	1473	C – H (uvijanje veze u metilenskoj skupini)
	719	C – H (njihanje veze u metilenskoj skupini)
PE-HD	2915	C – H (istezanje u metilnoj skupini)
	2847	C – H (istezanje u metilenskoj skupini)
	1461	C – H (uvijanje u metilenskoj skupini)
	1260 i 1200 (nakon UV-a)	C – O (istezanje)
	717	C – H (njihanje u metilenskoj skupini)

Iako oba materijala imaju slične rezultate, krivulja PE-LD-a nakon ubrzanog starenja nije se promijenila, za razliku od krivulje PE-HD-a na kojoj je, nakon starenja, detektirana nova veza. Nova veza sadrži element koji nije prisutan u strukturi PE-HD-a, što sugerira da je kod ovog materijala tijekom ubrzanog starenja došlo do reakcije s kisikom. Također, s obzirom da su se materijalu vjerojatno dodali aditivi, moguće je da je zbog njih detektirana ova veza.

5.2.2. Infracrveni spektar polistirena visoke žilavosti

Polistiren visoke žilavosti sastoji se od molekula stirena (C₆H₅CH=CH₂) i butadiena (CH₂=CHCH=CH₂), stoga se vibracije tih veza očekuje vidjeti na rezultatima FT-IR-a. Sve veze i funkcionalne skupine detektirane su na Slici 25 i prikazane u Tablici 5.



Slika 25. Usporedba IR-spektara PS-HI-a.

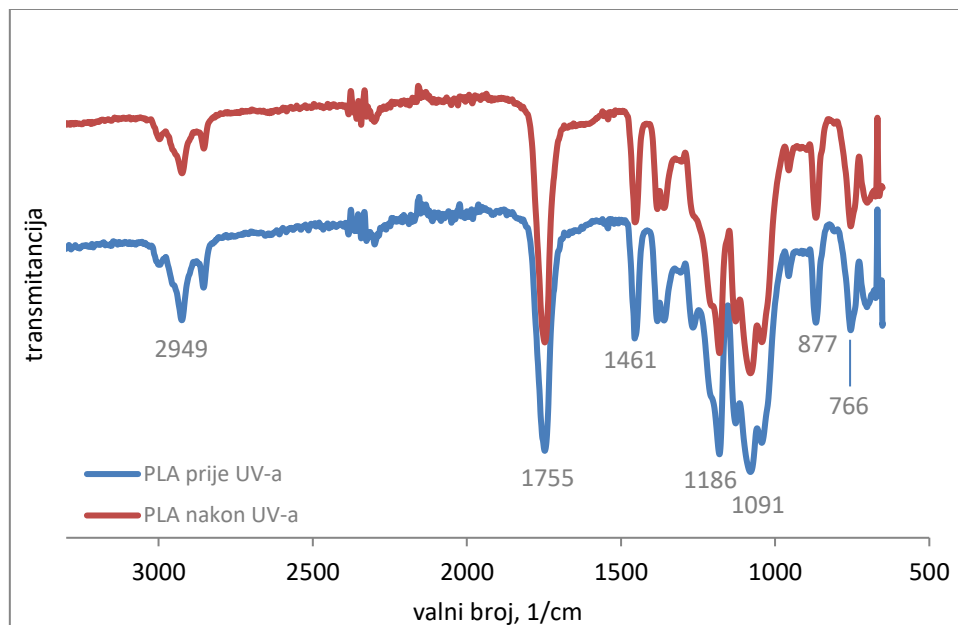
Tablica 5. Detektirane veze u IR-spektru PS-HI-a:

Materijal	Valni broj, 1/cm	Detektirana veza ili skupina
PS-HI	2930	C – H (istezanje veze)
	1766	C = O (istezanje)
	1604, 1493	aromska skupina (istezanje prstena u stirenu)
	1454	C – H (savijanje u metilnoj skupini)
	1031	C – N (istezanje)
	913	C = C (savijanje u butadienu)
	703, 696	aromska skupina (deformacije prstena)

Između krivulja PS-HI-a ne vidi se razlika prije, odnosno nakon starenja što sugerira da je ovaj materijal otporan na UV-zračenje. Međutim, vrpce s vrhovima u 1766 cm^{-1} i 1031 cm^{-1} detektirane su kao C = O, odnosno C – N veza, a one nisu prisutne u strukturi PS-HI-a. S obzirom da su obje veze prisutne i prije zračenja, ne može se sugerirati da je došlo do reakcije sa zrakom već rezultati upućuju na prisutnost aditiva u materijalu.

5.2.3. Infracrveni spektar polilaktida

Monomer polilaktida je ester mliječne kiseline, što znači da u sebi ima C – H, C – O i C = O vezu. Rezultati su prikazani na Slici 26 i u Tablici 6.



Slika 26. Usporedba IR-spektara PLA.

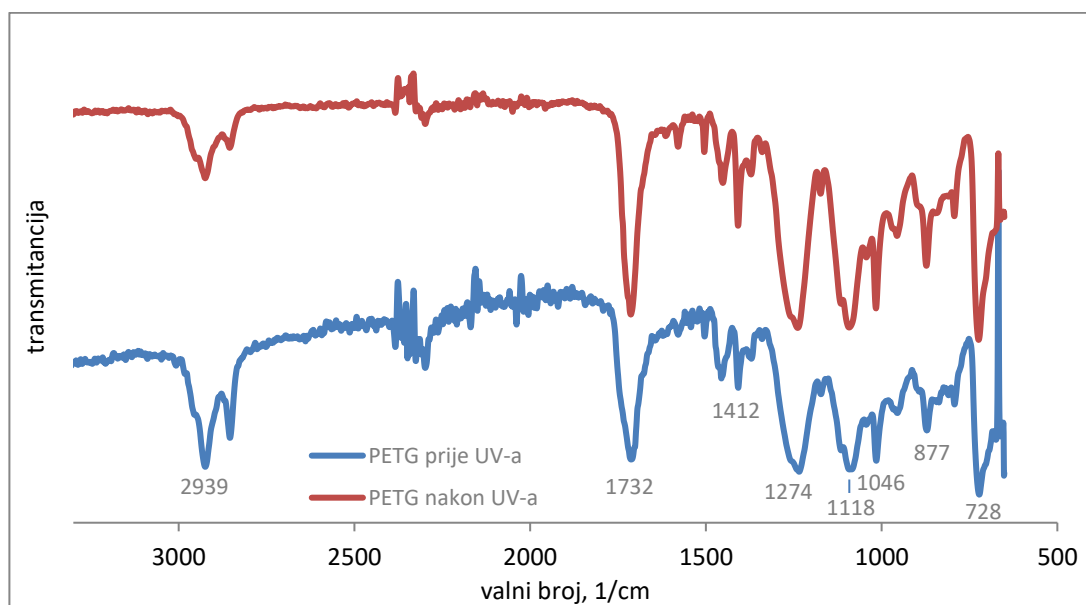
Tablica 6. Detektirane veze u IR-spektru PLA:

Materijal	Valni broj, 1/cm	Detektirana veza ili skupina
PLA	2949	C – H (istezanje veze u metilnoj skupini)
	1755	C = O (istezanje u esterskoj skupini (–COO))
	1461	C – H (savijanje u metilnoj skupini)
	1186, 1091	O = C – O (istezanje u esterskoj skupini)
	877, 766	C – H (savijanje)

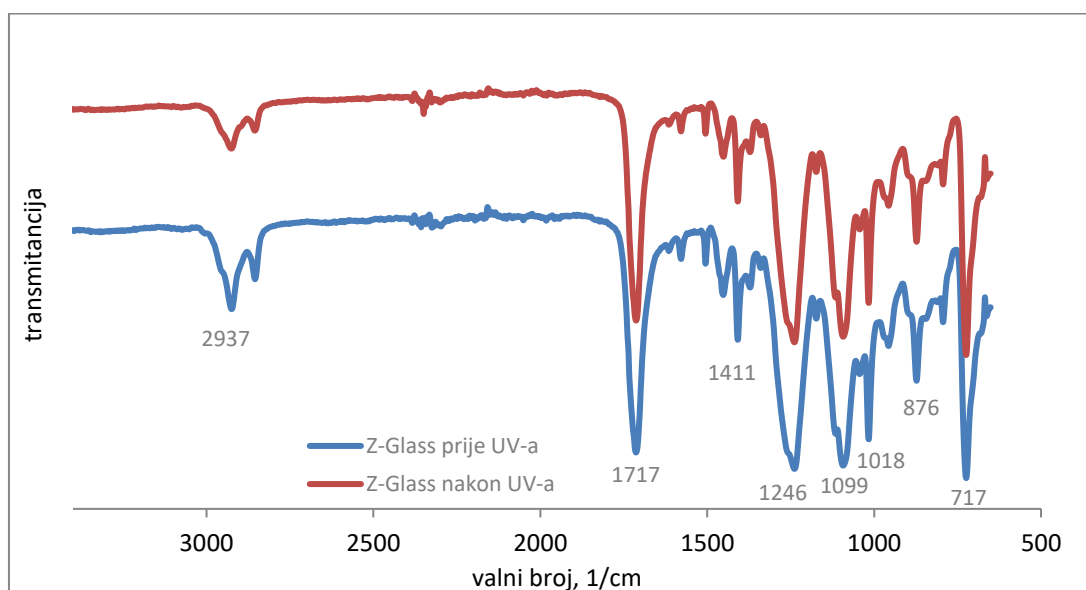
U PLA nije detektirana nijedna veza koja nije bila očekivana. Rezultati FT-IR-a ne pokazuju razlike u materijalu prije i nakon starenja, što sugerira da je PLA otporan na zračenje. Može se primijetiti kako vrpca koja označava istežanje C – H veze (na 2949 cm⁻¹) nije toliko izražena kao za istu vezu u polietilenu. To se može objasniti činjenicom da je ova veza u PE-u prisutna u puno većoj količini nego u PLA.

5.2.4. Infracrveni spektar materijala baziranih na poli(etilen-tereftalatu) obogaćenom glikolom

PETG se sastoji od C = O i C = C veze unutar dimetil-tereftalata, C – O i O – H veze unutar etilen-glikola i CHDM-a te naravno C – H veze. Na Slikama 27 i 28 prikazani su spektri dvaju materijala, PETG-a i Z-Glassa koji su bazirani na ovom polimeru. U Tablici 7 navedene su detektirane skupine.



Slika 27. Usporedba IR-spektara PETG-a.



Slika 28. Usporedba IR-spektara Z-Glassa.

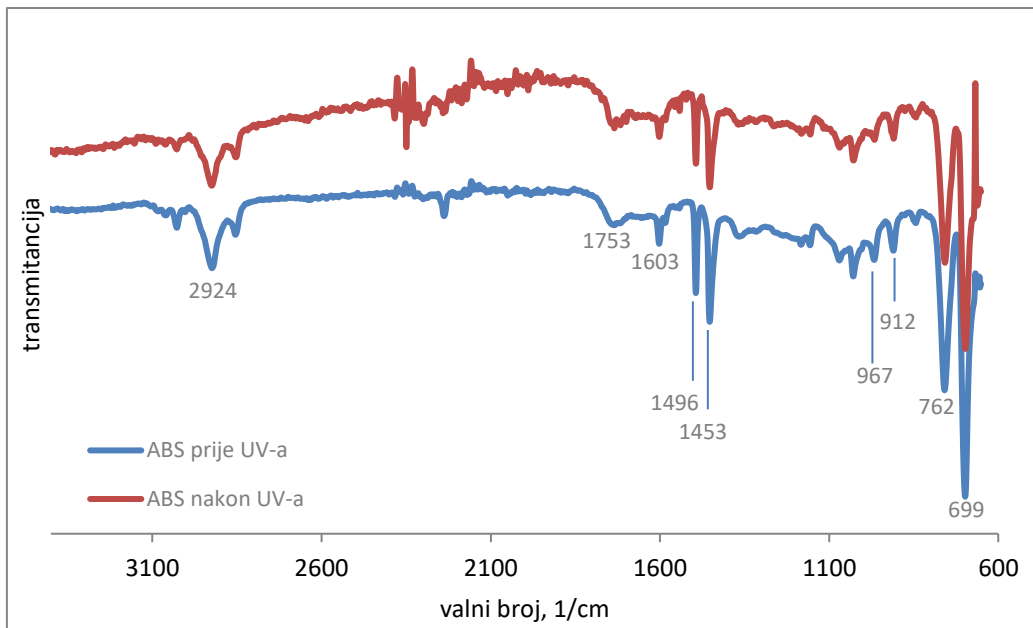
Tablica 7. Detektirane veze u IR-spektru materijala baziranih na PETG-u:

Materijal	Valni broj, 1/cm	Detektirana veza ili skupina
PETG	2939	C – H (istezanje veze u prstenu dimetil-tereftalata)
	1732	C = O (istezanje u dimetil-tereftalatu)
	1412	aromatska skupina (istezanje prstena u dimetil-tereftalatu)
	1274 – 1046	C – O (istezanje u etilen-glikolu i CHDM-u)
	877	C = C (savijanje u prstenu dimetil-tereftalata)
	728	C – H (uvijanje)
	Z-Glass	2937
1717		C = O (istezanje u dimetil-tereftalatu)
1411		aromatska skupina (istezanje prstena u dimetil-tereftalatu)
1264 – 1018		C – O (istezanje u etilen-glikolu i CHDM-u)
876		C = C (savijanje u prstenu dimetil-tereftalata)
717		C – H (uvijanje)

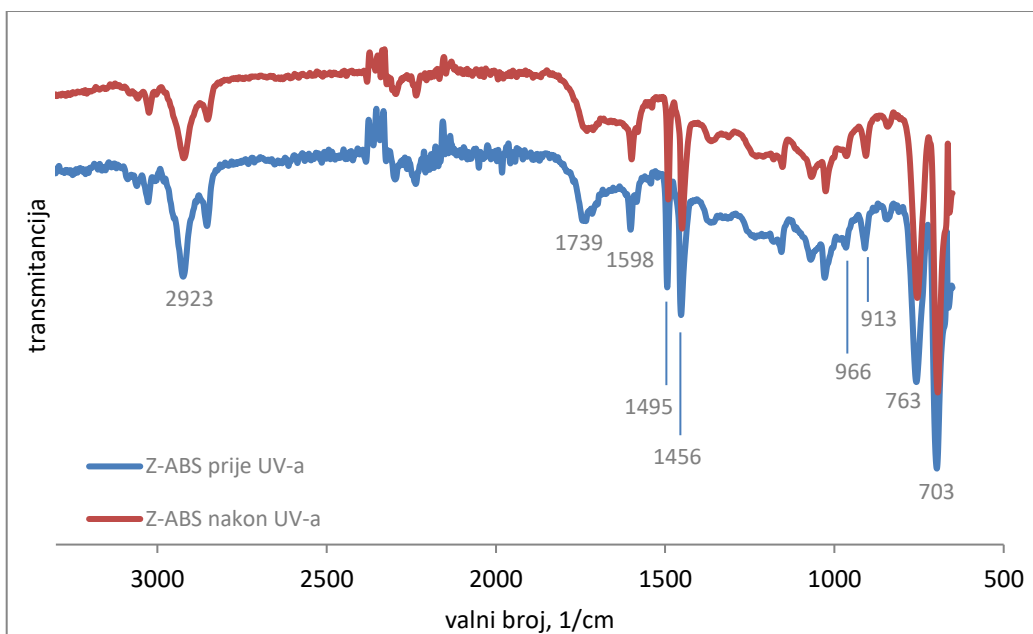
Oba materijala neznajno su se promijenila nakon starenja, što sugerira da su materijali otporni na UV-zračenje. Krivulje materijala su međusobno slične, što je i očekivano s obzirom da su materijali bazirani na istom polimeru. Također, nije detektirana nijedna veza koja nije bila očekivana.

5.2.5. Infracrveni spektar materijala baziranih na akrilonitril/butadien/stirenu

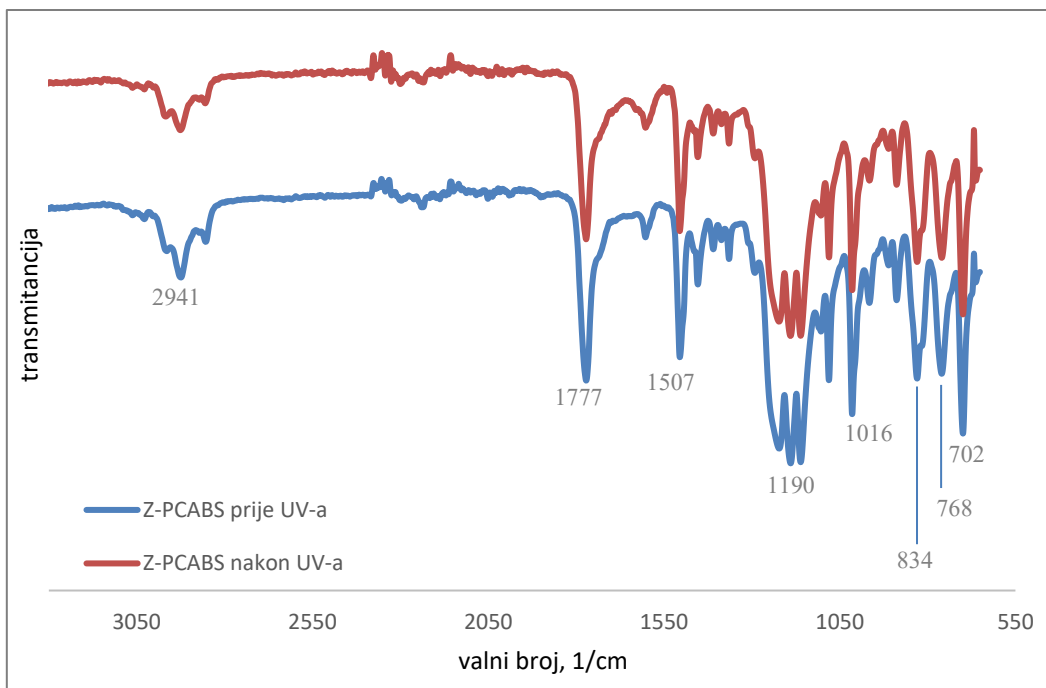
Monomeri ovog polimera su akrilonitril ($\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{N}$) i već spomenuti butadien ($\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$) i stiren ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$). Na Slikama 29, 30, 31 i 32 prikazani su spektri materijala baziranih na ovom polimeru: ABS-a, Z-ABS-a, Z-PCABS-a i Z-ULTRAT-a. U Tablici 8 naznačene su detektirane veze u materijalu.



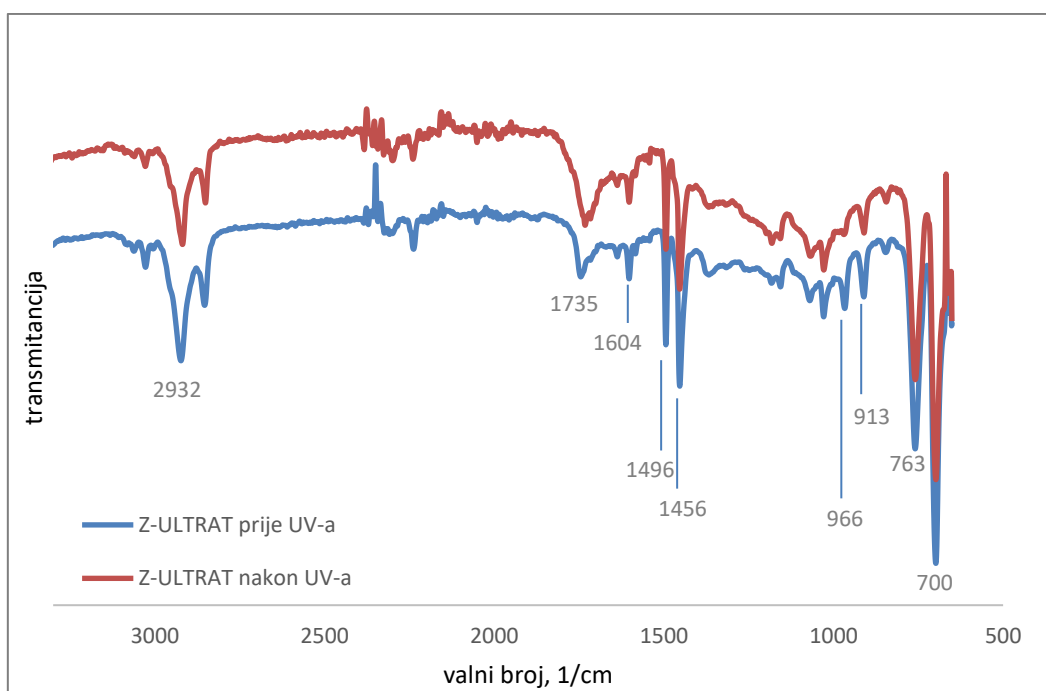
Slika 29. Usporedba IR-spektara ABS-a.



Slika 30. Usporedba IR-spektara Z-ABS-a.



Slika 31. Usporedba IR-spektara Z-PCABS-a.



Slika 32. Usporedba IR-spektara Z-ULTRAT-a.

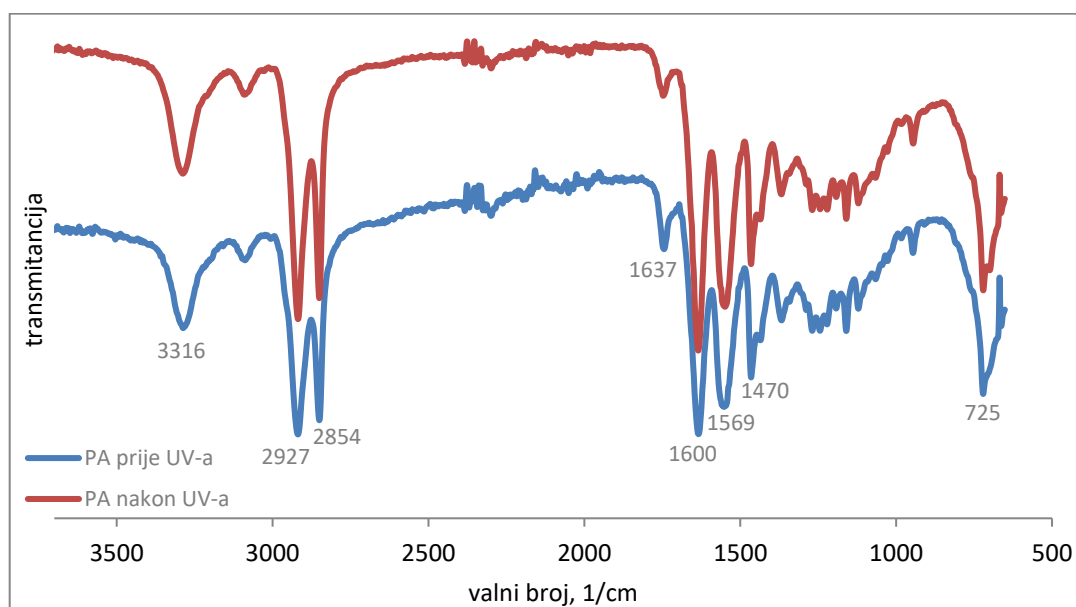
Tablica 8. Detektirane veze u IR-spektru materijala baziranih na ABS-u:

Materijal	Valni broj, 1/cm	Detektirana veza ili skupina
ABS	2924	C – H (istezanje veze)
	1753	C = O (istezanje)
	1603 – 1453	aromska skupina (istezanje prstena u stirenu)
	967	C = C (savijanje u prstenu stirena)
	912	C = C (savijanje u butadienskom dijelu)
	762, 699	C – H (savijanje)
Z-ABS	2923	C – H (istezanje)
	1739	C = O (istezanje)
	1598 – 1456	aromska skupina (istezanje prstena u stirenu)
	966	C = C (savijanje u prstenu stirena)
	913	C = C (savijanje u butadienskom dijelu)
	763, 703	C – H (savijanje)
Z-PCABS	2941	C – H (istezanje)
	1777	C = O (istezanje u polikarbonatnom dijelu)
	1507	aromska skupina (istezanje prstena u stirenu)
	1190	O = C – O (deformacija u polikarbonatnom dijelu)
	1016	C = C (savijanje u prstenu stirena)
	834	C = C (savijanje u butadienu)
	768, 702	C – H (savijanje)
Z-ULTRAT	2932	C – H (istezanje)
	1735	C = O (istezanje)
	1604 – 1456	aromska skupina (istezanje prstena u stirenu)
	966	C = C (savijanje u prstenu stirena)
	913	C = C (savijanje u butadienu)
	763, 700	C – H (savijanje)

Krivulje svih materijala neznajno su se promijenile nakon starenja. Gledajući materijale međusobno, može se primijetiti kako su ABS, Z-ABS i Z-ULTRAT vrlo sličnih krivulja, dok je Z-PCABS različit, što se i moglo očekivati s obzirom da su se u ovom materijalu miješali ABS i PC. U svim materijalima detektirana je C = O veza, i to prije starenja, što sugerira da je u materijalima prisutan spoj s kisikom.

5.2.6. Infracrveni spektar poliamida

Poliamid ima N – H, C = O, C – H i, ukoliko se radi o aromatskom poliamidu, C = C vezu unutar prstena. Rezultati analize prikazani su na Slici 33 i u Tablici 9.



Slika 33. Usporedba IR-spektara PA.

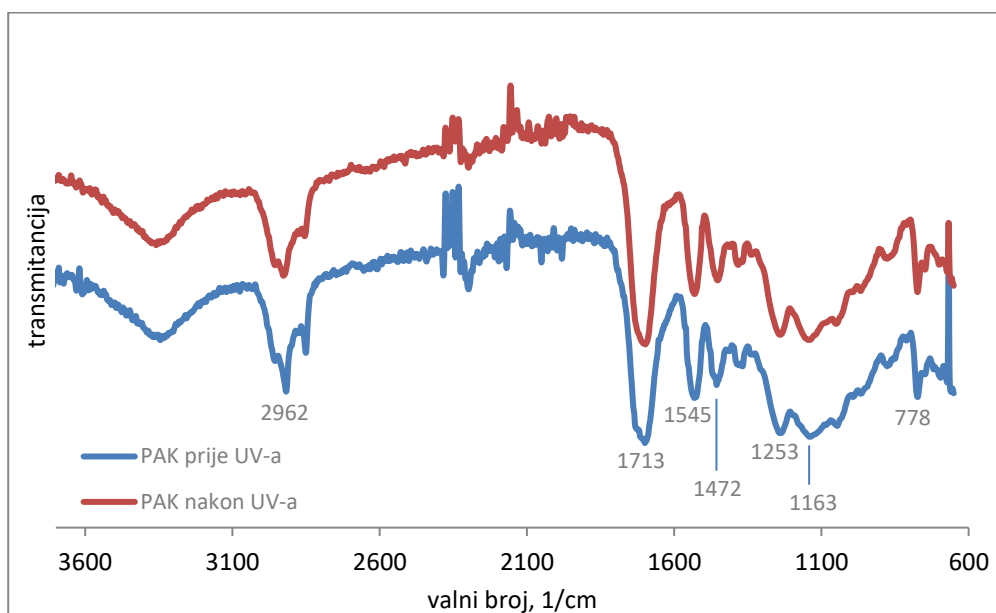
Tablica 9. Detektirane veze u IR-spektru PA:

Materijal	Valni broj, 1/cm	Detektirana veza ili skupina
PA	3316	N – H (istezanje veze)
	2927, 2854	C – H (istezanje u metilnoj, odnosno metilenskoj skupini)
	1637, 1600	C = O (istezanje u amidnoj skupini)
	1569	N – H (savijanje)
	1470	C – H (strižna vibracija u metilenskoj skupini)
	725	C – H (savijanje)

Na FT-IR-u nije detektirana nijedna skupina koja nije bila očekivana, tj. koja nije prisutna u strukturi PA. Vrpca s vrhom u 3316 cm^{-1} i njezina prateća vrpca (tzv. rame) s vrhom u 3089 cm^{-1} pokazuju da je ispitani materijal alifatski, sekundarni amid (znači da se jedan atom dušika veže s dvama atomima ugljika). Neznačajna razlika između krivulja upućuje na otpornost materijala na UV-zračenje.

5.2.7. Infracrveni spektar poliakrilata

Poliakrilat sadrži C – H, C – O i C = O vezu, stoga se očekuje da će te veze biti detektirane na FT-IR-u. Rezultati analize prikazani su na Slici 34 i u Tablici 10.



Slika 34. Usporedba IR-spektara PAK-a.

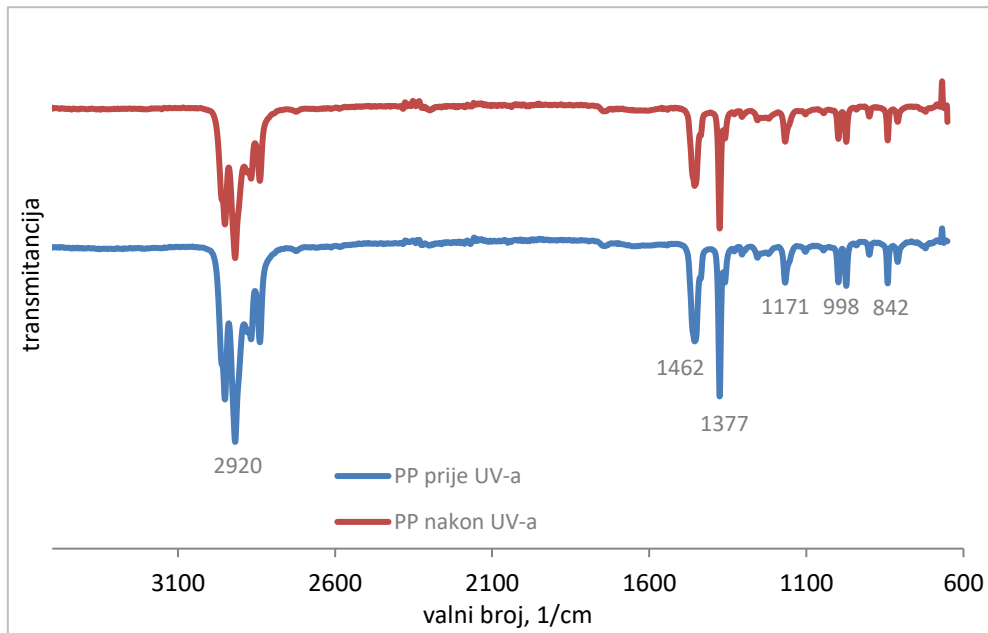
Tablica 10. Detektirane veze u IR-spektaru PAK-a:

Materijal	Valni broj, 1/cm	Detektirana veza ili skupina
PAK	2962	C – H (istezanje veze u metilnoj skupini)
	1713	C = O (istezanje u esterskoj skupini)
	1545	N – O (istezanje)
	1472	C – H (savijanje u metilenskoj skupini)
	1253, 1163	C – O (istezanje u esterskoj skupini)
	778	C – H (savijanje)

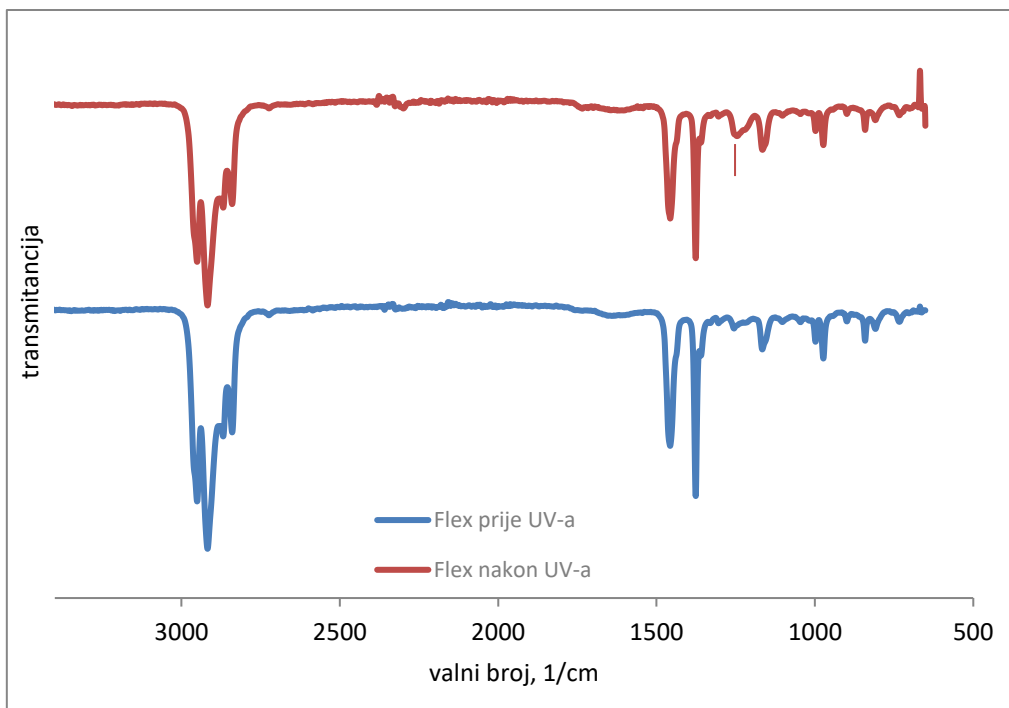
Između krivulja materijala prije i nakon starenja nema značajne razlike, što sugerira da je otpornost na UV-zračenje, koja je navedena u opisu materijala, istinita. Međutim, detektirana je veza koja nije prisutna u strukturi materijala, N – O veza, što upućuje na dodatak aditiva.

5.2.8. Infracrveni spektar materijala baziranih na polipropilenu

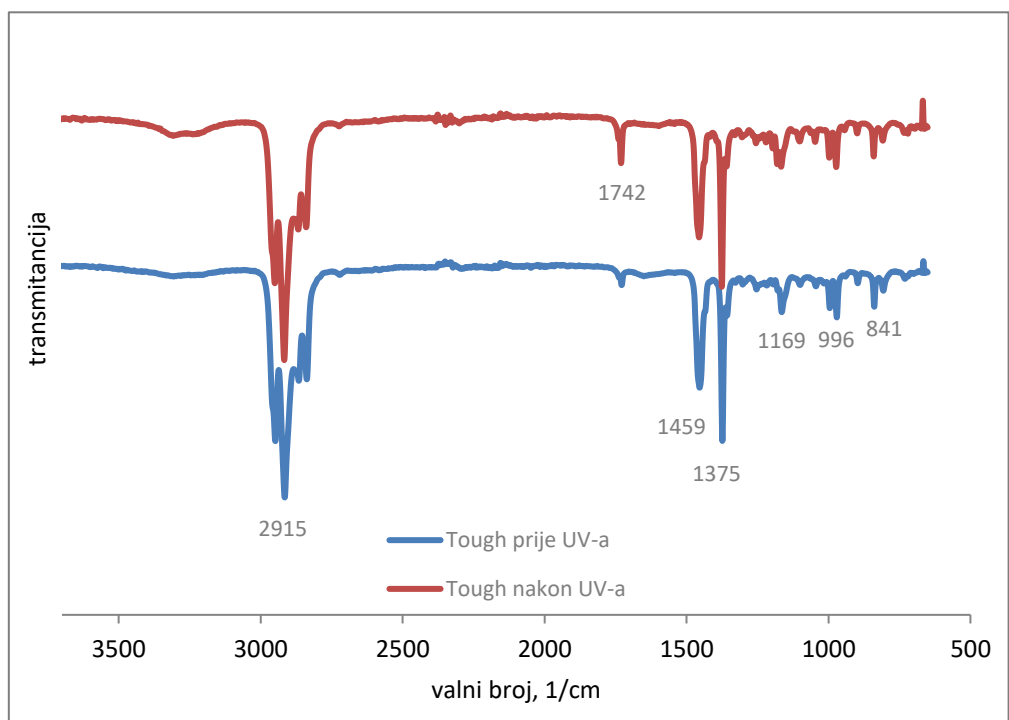
PP se sastoji od C – C i C – H veza. Na Slikama 35, 36 i 37 mogu se vidjeti rezultati triju materijala baziranih na ovom polimeru: PP-a, Flexa i Tougha, a veze koje su detektirane navedene su u Tablici 11.



Slika 35. Usporedba IR-spektara PP-a.



Slika 36. Usporedba IR-spektara Flexa.



Slika 37. Usporedba IR-spektara Tougha.

Tablica 11. Detektirane veze u IR-spektru materijala baziranih na PP-u:

Materijal	Valni broj, 1/cm	Detektirana veza ili skupina
PP	2920	C – H (istezanje veze u metilnoj skupini)
	1462	C – H (uvijanje u metilenskoj skupini)
	1377	C – H (uvijanje u metilnoj skupini)
	1171	C – H (asimetrična deformacija)
	998	C = C (savijanje)
	842	C – H (savijanje)
Flex	2923	C – H (istezanje u metilnoj skupini)
	1462	C – H (uvijanje u metilenskoj skupini)
	1377	C – H (uvijanje u metilnoj skupini)
	1262 (nakon UV-a)	C – O – C (istezanje)
	1170	C – H (asimetrična deformacija)
	976	C = C (savijanje)
Tough	2915	C – H (istezanje u metilnoj skupini)
	1742 (nakon UV-a)	C = O (istezanje u karbonilnoj skupini)
	1459	C – H (uvijanje u metilenskoj skupini)
	1375	C – H (uvijanje u metilnoj skupini)
	1169	C – H (asimetrična deformacija)
	996	C = C (savijanje)
	841	C – H (savijanje)

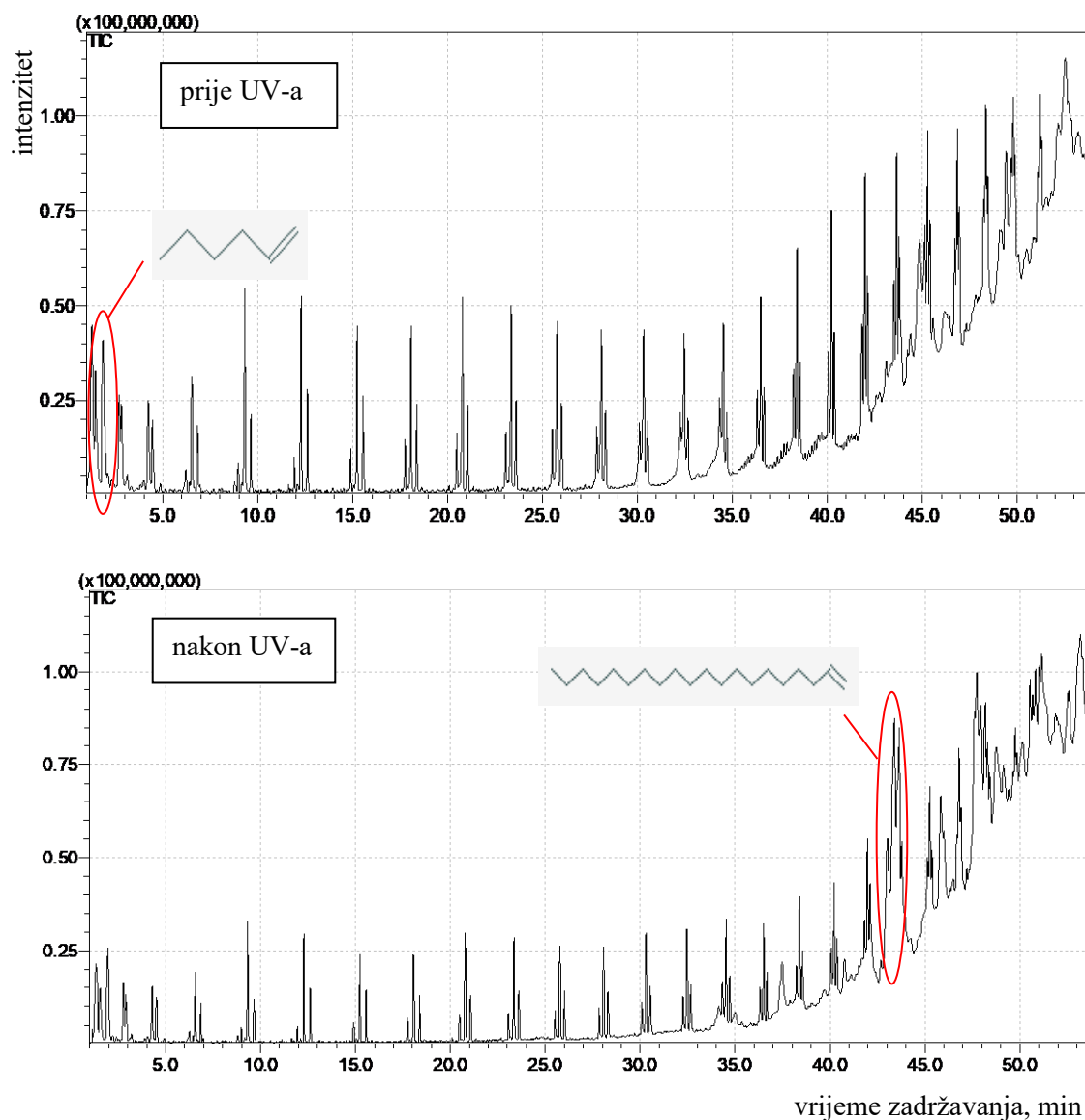
Rezultati PP-a ne pokazuju razliku prije i nakon UV-zračenja, dok se kod Flexa i Tougha vidi mala razlika u omjeru visine vrpce zbog čega su na krivulji nakon starenja vidljivije vrpce 1262 cm^{-1} za Flex i 1742 cm^{-1} za Tough. Obje vrpce detektirane su kao veze između ugljika i kisika, elementa koji nije prisutan u strukturi polipropilena. Rezultati upućuju da su materijalima dodani aditivi, pogotovo kad se uzme u obzir da je čisti polipropilen podložan oksidaciji pa mu se moraju dodati aditivi koji umanjuju ovo negativno svojstvo [44]. Rast vrpce na 1262 cm^{-1} za Flex i na 1742 cm^{-1} za Tough sugerira da je starenjem došlo do reakcije s kisikom iz okoline. Osim ovih neočekivanih veza s kisikom, još je detektirana C = C veza. Za nju se može pretpostaviti da je detektirana jer se dio propilena (koji kao samostalan spoj ima dvostruku vezu između ugljika) vjerojatno nije polimerizirao.

5.3. Kvalitativna i kvantitativna analiza na Py-GC/MS-u

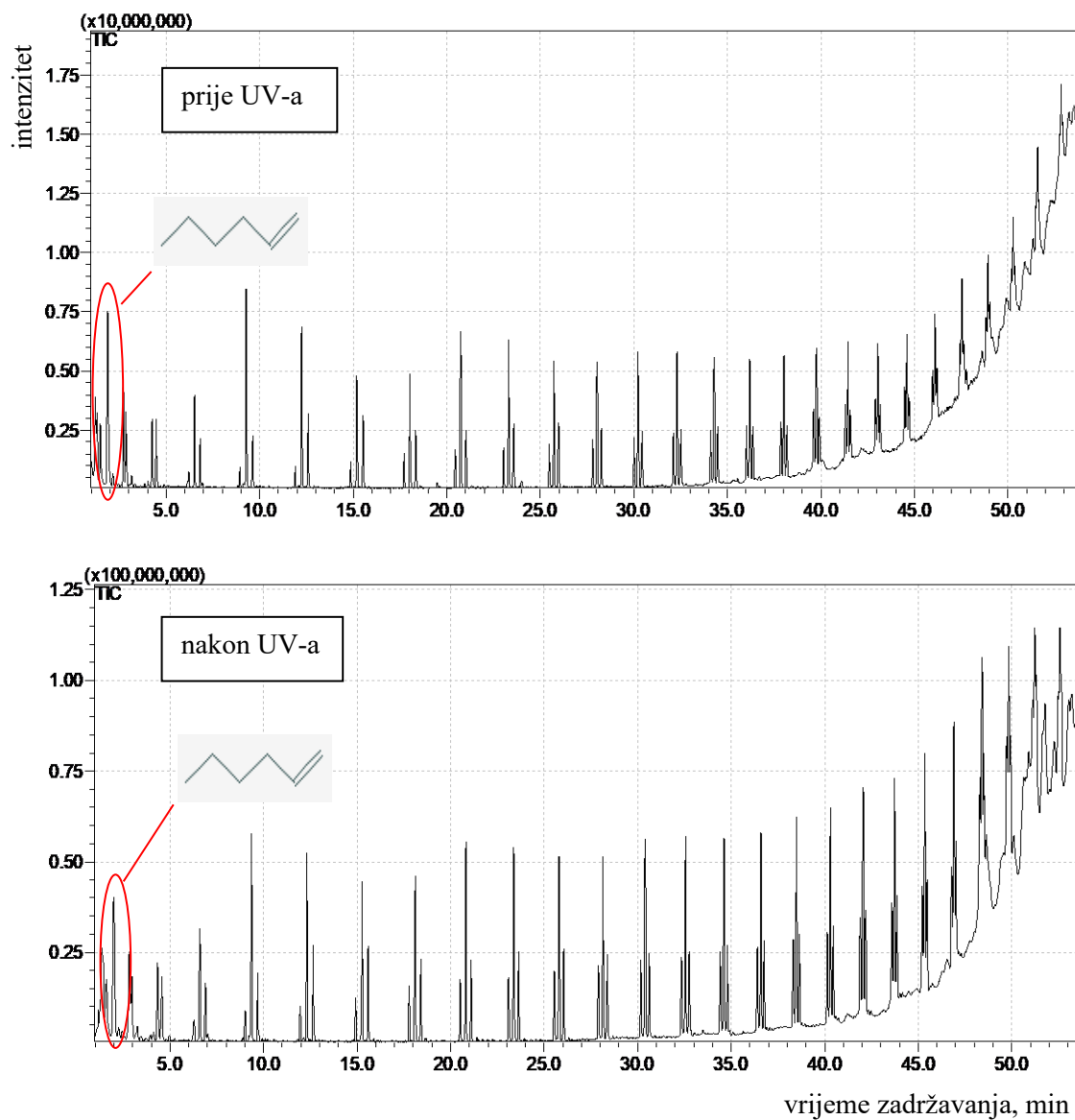
Kao i FT-IR analiza, pirolitičko-plinska kromatografija s masenom spektrometrijom napravljena je prije i nakon ubrzanog starenja polimera, također kako bi se provjerile moguće promjene u strukturi materijala. Svaki je materijal okarakteriziran odgovarajućim pirogramom prije i nakon starenja (UV-a). U tablicama je navedeno 10 najzastupljenijih spojeva koji su identificirani na svakom pojedinom pirogramu. Svaka je grupa materijala uspoređena s literaturnim podacima za Py-GC/MS istog materijala koji se koristi u ostale industrijske svrhe (nadalje u tekstu „industrijski materijal“). Ova je usporedba napravljena kako bi se vidjele razlike u sastavu između industrijskog materijala i materijala koji se koristi za 3D-ispis. Literaturni su podatci prikazani u sivom stupcu. Deset najzastupljenijih spojeva iz literaturnih podataka navedeni su prema padajućem udjelu u materijalu, a nakon njih povučena je deblja crna linija. Ispod nje mogu biti napisani udjeli još nekih spojeva (koji su identificirani u drugim materijalima), što znači da su ti spojevi identificirani i u industrijskom materijalu, ali nisu među 10 najzastupljenijih. Isti se princip primjenjuje za svaki materijal (stupac u tablici). Tako se može dogoditi da iznad crne linije bude više od 10 spojeva (10 najzastupljenijih + oni koji su još identificirani). Crtica (-) znači da određeni spoj nije identificiran u materijalu, a kosa crta (/) znači da nema dostupnih literaturnih podataka. Identificirani spojevi u tablicama navedeni su sa svojom kemijskom formulom i omjerom mase i naboja (m/z), masenim udjelom u materijalu (w), odnosno površinskim udjelom signala tih spojeva na pirogramu (w_A) te vremenom zadržavanja unutar kromatografske kolone (t).

5.3.1. Pirogram polietilena

Na Slikama 38 i 39 dana je usporedba pirograma materijala PE-LD i PE-HD prije i nakon starenja. Identificirani spojevi navedeni su u Tablici 12, kao i literaturni podatci za materijal koji se koristi u ostale industrijske svrhe. Industrijski materijal podvrgnut je pirolizi pri 600 °C, a za kromatografiju korištena je Carbowax kolona prema temperaturnom programu: 40 °C/ 2 °C min⁻¹/ 240 °C [33].



Slika 38. Usporedba pirograma PE-LD-a (zaokružen je signal najzastupljenijeg spoja i prikazana njegova struktura).



Slika 39. Usporedba pirograma PE-HD-a. (zaokružen je signal najzastupljenijeg spoja i prikazana njegova struktura).

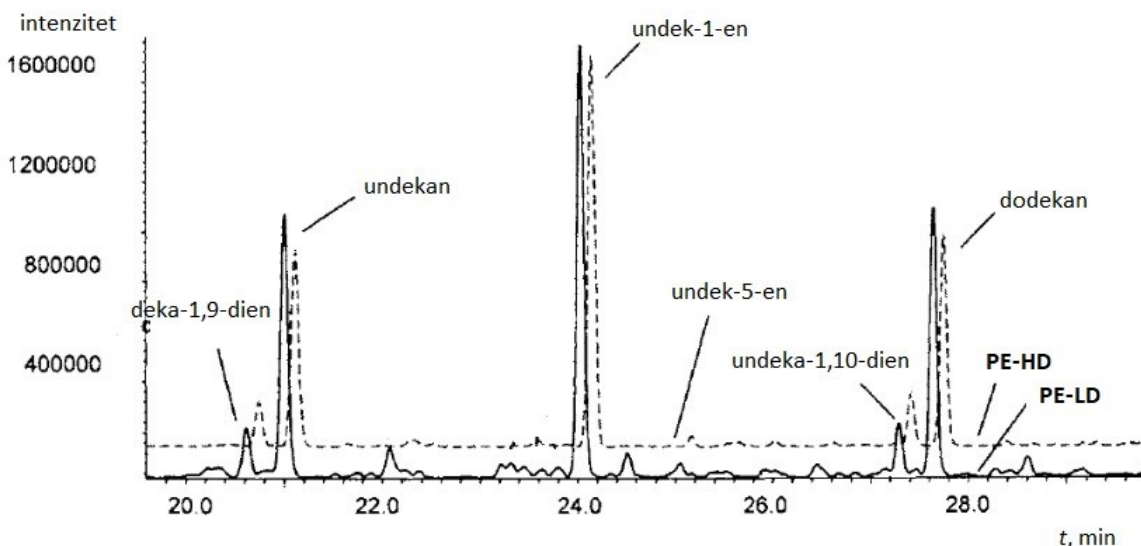
Tablica 12. Identificirani spojevi na pirogramima polietilena:

Naziv	Formula	m/z	PE-HD [33]		PE-LD prije UV-a		PE-LD nakon UV-a		PE-HD prije UV-a		PE-HD nakon UV-a	
			t, min	w _A , %	t, min	w, %	t, min	w, %	t, min	w, %	t, min	w, %
propen	C ₃ H ₆	39	4,61	4,69	-	-	-	-	-	-	-	-
pentakos-1-en	C ₂₅ H ₅₀	43	100,89	4,06	-	-	-	-	-	-	-	-
trikos-1-en	C ₂₃ H ₄₆	43	92,53	2,96	-	-	-	-	41,44	2,03	-	-
dokos-1-en	C ₂₂ H ₄₄	97	88,10	2,72	-	-	-	-	-	-	-	-
nonadek-1-en	C ₁₉ H ₃₈	43	73,61	2,74	-	-	-	-	-	-	-	-
ikos-1-en	C ₂₀ H ₄₀	97	78,65	2,63	48,35	2,74	43,39	6,85	-	-	52,59	3,50
heks-1-en	C ₆ H ₁₂	41	5,53	2,61	1,86	6,38	1,95	4,32	1,87	7,16	1,99	5,74
oktadek-1-en	C ₁₈ H ₃₆	43	68,33	2,56	-	-	30,31	1,20	32,31	2,07	-	-
henikos-1-en	C ₂₁ H ₄₂	43	83,48	2,54	-	-	-	-	-	-	-	-
dek-1-en	C ₁₀ H ₂₀	41	17,80	2,49	9,32	2,35	9,33	1,62	-	-	9,36	2,53
etilciklopropan	C ₅ H ₁₀	42	-	-	1,45	4,51	1,55	2,90	1,48	2,85	-	-
2,2-dimetiloksa ciklobutan	C ₅ H ₁₀ O	43	-	-	1,27	3,79	-	-	1,30	2,58	-	-
henikosan	C ₂₁ H ₄₄	57	-	-	43,79	2,72	45,37	1,65	-	-	48,51	2,94
3-metilheksan	C ₇ H ₁₆	43	-	-	2,82	2,56	-	-	-	-	-	-
hept-1-en	C ₇ H ₁₄	41	6,67	1,48	2,69	2,41	2,78	1,88	2,72	3,00	-	-
hentetrakontan-1-ol	C ₄₁ H ₈₄ O	69	-	-	49,42	2,40	-	-	-	-	-	-
(Z)-trikos-9-en	C ₂₃ H ₄₆	83	-	-	41,98	2,39	40,20	1,35	-	-	42,06	2,23

Tablica 12. (nastavak)

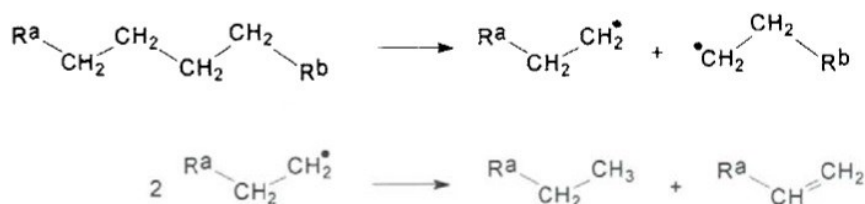
Naziv	Formula	m/z	PE-HD [33]		PE-LD prije UV-a		PE-LD nakon UV-a		PE-HD prije UV-a		PE-HD nakon UV-a	
			t, min	w _A , %	t, min	w, %	t, min	w, %	t, min	w, %	t, min	w, %
tetratetrakontan	C ₄₄ H ₉₀	57	-	-	42,12	2,36	42,10	2,20	46,21	1,48	43,86	1,96
di-tert-butil-nitroksid	C ₈ H ₁₈ NO	41	-	-	-	-	1,34	5,85	-	-	-	-
1,2,3,5-tetraizopropil cikloheksan	C ₁₈ H ₃₆	69	-	-	-	-	45,83	5,84	-	-	-	-
heksatriakontan	C ₃₆ H ₇₄	71	-	-	45,40	1,61	51,14	4,31	-	-	47,02	2,28
biciklo[8.4.0] tetradekan	C ₁₄ H ₂₆	82	-	-	-	-	47,6	3,55	-	-	-	-
ciklopropan	C ₃ H ₆	29	-	-	1,20	1,68	-	-	1,22	4,52	-	-
1-heptil-2-metilciklopropan	C ₁₁ H ₂₂	41	-	-	-	-	-	-	9,28	3,58	-	-
heptan	C ₇ H ₁₆	43	6,03	1,69	-	-	2,91	1,89	2,85	2,76	-	-
oktilciklopropan	C ₁₁ H ₂₂	41	-	-	-	-	-	-	12,25	2,69	-	-
oktan	C ₈ H ₁₈	43	7,68	1,02	4,46	2,28	-	-	4,47	2,51	-	-
pentadek-1-en	C ₁₅ H ₃₀	41	50,89	2,40	-	-	-	-	20,74	2,48	-	-
tetrakosan-1-ol	C ₂₄ H ₅₀ O	97	-	-	43,67	2,14	45,25	2,04	51,59	2,29	46,91	2,48
heksakos-9-en	C ₂₆ H ₅₂	97	-	-	-	-	-	-	-	-	45,36	2,42
triakontan	C ₃₀ H ₆₂	71	-	-	49,90	1,56	-	-	-	-	51,32	2,26
tetrakosan	C ₂₄ H ₅₀	71	94,38	1,38	46,95	2,19	-	-	-	-	49,94	2,20

U literaturi je navedeno da su pirogrami polietilena niske, odnosno visoke gustoće vrlo slični, stoga se u ovom slučaju oba materijala namijenjena 3D-ispisu, i PE-LD i PE-HD, mogu usporediti s PE-HD-om za ostale industrijske svrhe. Navedeno je da se pirogrami razlikuju po tome što je vrijeme zadržavanja za isti spoj kod PE-HD-a nešto veće nego kod PE-LD-a (Slika 40). To se može primijetiti i za PE-LD i PE-HD koji su analizirani u ovom radu. Vremena zadržavanja istog spoja razlikuju se za industrijski, odnosno materijal za 3D-ispis s obzirom da je kromatografija industrijskog materijala provedena pri drukčijim uvjetima nego kromatografija materijala za 3D-ispis. No gledajući samo spojeve, vidi se da je materijal koji se koristio za 3D-ispis donekle sličan industrijskom materijalu. Spojevi koji su nastali pirolizom industrijskog materijala nerazgranati su aciklički alkani i alkeni (što se može i vidjeti na Slici 40) [33]. To je značajna razlika naprema materijalima za 3D-ispis u kojima se, osim cikličkih ugljikovodika, pojavljuju i spojevi s kisikom te dušikom. Razlog prisutnosti kisika je vjerojatno u samom procesu polimerizacije – etilen se polimerizira pod visokim tlakom u prisustvu kisika i tako nastaje PE-LD, a PE-HD nastaje polimerizacijom kataliziranom određenim spojem metala: aluminijski i ugljikovodika, titanijevog(IV) klorida ili metalnim oksidom [33]. Ovakvi rezultati upotpunjuju rezultate FT-IR analize PE-HD-a gdje se također pokazao kisik, ali nakon starenja. Sada se može zaključiti da je veza s kisikom na FT-IR-u detektirana zbog procesa polimerizacije, ali i reakcije s okolnim zrakom na što upućuje izraženija vrpca nakon starenja.



Slika 40. Pomak vremena zadržavanja (t) između PE-LD-a i PE-HD-a [33].

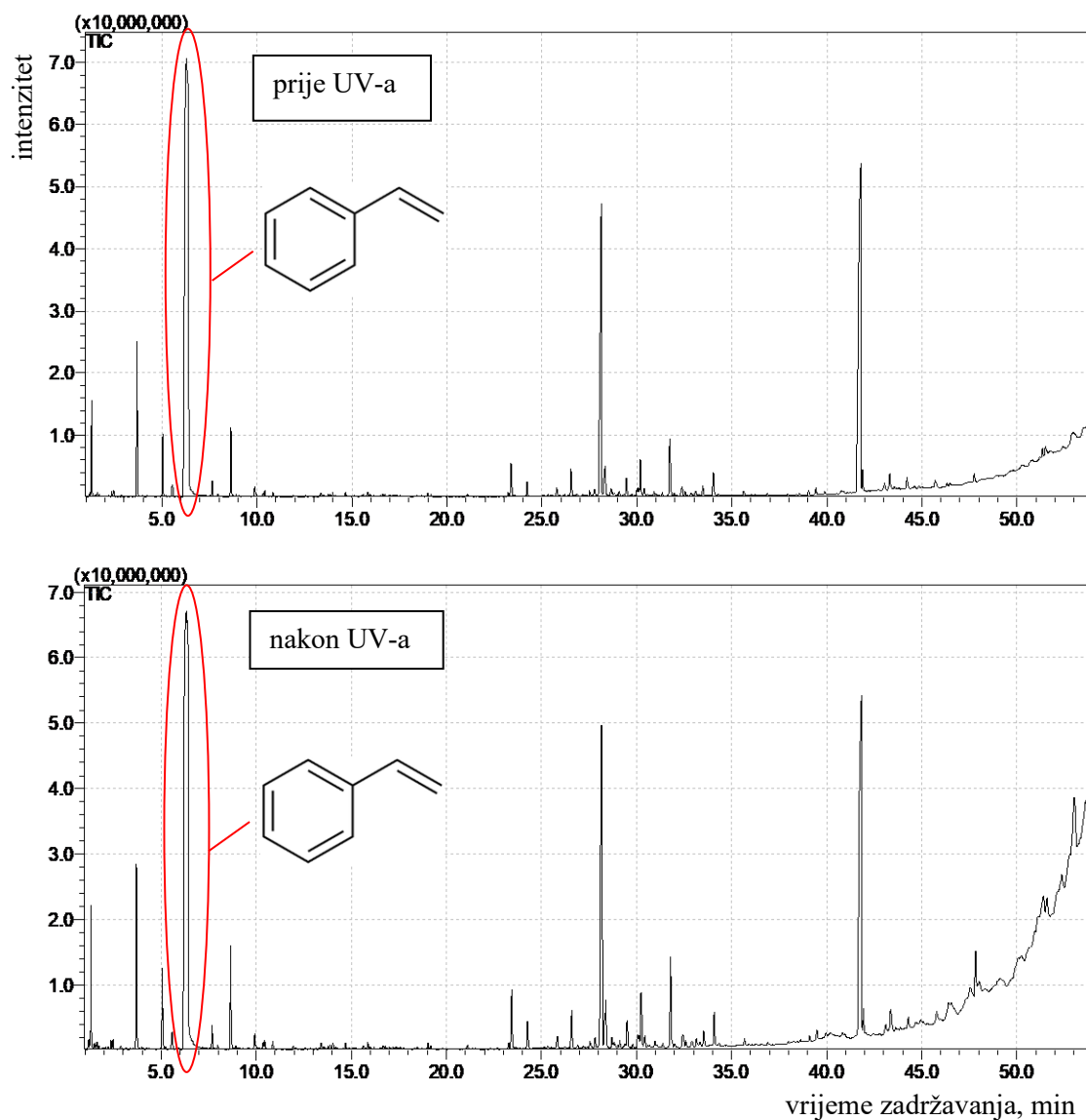
Nadalje, na pirogramima (svim pirogramima unutar rada) uočava se podizanje bazne linije prema kraju x -osi. To je česta pojava u kromatografiji uzrokovana propuštanjem stacionarne faze kolone ili nestalnom temperaturom kolone. Podizanje ne utječe na površinu signala, stoga se može zanemariti. Na usporedbi pirograma PE-LD-a vidi se da su signali povećanog intenziteta prije, a smanjenog nakon starenja, dok je kod PE-HD-a obrnuto. Takvi rezultati upućuju na to da je PE-LD podložniji razgradnji u uvjetima koji su vladali tijekom procesa starenja u laboratorijskoj komori (primarno UV-zračenje). Razlog stabilnosti PE-HD-a može biti u strukturi polimera – PE-HD ima kristalnu strukturu koja ima jače međumolekulske sile pa je i otporniji na utjecaj zračenja. Sam nastanak pronađenih spojeva jednostavno je objasniti Slikom 41. Uslijed velike toplinske energije koja se stvara tijekom pirolize, polimerni lanac puca na nekom dijelu čime se stvaraju dva manja radikalna lanca. Atom ugljika, koji je radikal u tom lancu, teži pronalasku drugog elektrona kako bi popunio orbitalu i postigao stabilnost, stoga će ili uzeti vodik (tada je produkt alkan, primjerice heptan) ili stvoriti dvostruku vezu sa susjednim ugljikom (tada je produkt alken, primjerice hept-1-en) [33].



Slika 41. Reakcije depolimerizacije polietilena (R^a , odnosno R^b označavaju prvi, odnosno drugi alkilni kraj lanca, točka označava radikal) [33].

5.3.2. Pirogram polistirena visoke žilavosti

Na Slici 42 dana je usporedba pirograma PS-HI-a prije i nakon starenja. Identificirani spojevi zabilježeni su u Tablici 13. Materijal je uspoređen s čistim polistirenom iz literature čiji je Py-GC/MS izveden pod istim uvjetima kao gore navedeni PE-HD (piroliza pri 600 °C, Carbowax kolona i temperaturni program: 40 °C/ 2 °C min⁻¹/ 240 °C) [33].



Slika 42. Usporedba pirograma PS-HI-a (zaokružen je signal najzastupljenijeg spoja i prikazana njegova struktura).

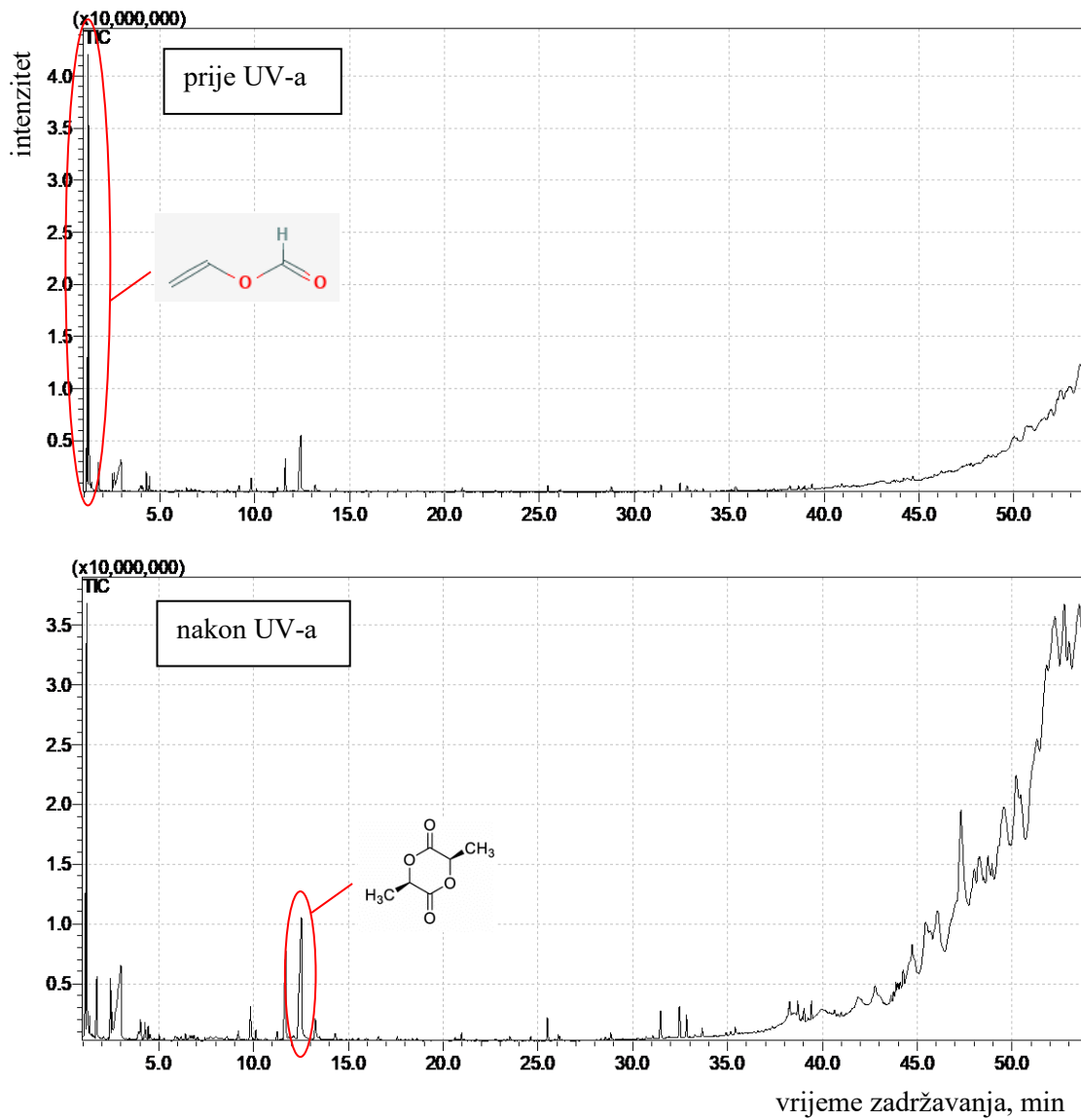
Tablica 13. Identificirani spojevi na pirogramima PS-HI-a:

Naziv	Formula	m/z	PS [33]		PS-HI prije UV-a		PS-HI nakon UV-a	
			t, min	w _A , %	t, min	w, %	t, min	w, %
stiren	C ₈ H ₈	104	32,81	55,06	6,34	32,90	6,41	28,17
stiren dimer	C ₁₆ H ₁₅	91	94,45	23,53	28,13	19,54	28,16	14,27
toluen	C ₇ H ₈	91	17,96	2,93	3,68	8,85	3,70	7,35
2-feniletilstiren	C ₁₆ H ₁₆	117	102,16	2,04	30,18	2,51	30,25	2,86
1,3-difenilheksa-1,5-dien	C ₁₈ H ₁₈	130	115,01	1,63	-	-	-	-
2,5-difenilheksa-1,5-dien	C ₁₈ H ₁₈	130	103,48	1,43	-	-	-	-
1,1'-(1,3-propanil)bis-benzen	C ₁₅ H ₁₆	92	89,37	1,25	26,54	1,21	26,59	1,21
α-metilstiren	C ₉ H ₁₀	118	37,59	1,01	-	-	8,66	2,12
2,4-difenilpent-1-en	C ₁₇ H ₁₈	104	92,24	0,96	-	-	-	-
2-feniletilbenzen	C ₁₄ H ₁₄	91	82,48	0,94	23,38	3,21	23,44	3,88
stiren trimer	C ₂₄ H ₂₄	91	-	-	41,79	7,09	41,85	8,39
buta-1,3-dien	C ₄ H ₆	39	-	-	1,29	2,81	1,31	2,66
3-metilbiciklo[4.2.0]okta-1,3,5-trien	C ₉ H ₁₀	118	-	-	8,63	1,88	-	-
1,4-difenil-2,3-diazabiciklo[2.2.2]okta-2-en	C ₁₈ H ₁₈ N ₂	130	-	-	31,73	1,69	31,80	2,11
1,3-dimetil-3-butenilbenzen	C ₁₂ H ₁₆	105	-	-	28,33	1,68	-	-
pentatriakont-17-en	C ₃₅ H ₇₀	57	-	-	-	-	53,03	2,28
1,54-dibromotetrapentakontan	C ₅₄ H ₁₀₈ Br ₂	57	-	-	-	-	53,04	2,26

Iako se literaturni i eksperimentalni podaci podudaraju u većini spojeva, u PS-u nema spojeva s bromom i dušikom što upućuje na mogućnost da je PS-HI poboljššan dodatkom bromiranih usporivača gorenja. Spoj s bromom je u Tablici 13 naveden samo za materijal nakon starenja, no drugi spoj s bromom identificiran je prije starenja (1-benzil-2-bromociklopropan na $t = 27,77$ min), međutim, imao je premali udio u materijalu ($w = 0,26$ %) da bi bio prikazan u Tablici 13. Ovakvi mali udjeli spojeva s bromom su normalni jer se bromirani usporivači gorenja materijalima dodaju u malom postotku. U takvim su materijalima identificirani i spojevi s dušikom, kao što je slučaj i s ispitivanim materijalom [45]. Na FT-IR analizi detektirane su C = O i C – N veza na objema krivuljama što je sugeriralo dodatak aditiva, ovakvi rezultati pirolize potvrđuju tu sugestiju. U materijalu za 3D-ispis, i prije i nakon starenja identificirani su stiren, osnovni spoj ove vrste materijala, te stiren dimer i stiren trimer, tj. dva, odnosno tri povezana stirena. To su očekivani rezultati. Na pirogramima je vidljivo da ova tri spoja imaju tri najveća signala. Intenzitet signala smanjio se nakon starenja za stiren i stiren dimer, a povećao za stiren trimer, što je u skladu s brojčanim vrijednostima u Tablici 13. Općenito se može reći da PS-HI ne pokazuje značajnu razliku između identificiranih spojeva prije i nakon starenja, kao ni između njihovih masenih udjela. Stabilnost ovog materijala vidjela se i na rezultatima FT-IR analize. Jedan od razloga za to je benzenski prsten, koji je po svojoj aromatskoj prirodi stabilan i ne će se razgraditi na alifatske spojeve čak ni kad je podvrgnut velikoj toplinskoj energiji [33].

5.3.3. Pirogram polilaktida

Na Slici 43 dana je usporedba pirograma PLA materijala, a u Tablici 14 identificirani spojevi. U Tablici 14 također su dani literaturni podaci za industrijski PLA (piroliza je provedena pri 600 °C, upotrijebljena je Carbowax kolona s temperaturnim programom: 40 °C/ 2 °C min⁻¹/ 240 °C) [33].



Slika 43. Usporedba pirograma PLA (zaokružen je signal najzastupljenijeg spoja i prikazana njegova struktura).

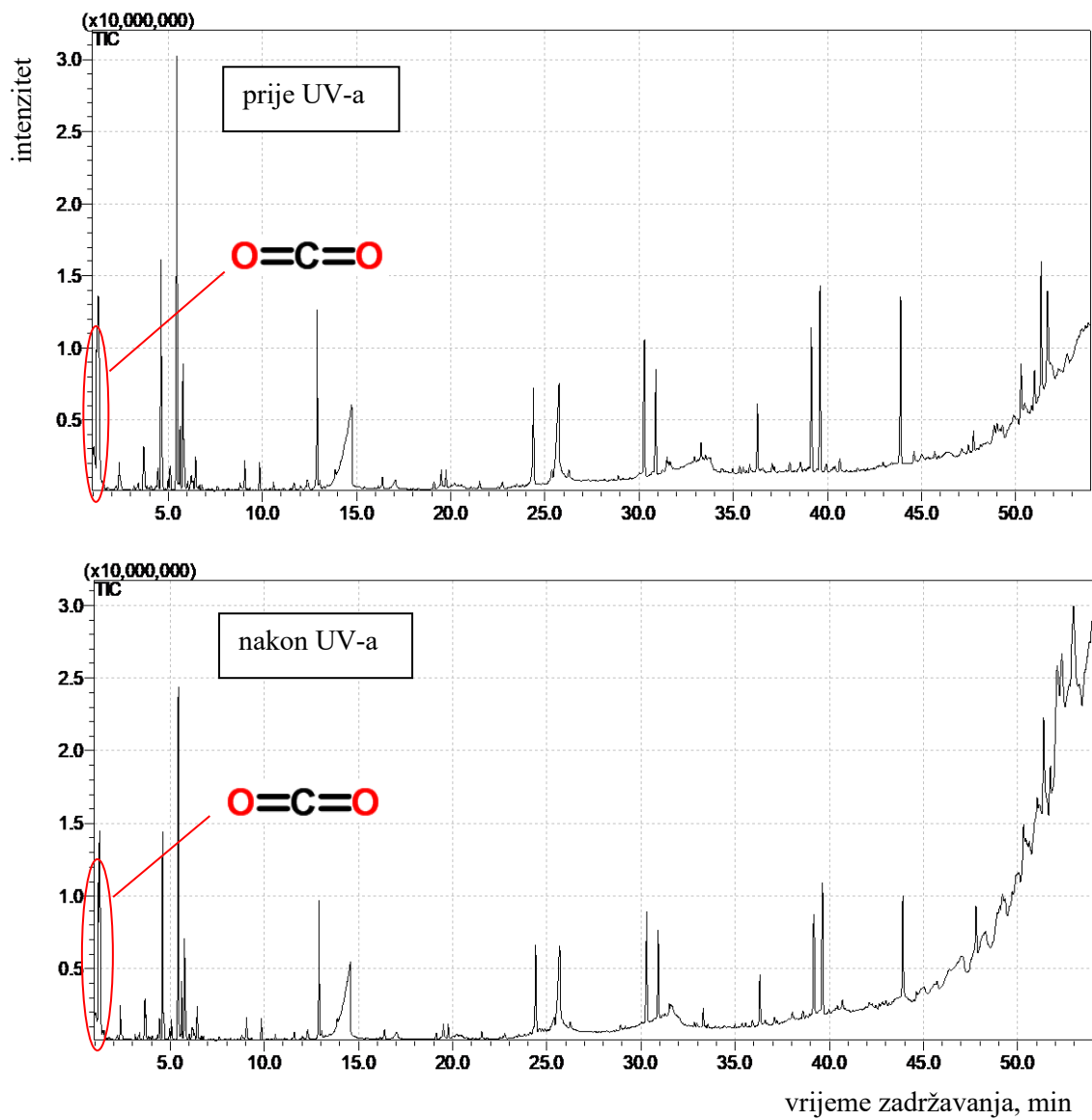
Tablica 14. Identificirani spojevi na pirogramima PLA:

Naziv	Formula	m/z	PLA [33]		PLA prije UV-a		PLA nakon UV-a	
			t, min	w _A , %	t, min	w, %	t, min	w, %
acetaldehid	C ₂ H ₄ O	29	5,88	40,41	-	-	1,20	7,51
ugljikov monoksid	CO	28	4,38	22,92	-	-	-	-
akrilna kiselina	C ₃ H ₄ O ₂	72	56,66	5,81	2,96	10,34	3,01	11,85
propenska kiselina	C ₃ H ₄ O ₂	74	50,73	2,57	-	-	-	-
octena kiselina	C ₂ H ₄ O ₂	43	45,13	2,03	-	-	-	-
2,4,5-trimetil-1,3-dioksolan	C ₆ H ₁₂ O ₂	43	37,06	1,78	4,29	1,27	-	-
2-etil-4-metil-1,3-dioksolan	C ₆ H ₁₂ O ₂	43	37,56	1,32	-	-	-	-
pentan-2,3-dion	C ₅ H ₈ O ₂	43	18,75	0,88	2,50	1,72	2,45	2,28
dodek-1-en	C ₁₂ H ₂₄	43	30,83	0,65	-	-	-	-
vinil format	C ₃ H ₄ O ₂	29	-	-	1,24	29,77	-	-
D-laktidna kiselina	C ₃ H ₆ O ₃	56	-	-	12,42	13,55	12,53	17,21
oksiran	C ₂ H ₄ O	29	-	-	1,15	12,43	-	-
amonijev acetat	C ₂ H ₇ NO ₂	43	-	-	1,77	3,55	1,72	2,58
acetoin	C ₄ H ₈ O ₂	45	-	-	2,59	1,83	-	-
1,2,3,5-tetraizopropilcikloheksan	C ₁₈ H ₃₆	69	-	-	52,44	1,48	44,61	1,14
etoksieten	C ₄ H ₈ O	44	-	-	9,81	1,25	9,85	1,38
hentetrakontan-1-ol	C ₄₁ H ₈₄ O	69	-	-	52,93	0,92	47,30	8,54
glioksilna kiselina	C ₂ H ₂ O ₃	44	-	-	-	-	1,12	4,75
1,54-dibromotetrapentakontan	C ₅₄ H ₁₀₈ Br ₂	69	-	-	53,48	1,10	52,77	3,63
(E)-5,6-dimetiltetrahidropiran-2-on	C ₇ H ₁₂ O ₂	56	-	-	13,18	1,11	13,27	1,41

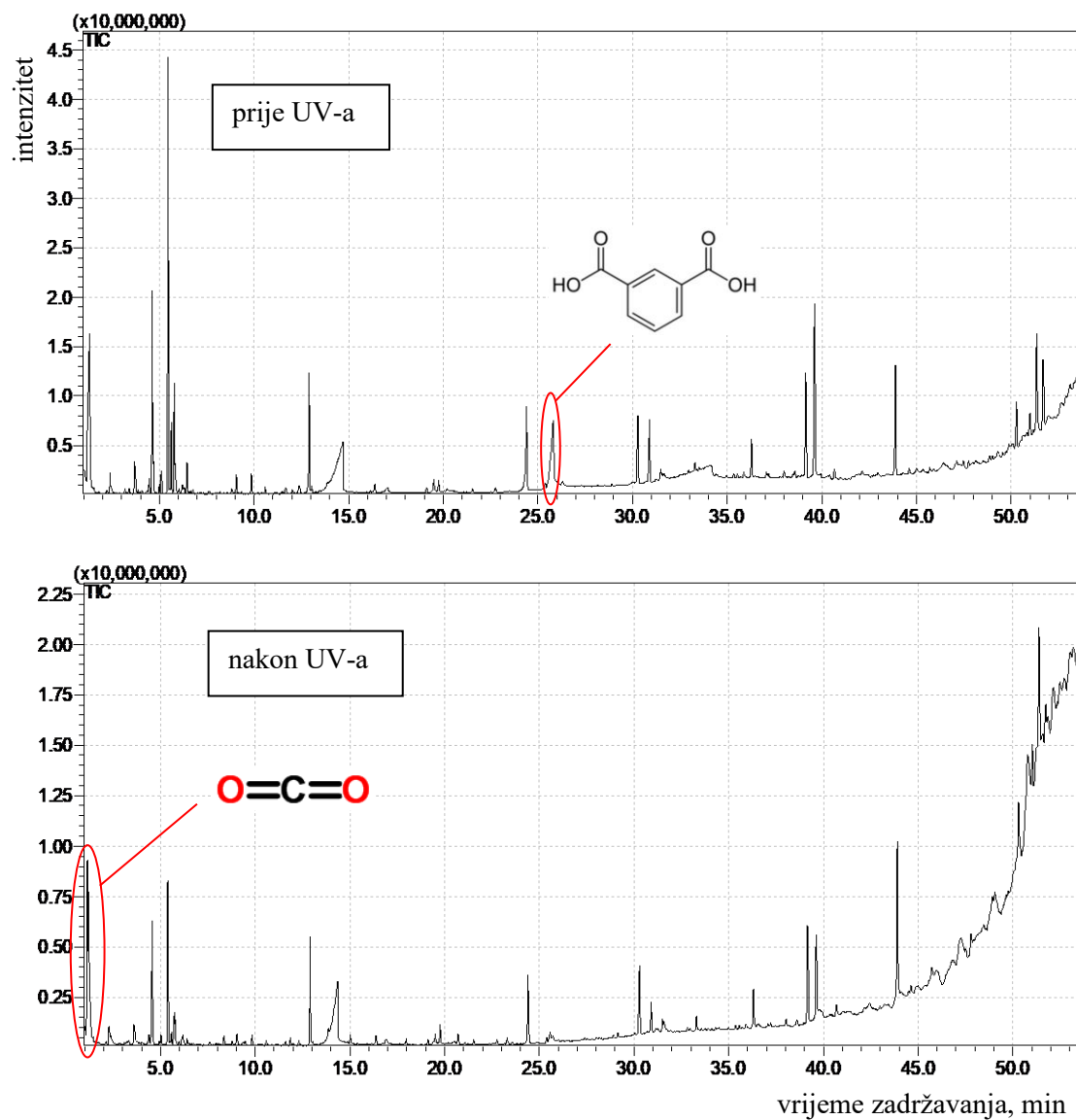
Između literaturnih i eksperimentalnih podataka ima nekih sličnosti, ali spojevi su većinom različiti. Značajno je što u industrijskom materijalu nema spojeva s bromom i dušikom koji su identificirani u materijalu koji se koristio za 3D-ispis. Ti spojevi nisu dio strukture polilaktida, stoga su ili nečistoće u materijalu poput NIAS-a, ili su namjerno dodani spojevi radi poboljšanja svojstava materijala. Problem s polimerizacijom prirodnog spoja poput mliječne kiseline je taj što ne nastaje polimer dovoljno velike molekulske mase da bi bio mehanički čvrst. Postoje razni načini da mu se poveća masa, tj. produži lanac, i svaka ima svoje prednosti (npr. manja cijena) i nedostatke (npr. tvari koji se koriste nisu biorazgradive i/ili su toksične). Jedan od takvih načina je produživanje lanca izocijanatom, spojem koji sadrži dušik i čiji razgradni produkti mogu biti toksični amini [14]. Što se tiče razlike između PLA prije i nakon starenja, na pirogramu poslije starenja vidi se više signala (posebice nakon 40. minute) što upućuje na osjetljivost materijala na uvjete koji su vladali tijekom procesa starenja i posljedičnu razgradnju.

5.3.4. Pirogrami materijala baziranih na poli(etilen-tereftalatu) obogaćenom glikolom

Na Slikama 44 i 45 dani su pirogrami PETG-a i Z-Glassa. U Tablici 15 zabilježeni su identificirani spojevi, kao i najzastupljeniji spojevi čistog PETG-a iz literature kao primjera materijala koji se koristi u ostale industrijske svrhe. Piroliza tog, industrijskog materijala napravljena je pri 770 °C, a kromatografija je provedena u HP50+ kapilarnoj koloni s temperaturnim programom 70 °C/ 7 °C min⁻¹/ 290 °C [46].



Slika 44. Usporedba pirograma PETG-a (zaokružen je signal najzastupljenijeg spoja i prikazana njegova struktura).



Slika 45. Usporedba pirograma Z-Glassa (zaokružen je signal najzastupljenijeg spoja i prikazana njegova struktura).

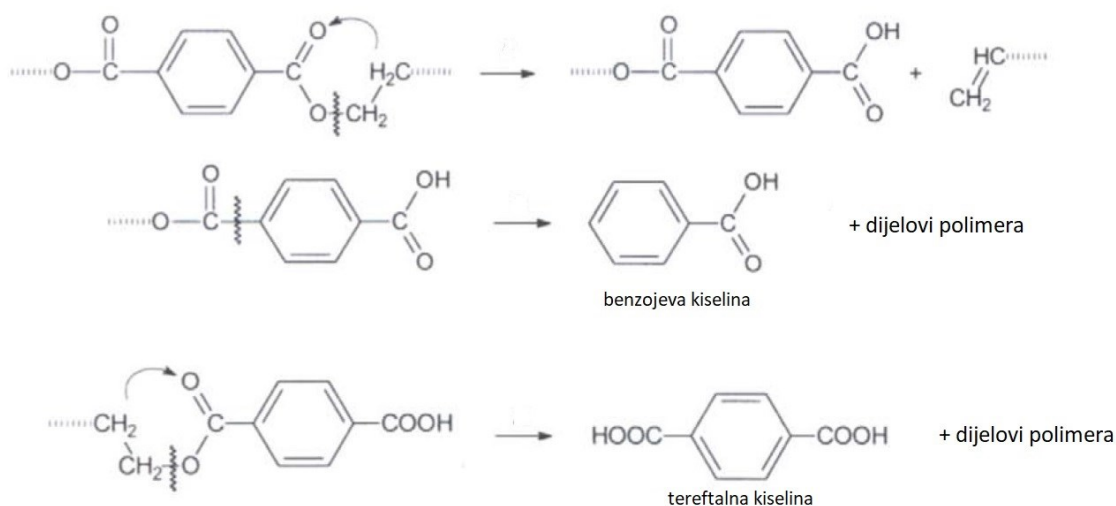
Tablica 15. Identificirani spojevi na pirogramima materijala baziranih na PETG-u:

Naziv	Formula	m/z	PETG [46]		PETG prije UV-a		PETG nakon UV-a		Z-Glass prije UV-a		Z-Glass nakon UV-a	
			t, min	w _A , %	t, min	w, %	t, min	w, %	t, min	w, %	t, min	w, %
vinil benzoat	C ₉ H ₈ O ₂	105	10,26	/	36,29	4,16	-	-	36,29	3,81	-	-
ugljkov dioksid	CO ₂	44	3,80	/	1,21	12,57	1,18	23,67	-	-	1,13	23,57
benzen	C ₆ H ₆	78	3,90	/	2,41	1,42	2,35	1,62	2,40	1,76	2,29	1,29
dietil tereftalat	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	175	18,58	/	-	-	-	-	-	-	-	-
benzojeva kiselina	C ₇ H ₆ O ₂	105	13,71	/	14,75	6,72	-	-	14,70	6,71	14,35	5,66
difenil	C ₁₂ H ₁₀	154	15,81	/	19,75	0,54	19,76	0,43	19,75	0,62	19,76	0,80
monometil tereftalat	C ₉ H ₈ O ₄	149	19,95	/	-	-	-	-	-	-	-	-
etil etilen dibenzoat	C ₁₈ H ₁₇ O ₄	105	34,96	/	-	-	-	-	-	-	-	-
etil 4-metilbenzoat	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	119	12,34	/	-	-	-	-	-	-	-	-
etilen dibenzoat	C ₁₆ H ₁₄ O ₄	105	29,17	/	-	-	-	-	-	-	-	-
metil fenil keton	C ₈ H ₈ O	105	9,57	/	-	-	-	-	-	-	-	-
2-propanoilbenzojeva kiselina	C ₁₀ H ₁₀ O ₃	149	-	-	25,76	9,74	25,69	8,38	-	-	25,57	1,13
nitroetan	C ₂ H ₅ NO ₂	29	-	-	1,32	7,46	-	-	-	-	-	-
(E)-5-metilhepta-1,3,6-trien	C ₈ H ₁₂	93	-	-	5,45	6,79	-	-	5,46	9,90	-	-
fenilglioksal	C ₈ H ₆ O ₂	105	-	-	12,91	6,71	-	-	12,91	7,55	-	-
m-ksilen	C ₈ H ₁₀	91	-	-	5,78	4,68	-	-	5,79	5,73	-	-
2-(2-metil-5-nitrofenil)-2,3-dihidroftalazin-1,4-dion	C ₁₅ H ₁₁ N ₃ O ₄	297	-	-	43,89	4,04	43,90	3,02	43,89	4,53	43,90	5,73

Tablica 15. (nastavak)

Naziv	Formula	m/z	PETG [46]		PETG prije UV-a		PETG nakon UV-a		Z-Glass prije UV-a		Z-Glass nakon UV-a	
			t, min	w _A , %	t, min	w, %	t, min	w, %	t, min	w, %	t, min	w, %
1,2-dimetilcikloheksan	C ₈ H ₁₂	93	-		4,63	3,80	4,60	2,52	4,63	3,85	4,55	2,19
acetaldehid	C ₂ H ₄ O	29	-		-		1,26	7,01	-		1,21	7,37
tiobenzojeva kiselina	C ₇ H ₆ OS	105	-		-		12,90	5,19	-		12,90	5,45
(E,E,E)okta-2,4,6-trien	C ₈ H ₁₂	93	-		-		5,43	5,01	-		5,39	3,22
1,54-dibromotetra pentakontan	C ₅₄ H ₁₀₈ Br ₂	69	-		52,74	0,53	52,11	3,55	52,65	0,55	52,50	1,40
o-ksilen	C ₈ H ₁₀	91	-		-		5,76	3,36	-		5,73	1,22
difenilpropanetrion	C ₁₅ H ₁₀ O ₃	105	-		-		36,32	3,40	-		36,31	3,56
5-etil-5-fenilhidantoin	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₂	175	-		24,39	3,57	24,41	3,01	24,40	5,48	24,40	3,01
izoftalna kiselina	C ₈ H ₆ O ₂	149	-		-		-		25,82	11,37	-	
1,7,7-trimetilbiklo[2.2.1] hept-5-en-2-on	C ₁₀ H ₁₄ O	93	-		39,62	3,11	39,64	2,25	39,63	5,45	39,63	2,40
3,5-dikloro-2,6-dimetil-4-piridinilbenzoat	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂	105	-		-		-		53,13	2,76	-	
1,7,7-trimetilbiklo[2.2.1] hept-5-en-2-ol	C ₁₀ H ₁₆ O	108	-		51,70	2,45	-		-		51,39	5,53
hentetrakontan-1-ol	C ₄₁ H ₈₄ O	69	-		-		50,88	0,12	-		50,79	4,88
N-(2-okso-6-(2-tienil)-2H-3-pirani)benzamid	C ₁₆ H ₁₁ NO ₃ S	105	-		-		-		-		53,21	3,32

Intenzitet signala na pirogramu PETG-a malo se smanjio nakon starenja, ali na pirogramu Z-Glassa vidi se značajno smanjenje. To znači da se većina spojeva, čiji su se intenziteti signala smanjili, djelomično razgradili, a umjesto njih nastali su novi spojevi (čiji se signali primjećuju nakon 45. minute). Općenito se nastanak identificiranih spojeva može objasniti Slikom 46. Tereftalna kiselina, koju bismo očekivali u rezultatima pirolize, ne pojavljuje se ni u industrijskom, ni u materijalu za 3D-ispis. Razlog tome su „krivi“ uvjeti Py-GC/MS-a. Tereftalna kiselina je hlapljiv spoj i ne može je se primijetiti na pirolizi pri 600 °C ili više, što je bio slučaj s materijalima za 3D-ispis, odnosno industrijskim materijalom. Identificira se pri 400 °C u prisutnosti tetrametilamonijevog hidroksida, spoja koji je derivatizira u metilne estere [46].

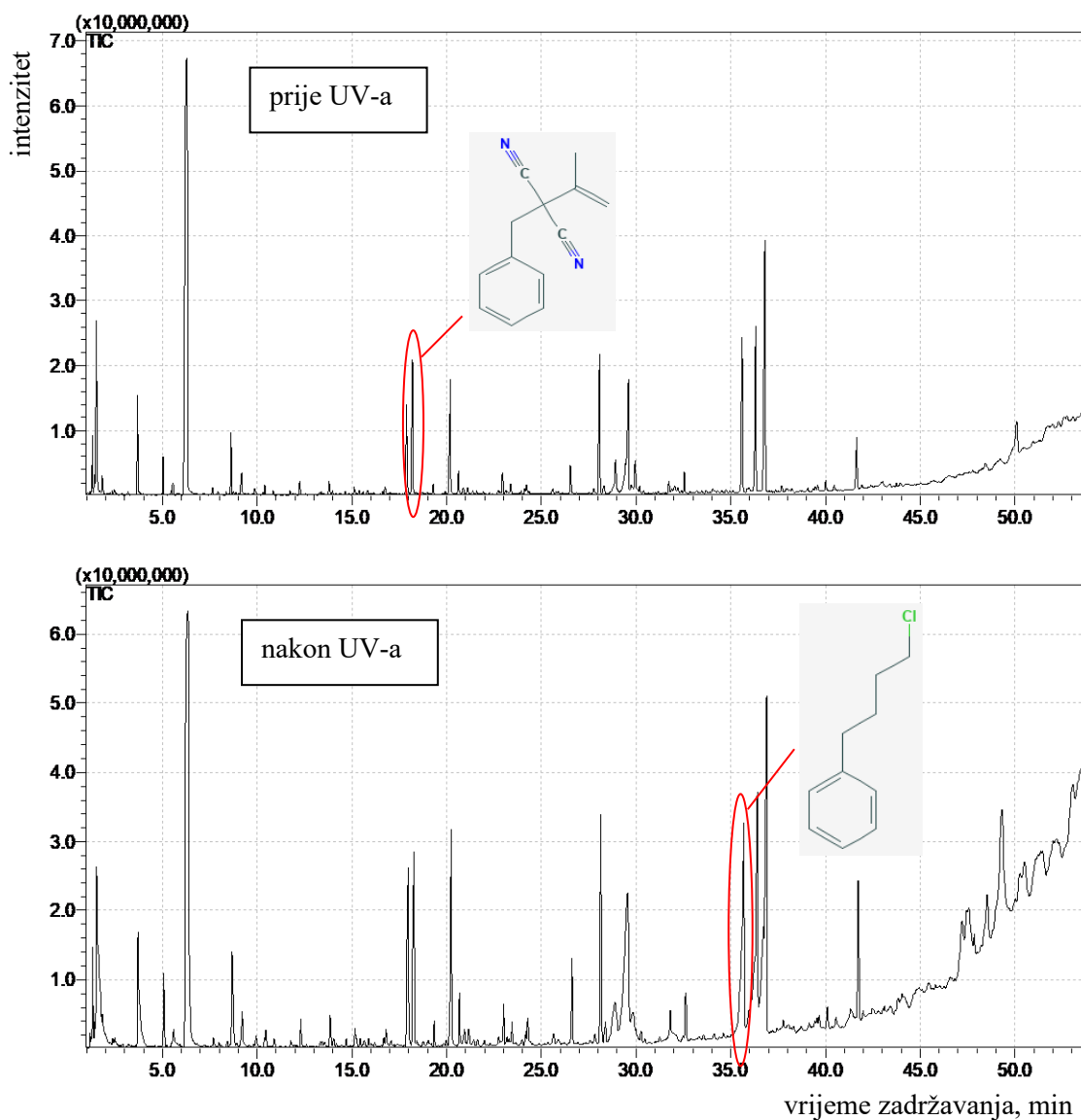


Slika 46. Depolimerizacija PETG-a [33].

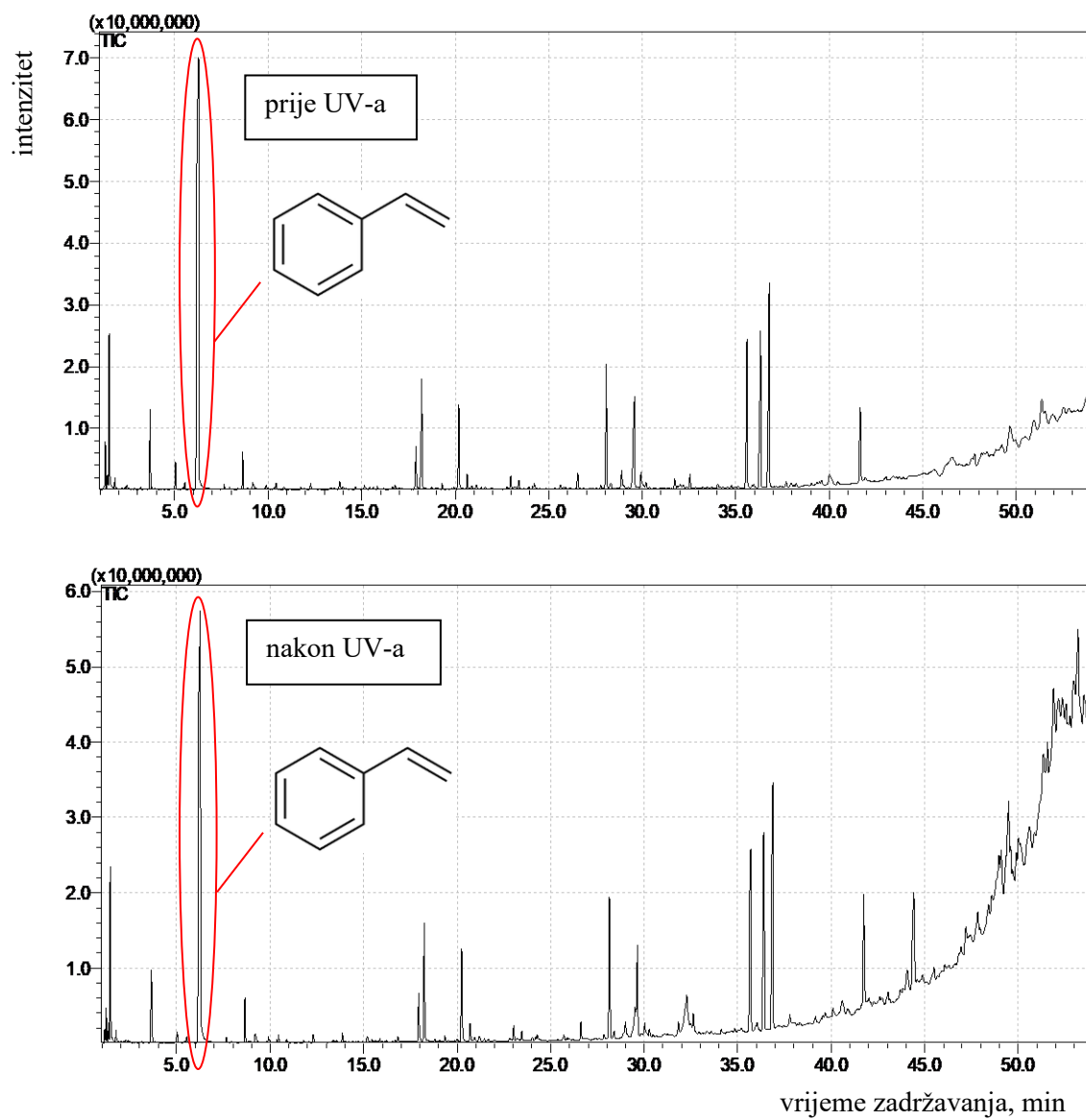
Usporedbom intenziteta signala na pirogramima uočava se da PETG prije starenja ima više sličnosti s PETG-om nakon starenja nego što Z-Glass ima, što nije očekivano s obzirom da je Z-Glass inženjerski materijal i time bi trebao biti boljih svojstava (dakle stabilniji i manje osjetljiv na zračenje). Također, u Z-Glassu prije starenja uopće nema ugljikovog dioksida, koji je najzastupljeniji spoj nakon starenja, što sugerira da se tijekom procesa starenja dogodila oksidacija. Nadalje, u svim materijalima za 3D-ispis identificirani su spojevi s dušikom, bromom, čak i sumporom. Oni mogu biti posljedica propuštanja stacionarne faze kromatografske kolone, nečistoće u polimeru ili neimenovani aditivi koji su se dodali radi poboljšanja svojstava materijala.

5.3.5. Pirogrami materijala baziranih na akrilonitril/butadien/stirenu

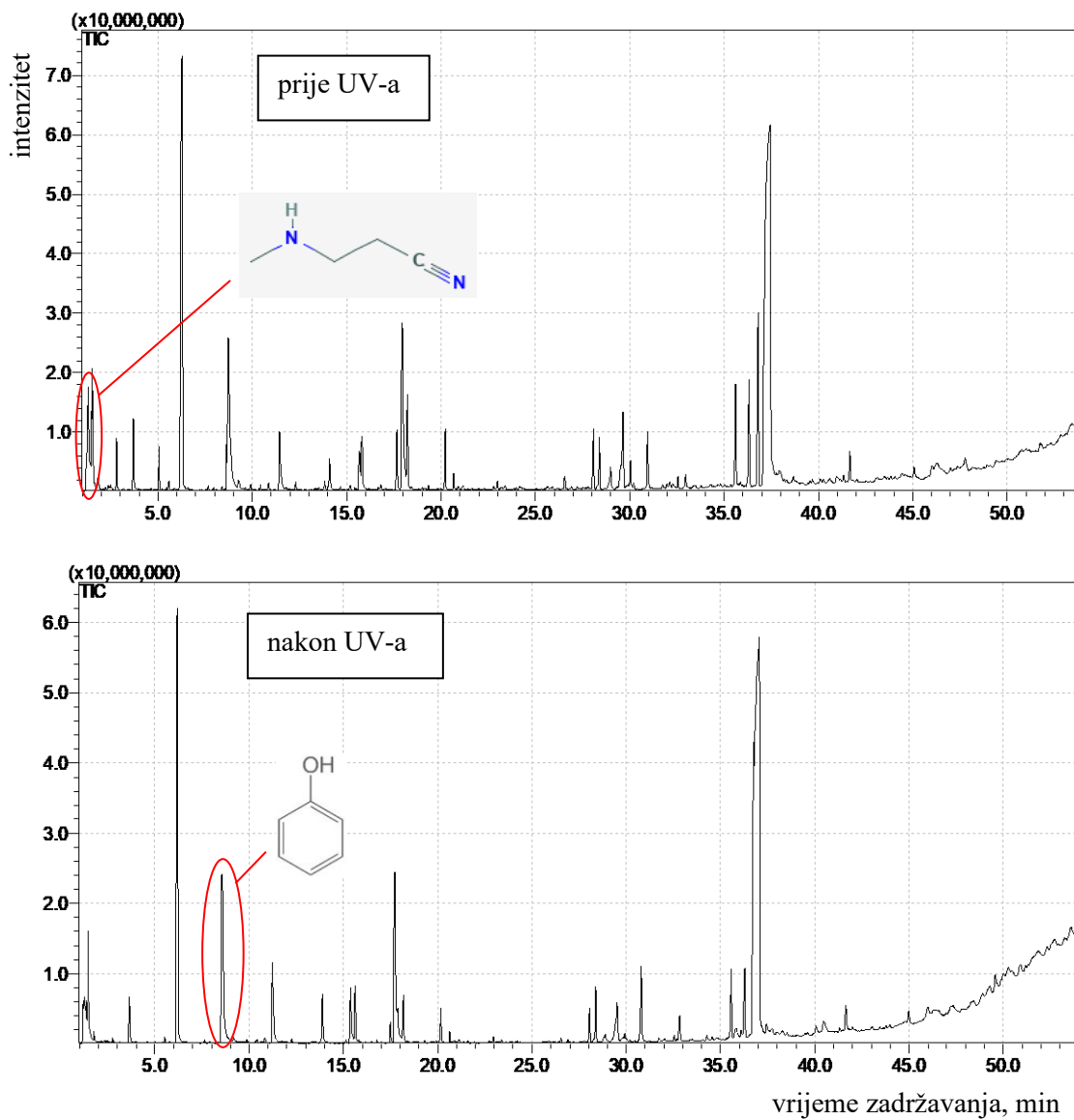
Na Slikama 47, 48, 49 i 50 dani su pirogrami ABS-a, Z-ABS-a, Z-PCABS-a i Z-ULTRATA. U Tablicama 16 i 17 zabilježeni su identificirani spojevi, kao i spojevi iz ABS-a koji se koristi u ostale industrijske svrhe (piroliza pri 600 °C, Carbowax kolona i temperaturni program 40 °C/ 2 °C min⁻¹/ 240 °C) [33]. Literaturni podatci ponovljeni su i u drugoj, Tablici 17 radi lakše usporedbe s industrijskim materijalom.



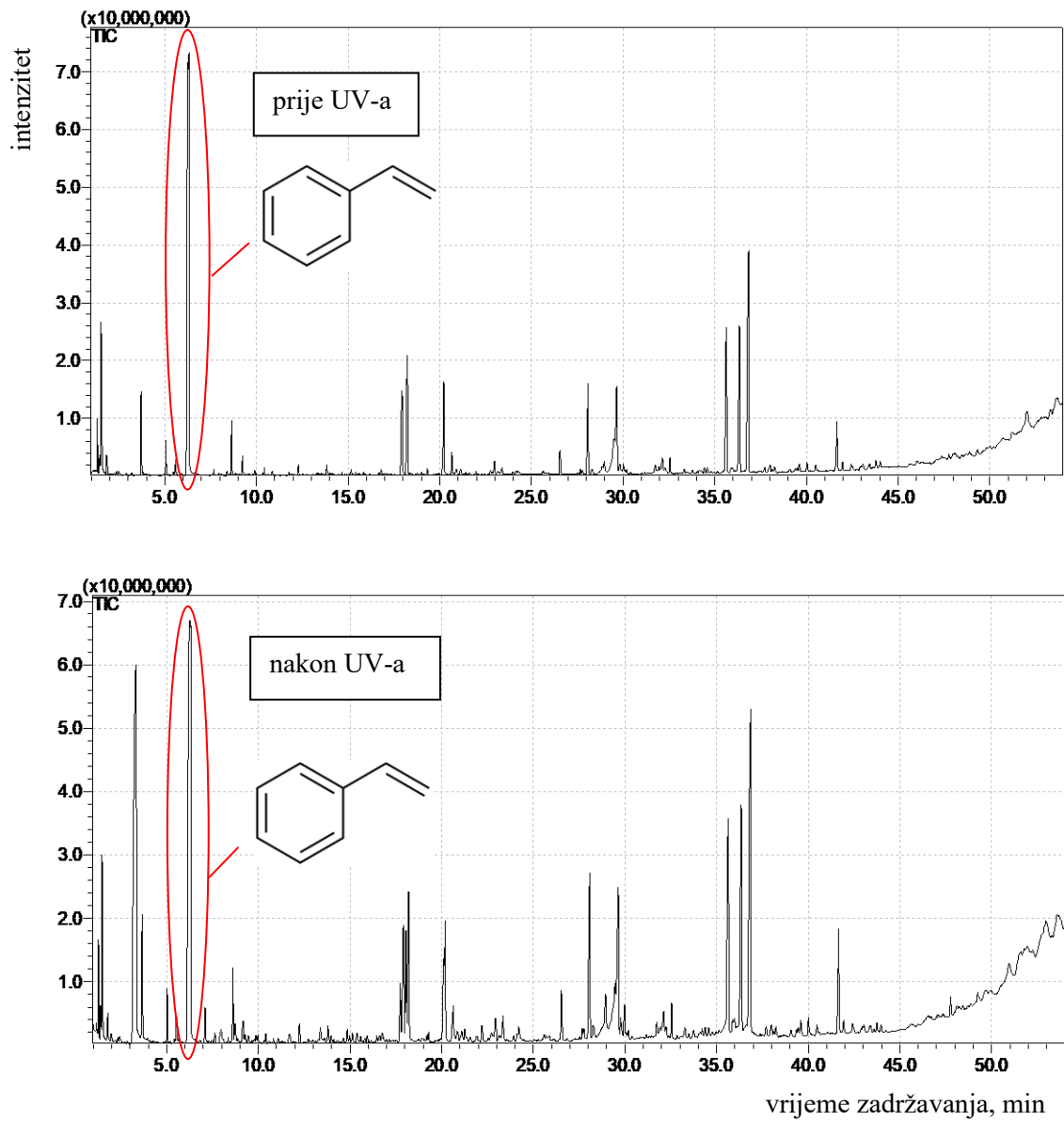
Slika 47. Usporedba pirograma ABS-a (zaokružen je signal najzastupljenijeg spoja i prikazana njegova struktura).



Slika 48. Usporedba pirograma Z-ABS-a (zaokružen je signal najzastupljenijeg spoja i prikazana njegova struktura).



Slika 49. Usporedba pirograma Z-PCABS-a (zaokružen je signal najzastupljenijeg spoja i prikazana njegova struktura).



Slika 50. Usporedba pirograma Z-ULTRAT-a (zaokružen je signal najzastupljenijeg spoja i prikazana njegova struktura).

Tablica 16. Identificirani spojevi na pirogramima ABS-a i Z-ABS-a:

Naziv	Formula	m/z	ABS [33]		ABS prije UV-a		ABS nakon UV-a		Z-ABS prije UV-a		Z-ABS nakon UV-a	
			t, min	w _A , %	t, min	w, %	t, min	w, %	t, min	w, %	t, min	w, %
stiren	C ₈ H ₈	104	32,67	42,05	6,30	6,15	6,38	9,91	6,23	14,67	6,20	9,71
toluen	C ₇ H ₈	91	18,03	7,43	3,68	5,32	3,71	5,19	-	-	3,64	2,97
benzenbutanonitril	C ₁₀ H ₁₁ N	91	82,91	6,89	17,90	5,07	17,97	5,50	17,89	2,46	17,94	1,93
buta-1,3-dien	C ₄ H ₆	39	4,76	5,84	1,30	1,58	1,31	1,27	1,28	1,24	1,24	0,38
4-etenilcikloheks-1-en	C ₈ H ₁₂	54	15,66	5,31	5,04	0,74	5,08	0,68	5,04	0,58	-	-
α-metilstiren	C ₉ H ₁₀	118	37,59	5,08	-	-	8,68	1,56	-	-	8,64	0,83
akrilonitril	C ₃ H ₃ N	53	15,11	3,82	1,52	9,64	1,53	8,19	1,49	7,75	1,44	5,09
1,3-difenilpropan	C ₁₅ H ₁₆	93	89,47	3,75	26,54	1,01	26,62	1,46	26,55	0,65	26,62	0,54
stiren dimer	C ₁₆ H ₁₆	91	94,42	2,88	28,07	7,01	28,15	5,45	28,07	7,05	28,14	5,48
etilbenzen	C ₈ H ₁₀	91	23,60	1,83	5,55	0,77	5,58	0,88	5,54	0,46	-	-
2-benzil-2-izopropenilmalono nitril	C ₁₃ H ₁₂ N ₂	91	-	-	18,20	10,90	18,25	6,88	18,20	9,80	18,24	7,21
4-klorobutilbenzen	C ₁₀ H ₁₃ Cl	91	-	-	35,60	10,39	35,68	10,41	35,60	10,86	35,68	9,21
4-izopropiliden-6-cijanometilen-biciklo[3.2.0]hept-2-en	C ₁₂ H ₁₃ N	91	-	-	36,81	6,96	-	-	-	-	-	-
N-metilen-1-(2-metilfenil)-3-fenilpropan-2-amin	C ₁₇ H ₁₉ N	144	-	-	36,32	5,41	-	-	36,32	5,52	-	-

Tablica 16. (nastavak)

Naziv	Formula	m/z	ABS [33]		ABS prije UV-a		ABS nakon UV-a		Z-ABS prije UV-a		Z-ABS nakon UV-a	
			t, min	w _A , %	t, min	w, %	t, min	w, %	t, min	w, %	t, min	w, %
N-(fenilmetilen)-2-propen-1-amin	C ₁₀ H ₁₁ N	144	-	-	29,60	4,89	-	-	29,57	4,14	-	-
4-izopropil-N-[2-(2-metil-1H-3-indolil)-etil]-benzensulfonamid	C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₂ S	144	-	-	-	-	29,56	7,60	-	-	29,64	2,63
(2,3-difenilciklopropil) metil-fenil-sulfoksid	C ₂₂ H ₂₀ OS	91	-	-	-	-	41,74	4,26	38,22	0,14	-	-
3,4-difenil-3,4-dikarbonitrilheksan	C ₂₀ H ₂₂ N ₂	144	-	-	-	-	36,40	3,66	-	-	36,40	5,18
3-(2-feniletil) benzonitril	C ₁₅ H ₁₃ N	91	-	-	41,64	3,54	-	-	41,65	5,59	41,74	5,68
ciklohepta-1,3,5-trien	C ₇ H ₈	91	-	-	-	-	-	-	3,67	4,15	-	-
1,2,3,5-tetraizopropil cikloheksan	C ₁₈ H ₃₆	69	-	-	50,11	1,74	53,08	0,82	51,36	1,94	53,20	4,28
3-fenil ciklohept-3-en-1-ol	C ₁₃ H ₁₆ O	91	-	-	-	-	-	-	-	-	36,87	4,27

Tablica 17. Identificirani spojevi na pirogramima Z-PCABS-a i Z-ULTRAT-a:

Naziv	Formula	m/z	ABS [33]		Z-PCABS prije UV-a		Z-PCABS nakon UV-a		Z-ULTRAT prije UV-a		Z-ULTRAT nakon UV-a	
			t, min	w _A , %	t, min	w, %	t, min	w, %	t, min	w, %	t, min	w, %
stiren	C ₈ H ₈	104	32,67	42,05	6,28	3,47	6,17	12,57	6,28	15,98	6,25	12,63
toluen	C ₇ H ₈	91	18,03	7,43	-	-	3,64	2,26	-	-	3,66	3,81
benzenbutanonitril	C ₁₀ H ₁₁ N	91	82,91	6,89	-	-	17,88	1,18	17,94	5,23	17,92	4,16
buta-1,3-dien	C ₄ H ₆	39	4,76	5,84	-	-	-	-	-	-	1,28	1,33
4-etenilcikloheks-1-en	C ₈ H ₁₂	54	15,66	5,31	5,06	0,64	-	-	5,07	0,64	5,03	0,55
α-metilstiren	C ₉ H ₁₀	118	37,59	5,08	8,65	0,85	-	-	-	-	-	-
akrilonitril	C ₃ H ₃ N	53	15,11	3,82	1,53	6,45	1,45	3,56	1,53	8,33	1,48	4,99
1,3-difenilpropan	C ₁₅ H ₁₆	93	89,47	3,75	-	-	-	-	-	-	-	-
stiren dimer	C ₁₆ H ₁₆	91	94,42	2,88	28,07	2,24	28,05	1,53	28,08	4,75	28,07	4,71
etilbenzen	C ₈ H ₁₀	91	23,60	1,83	5,57	0,49	-	-	5,59	1,00	-	-
3-(metilamino)-propanonitril	C ₄ H ₈ N ₂	44	-	-	1,28	15,13	-	-	-	-	-	-
fenol	C ₆ H ₆ O	94	-	-	8,73	11,58	8,55	13,74	-	-	-	-
2-benzil-2-izopropenil malonitril	C ₁₃ H ₁₂ N ₂	91	-	-	18,22	5,18	18,17	2,85	18,23	10,22	18,07	4,64
4-klorobutilbenzen	C ₁₀ H ₁₃ Cl	91	-	-	35,62	4,95	35,57	3,95	35,63	10,08	-	-
2,4'-bisfenol A	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	213	-	-	37,44	4,76	37,06	6,34	-	-	-	-
3-metil-2,3-dihidrobenzofuran	C ₉ H ₁₀ O	91	-	-	17,94	4,20	-	-	-	-	-	-
ciklohepta-1,3,5-trien	C ₇ H ₈	91	-	-	3,70	3,49	-	-	3,71	4,59	-	-

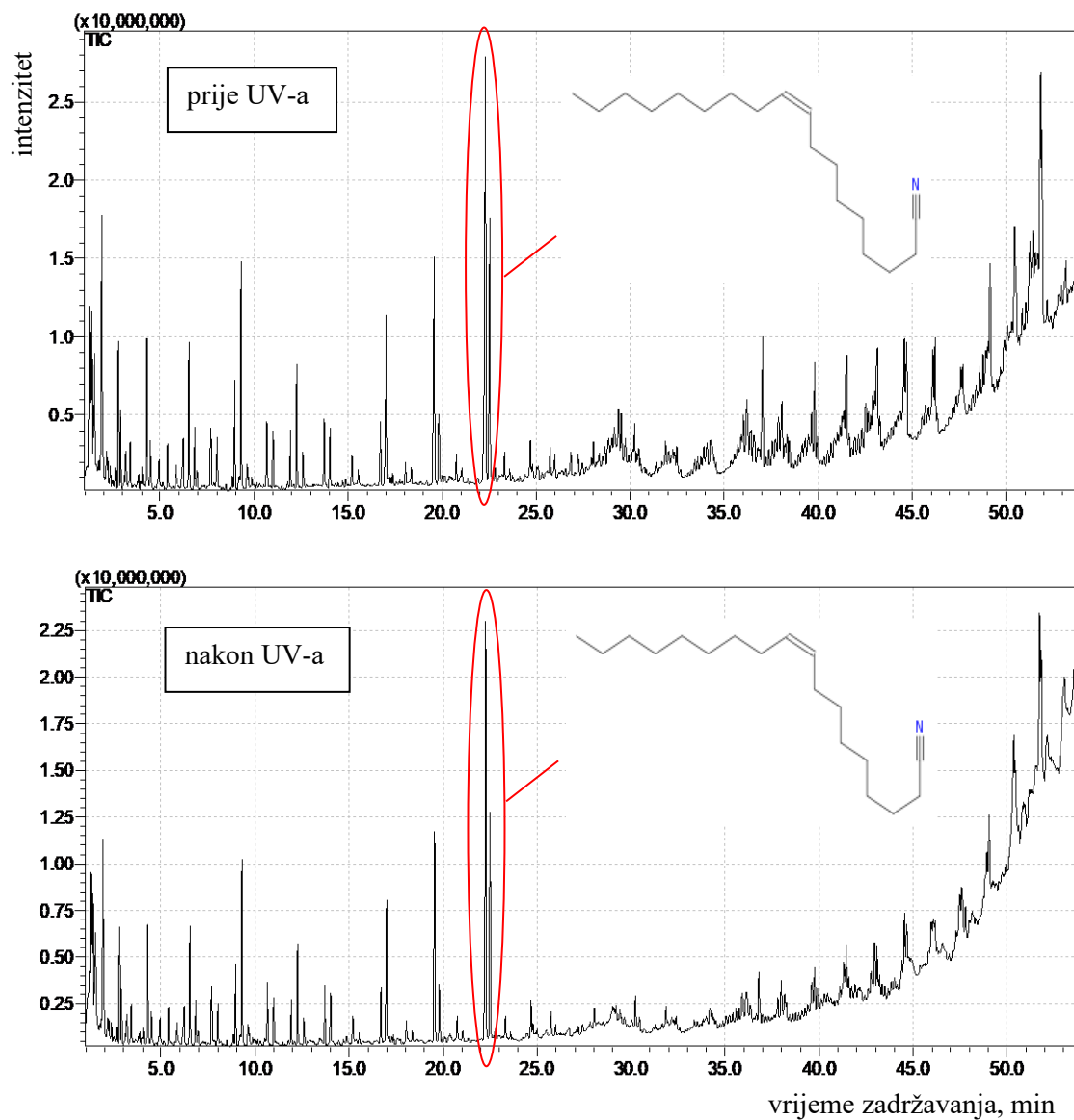
Tablica 17. (nastavak)

Naziv	Formula	m/z	ABS [33]		Z-PCABS prije UV-a		Z-PCABS nakon UV-a		Z-ULTRAT prije UV-a		Z-ULTRAT nakon UV-a	
			t, min	w _A , %	t, min	w, %	t, min	w, %	t, min	w, %	t, min	w, %
N-(fenilmetilen)-2-propen-1-amin	C ₁₀ H ₁₁ N	144	-	-	29,65	3,00	-	-	29,66	3,46	-	-
2-metil-2,3-dihidrobenzofuran	C ₉ H ₁₀ O	134	-	-	-	-	17,71	7,25	-	-	-	-
L-alanin etilamid	C ₅ H ₁₂ N ₂ O	44	-	-	-	-	1,18	6,00	-	-	-	-
m-krezol	C ₇ H ₈ O	107	-	-	11,44	2,64	11,24	4,04	-	-	-	-
4-kumilfenol	C ₁₅ H ₁₆ O	197	-	-	30,94	1,80	30,79	3,12	-	-	-	-
4-etilfenol	C ₈ H ₁₀ O	107	-	-	14,09	1,75	13,88	3,01	-	-	-	-
N-metilen-1-(2-metilfenil)-3-fenilpropan-2-amin	C ₁₇ H ₁₉ N	144	-	-	29,65	2,99	36,28	1,89	36,36	5,12	36,35	4,47
3-(2-feniletil)benzonitril	C ₁₅ H ₁₃ N	91	-	-	41,66	1,55	41,64	1,46	41,66	3,48	41,65	3,69
N,3-dibenzil-3H-[1.2.3]triazol[4.5-D]pirimidin-7-amin	C ₁₈ H ₁₆ N ₆	91	-	-	28,99	1,11	-	-	-	-	35,63	8,07
1-benzilpirol	C ₁₁ H ₁₁ N	91	-	-	-	-	-	-	-	-	18,20	6,37
[1-(3-fenilbut-3-enil)ciklopropil]benzen	C ₁₉ H ₂₀	91	-	-	-	-	-	-	-	-	36,85	5,50

Iz tablica se vidi da ABS i Z-ABS imaju više sličnosti s industrijskim materijalom, ali i međusobno prije i nakon starenja nego što je to slučaj kod Z-PCABS-a i Z-ULTRAT-a. Na pirogramima se može primijetiti kako se promijenio intenzitet signala (neki su se smanjili, neki povećali) kao i nastanak novih signala na pirogramima ABS-a i Z-ABS-a prema kraju grafa. I u Tablici 16 može se vidjeti kako se mijenja maseni udio pojedinih spojeva, npr. u ABS-u nakon starenja povećan je udio stirena (monomera), a smanjen udio stiren dimera. Takvi rezultati sugeriraju da je utjecajem UV-zračenja došlo do slabljenja ili čak pucanja veza u polistirenskom dijelu zbog čega je nastalo više osnovnih jedinica (monomera). Zanimljivo je što se neki spojevi pojavljuju u materijalima samo prije ili samo nakon starenja, što je također dokaz degradacije polimera koja se dogodila tijekom ubrzanog starenja. Primjerice, N-(fenilmetilen)-2-propen-1-amin identificiran je samo prije starenja na ABS-u i Z-ABS-u, dok je 4-izopropil-N-[2-(2-metil-1H-3-indolil)-etil]-benzensulfonamid identificiran samo nakon starenja u istim materijalima. Isto tako, prije starenja na Z-PCABS-u i Z-ULTRAT-u identificirani su etilbenzen, ciklohepta-1,3,5-trien i već spomenuti N-(fenilmetilen)-2-propen-1-amin kojih nema nakon starenja, a nakon starenja identificiran je toluen kojeg nema prije starenja. I u ovim su materijalima identificirani spojevi s elementima koji nisu dio strukture ovog polimera (klor i sumpor), no razlog njihova identificiranja su najvjerojatnije antioksidansi koji se dodaju polimeru jer je bez njih podložan (većoj) fotorazgradnji [47]. Ovakvi rezultati pirolize i dodatak aditiva objašnjavaju zašto je na FT-IR analizi detektirana C = O veza.

5.3.6. Pirogram poliamida

Na Slici 51 prikazan je pirogram poliamida. U Tablici 18 zabilježeni su identificirani spojevi, kao i spojevi iz industrijskog PA (piroliza je provedena pri 600 °C, korištena je Carbowax kolona i bio je zadan temperaturni program 40 °C/ 2 °C min⁻¹/ 240 °C) [33].

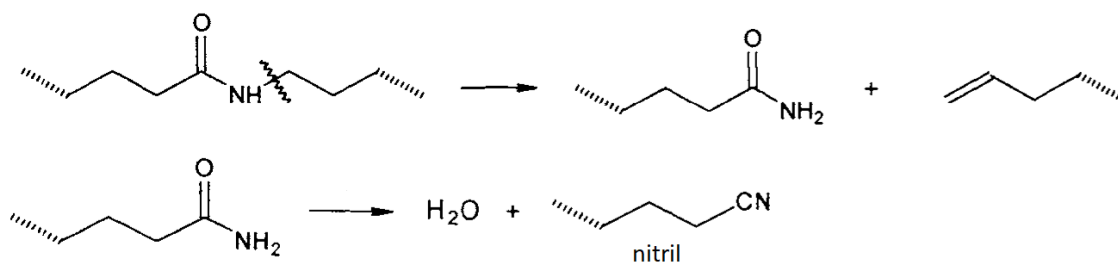


Slika 51. Usporedba pirograma PA (zaokružen je signal najzastupljenijeg spoja i prikazana njegova struktura).

Tablica 18. Identificirani spojevi na pirogramima PA:

Naziv	Formula	m/z	PA [33]		PA prije UV-a		PA nakon UV-a	
			t, min	w _A , %	t, min	w, %	t, min	w, %
11-dodekenonitril	C ₁₂ H ₂₁ N	55	77,18	8,75	-	-	-	-
propan	C ₃ H ₈	29	4,50	5,85	-	-	-	-
10-undekenonitril	C ₁₁ H ₁₉ N	55	71,62	3,55	-	-	-	-
heks-1-en	C ₆ H ₁₂	41	5,43	3,29	1,89	6,55	1,90	7,13
11-dodekenska kiselina	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	73	100,88	3,23	-	-	-	-
N-metildodekanamid	C ₁₃ H ₂₇ NO	73	101,25	2,75	-	-	-	-
dodekanonitril	C ₁₂ H ₂₃ N	41	73,92	2,16	-	-	-	-
dekanaska kiselina	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	73	89,31	2,16	-	-	-	-
hept-1-en	C ₇ H ₁₄	41	6,55	2,03	2,73	3,01	2,74	3,40
pent-1-en	C ₅ H ₁₀	42	4,91	2,01	-	-	1,51	5,06
oleanitril	C ₁₈ H ₃₃ N	41	-	-	22,30	8,72	22,26	8,64
ciklododecil izotiocijanat	C ₁₃ H ₂₃ NS	97	-	-	51,83	4,55	-	-
2-metil-2-etiloksiran	C ₅ H ₈ O	41	-	-	1,32	4,40	-	-
ciklopropan	C ₃ H ₆	41	-	-	1,24	4,08	1,25	5,00
dekanonitril	C ₁₀ H ₁₉ N	41	62,19	1,62	22,52	3,78	16,98	2,40
etilciklopropan	C ₅ H ₁₀	42	-	-	1,49	3,54	-	-
(E)-undek-2-en	C ₁₁ H ₂₂	41	-	-	9,30	3,26	-	-
metil izocijanid	C ₂ H ₃ N	41	-	-	1,42	3,20	-	-
(E)-but-2-en	C ₄ H ₈	41	-	-	-	-	1,33	5,03
azociklotridekan-2-on	C ₁₂ H ₂₃ NO	97	-	-	36,22	0,81	51,72	4,40
undekanonitril	C ₁₁ H ₂₁ N	41	68,20	0,57	-	-	22,49	3,63
1-heptil-2-metilciklopropan	C ₁₁ H ₂₂	41	-	-	-	-	9,29	3,27

Iz prikazane Tablice 18 vidi se da PA za 3D-ispis ima malo sličnosti s industrijskim materijalom. Razlog tome mogu biti drukčiji uvjeti pirolize, također može biti da materijali nisu iste vrste (strukture) što utječe na rezultate pirolize. Osim toga moguće je da se poklapaju u više spojeva koji su nedovoljno velikog udjela u materijalu da bi bili prikazani u tablici. Nema velike sličnosti ni između PA prije i nakon starenja. To, kao i smanjenje intenziteta signala na pirogramu nakon starenja upućuje na zaključak da je materijal podložan utjecaju UV-zračenja. Raspad polimera na identificirane spojeve može se objasniti Slikom 52. Primjerice, nitrili se dobiju uklanjanjem vode iz manjeg amidnog lanca [33].

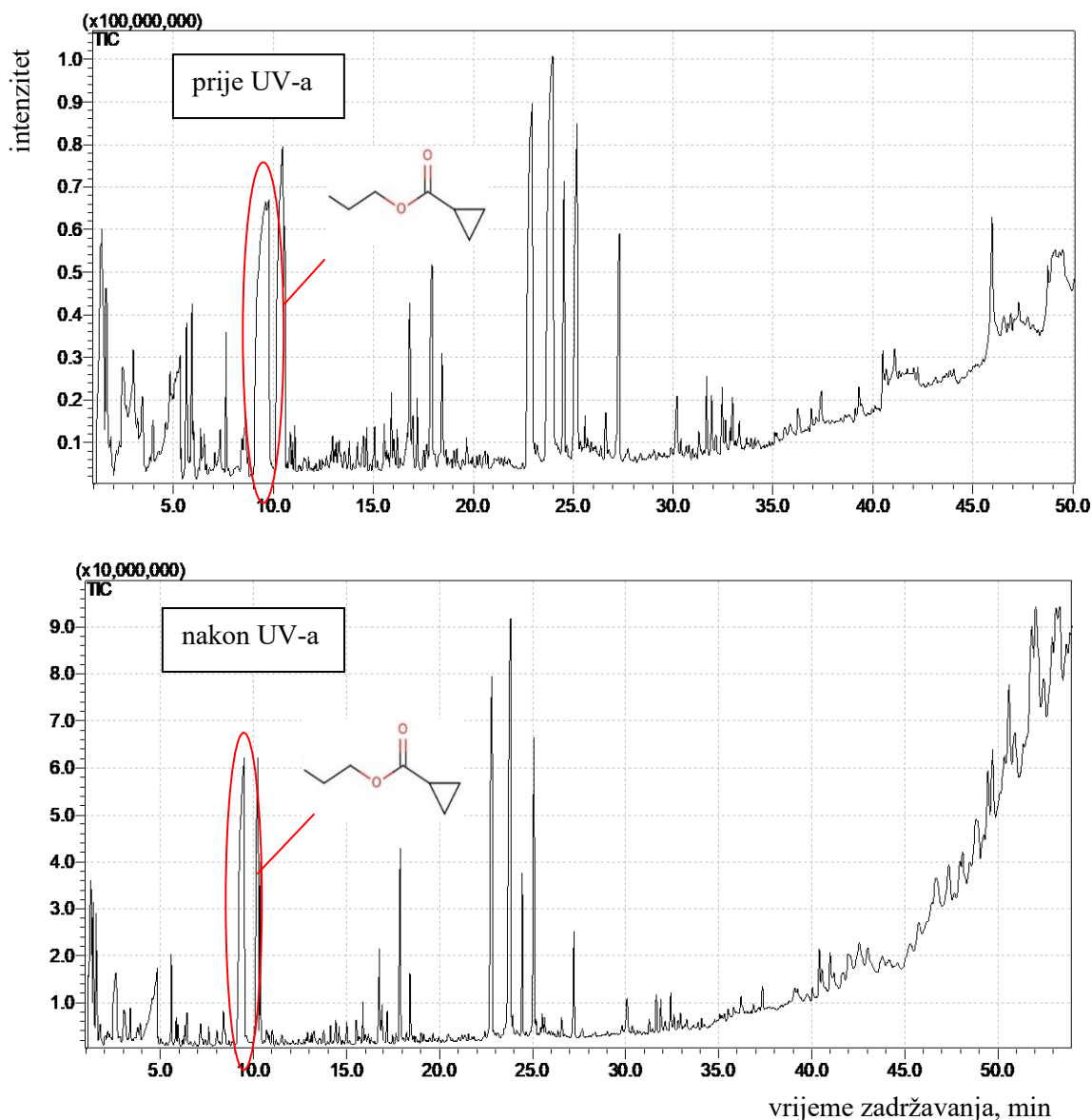


Slika 52. Depolimerizacija poliamida [33].

Gledajući spojeve i elemente koji su identificirani, od „stranih“ elemenata prisutan je samo sumpor, a razlog tome je najvjerojatnije dodatak aditiva. U identificiranim spojevima nema benzenskog prstena što sugerira da je PA koji je ispitivan alifatskog karaktera. To je u skladu s rezultatima FT-IR analize gdje su detektirane vrpce karakteristične za alifatski poliamid.

5.3.7. Pirogram poliakrilata

Na Slici 53 prikazan je pirogram poliakrilata. U Tablici 19 zabilježeni su identificirani spojevi, kao i spojevi iz industrijskog PAK-a (piroliza tog materijala provedena je pri 600 °C, korištena je Carbowax kolona i bio je zadan temperaturni program 40 °C/ 2 °C min⁻¹/ 240 °C) [33].



Slika 53. Usporedba pirograma PAK-a (zaokružen je signal najzastupljenijeg spoja i prikazana njegova struktura).

Tablica 19. Identificirani spojevi na pirogramima PAK-a:

Naziv	Formula	m/z	PAK [33]		PAK prije UV-a		PAK nakon UV-a	
			t, min	w _A , %	t, min	w, %	t, min	w, %
metil metakrilat	C ₅ H ₈ O ₂	41	15,96	58,58	-	-	-	-
dodek-1-en	C ₁₂ H ₂₄	43	30,84	3,95	-	-	-	-
laurinska kiselina	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	118	98,57	3,82	-	-	-	-
dokosan	C ₂₂ H ₄₆	57	85,55	2,84	-	-	-	-
1,2-dimetil-1,2-dikarboksimetilciklopropan	C ₅ H ₆ O ₄	58	61,98	1,86	-	-	-	-
4,4-dimetil dimetil glutarat	C ₉ H ₁₆ O ₄	140	62,91	1,80	-	-	-	-
undekil laurat	C ₂₃ H ₄₆ O ₂	201	108,76	1,60	-	-	-	-
2,4,4-trimetil dimetil glutarat	C ₁₀ H ₁₈ O ₄	141	67,33	1,50	-	-	-	-
dimetil glutakonat	C ₇ H ₁₀ O ₄	140	59,55	1,35	-	-	-	-
metil izobutanoat	C ₅ H ₁₀ O ₂	69	11,69	1,31	-	-	-	-
propil ciklopropankarboksilat	C ₇ H ₁₂ O ₂	69	-	-	9,30	22,57	9,49	13,16
ugljikov dioksid	CO ₂	44	4,40	1,29	1,18	8,72	-	-
pentilciklopentan	C ₁₀ H ₂₀	41	-	-	23,71	7,87	-	-
3-hidroksipropil metakrilat	C ₇ H ₁₂ O ₃	69	-	-	10,11	7,12	10,24	6,14
(E)-undek-5-en	C ₁₁ H ₂₂	55	-	-	22,71	6,00	-	-
glicidil-metakrilat	C ₇ H ₁₀ O ₃	69	-	-	10,25	5,13	-	-

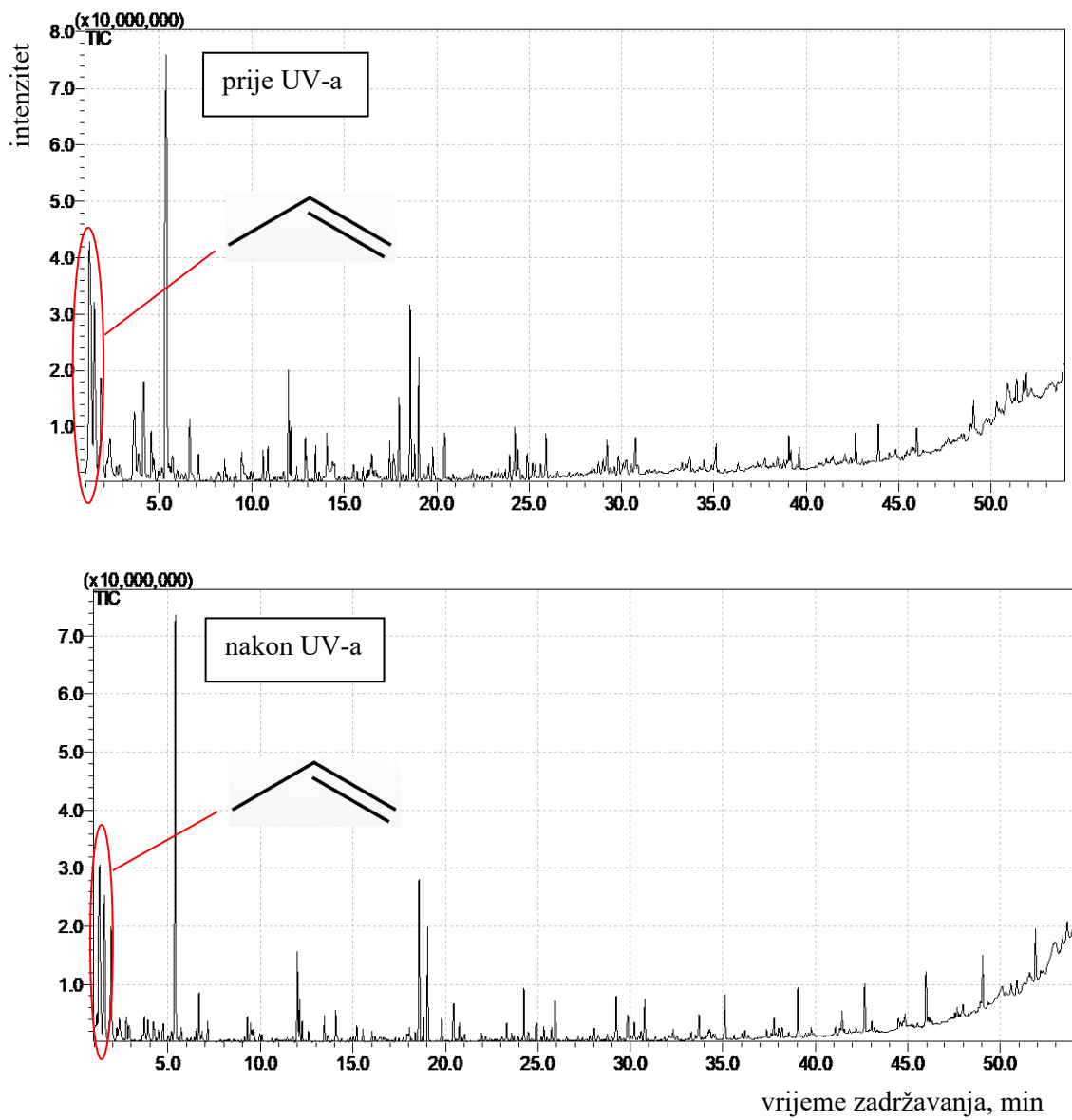
Tablica 19. (nastavak)

Naziv	Formula	m/z	PAK [33]		PAK prije UV-a		PAK nakon UV-a	
			t, min	w _A , %	t, min	w, %	t, min	w, %
etilen-glikol	C ₂ H ₆ O ₂	31	-	-	2,50	4,16	2,62	6,95
etilen dimetakrilat	C ₁₀ H ₁₄ O ₄	69	-	-	17,81	4,14	-	-
hentetrakontan-1-ol	C ₄₁ H ₈₄ O	69	-	-	52,74	3,81	50,50	2,17
5-izocijanat-1-(izocijanatometil)-1,3,3-trimetil-cikloheksan	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O ₂	110	-	-	24,99	3,70	25,08	4,37
trans-1-metil-2-(4-metilpentil)-ciklopentan	C ₁₂ H ₂₄	69	-	-	-	-	23,82	6,98
2-(1,5-dimetilheksil)-ciklobutanon	C ₁₂ H ₂₂ O	154	-	-	-	-	22,81	5,67
vinil krotonat	C ₆ H ₈ O ₂	69	-	-	-	-	17,85	4,21
2-nitrobutan	C ₄ H ₉ NO ₂	29	-	-	-	-	1,25	3,12
metoksieten	C ₃ H ₆ O	43	-	-	-	-	1,38	2,85

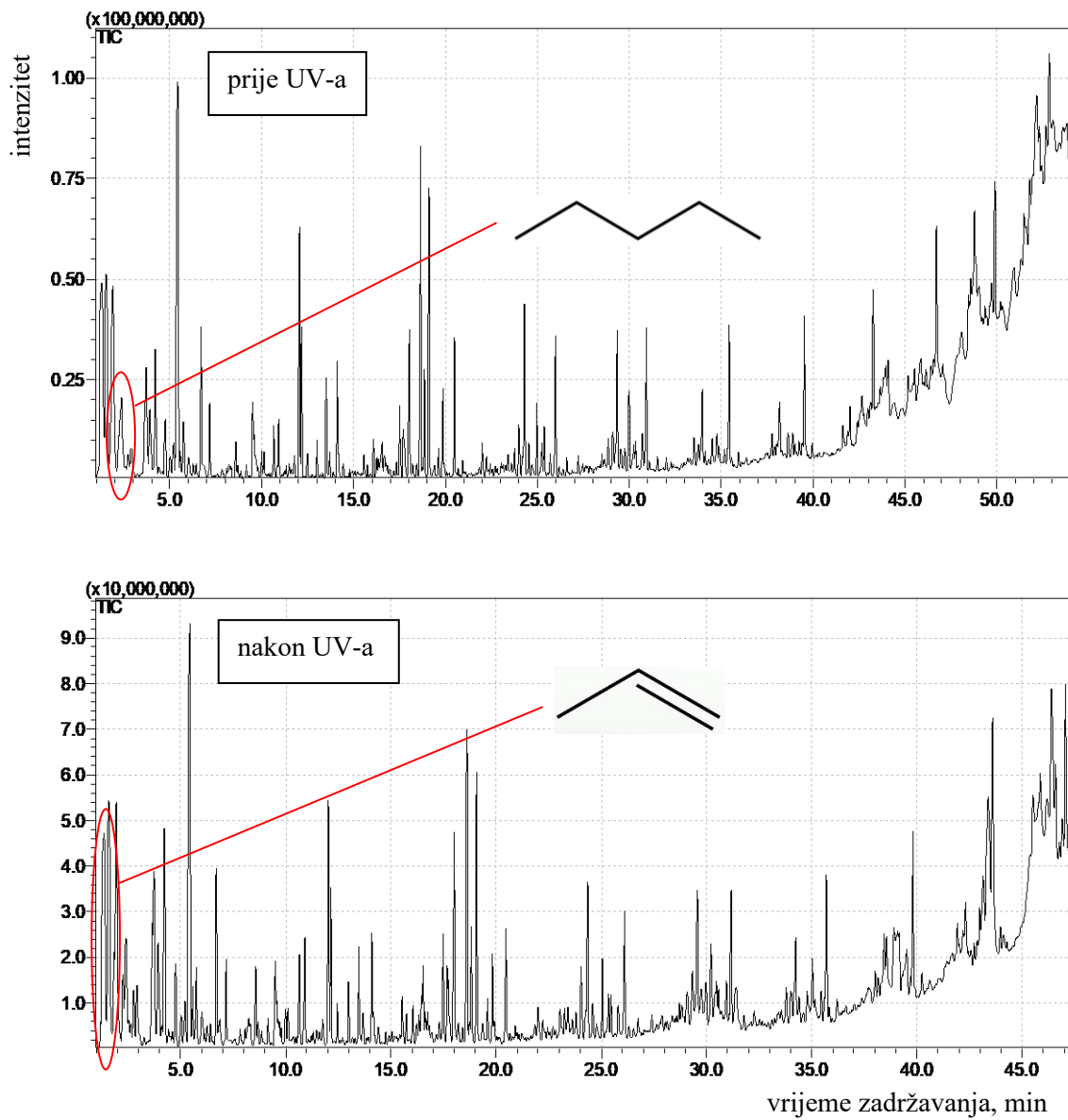
Usporedbom PAK-a za 3D-ispis i onog za primjenu u ostale industrijske svrhe vidljivo je da se podudaraju u samo jednom spoju. Polimeri iz skupine poliakrilata mogu nastati polimerizacijom akrilne, odnosno metakrilne kiseline ili njihovih estera. Struktura takvih polimera je različita, kao što bi bili i njihovi rezultati Py-GC/MS-a [1]. Za industrijski materijal poznato je da je nastao polimerizacijom metakrilne kiseline [33], no za ispitivani materijal nije poznato koji se monomer polimerizirao za proizvodnju. Stoga uzrok ovakvom slabom podudaranju vjerojatno leži u različitoj strukturi polimera, no moguće je i da su materijali doista ovoliko različiti. Ipak, dokaz da je ispitivani materijal stvarno iz skupine poliakrilata vidi se po spojevima 3-hidroksipropil metakrilat, glicidil-metakrilat i etilen dimetakrilat koji su identificirani na pirogramima. Od elemenata koji nisu očekivani u rezultatima primijećen je samo dušik, koji može biti prisutan zbog aditiva koji su dodani ili zbog nečistoća u polimeru, poput NIAS-a. Ovakvi rezultati objašnjavaju i zašto je na FT-IR analizi detektirana N – O veza. Nadalje, na pirogramima se jasno vidi kako se signal najzastupljenijeg spoja smanjio nakon starenja, što potvrđuju i broječni podatci u Tablici 19. Općenito se nakon starenja smanjio intenzitet signala koji se vide na pirogramu prije starenja, a nastali su novi signali u području nakon 40. minute. To, kao i podatci u Tablici 19 po kojima se vidi da među materijalima prije i nakon starenja ima dosta razlika, sugerira da se pod utjecajem UV-zračenja dogodio proces degradacije polimera.

5.3.8. Pirogrami materijala baziranih na polipropilenu

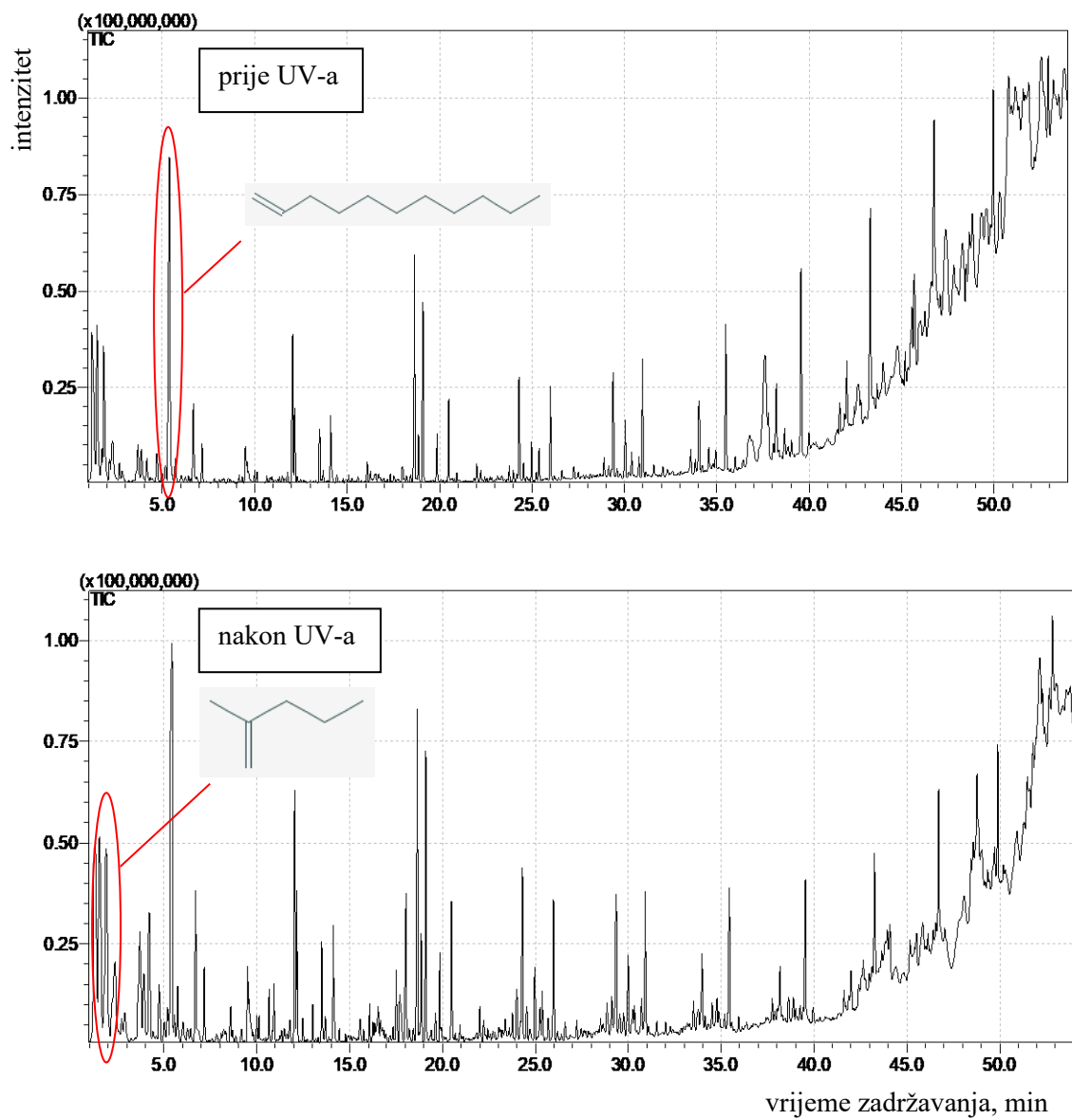
Na Slikama 54, 55 i 56 prikazani su pirogrami materijala baziranih na polipropilenu: PP-a, Flexa i Tougha. U Tablicama 20 i 21 zabilježeni su identificirani spojevi, kao i spojevi iz industrijskog PP-a (piroliza tog materijala provedena je pri 600 °C, korištena je Carbowax kolona i bio je zadan temperaturni program 40 °C/ 2 °C min⁻¹/ 240 °C) [33]. Literaturni podatci ponovljeni su u Tablici 21 radi lakše usporedbe industrijskog materijala i materijala koji su se koristili za 3D-ispis.



Slika 54. Usporedba pirograma PP-a (zaokružen je signal najzastupljenijeg spoja i prikazana njegova struktura).



Slika 55. Usporedba pirograma Flexa (zaokružen je signal najzastupljenijeg spoja i prikazana njegova struktura).



Slika 56. Usporedba pirograma Tougha (zaokružen je signal najzastupljenijeg spoja i prikazana njegova struktura).

Tablica 20. Identificirani spojevi na pirogramima PP-a i Flexa:

Naziv	Formula	m/z	PP [33]		PP prije UV-a		PP nakon UV-a		Flex prije UV-a		Flex nakon UV-a	
			t, min	w _A , %	t, min	w, %	t, min	w, %	t, min	w, %	t, min	w, %
propen trimer	C ₉ H ₁₈	43	9,99	14,68	-	-	4,34	0,19	-	-	-	-
propen	C ₃ H ₆	41	4,61	6,32	1,29	17,07	1,36	12,50	1,20	7,75	1,33	8,30
propen pentamer	C ₁₅ H ₃₀	43	35,58	5,77	-	-	-	-	-	-	-	-
propen dimer	C ₆ H ₁₂	56	5,33	4,07	1,92	5,66	1,98	3,52	1,84	6,35	1,95	5,60
propen tetramer	C ₁₂ H ₂₄	41	21,45	2,98	-	-	-	-	-	-	-	-
henikos-1-en	C ₂₁ H ₄₂	43	59,88	2,46	-	-	-	-	-	-	-	-
tetratriakont-1,33-dien	C ₃₄ H ₆₆	57	100,80	1,96	-	-	-	-	-	-	-	-
heptatriakont-1,36-dien	C ₃₇ H ₇₂	43	109,16	1,88	-	-	-	-	-	-	-	-
oktadek-1-en	C ₁₈ H ₃₆	41	50,24	1,85	-	-	-	-	-	-	-	-
hentriakont-1,30-dien	C ₃₁ H ₆₀	43	93,24	1,86	-	-	-	-	-	-	-	-
8-metildek-1-en	C ₁₁ H ₂₂	43	-	-	5,38	16,05	5,28	10,01	5,33	10,53	-	-
pentan	C ₅ H ₁₂	43	-	-	1,55	10,79	1,55	9,52	2,47	12,76	-	-
7-metilundek-1-en	C ₁₂ H ₂₄	43	-	-	18,57	4,07	18,57	3,03	18,57	3,53	18,78	2,97
2-acetil-2,3-dimetilbutil acetat	C ₁₀ H ₁₈ O ₃	43	-	-	6,67	2,21	6,77	0,95	6,64	2,77	6,70	2,86
1,2,3,5-tetraizopropil cikloheksan	C ₁₈ H ₃₆	69	-	-	39,05	2,02	39,01	3,11	39,03	1,56	39,91	2,40
1-metil-3-propilciklooktan	C ₁₂ H ₂₄	69	-	-	35,10	1,85	35,11	0,93	35,65	1,35	35,90	1,97
2,4-dimetilpent-1-en	C ₇ H ₁₄	56	5,80	0,67	2,35	1,35	-	-	-	-	-	-
1-heksadekansulfonil klorid	C ₁₆ H ₃₃ ClO ₂ S	69	-	-	29,23	1,33	-	-	29,22	1,12	29,30	1,47
hentetrakontan-1-ol	C ₄₁ H ₈₄ O	69	-	-	43,94	1,31	43,80	7,55	-	-	43,59	2,97

Tablica 20. (nastavak)

Naziv	Formula	m/z	PP [33]		PP prije UV-a		PP nakon UV-a		Flex prije UV-a		Flex nakon UV-a	
			t, min	w _A , %	t, min	w, %	t, min	w, %	t, min	w, %	t, min	w, %
1,54-dibromo tetrapentakontan	C ₅₄ H ₁₀₈ Br ₂	69	-		49,01	0,87	49,00	7,54	-		-	
pentakosan-1-ol	C ₂₅ H ₅₂ O	83	-		-		51,99	5,45	-		-	
heksakontan	C ₆₀ H ₁₂₂	57	-		-		51,82	2,87	-		-	
heksametil ciklotrisiloksan	C ₆ H ₁₈ O ₃ Si ₃	207	-		-		3,97	1,20	-		-	
alanil-L-alanin	C ₆ H ₁₂ N ₂ O ₃	44	-		-		1,11	0,96	-		-	
2-metilhept-1-en	C ₈ H ₁₆	56	-		4,20	1,21	-		3,55	7,05	-	
4-metilhept-1-en	C ₈ H ₁₆	43	-		-		-		3,64	3,11	3,73	3,49
fenilgliksal	C ₈ H ₆ O ₂	105	-		-		-		12,01	2,52	12,02	2,50
(Z)-4,5-dimetil undek-2-en	C ₁₃ H ₂₆	43	-		12,11	0,97	-		11,99	2,20	12,01	2,21
2-metilbutan	C ₅ H ₁₂	42	4,70	1,33	-		-		-		1,57	6,21
1-metil-2-(3-metilpentil) ciklopropan	C ₁₀ H ₂₀	70	-		-		-		5,43	2,19	5,43	6,14
6-metilhept-2-en	C ₈ H ₁₆	56	-		-		-		-		4,22	4,65
ciklooktakosan	C ₂₈ H ₅₆	43	-		-		-		-		18,61	3,06
2,4-dimetilheks-1-en	C ₈ H ₁₆	56	-		-		-		-		3,65	2,98

Tablica 21. Identificirani spojevi na pirogramu Tougha:

Naziv	Formula	m/z	PP [33]		Tough prije UV-a		Tough nakon UV-a	
			t, min	w _A , %	t, min	w, %	t, min	w, %
propen trimer	C ₉ H ₁₈	43	9,99	14,68	-	-	-	-
propen	C ₃ H ₆	41	4,61	6,32	1,19	5,96	1,29	3,77
2,4,6,8-tetrametil undek-1-en	C ₁₅ H ₃₀	43	35,58	5,77	-	-	-	-
2-metilpent-1-en	C ₆ H ₁₂	56	5,33	4,07	1,83	4,19	1,90	7,15
2,4,6-trimetilnon-1-en	C ₁₂ H ₂₄	41	21,45	2,98	-	-	-	-
henikos-1-en	C ₂₁ H ₄₂	43	59,88	2,46	-	-	-	-
tetratriakont-1,33-dien	C ₃₄ H ₆₆	57	100,80	1,96	-	-	-	-
heptatriakont-1,36-dien	C ₃₇ H ₇₂	43	109,16	1,88	-	-	-	-
oktadek-1-en	C ₁₈ H ₃₆	41	50,24	1,85	-	-	-	-
hentriakont-1,30-dien	C ₃₁ H ₆₀	43	93,24	1,86	-	-	-	-
undeken	C ₁₁ H ₂₂	70	-	-	5,38	6,80	5,43	6,98
1,2,3,5-tetraizopropilcikloheksan	C ₁₈ H ₃₆	69	-	-	37,60	5,42	-	-
2-metilbutan	C ₅ H ₁₂	43	4,70	1,33	1,46	5,18	1,56	3,42
tetrakontan-1,40-diol	C ₄₀ H ₈₂ O ₂	83	-	-	46,74	3,35	48,11	1,54
1,54-dibromotetrapentakontan	C ₅₄ H ₁₀₈ Br ₂	69	-	-	51,55	3,19	-	-

Tablica 21. (nastavak)

Naziv	Formula	m/z	PP [33]		Tough prije UV-a		Tough nakon UV-a	
			t, min	w _A , %	t, min	w, %	t, min	w, %
trikos-1-en	C ₂₃ H ₄₆	43	-		18,64	2,79	-	
1-metil-3-propilciklooktan	C ₁₂ H ₂₄	69	-		35,48	2,62	35,43	2,53
2-acetil-2,3-dimetilbutil acetat	C ₁₀ H ₁₈ O ₃	43	-		6,88	2,11	6,80	3,57
2-metilhept-1-en	C ₈ H ₁₆	56	-		-		4,20	5,24
(E)-ikos-3-en	C ₂₀ H ₄₀	43	-		-		18,64	3,78
2-izopropil-5-metilheptan-1-ol	C ₁₁ H ₂₄ O	43	-		19,10	2,09	19,10	3,16
2,4-dimetildek-1-en	C ₁₂ H ₂₄	69	-		12,04	1,75	12,05	2,92
4-metilhept-1-en	C ₈ H ₁₆	43	-		-		3,70	2,74

5.4. Globalna migracija i kvantitativna analiza na ICP-MS-u

Od 100 mL modelne otopine u koju je bio uronjen svaki pojedini materijal nakon starenja, 50 mL uzeto je za analizu na ICP-MS-u, a ostalih 50 mL uparavano je do suha. Na dnu čaše zaostao je talog čija je masa, određena na površinu materijala, rezultat globalne migracije. Na ICP-MS-u dobiven je sadržaj metala koji su određivani u modelnoj otopini, te sadržaj ukupnih metala koji su određivani u uzorku koji je podvrgnut mikrovalnoj razgradnji. Rezultati globalne migracije i analize metala iz modelne otopine prikazani su u Tablici 22, a u Tablici 23 prikazan je rezultat analize ukupnih metala.

Tablica 22. Rezultat globalne migracije (drugi stupac) i sadržaj metala u uzorcima materijala nakon starenja:

Materijal	mg/dm ²	Ba (mg/kg)	Co (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Li (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Al (mg/kg)	Ni (mg/kg)
PE-LD	2,2	0,002	< 0,003	0,09	0,05	< 0,0003	< 0,002	0,03	< 0,01	0,02
PE-HD	4,0	0,002	< 0,003	0,09	0,22	0,0005	< 0,002	0,03	0,01	0,00
PS-HI	2,8	0,002	< 0,003	0,10	0,14	0,0009	< 0,002	0,21	< 0,01	0,01
PLA	0,1	0,003	< 0,003	0,16	0,34	0,0012	< 0,002	0,08	0,03	0,02
PETG	4,8	0,003	< 0,003	0,08	0,06	0,0003	< 0,002	0,04	< 0,01	0,01
Z-Glass	1,6	0,002	< 0,003	0,09	0,04	0,0003	< 0,002	0,04	< 0,01	0,01
ABS	2,2	0,002	< 0,003	0,09	0,03	0,0003	0,01	0,03	0,02	0,00
Z-ABS	3,2	0,002	< 0,003	0,15	0,10	0,0015	0,00	0,08	0,02	0,00
Z-PCABS	4,2	0,002	< 0,003	0,09	0,11	0,0006	< 0,002	0,04	0,02	0,01
Z-ULTRAT	6,0	0,009	< 0,003	0,09	0,12	0,0008	< 0,002	0,05	0,01	0,00
PA	2,8	0,004	< 0,003	0,09	0,28	< 0,0003	< 0,002	0,04	0,03	0,00
PAK	50,4	0,006	< 0,003	0,09	0,04	0,0006	< 0,002	0,07	0,03	0,01
PP	5,0	0,002	< 0,003	0,12	0,09	0,0005	< 0,002	0,08	< 0,01	0,00
Flex	2,8	0,002	< 0,003	0,12	0,04	0,0007	< 0,002	0,06	0,02	0,02
Tough	2,8	< 0,002	< 0,003	0,09	0,02	0,0004	< 0,002	0,04	< 0,01	0,01

Tablica 23. Rezultat analize ukupnih metala:

Materijal	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Hg (mg/kg)	Sb (mg/kg)
PE-LD	< 0,05	< 0,05	0,04	0,24
PE-HD	< 0,05	< 0,05	0,02	0,24
PS-HI	< 0,05	< 0,05	0,03	0,17
PLA	< 0,05	< 0,05	< 0,01	< 0,01
PETG	< 0,05	< 0,05	0,01	0,07
Z-Glass	< 0,05	< 0,05	0,02	0,06
ABS	< 0,05	< 0,05	0,07	0,13
Z-ABS	< 0,05	< 0,05	0,02	0,14
Z-PCABS	< 0,05	< 0,05	0,08	0,14
Z-ULTRAT	< 0,05	< 0,05	< 0,01	< 0,01
PA	< 0,05	< 0,05	< 0,01	0,08
PAK	< 0,05	< 0,05	0,19	0,07
PP	< 0,05	< 0,05	0,02	0,12
Flex	< 0,05	< 0,05	< 0,01	< 0,01
Tough	< 0,05	< 0,05	< 0,01	< 0,01

Globalna migracija je količina nehlapivih niskomolekularnih organskih i anorganskih tvari koja se otpušta iz materijala u hranu (odnosno modelnu otopinu). Može biti opasna kada joj je čovjek dugotrajno izložen, pogotovo ako su iz materijala u hranu migrirali (teški) metali. Prema Uredbi o plastičnim materijalima i predmetima koji dolaze u dodir s hranom, u kojoj je propisano da je granica globalne migracije za polimerne materijale 10 mg/dm^2 , svi materijali osim poliakrilata zadovoljavaju ovu granicu [4]. Vrijednost globalne migracije za PAK neočekivan je rezultat s obzirom da je PAK, kako je navedeno u literaturi, postojan polimer i otporan na djelovanje kiselina [1]. Ipak, ovakav je rezultat u skladu s rezultatima pirolize, pogotovo kad se gledaju pirogrami jer je na njima vidljiva značajna razgradnja. Neočekivan rezultat dobiven je i za polilaktid koji pokazuje najmanju vrijednost globalne migracije. S obzirom da je ovaj materijal napravljen od biorazgradivog monomera, bilo je očekivano da će imati veću interakciju s modelnom otopinom, tj. veću globalnu migraciju. Razlog ovakvog

rezultata može biti baš u tome što je polilaktid napravljen od prirodnog materijala – moguće je da je otpustio više tvari u modelnu otopinu, ali su se one razgradile do vode i plinova, stoga se ne vide kao talog na dnu čaše (tj. kao globalna migracija). Drugi razlog ovakvog rezultata mogu biti tvari koje se dodaju prilikom polimerizacije laktida, a koje služe da bi se polimerni lanci učvrstili, i posljedično onemogućavaju raspad polimera na male molekule. U obzir se moraju uzeti i uvjeti analize, naime, u literaturi je navedeno da u ovakvim uvjetima nije zabilježena migracija tvari iz materijala u otopinu, dok na višim temperaturama (pogotovo iznad staklišta koji kod PLA iznosi 53 °C) jest. Migracija je bila izraženija u onim PLA-materijalima koji su imali velik udio D-laktidne kiseline, što je slučaj i u ovdje ispitanom PLA-materijalu [48].

Što se tiče vrijednosti sadržaja metala u Tablici 22, povišeni sadržaj pojedinih metala u skladu je s uvjetima polimerizacije tih metala. Primjerice, PLA ima viši sadržaj bakra i željeza, a metali se i rabe se proizvodnju tog polimera. Isto tako, povišeni sadržaj željeza u PE-HD-u može se objasniti uporabom Ziegler-Natta katalizatora u proizvodnji. Ovi katalizatori razlog su i povišenog sadržaja cinka u PS-HI-u (Ziegler-Natta koriste se u proizvodnji PS-a). Nasuprot tomu, povišeni sadržaj željeza u PA ne može se objasniti proizvodnjom jer u njoj sudjeluju organski spojevi kao katalizatori [1]. Ipak, sadržaji svih metala iz Tablice 22 ispod su granica migracije koje su za njih propisane u Uredbi [4], stoga su, prema ovom kriteriju, svi materijali zdravstveno ispravni.

Metali koji su se određivali u analizi ukupnih metala su teški metali, i čak i u malim količinama mogu predstavljati rizik za zdravlje. Količina olova i kadmija u svim je materijalima ista i neznčajna. Količina žive varira od materijala do materijala, ali nijedna vrijednost nije velika. Najviše žive nađeno je u PAK-u. Za proizvodnju PAK-a koriste se metalni katalizatori, ali uzrok ovolikog sadržaja žive vjerojatno leži u tome što se PAK kopolimerizira s drugim polimerima radi poboljšanja svojstava, primjerice sa stirenom ili akrilonitrilom. U materijalu ABS-u, u kojem ima i stirena i akrilonitrila, također je viši sadržaj žive. PAK je imao i najveću vrijednost globalne migracije. Kad se spoje ova dva rezultata, postoji opasnost da dio žive migrira u hranu kao globalna migracija. Ipak, olakotne su okolnosti što je sadržaj žive malen (samo 0,19 mg/kg), a PAK nije jedan od najzastupljenijih ambalažnih materijala. Što se tiče antimona, on je naveden kao katalizator u proizvodnji PETG-a, ali je analizom utvrđeno da ga unutar tog materijala nema u velikoj količini. S druge strane, najviši sadržaj antimona imaju PE-LD, PE-HD, PS-HI, ABS, Z-ABS, Z-PCABS i PP. Za ove se materijale u proizvodnji koriste metalni katalizatori, no antimon ne pripada u skupinu metala. Može se pretpostaviti da je

ovaj element nađen kao posljedica NIAS-a. No, kad se zbroji sadržaj ovih četiriju metala za svaki pojedini materijal, sve su vrijednosti ispod granice – prema Pravilniku o ambalaži i otpadnoj ambalaži sadržaj ukupnih metala ne smije prijeći 100 mg/kg [49]. I prema ovom kriteriju svi su materijali zdravstveno ispravni.

6. ZAKLJUČCI

U ovom je radu proučavano 15 polimernih materijala koji se koriste u 3D-ispisu, s naglaskom na potencijalnu mogućnost njihova iskorištavanja za 3D-ispisanu ambalažu. Nakon što su 3D-ispisane pločice od ovih materijala, analizirale su se tehnikom Py-GC/MS i FT-IR. Pločice su zatim podvrgnute ubrzanom starenju koje je simuliralo interakcije ambalaže s okolišem i potom analizirane istim tehnikama kako bi se provjerile promjene u strukturi i sastavu polimera nakon starenja. Proučavane su i razlike između 3D-ispisanog materijala i materijala koji se koristi u ostale industrijske svrhe. Nakon starenja pločice su potopljene u modelnu otopinu koja je simulirala interakciju ambalaže s hranom. Napravila se analiza globalne migracije i analiza devet specifičnih, odnosno ukupnih metala tehnikom ICP-MS kako bi se provjerila zdravstvena ispravnost materijala.

Na temelju dobivenih rezultata analiza i provedene rasprave zaključeno je da nijedan materijal na FT-IR-u ne pokazuje značajnu razliku u strukturi nakon starenja, ali da se te razlike vide na Py-GC/MS-u. U svim se materijalima zbog zračenja dogodila degradacija polimera u određenoj mjeri. Primjerice, PS-HI i PETG pokazali su najveću otpornost na zračenje, dok su najmanju otpornost imali PLA i PAK. PLA je, od svih ispitivanih materijala, jedini na prirodnoj bazi, stoga je i očekivano da on bude osjetljiviji na uvjete koji su vladali tijekom starenja, ali za PAK je navedeno da je otporan na fotorazgradnju pa je ovakav rezultat neočekivan. Prilikom uspoređivanja sastava industrijskog materijala i materijala koji se koristio za 3D-ispis, u obzir se moraju uzeti različiti uvjeti mjerenja, a kod PA, PAK-a i PP-a i različita struktura polimera, koja također utječe na dobivene rezultate. PA i PAK imaju najmanju sličnost s industrijskim materijalom, a najveću sličnost pokazuju PS-HI, ABS i Z-ABS. Važnije od toga koliko je spojeva zajedničko jest koji su spojevi različiti. Naime, u industrijskim materijalima, prema dostupnim literaturnim podacima, nema „stranih elemenata“ (elementi koji ne uključuju ugljik, vodik, kisik i, u akrilonitril/butadien/stirenu i poliamidu, dušik). To znači da su se materijalima za 3D-ispis dodali aditivi, ali i da dio ovih elemenata vjerojatno potječe od nečistoća koje su nastale tijekom proizvodnje (NIAS). Rezultati pirolize još su pokazali da su se PS-HI-u dodali bromirani usporivači gorenja, a da je ispitivani poliamid alifatskog karaktera.

Što se tiče zdravstvene ispravnosti, prema granicama sadržaja specifičnih metala iz Uredbe o plastičnim materijalima i predmetima koji dolaze u dodir s hranom te sadržaja ukupnih metala iz Pravilnika o ambalaži i otpadnoj ambalaži, svi materijali zadovoljavaju

propisane vrijednosti. Svi materijali, osim poliakrilata, zadovoljavaju i granicu globalne migracije propisane Uredbom. Ipak, prilikom ocjene zdravstvene ispravnosti u obzir se moraju uzeti rezultati svih analiza. Primjerice, PLA ima najviši sadržaj bakra i željeza od svih materijala. Kad se uzme u obzir da se PLA, uz PAK, najviše razgradio nakon starenja i da prema tome postoji opasnost da metali migriraju u hranu, može se reći da postoji zdravstveni rizik ukoliko se ovaj materijal često upotrebljava kao ambalaža. PAK, osim što se razgradio najviše od svih materijala, imao je vrijednost globalne migracije koja je bila pet puta viša od dopuštene i najviši sadržaj žive. Na temelju rezultata analiza, i za ovaj se materijal može reći da je zdravstveno neispravan ukoliko se koristi kao ambalaža.

Nasuprot njima, PS-HI je materijal koji se najmanje razgradio nakon starenja i, poslije materijala iz grupe akrilonitril/butadien/stirena, imao je najviše sličnosti s industrijskim materijalom. I ovaj materijal ima povišen sadržaj pojedinih metala (cinka i antimona), no kad se uzme u obzir da je materijal otporan na uvjete koji su vladali tijekom starenja (dakle, inertan je prema okolišu) i da ima malu vrijednost globalne migracije (inertan je prema hrani), može se zaključiti da je, od svih ispitivanih, PS-HI najbolji polimerni materijal za 3D-ispis ambalaže.

7. ZAHVALA

Na pruženoj prilici, prenesenom znanju, opuštenu radu, povjerenju, strpljenju i toleranciji

veliko hvala cijelom timu Odjela za POU: Ninu, Bernardi, Draženu, Ivoni i voditeljici Ivoni

te mojim profesorima: izv. prof. dr. sc. Domagoju Vrsaljku i doc. dr. sc. Igoru Dejanoviću.

8. LITERATURA

- [1] Janović, Z., Polimerizacije i polimeri, HDKI – Kemija u industriji, Zagreb, 1997., 1-12., 71-88., 110-116., 170-183., 217-227., 317-326., 340-360.
- [2] Pugar, D., Polymer - the most widely used packaging material, Proceedings of 20th International Conference on Printing, Design and Graphic Communications BLAŽ BAROMIĆ 2016, Hrvatsko društvo grafičara, Zagreb, 2016, 260-281.
- [3] URL:
https://www.interpack.com/en/TIGHTLY_PACKED/SECTORS/COSMETICS_PACKAGING/News/3D_Printing_in_the_Packaging_Industry (pristup 19. srpnja 2020.)
- [4] Uredba Komisije (EU) br. 10/2011 od 14. siječnja 2011. o plastičnim materijalima i predmetima koji dolaze u dodir s hranom
- [5] Šercer, M., Opsenica, D., Barić, G., Oporaba plastike i gume, Mtg topgraf d.o.o., Zagreb, 2000., 37-54.
- [6] Šarkanj, B., Kipčić, D., Vasić-Rački, Đ., Delaš, F., Galić, K., Katalenić, M., Dimitrov, N., Klapac, T., Kemijske i fizikalne opasnosti u hrani, Hrvatska agencija za hranu, Osijek, 2010., 146-150.
- [7] Snedeker, S. M., Toxicants in Food Packaging and Household Plastics, Humana Press, London, 2014., 268-282.
- [8] Jurica, K., Uršulin-Trstenjak, N., Vukić Lušić, D., Lušić, D., Šmit, Z., Izloženost ftalatima i njihova pojavnost u alkoholnim pićima, Arh Hig Rada Toksikol, 64 (2013) 317-325.
- [9] Očić, A., Haramina, T. Promjena mehaničkih svojstava procesom starenja polimernih tkanina otpornih na cijepanje i trganje, Polimeri, 33 (2012) 118-123.
- [10] Pilipović, A., Aditivna proizvodnja, Polimeri, 33 (2012) 135-136.
- [11] Wong, K. V., Hernandez, A., A Review of Additive Manufacturing, ISRN Mechanical Engineering, 1 (2012) 1-10.

- [12] Gibson, I., Rosen, D., Stucker, B., Additive Manufacturing Technologies, Springer, New York, 2015., 63-74., 107-109., 147-164.
- [13] Salimi, M., Pirouzfard, V., Kianfar, E., Enhanced gas transport properties in silica nanoparticle filler-polystyrene nanocomposite membranes, Colloid Polym Sci, 295 (2017) 215-226.
- [14] Garlotta, D., A Literature Review of Poly(Lactid Acid), Journal of Polymers and the Environment, 9 (2002) 63-84.
- [15] Mahapatro, A., Singh, D. K., Biodegradable nanoparticles are excellent vehicle for site directed in-vivo delivery of drugs and vaccines, Journal of Nanobiotechnology, 9 (2011) 55-66.
- [16] Belgacem, M. N., Gandini, A., Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources, Elsevier, Oxford, 2008., 433-448.
- [17] Olabisi, O., Adewale, K., Handbook of Thermoplastics, CRC Press, London, 2016., 331-335.
- [18] Mariano Domingues da Silva, C., Silva, A. L. A., Pacheco, R., Rocco, A. M., Conductivity and Thermal Behaviour of Sulfonated ABS Membranes for Fuel Cell Applications, ECS Transactions, 25 (2009) 881-889.
- [19] URL: <https://www.askiitians.com/iit-jee-solutions-colligative-properties/polymers-of-commercial-importance/> (pristup 11. listopada 2019.)
- [20] Ahmed, D., Hongpeng, Z., Haijuan, K., Jing, L., Yu, M., Muhuo, Y., Microstructural developments of poly (p-phenylene terephthalamide) fibers during heat treatment process: a review, Materials Research, 17 (2014) 1180-1200.
- [21] URL: <http://polymerdatabase.com/polymer%20index/polyacrylates.html> (pristup 11. listopada 2019.)
- [22] URL: [http://wiki.zero-emissions.at/index.php/Polypropylene_\(PP\)](http://wiki.zero-emissions.at/index.php/Polypropylene_(PP)) (pristup 11. listopada 2019.)
- [23] URL: <http://www.forefrontfilament.co.uk/forefront-41-flex/> (pristup 24. kolovoza 2019.)

- [24] URL: <http://www.forefrontfilament.co.uk/forefront-43-tough>
(pristup 24. kolovoza 2019.)
- [25] URL: https://cf.zortrax.com/wp-content/uploads/2018/06/Zortrax_3D_Printing_Materials_Product_Brochure.pdf (pristup 24. kolovoza 2019.)
- [26] URL: <https://zortrax.com/filaments/z-glass/> (pristup 24. kolovoza 2019.)
- [27] URL: <https://store.zortrax.com/gb/materials/m200-z-pcabs> (pristup 24. kolovoza 2019.)
- [28] URL: <https://zortrax.com/filaments/z-pcabs/> (pristup 24. kolovoza 2019.)
- [29] URL: <https://zortrax.com/filaments/z-ultrat/> (pristup 24. kolovoza 2019.)
- [30] Gunzler, H., Gremlich, H. U., Uvod u infracrvenu spektroskopiju, Školska knjiga, Zagreb, 2006., 15-39., 130-135.
- [31] Sun, D., Infrared Spectroscopy for Food Quality Analysis and Control, Academic Press, Burlington, 2009., 145-178.
- [32] URL: <https://www.intechopen.com/books/mass-spectrometry/interpretation-of-mass-spectra> (pristup 19. srpnja 2020.)
- [33] Moldoveanu, S. C., Analytical Pyrolysis of Synthetic Organic Polymers, Elsevier, Amsterdam, 2005., 145-154., 185-671.
- [34] Smith, F., Arsenault, E., Microwave-assisted sample preparation in analytical chemistry, Talanta, 43 (1996) 1207-1268.
- [35] Nóbreg, J. A., Trevizana, L. C., Araújo, G. C. L., Nogueira, A. R. A., Focused-microwave-assisted strategies for sample preparation, Spectrochimica Acta Part B, 57 (2002) 1855-1876.
- [36] Delafiori, J., Ring, G., Furey, A., Clinical applications of HPLC–ICP-MS element speciation: A review, Talanta, 153 (2016) 306-331.
- [37] Hill, S. J., Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications, Blackwell, Oxford, 2007., 27-32., 338-356.

- [38] Dobrzanski, L. A., Dobrzanska-Danikiewicz, A. D., Achtelik-Franczak, A., Dobrzanski, L. B., Szindler, M., Gawel, T. G., Porous Selective Laser Melted Ti and Ti₆Al₄V Materials for Medical Applications, Powder Metallurgy - Fundamentals and Case Studies (2017)
- [39] URL: <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/biology/ir-spectrum-table.html> (pristup 19. srpnja 2020.)
- [40] URL:
<https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/Spectrpy/InfraRed/infrared.htm>
(pristup 19. srpnja 2020.)
- [41] Jordi, M., FTIR for Identification of Contamination, Case Study, Jordi Labs LLC, SAD
- [42] Perešin, A., Identifikacija polimernih ambalažnih materijala FTIR spektroskopijom, završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2015.
- [43] Han, J., Cao, Z., Gao, W., Remarkable sorption properties of polyamide 12 microspheres for a broad-spectrum antibacterial (triclosan) in water, J. Mater. Chem. A, 16 (2013) 4941-4944.
- [44] Barbeș, L., Rădulescu, C., Stih, C., ATR-FTIR Spectrometry Characterisation of Polymeric Materials, Romanian Reports in Physics, 66 (2014) 765-777.
- [45] Katančić, Z., Dimitrov, N., Hrnjak-Murgić, Z., The Pyrolysis - Gas Chromatography/Mass Spectrometry Study of flame-retarded high-impact polystyrene, Proceedings of international conference MATRIB 2010, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2010., 180-187.
- [46] Dziwinski, E., Iłowska, J., Gniady, J., Py-GC(MS analyses of poly(ethylene terephthalate) film without and with the presence of tetramethylammonium acetate reagent. Comparative study, Polymer Testing, 65 (2018) 111-115.
- [47] Dhawan, A., Kumar, V., Parmar, V. S., Cholli, A. L., Novel Polymeric Antioxidants for Materials, u: Cirilo, G., Iemma, F., Antioxidant Polymers: Synthesis, Properties, and Applications, John Wiley & Sons, New York, 2012., 385-425.

[48] Mutsuga, M., Kawamura, Y., Tanamoto, K., Migration of lactic acid, lactide and oligomers from polylactide food-contact materials. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 25 (2008) 1283-1290.

[49] Pravilnik o ambalaži i otpadnoj ambalaži NN 88/2015 od 12. kolovoza 2015.

SAŽETAK

Katarina Belošević

Ispitivanje sastava i zdravstvene ispravnosti polimernih materijala za 3D-ispis ambalaže

Polimerni materijali, tj. plastika, najzastupljeniji su ambalažni materijali današnjice. Razvoj tehnologije i tržišta okrenutog kupcu doveo je do novog trenda – 3D-ispisane ambalaže. 3D-ispis omogućuje izradu ambalažu kreativnije, brže i jeftinije nego što je to moguće konvencionalnom proizvodnjom. Međutim, kod polimernih materijala koji se koriste u 3D-ispisu nije ispitana njihova interakcija s okolišem, odnosno hranom, stoga postoji mogućnost da oni nisu u potpunosti sigurni za ovakvu upotrebu. Cilj ovog rada bio je ispitati interakciju tih materijala s okolišem, odnosno hranom, i utvrditi u čemu se ovi materijali razlikuju od istih materijala namijenjenih za ostale industrijske svrhe. Na 3D-pisačima ispisane su pločice od 15 različitih polimernih materijala. Materijali (pločice) bili su podvrgnuti simuliranim uvjetima iz okoliša (vlazi, višoj temperaturi i različitim zračenjima, od kojih je najvažnije UV-zračenje). Ovaj se postupak naziva ubrzano starenje polimera. Materijali su analizirani na FT-IR-u i Py-GC/MS-u prije i nakon starenja. Rezultati su pokazali da su se svi materijali u većoj ili manjoj mjeri razgradili nakon starenja. Usporedbom sastava industrijskog materijala (iz literature) i materijala za 3D-ispis vidjelo se da su se materijalima za 3D-ispis dodali aditivi. Nadalje, simulirani su uvjeti korištenja materijala kao ambalaže u modelnoj otopini prema posebnoj legislativi za ovo područje i napravljena je analiza globalne migracije. Na ICP-MS-u je izmjereno devet specifičnih metala te ukupni metali unutar materijala. Rezultati su pokazali da svi materijali zadovoljavaju legislativom propisane granice za obje skupine metala, a svi osim poliakrilata zadovoljavaju i granicu globalne migracije.

Ostvarena su oba cilja rada i zaključeno je da su polimerni materijali za 3D-ispis slični industrijskim materijalima s iznimkom dodatka aditiva. Materijali degradiraju prilikom interakcije s okolišem što se negativno odražava na njihovu interakciju s hranom (odnosno, nakon starenja više nisu toliko inertni prema okolišu i hrani). U ovome prednjače polilaktid i poliakrilat za koje se može tvrditi da nisu zdravstveno ispravni.

Ključne riječi: *polimerni materijali, starenje polimera, 3D-ispis, ambalaža*

SUMMARY

Katarina Belošević

Composition and health safety testing of polymeric materials for 3D-printing of packaging

Polymeric materials (plastic) are today's most common packaging materials. Technology development and customer-oriented market have created a new trend – 3D-printed packaging. Such packaging is made with more creativity, faster and cheaper than it would be made by conventional production. However, materials that are being used for 3D-printing are not tested in the respect to their interaction with the environment or food. Therefore, there is a risk that these materials are not fully safe to be used for packaging. The aim of this paper was to examine the interaction between the materials and environment, and between the materials and food. Second aim was to examine the difference between these materials and the ones that are used for other industries. 15 polymeric materials were used for 3D-printing. After printing, they were subjected to aging (environmental conditions: moisture, high temperature, and UV-irradiation). Materials were analysed before and after aging using FT-IR and Py-GC/MS. Results have showed that all materials are more or less degraded after the aging. By comparing composition of industrial material (from the literature data) and examined materials, it was visible that additives were added to materials for 3D-printing. Materials were then put in contact with model food, in conditions prescribed by legislation for this area. After that, analysis of overall migration was done, and by using ICP-MS nine specific metals, and global metals were measured. Results have shown that all materials are beneath prescribed limit when it comes to above mentioned metals. Also, all materials except polyacrylate are beneath the limit for overall migration.

Both of the two aims of the paper were accomplished. Conclusion was that polymeric materials for 3D-printing are similar to industrial ones with the exception of additives. Polymeric materials degrade when exposed to environmental conditions, which has a negative effect on interaction between materials and food (materials are no longer fully inert toward the environment and the food). This is especially true for polylactide and polyacrylate. For these materials we can say they are not safe to be used as packaging.

Key words: *polymeric materials, polymer aging, 3D-printing, packaging*

ŽIVOTOPIS

Katarina Belošević rođena je 5. listopada 1997. u Zagrebu. Nakon završenog srednjoškolskog obrazovanja 2016. upisuje preddiplomski studij Ekoinženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije. Stručnu praksu odradila je 2019. na Odjelu za predmete opće uporabe Hrvatskog zavoda za javno zdravstvo u Zagrebu. Ljetni semestar ove akademske godine provela je na studentskoj razmjeni na Državnom sveučilištu u Sankt Peterburgu.