

Svojstva nanokompozita otpadnog poliamidnog praha i titanijeva dioksida

D. Šubarić, A. Lončarević, Z. Buhin Šturlić i S. Lučić Blagojević*

Ovo djelo je dano na korištenje pod
Creative Commons Attribution 4.0
International License



Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu,
Marulićev trg 19, 10 000 Zagreb, Hrvatska

Sažetak

Selektivno lasersko sinteriranje (SLS) jedan je od važnijih postupaka 3D ispisa koji se u današnje vrijeme sve više primjenjuju za dobivanje različitih modela. Najvažniji polimerni materijali koji se upotrebljavaju u tom procesu su poliamidi. Značajan nedostatak tog procesa je velika količina otpadnog polimernog praha. Stoga je cilj ovoga rada bio istražiti utjecaj dodatka nanočestica titanijeva dioksida (TiO_2) na toplinska i mehanička svojstva otpadnog poliamidnog praha (PA 2200).

U ovom radu pripremljeni su nanokompoziti PA/ TiO_2 u rasponu masenog udjela punila 1 – 5 %, postupkom zamješavanja punila u talinu polimera u gnjetilici Brabender. Aglomerati nanopunila vidljivi su na SEM mikrografiji 5 %-tnog PA/ TiO_2 nanokompozita. Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) ukazuju na djelovanje nanočestica TiO_2 kao heterogenih nukleacijskih centara. Također, dodatak nanopunila pospješuje stvaranje stabilnijih i uređenijih kristalnih struktura poliamidne matrice. Termogravimetrijskom analizom (TGA) dokazano je da dodatak TiO_2 nanopunila povećava temperaturu početka razgradnje PA matrice, to jest poboljšava toplinsku postojanost PA matrice i neznatno povećava vrijednosti toplinske vodljivosti nanokompozita u odnosu na čistu polimernu matricu. Ispitivanjem mehaničkih svojstava uzoraka uočeno je smanjenje vrijednosti sekantnog modula te neznatne promjene naprezanja i istežanja u točki popuštanja s povećanjem udjela punila u nanokompozitu.

Ključne riječi

Poliamid 2200, TiO_2 , nanokompozit, toplinska postojanost, toplinska vodljivost, mehanička svojstva

1. Uvod

Proces selektivnog laserskog sinteriranja (SLS) polimernih materijala, koji je jedan od važnijih procesa 3D ispisa, postaje sve aktualniji uslijed sve većih zahtjeva tržišta za modelima na temelju polimernih materijala. Jedan od važnijih nedostataka SLS procesa je velika količina otpadnog polimernog praha kao i nepravilno odlaganje koje ima negativan utjecaj na okoliš. Otpadni prah ujedno je i ekonomski problem za industriju aditivne tehnologije budući da čini 85 – 95 % od ukupne količine praha tijekom jednog SLS procesa, tj. izrade jednog modela.^{1,2}

Najvažniji polimerni materijali koji se upotrebljavaju u SLS procesu su poliamidi čiji je glavni predstavnik poliamid 2200 (PA 2200), vrsta poliamida 12 koja je strukturirana specifično za primjenu u SLS procesu. Udio poliamida 12 na tržištu vezanom uz SLS proces veći je od 95 %.^{1,3} Općenito, poliamidi su skupina polimera koji sadrže nasumično poredane ugljikovodične i funkcionalne amidne ($-\text{NHCO}-$) skupine. Prisutnost amidnih skupina rezultira stvaranjem jakih vodikovih veza između linearnih makromolekula, što znatno utječe na svojstva polimera kao što su visoko talište, postojanost na utjecaj otapala te apsorpcija vode.^{4,5} Nadalje, za poliamid 2200 definirani su dodatni zahtjevi kako bi bio pogodan za SLS proces. Najvažniji zahtjevi su širina prozora sinteriranja (engl. *sintering window* ili *thermal processing window*), veličina i oblik čestica praha, visoka vrijednost kapaciteta apsorpcije energije laser-

ske zrake, pogodna viskoznost i niska površinska napetost taline. Prozor sinteriranja predstavlja temperaturni raspon između kristališta i tališta polimera te mora biti ~ 40 °C.^{6,7} Čestice praha trebaju biti sferične ili oblika krumpira, a raspodjela veličina čestica u rasponu od 20 do 80 μm .⁶ Tijekom SLS procesa dolazi do znatnih promjena u tim svojstvima, što poliamidni prah, koji nije sastavni dio objekta koji se ispisuje, čini neuporabljivim u daljnjim SLS procesima, odnosno čini ga otpadnim prahom.

Moguće rješenje za zbrinjavanje otpadnog polimernog praha nastalog tijekom SLS procesa je njegova prerada u polimerne nanokompozite. Polimerni nanokompoziti su područje sve većeg interesa znanstvene zajednice i industrije prerade polimernih materijala koje proizlazi iz činjenice da se dodatkom nanopunila svojstva sustava mogu znatno poboljšati. Svojstva polimernih nanokompozita ovise o vrsti i veličini čestica nanopunila, o interakcijama nanopunila s matricom te o dispergiranošću nanopunila u polimernoj matrici.⁸

Vrlo često upotrijebljeno nanopunilo u pripravi polimernih nanokompozita je titanijev dioksid (TiO_2) koji se rabi kao usporivač gorenja i antioksidans, čime se poboljšava toplinska postojanost materijala. Također, rabi se kao fotokatalizator te bijeli pigment kada je veličina čestica (agregata i aglomerata) između 0,2 i 0,5 μm .⁸⁻¹⁰ Tri uobičajena polimorfa TiO_2 su anatas, brukit i rutil. U fotokatalitičke svrhe upotrebljava se anatazni oblik s obzirom na to da je fotoaktivniji od rutilnog oblika, dok se rutilni kristalni oblik TiO_2 često upotrebljava kao UV stabilizator za polimere. Široka primjena TiO_2 može se pripisati njegovoj kemijskoj inertnosti, niskoj cijeni, visokoj fotokatalitičkoj aktivnosti, netoksičnosti, antibakterijskim svojstvima itd.¹¹

* Autor za dopisivanje: prof. dr. sc. Sanja Lučić Blagojević
e-pošta: slucic@fkit.hr

Rad je prezentiran na VII. Hrvatskom simpoziju o kemiji i tehnologiji makromolekula 2019.

Kao što je već spomenuto, velik udio neiskorištenog poliamidnog praha nakon SLS procesa čini otpadni prah budući da više ne zadovoljava specifične uvjete. Stoga su u ovom radu pripremljeni nanokompoziti s otpadnim poliamidnim prahom (PA 2200) kao polimernom matricom i titanijevim dioksidom (TiO_2) kao punilom nanodimenzija. Cilj ovog rada bio je istražiti učinak dodatka TiO_2 nanočestica na toplinsku postojanost i vodljivost, mehanička svojstva te morfologiju nanokompozita pripremljenih iz otpadnog poliamida 2200, u svrhu poboljšanja ekološke i ekonomske opravdanosti SLS procesa. Osim ostalih komercijalnih namjena u kojima se upotrebljava PA 12, moguća uporaba nanokompozita PA/ TiO_2 je za pripravu materijala u 3D tehnologiji proizvodnje rastaljenim filamentom u kojoj PA 12 ima također značajnu primjenu. Dodatak TiO_2 u PA 12 matricu sprječava neželjeni učinak žućenja prilikom izloženosti visokoj razini UV zračenja ili dugoj izravnoj insolaciji.¹²

2. Eksperimentalni dio

2.1. Materijali

Za pripravu nanokompozita PA/ TiO_2 upotrijebljene su nanočestice titanijeva dioksida (TiO_2) prosječne veličine 21 nm, proizvođača Sigma-Aldrich Inc. (St. Louis, SAD). Otpadni prah nakon SLS procesa (3D ispisa) dobiven je u suradnji s tvrtkom Klex d. o. o. (Zagreb). Poliamid 2200, proizvođača EOS GmbH – Electro Optical Systems, vrsta PA 12 koji se upotrebljava u SLS procesu tvrtke Klex fini je prah s prosječnom veličinom čestica 56 μm i talištem 172 – 180 °C.

2.2. Priprava nanokompozita

Nanokompoziti PA/ TiO_2 s različitim masenim udjelom nanočestica TiO_2 (1, 2, 3, 4 i 5 %) pripremljeni su metodom zamješavanja punila u talinu otpadnog praha. Zamješavanje TiO_2 u PA 2200 talinu provedeno je u gnjetilici Brabender pri temperaturi od 190 °C uz brzinu rotacije pužnih vijaka 60° min⁻¹ tijekom 5 min.

Nakon umiješavanja u gnjetilici Brabender i usitnjavanja rezanjem uzorci su vagani te prešani na hidrauličkoj preši Fortune pri 190 °C u razdoblju od 7 min (uz predgrijavanje 2 min pri 190 °C). Dimenzije pripremljenih uzoraka bile su (100 × 100 × 1) mm.

2.3. Karakterizacija nanokompozita

Morfologija nanokompozita istražena je pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM). Toplinska svojstva uzoraka polimera PA 2200 te nanokompozita istražena su primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC), termogravimetrijske analize (TGA) te nestacionarnom metodom vrućeg mosta (engl. *Transient Hot Bridge Method* – THB metode), kojom je istražen učinak dodatka TiO_2 na toplinsku vodljivost. Mehanička svojstva ispitana su testom istoosnog istezanja.

2.3.1. Elektronska mikroskopija

U ovom radu uzorci su analizirani pretražnim elektronskim mikroskopom, SEM VEGA 3 proizvođača Tescan. Prije mikroskopiranja uzorci su napareni plazmom Pd/Au u vremenu od 60 s. Mikrografije su snimljene pri naponu od 10 keV pri povećanju 5000 puta.

2.3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Toplinska svojstva poliamidne matrice te pripremljenih PA/ TiO_2 nanokompozita istražena su diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) na uređaju Mettler Toledo DSC 283e. Ispitivanja su provedena na uzorcima mase 10 ± 2 mg, u struji dušika protoka 50 ml min⁻¹. Toplinska svojstva određena su testom u dva ciklusa zagrijavanja i hlađenja od 0 do 200 °C uz brzinu zagrijavanja, odnosno hlađenja, 10 °C min⁻¹. Između pojedinog ciklusa zagrijavanja i hlađenja bio je izotermni međukorak u trajanju 2 min kako bi se sustav stabilizirao na zadanoj krajnjoj temperaturi. Prvi ciklus zagrijavanja proveden je kako bi se izbrisala toplinska povijest uzorka, nakon čega je analiziran ciklus hlađenja te drugi ciklus zagrijavanja. Eksperimentalno dobivene vrijednosti entalpija kristalizacije i taljenja su korigirane za udio punila koje ne kristalizira.

2.3.3. Termogravimetrijska analiza

Toplinska postojanost pripremljenih uzoraka mase ~ 10 mg ispitana je termogravimetrijskom analizom (TGA), na uređaju TA Instruments Q500. Mjerenja su provedena od sobne temperature do 550 °C, uz brzinu zagrijavanja 10 °C min⁻¹, u struji dušika protoka 60 ml min⁻¹.

2.3.4. Toplinska vodljivost

Toplinska vodljivost polimera i pripremljenih nanokompozita ispitana je nestacionarnom metodom vrućeg mosta (THB metodom; engl. *Transient Hot Bridge Method*) na uređaju Linseis THB. Upotrijebljeni senzor B_10706 sastoji se od grijaćih i senzornih jedinica postavljenih unutar tankog lista poliimida. Prije mjerenja ispitivani uzorci zadanih dimenzija (30 × 50 mm) ispolirani su i isprani etanolom, a uređaj kalibriran s referentnim materijalom (poli(metil-metakrilat)).

Za svaki uzorak provedeno je 10 mjerenja u trajanju od 50 s između kojih je provedena stabilizacija (60 s). Kao konačna vrijednost mjerene toplinske vodljivosti primijenjena je srednja vrijednost mjerenja.

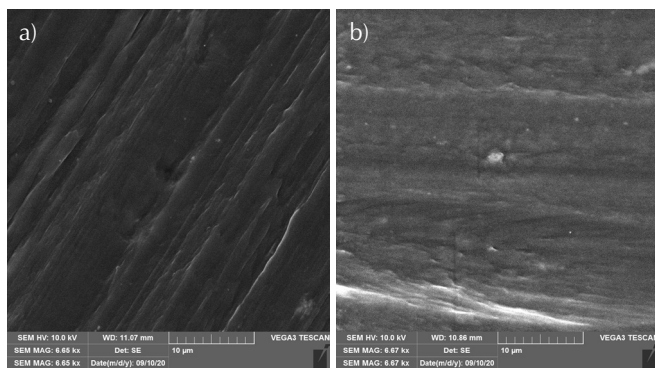
2.3.5. Mehanička svojstva

Mehanička svojstva PA 2200 polimera i nanokompozita ispitana su testom istoosnog istezanja na mehaničkoj kidalici Zwick 1445 na uzorcima dimenzija (100 × 10 × ~ 1 mm) pri temperaturi 25 °C. Razmak čeljusti kidalice iznosio je 50 mm, a brzina istezanja 50 mm min⁻¹. Za svaki uzorak napravljeno je 5 mjerenja, izračunata srednja vrijednost i odstupanje od srednje vrijednosti.

3. Rezultati i rasprava

3.1. Morfologija PA/TiO₂ nanokompozita

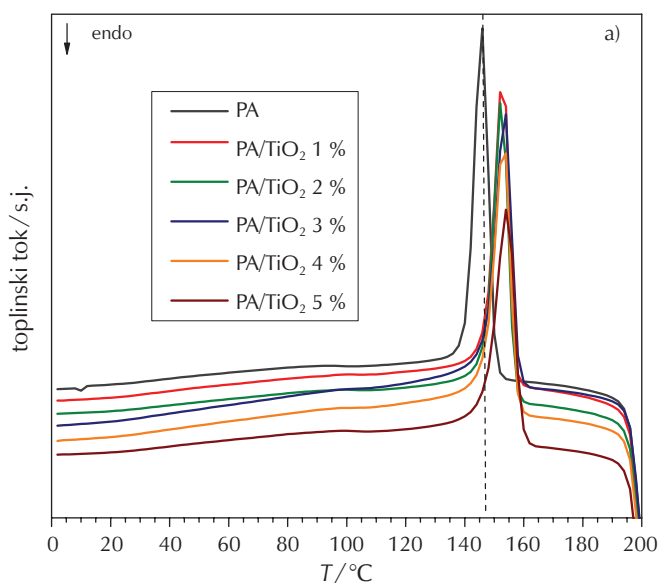
Istraživanje morfologije polimernih kompozitnih sustava vrlo je važno za objašnjenje svojstava materijala. Na slici 1 prikazane su SEM mikrografije PA nanokompozita s 1 mas. % i 5 mas. % TiO₂ punila.



Slika 1 – SEM mikrografije površine nanokompozita: (a) PA/TiO₂ 1 mas. % i (b) PA/TiO₂ 5 mas. %

Fig. 1 – SEM micrographs of surface of nanocomposites: (a) PA/TiO₂ 1 wt. % and (b) PA/TiO₂ 5 wt. %

Na SEM mikrografiji nanokompozita PA/TiO₂ 1 mas. % (slika 1a) vidljiva je homogenost uzorka, s nekoliko manjih agregata punila koji su jednoliko raspodijeljeni unutar poliamidne matrice. Iz SEM mikrografije nanokompozita PA/TiO₂ 5 mas. % (slika 1b) vidljiva su područja s agregiranim punilom kao i aglomerati punila veličine do 3 μm.



3.2. Toplinska svojstva PA/TiO₂ nanokompozita

3.2.1. Rezultati DSC analize

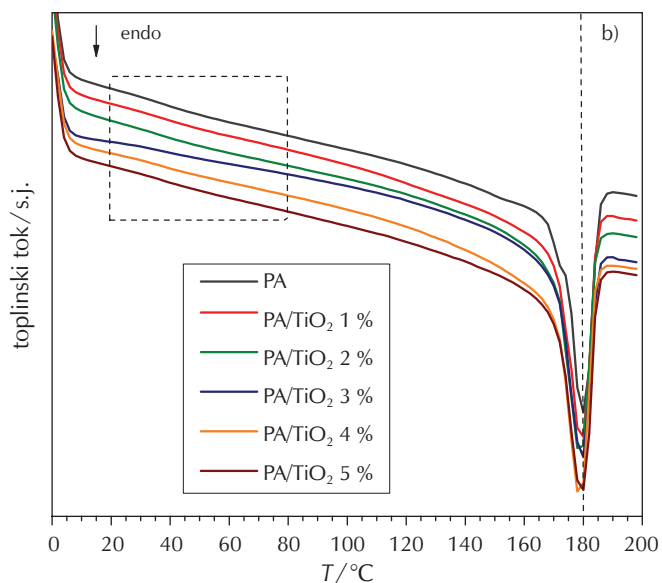
Termogrami poliamidne matrice (PA 2200) i PA/TiO₂ nanokompozita dobiveni DSC analizom u ciklusu hlađenja te drugog zagrijavanja prikazani su na slici 2. U tablici 1 dane su vrijednosti kristališta (T_c) i entalpije kristalizacije (ΔH_c) iz ciklusa hlađenja te staklište (T_g), talište (T_m) i entalpije taljenja (ΔH_m), određeni iz drugog ciklusa zagrijavanja.

Tablica 1 – Rezultati DSC analize PA matrice i PA/TiO₂ nanokompozita

Table 1 – The results of DSC analysis of PA matrix and PA/TiO₂ nanocomposites

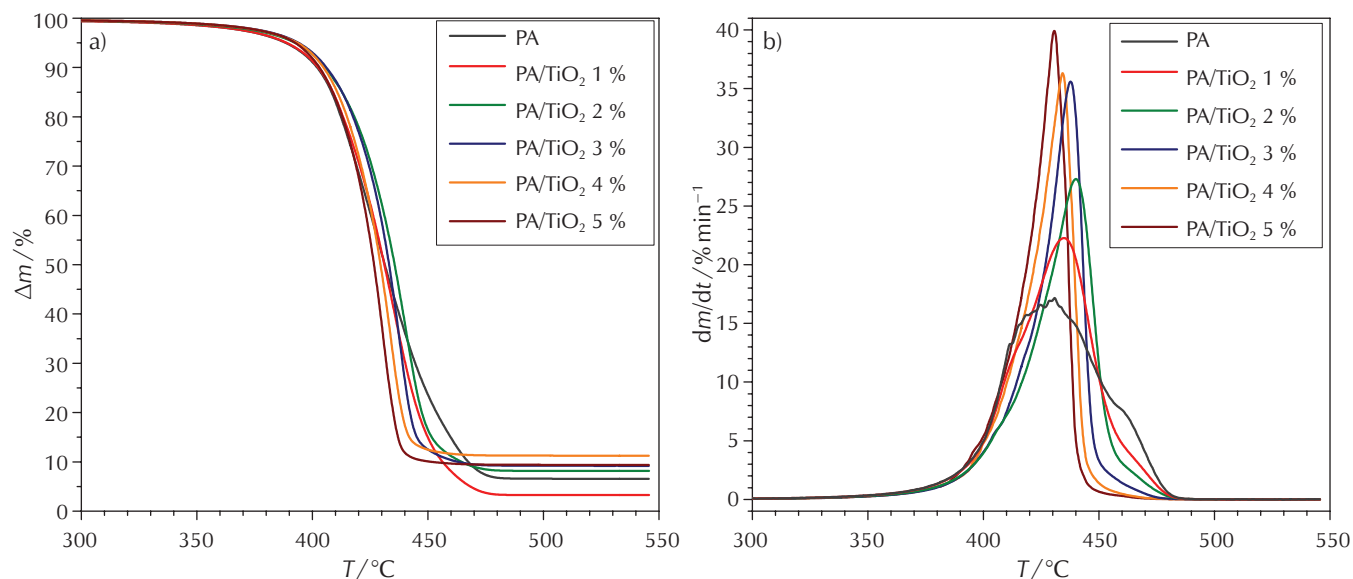
Uzorak Sample	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c/\text{J g}^{-1}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/\text{J g}^{-1}$
PA	45	146	65,5	180	49,6
PA/TiO ₂ 1 mas. %	44	153	60,4	179	50,7
PA/TiO ₂ 2 mas. %	44	153	61,1	179	48,7
PA/TiO ₂ 3 mas. %	40	154	64,1	180	46,9
PA/TiO ₂ 4 mas. %	40	153	67,0	179	53,2
PA/TiO ₂ 5 mas. %	40	155	66,4	180	54,7

Tijekom ciklusa hlađenja (slika 2a) zabilježen je jedan egzotermni maksimum koji odgovara kristalizaciji poliamidne matrice. Kristalište (T_c) se pomiče prema višim vrijednostima dodatkom TiO₂, što upućuje na djelovanje čestica nanopunila kao heterogenih nukleacijskih centara. Do istog zaključka došli su i *Ou i sur.*¹³ za sustav s modificiranim TiO₂ nanočesticama u matrici poliamida 6. Prisutnost TiO₂



Slika 2 – DSC termogrami uzoraka u: (a) prvom ciklusu hlađenja i (b) drugom ciklusu zagrijavanja

Fig. 2 – DSC thermograms of the samples in the: (a) first cooling run and (b) second heating run



Slika 3 – a) TG i b) DTG krivulje PA matrice i PA/TiO₂ nanokompozita
 Fig. 3 – a) TG and b) DTG curves of PA matrix and PA/TiO₂ nanocomposites

ubrzava nukleaciju PA 6, što rezultira bržom kristalizacijom nanokompozita u odnosu na čisti polimer. Također, *Ou i sur.*¹³ zaključili su da prisutnost nanopunila povoljno utječe na rast kristalita polimerne matrice. Općenito, entalpija kristalizacije ukazuje na količinu polimerne faze koja je iskristalizirala tijekom hlađenja, a prema dobivenim podacima (tablica 1) može se zaključiti da dodatak nanopunila više od 3 mas. % potiče kristalizaciju, dok u manjim količinama ometa. Moguće objašnjenje je da u sustavima s manjom količinom TiO₂ punila manja agregacija čestica, što je vidljivo na SEM mikrografiji (slika 1a), te stoga relativno mala količina punila znatnije ometa kristalizaciju PA 2200. Povećanjem količine TiO₂ dolazi do znatnije agregacije čestica punila (slika 1b) te između agregata ostaje veći slobodni volumen matrice u kojem se manje ometano odvija kristalizacija.

Vrijednosti staklišta istraživanih sustava određeni iz termograma drugog ciklusa zagrijavanja (slika 2b) upućuju na to da dodatak TiO₂ punila snižava staklišta (tablica 1), odnosno utječe na povećanje gibljivosti poliamidnih lanaca. Iz dobivenih podataka vidljivo je da su vrijednosti entalpija taljenja manje od entalpija kristalizacije, što može biti posljedica pojave taljenje – rekristalizacija – taljenje tijekom zagrijavanja. Tijekom zagrijavanja dolazi do rekristalizacije kada se manje (uže) lamele rastale te ponovno preorganiziraju, tj. iskristaliziraju u stabilnije (deblje) lamele koje se potom tale pri višim temperaturama.^{6,14} Pretpostavku o procesima taljenje – rekristalizacija – taljenje potvrđuje termogram čistog PA 2200 (slika 2b) gdje je vidljiva pojava manjeg endotermnog pika taljenja (pri 171 °C) uz veći, glavni pik (pri 180 °C), koji se smanjuje dodatkom nanopunila. Ta opažanja upućuju na to da TiO₂ potiče stvaranje stabilnijih kristalnih struktura i/ili debljih kristalita poliamidne matrice u nanokompozitima.

Ukupna entalpija taljenja sustava s više od 3 mas. % nanopunila veća je od entalpije taljenja PA matrice, što po-

tvrdi rani zaključak da u tim količinama TiO₂ potiče kristalizaciju PA.

Također je vidljivo da nakon opisanog procesa taljenje – rekristalizacija dodatak TiO₂ nanopunila nema utjecaj na talište (T_m) polimerne matrice. Isti učinak zabilježen je za nanokompozite PA 11/nano-TiO₂¹⁵ i PA 12/nanosilika.¹⁶

3.2.2. Toplinska postojanost

Na slici 3 prikazani su TG i DTG termogrami polimerne matrice i PA/TiO₂ nanokompozita. Temperature pri kojima dolazi do gubitka mase uzorka za 5 % (T_5), 50 % (T_{50}) i 85 % (T_{85}), temperaturni raspon razgradnje (ΔT) i temperatura pri kojoj je brzina razgradnje najveća (T_{max}) dani su u tablici 2. Temperaturni raspon razgradnje (ΔT) predstavlja razliku temperature kraja razgradnje (T_{85}) i temperature početka toplinske razgradnje uzorka (T_5).

Tablica 2– Rezultati TGA analize PA matrice i PA/TiO₂ nanokompozita

Table 2 – The results of TGA analysis of PA matrix and PA/TiO₂ nanocomposites

Uzorak Sample	$T_5/^\circ\text{C}$	$T_{50}/^\circ\text{C}$	$T_{85}/^\circ\text{C}$	$\Delta T/^\circ\text{C}$	$T_{max}/^\circ\text{C}$
PA	389	431	460	71	431
PA/TiO ₂ 1 mas. %	389	431	450	61	435
PA/TiO ₂ 2 mas. %	393	436	452	59	440
PA/TiO ₂ 3 mas. %	394	433	445	51	438
PA/TiO ₂ 4 mas. %	394	430	442	48	434
PA/TiO ₂ 5 mas. %	393	427	437	44	431

Nanokompoziti PA/TiO₂ i čisti polimer toplinski se razgrađuju u jednom stupnju, što je vidljivo na slici 3. Kao početak razgradnje uzima se vrijednost temperature pri kojoj gubitak mase uzorka iznosi 5 % (T_5). Za polimernu matricu temperatura početka razgradnje iznosi 389 °C te se dodatkom TiO₂ neznatno povećava, a što ipak ukazuje na pozitivno djelovanje nanopunila na toplinsku postojanost polimera. U ranijem istraživanju¹⁷ također je zabilježena neznatna promjena u temperaturi početka razgradnje dodatkom slojevitog nanopunila (montmorilonita) u PA 2200 matricu.

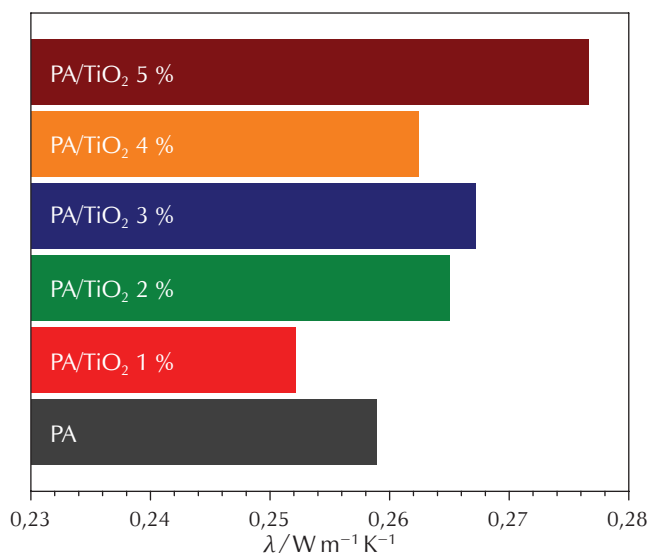
Također je uočeno da nanokompoziti imaju uži temperaturni raspon (ΔT) u kojem se razgrađuju u odnosu na PA 2200, odnosno 85 %-tna razgradnja nanokompozita se postiže pri nižim temperaturama zbog negativnog utjecaja nanopunila u kasnijim fazama razgradnje nanokompozita. TiO₂ nanočestice imaju specifični toplinski kapacitet¹⁸ $\sim 700 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$, a specifični toplinski kapacitet poliamidne matrice¹⁹ je $\sim 1900 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Stoga, TiO₂ nanočestice u početku dodatno apsorbiraju toplinu te se temperatura početka razgradnje nanokompozita (T_5) pomiče prema nešto višim vrijednostima. Kada je u nanočesticama akumulirana maksimalna količina topline, TiO₂ čestice počinju otpuštati toplinu u okolinu (polimernu matricu), te na taj način ubrzavaju razgradnju poliamida. Sličan učinak uočen je i u polimernim nanokompozitima sa slojevitim nanopunilima.²⁰

Temperatura maksimalne brzine razgradnje (T_{\max}) pomiče se prema većim vrijednostima dodatkom nanopunila te je najveća za nanokompozit s 2 mas. % punila, nakon čega se daljnjim dodatkom smanjuje i za PA/TiO₂ 5 mas. % ima približno jednaku vrijednost kao čisti polimer. Za razliku od rezultata istraživanja koji su proveli *Hassan i sur.*¹⁷, u ovom radu intenzitet DTG pika povećava se dodatkom nanočestica, što znači da se brzina toplinske razgradnje nanokompozita povećava dodatkom punila. Također, na DTG krivulji (slika 3b) čiste polimerne matrice (PA 2200) vidljiva je pojava više pikova na glavnom stupnju razgradnje, tzv. "rame". Prema literaturi,²¹ ta se pojava objašnjava preklapanjem sporijih i bržih reakcija razgradnje u makromolekulama, što se na DTG krivulji očitava kao gradijentna promjena.

Pozitivan učinak TiO₂ nanopunila na toplinsku postojanost nanokompozita najizraženiji je na početku razgradnje, nakon čega daljnjim povećanjem količine u sustavu dolazi do smanjenja tog učinka. Kako razgradnja dalje napreduje, pozitivan učinak dodatka TiO₂ nanopunila postaje sve manje izražen te konačno u krajnjim fazama postaje negativan, odnosno TiO₂ nanopunilo ubrzava razgradnju.

3.2.3. Toplinska vodljivost

Dodatak čestica TiO₂ neznatno povećava toplinsku vodljivost nanokompozita u odnosu na čistu polimernu matricu (slika 4). Budući da su polimeri dobri izolatori, dobivene relativno niske vrijednosti toplinske vodljivosti su očekivane.



Slika 4 – Grafički prikaz toplinske vodljivost PA matrice i PA/TiO₂ nanokompozita

Fig. 4 – Thermal conductivity values of PA matrix and PA/TiO₂ nanocomposites

Općenito, toplina se kroz materijal provodi vibracijama molekulskih skupina, a provodnost topline u polimernim materijalima znatno ovisi o strukturi. Povećanjem molekulske mase, odnosno povećanjem duljine lanaca, povećava se i toplinska vodljivost polimernog materijala zbog sklonosti prolaska topline duž lanaca. Također, toplinska vodljivost kristalastih polimera povećava se s povećanjem stupnja kristalnosti i gustoće. Nadalje, povećanjem temperature u amorfim polimerima dolazi do većeg gibanja lanaca, što povećava i toplinsku vodljivost, dok se kod kristalastih polimera toplinska vodljivost smanjuje zbog narušavanja kristalne strukture.⁵

Na temelju navedenog, neznatno povećanje toplinske vodljivosti u pripremljenim nanokompozitima može se pripisati nastanku uređenije strukture polimerne matrice dodatkom nanopunila i/ili stvaranju tzv. vodljivih putova kroz nanočestice punila, što omogućava veći tok topline kroz materijal. Ranija istraživanja²² utjecaja dodatka višestjenih ugljikovih nanocijevčica na toplinsku vodljivost PA 2200 matrice upućuje na to da se dodatkom tih nanopunila ostvaruje znatnije povećanje toplinske vodljivosti nego dodatkom TiO₂ nanopunila.

3.3. Mehanička svojstva PA/TiO₂ nanokompozita

Na dobivena mehanička svojstva materijala utječe broj ciklusa SLS procesa kroz koje je prah poliamida prošao. Može se očekivati veći modul elastičnosti, veća vrijednost prekidne čvrstoće te manje prekidno istezanje materijala iz otpadnog praha u odnosu na nekoristeni.²³ Također, dodatkom nanočestica u polimernu matricu očekuje se povećavanje modula i čvrstoće uz zadržavanje ili čak povećanje prekidnog istezanja zbog smanjenih koncentracija naprezanja.⁸

Usljed znatnog rasipanja dobivenih vrijednosti prekidnog istežanja, a shodno tome i rada koji je potrebno utrošiti da dođe do loma materijala, u ovom radu nisu razmatrani rezultati u točki loma (prekidna čvrstoća i prekidno istežanje). Stoga su u tablici 3 dane vrijednosti naprezanja (σ_y) i istežanja (ϵ_y) u točki popuštanja te sekantni modul (E) za uzorke PA i nanokompozita PA/TiO₂. Vrijednost sekantnog modula određena je iz nagiba pravca u području istežanja 0,05 – 0,25 %.

Tablica 3– Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava PA matrice i PA/TiO₂ nanokompozita

Table 3 – The results of tensile test of PA matrix and PA/TiO₂ nanocomposites

Uzorak Sample	$E/N\text{mm}^{-2}$	$\sigma_y/N\text{mm}^{-2}$	$\epsilon_y/\%$
PA	729,4 ± 65,0	48,7 ± 1,2	11,25 ± 1,3
PA/TiO ₂ 1 mas. %	663,6 ± 84,3	49,6 ± 0,8	11,92 ± 0,7
PA/TiO ₂ 2 mas. %	568,8 ± 35,5	49,7 ± 0,7	13,46 ± 1,0
PA/TiO ₂ 3 mas. %	504,4 ± 88,9	47,4 ± 1,0	12,49 ± 1,7
PA/TiO ₂ 4 mas. %	569,4 ± 49,8	48,4 ± 1,3	12,88 ± 0,9
PA/TiO ₂ 5 mas. %	585,3 ± 92,6	48,3 ± 0,9	12,51 ± 0,6

Dobiveni rezultati upućuju na to da se povećanjem udjela nanočestica u kompozitu smanjuju vrijednosti sekantnog modula, uz zadržavanje približno istih vrijednosti naprezanja i istežanja u točki popuštanja u odnosu na čistu polimernu matricu. Prema tome, uzorcima pripremljenih nanokompozita povećanjem udjela punila smanjuje se krutost i neznatno mijenja područje elastičnih deformacija. Na vrijednost modula polimernih nanokompozita utječu brojni čimbenici, kao što su morfologija i veličina čestica punila, raspodijeljenost punila u matrici, interakcije na međupovršini matrica/punilo te utjecaj punila na kristalnost polimerne matrice. Kako su pokazali DSC rezultati, u sustavima s nižim udjelima TiO₂ punila smanjuje se udio kristalne faze matrice, što utječe na smanjenje modula. Dodatak punila od 4 i 5 mas. % povećava kristalnost matrice i to je vidljivo u povećanju sekantnog modula kod navedenih sustava u odnosu na sustave s manjim količinama punila.

Loša prekidna mehanička svojstva ispitivanih uzoraka mogu se pripisati činjenici da prilikom pripreme nanokompozita postupkom iz taline nisu postignuti uvjeti kao u SLS procesu. Tijekom tiskanja 3D objekta SLS procesom prolaskom laserske zrake postižu se temperature pri kojima dolazi do taljenja površine čestica poliamidnog praha te stvaranja kemijskih veza između čestica, što osigurava dobra mehanička svojstva 3D objekta. Visoka temperatura te inertna okolina pogodni su uvjeti za reakciju kondenzacije

u čvrstom stanju (engl. *solid state condensation reaction*) tijekom čega amino i karboksilne skupine u polimernim lancima imaju dovoljnu pokretljivost i reagiraju jedne s drugima. Posljedica toga je linearni rast polimernih lanaca, odnosno povećanje molekulske mase poliamida, kao i međusobno kemijsko povezivanje različitih sinteriranih slojeva tijekom SLS procesa.^{6,23} *Cano i sur.*⁷ Znatno rasipanje vrijednosti prekidnog istežanja pripisuju i nehomogenosti pripremljenih uzoraka, što je također zabilježeno i u ovom radu primjenom SEM analize.

4. Zaključak

Otpadni poliamidni prah PA 2200 nastao tijekom SLS procesa velik je ekološki i ekonomski problem. Kako bi se ispitala te modificirala svojstva otpadnog praha, u ovom radu pripremljeni su nanokompoziti na temelju poliamidne matrice i nanočestica TiO₂.

Iz SEM mikrografija vidljivo je postojanje aglomerata punila kod nanokompozita s 5 mas. % TiO₂ punila. Provedena DSC analiza ukazuje na povećanje kristališta (T_c) dodatkom punila u polimernu matricu, te se može zaključiti da nanočestice TiO₂ predstavljaju centre nukleacije PA matrice. U sustavima s 4 i 5 mas. % TiO₂ entalpije kristalizacije (ΔH_c) i entalpije taljenja (ΔH_m) veće su od vrijednosti za poliamidnu matricu, što ukazuje na to da čestice nanopunila u tim udjelima potiču kristalizaciju PA matrice. TGA analiza ukazala je na pozitivan učinak TiO₂ nanopunila na početak toplinske razgradnje nanokompozita u sustavima do 3 mas. % TiO₂, nakon čega daljnjim povećanjem količine nanopunila u sustavu dolazi do smanjenja tog učinka. Kako toplinska razgradnja dalje napreduje, pozitivan učinak dodatka TiO₂ nanopunila postaje sve manje izražen te konačno u krajnjim fazama postaje negativan, tj. TiO₂ nanočestice ubrzavaju razgradnju.

Rezultati provedenog mehaničkog ispitivanja ukazuju na to da se dodatkom nanopunila smanjuju vrijednosti sekantnog modula (E), dok vrijednosti naprezanja (σ_y) i istežanja (ϵ_y) u točki popuštanja znatno ne odstupaju od vrijednosti dobivenih za čistu polimernu matricu.

Vrijednosti toplinske vodljivosti (λ) neznatno su veće za nanokompozite u odnosu na čistu PA matricu uslijed nastanka uređenije strukture polimerne matrice dodatkom nanopunila i/ili stvaranja tzv. vodljivih puteva.

Zaključno, dodatak TiO₂ nanočestica u otpadni PA 2200 prah predstavlja koristan pristup njegove ponovne uporabe, čime se poboljšava ekonomska i ekološka opravdanost SLS procesa. Glavni nedostatak istraživanih sustava su znatna rasipanja rasteznih prekidnih vrijednosti. U nastavku istraživanja taj nedostatak pokušat će se riješiti prikladnom modifikacijom površine TiO₂ nanopunila.

Popis kratica i simbola**List of abbreviations and symbols**

PA	– poliamid – polyamide
SLS	– selektivno lasersko sinteriranje – selective laser sintering
DSC	– diferencijalna pretražna kalorimetrija – differential scanning calorimetry
TGA	– termogravimetrijska analiza – thermogravimetric analysis
THB	– nestacionarna metoda vrućeg mosta, THB metoda – transient hot bridge method
T_m	– talište, °C – melting temperature, °C
T_c	– kristalište, °C – crystallization temperature, °C
T_g	– staklište, °C – glass transition temperature, °C
ΔH_m	– entalpija taljenja u procesu zagrijavanja, $J g^{-1}$ – melting enthalpy during heating, $J g^{-1}$
ΔH_c	– entalpija kristalizacije tijekom hlađenja, $J g^{-1}$ – crystallization enthalpy during cooling, $J g^{-1}$
T_5	– temperatura početka razgradnje, °C – start degradation temperature, °C
T_{50}	– temperatura 50 %-tnog gubitka mase, °C – temperature of 50 % of mass loss, °C
T_{85}	– temperatura 85 %-tnog gubitka mase, °C – temperature of 85 % of mass loss, °C
ΔT	– temperaturni raspon razgradnje, °C – temperature range of degradation, °C
T_{max}	– temperatura maksimalne brzine razgradnje, °C – temperature of maximal degradation rate, °C
λ	– toplinska vodljivost, $W m^{-1} K^{-1}$ – thermal conductivity, $W m^{-1} K^{-1}$
E	– sekantni modul, $N mm^{-2}$ – secant modulus, $N mm^{-2}$
σ_y	– naprezanje u točki popuštanja, $N mm^{-2}$ – yield stress, $N mm^{-2}$
ε_y	– istezanje u točki popuštanja, % – yield strain, %

Literatura**References**

1. J. W. Stansbury, M. J. Idacavage, 3D printing with polymers: Challenges among expanding options and opportunities, *Dent Mater.* **32** (2016) 54–64, doi: <https://doi.org/10.1016/j.dental.2015.09.018>.
2. L. Feng, Y. Wang, Q. Wei, PA 12 Powder Recycled from SLS for FDM, *Polymers (Basel)* **11** (4) (2019) 727, doi: <https://doi.org/10.3390/polym11040727>.
3. R. D. Goodridge, C. J. Tuck, R. J. M. Hague, Laser sintering of polyamides and other polymers, *Prog. Mat. Sci.* **57** (2012) 229–267, doi: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2011.04.001>.
4. Z. Janović, Polimerizacije i polimeri, HDKI, Zagreb, 1997.
5. T. Kovačić, Struktura i svojstva polimera, Udžbenici Sveučilišta u Splitu, Split, 2010.
6. M. Schmid, A. Amado, K. Wegener, Materials perspective of polymers for additive manufacturing with selective laser sintering, *J. Mater. Res.* **29** (17) (2014) 1824–1832, doi: <https://doi.org/10.1557/jmr.2014.138>.
7. A. J. Cano, A. Salazar, J. Rodríguez, Effect of temperature on the fracture behavior of polyamide 12 and glass-filled polyamide 12 processed by selective laser sintering, *Eng. Fract. Mech.* **203** (2018) 66–80, doi: <https://doi.org/10.1016/j.engfractmech.2018.07.035>.
8. S. Kurajica, S. Lučić Blagojević, Uvod u nanotehnologiju, HDKI, Zagreb, 2017.
9. S. Wacharawichanant, S. Thongyai, T. Siripattanasak, T. Tipsri, Effect of Mixing Conditions and Particle Sizes of Titanium Dioxide on Mechanical and Morphological Properties of Polypropylene/Titanium Dioxide Composites, *Iran. Polym. J.* **18** (8) (2009) 607–616.
10. N. S. Allen, M. Edge, A. Ortega, G. Sandoval, C. M. Liauw, J. Verran, J. Stratton, R. B. McIntyre, Degradation and stabilisation of polymers and coatings: nano versus pigmentary titania particles, *Polym. Degrad. Stab.* **85** (2004) 927–946, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polydegradstab.2003.09.024>.
11. F. Lin, Preparation and Characterization of Polymer TiO₂ Nanocomposites via In-situ Polymerization, Master thesis, University of Waterloo, Ontario, 2006.
12. F.-E. Baumann, S. Monsheimer, M. Grebe, W. Christoph, T. Schiffer, H. Scholten, (Degussa AG), US Pat. US 7,148,286 B2, 12 Dec 2006.
13. B. Ou, Z. Zhou, Q. Liu, B. Liao, Y. Xiao, J. Liu, X. Zhang, D. Li, Q. Xiao, S. Shen, Mechanical properties and nonisothermal crystallization kinetics of polyamide 6/functionalized TiO₂ nanocomposites, *Polym. Compos.* **35** (2014) 294–300, doi: <https://doi.org/10.1002/pc.22661>.
14. C. Schick, Differential scanning calorimetry (DSC) of semicrystalline polymers, *Anal. Bioanal. Chem.* **395** (2009) 1589–1611, doi: <https://doi.org/10.1007/s00216-009-3169-y>.
15. J. D. Ambrósio, C. V. M. Balarim, G. B. de Carvalho, Preparation, Characterization, and Mechanical/Tribological Properties of Polyamide 11/Titanium Dioxide Nanocomposites, *Polym. Compos.* **37** (5) (2016) 1415–1424, doi: <https://doi.org/10.1002/pc.23310>.
16. Y. Chunze, S. Yusheng, Y. Jinsong, L. Jinhui, A Nanosilica/Nylon-12 Composite Powder for Selective Laser Sintering, *J. Reinf. Plast. Compos.* **28** (23) (2009) 2889–2902, doi: <https://doi.org/10.1177/0731684408094062>.
17. H. Hassan, N. A. Hocine, P. Médéric, M.-P. Deffarges, N. Poirot, Thermal and mechanical properties of PA 12/C30B nanocomposites in relationship with nanostructure, *J. Appl. Polym. Sci.* **132** (2015) 41938, doi: <https://doi.org/10.1002/APP.41938>.
18. M. Saedian, M. Mahjour-Shafiei, E. Shojaee, M. R. Mohammadzadeh, Specific Heat Capacity of TiO₂ Nanoparticles, *J. Comput. Theor. Nanosci.* **9** (4) (2012) 616–620, doi: <https://doi.org/10.1166/jctn.2012.2070>.
19. A. Amado, K. Wegener, M. Schmid, G. Levy, Characterization and modeling of non-isothermal crystallization of Polyamide 12 and co-Polypropylene during the SLS process, u: 5th International Polymers & Moulds Innovations Conference, Ghent, 2012.

20. S. S. Ray, M. Okamoto, Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, *Prog. Polym. Sci.* **28** (2003) 1539–1641, doi: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2003.08.002>.
21. P. J. Haines, *Thermal methods of analysis: Principles, applications and problems*, Blackie Academic & Professional, London, 1995.
22. S. Lučić Blagojević, N. Šorgo, and Z. Buhin Šturlić, Influence of Carbon Nanotubes on Polyamide Properties, *Chem. Biochem. Eng. Q.* **33** (2019) 337–346, doi: <https://doi.org/10.15255/CABEQ.2018.1567>.
23. K. Wudy, D. Drummer, Aging effects of polyamide 12 in selective laser sintering: Molecular weight distribution and thermal properties, *Addit. Manuf.* **25** (2019) 1–9, doi: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.11.007>.

EXTENDED ABSTRACT

Properties of Waste Polyamide Powder and Titanium Dioxide Nanocomposites

Domagoj Šubarić, Andrea Lončarević, Zrinka Buhin Šturlić, and Sanja Lučić Blagojević*

The PA 2200 waste powder generated during selective laser sintering (SLS) process is an important environmental and economic problem. In order to test and modify the properties of the waste powder, nanocomposites based on polyamide matrix and TiO₂ nanoparticles were prepared in this work.

Agglomerates of the TiO₂ nanofiller are visible on the SEM micrographs for the nanocomposite with 5 wt. % of the nanofiller (Fig. 1). The DSC analysis indicates an increase in crystallization temperature (T_c) by the addition of filler to the polymer matrix and it can be concluded that the TiO₂ nanoparticles represent the nucleation centres in the PA matrix (Fig. 2, Table 1). In systems with 4 and 5 wt. % TiO₂ crystallization enthalpy (ΔH_c) and melting enthalpy (ΔH_m) are higher than the values for the polyamide matrix (Table 1), indicating that the nanoparticles promote crystallization of the PA matrix. The results of TG analysis imply a positive effect of the TiO₂ nanoparticles on the onset of thermal decomposition, which is most pronounced in the system with 3 wt. % TiO₂ (Fig. 3, Table 2). As thermal degradation progresses further, the positive effect of the addition of TiO₂ nanoparticles becomes less pronounced and finally becomes negative in the final stages, i.e. TiO₂ nanoparticles accelerate the degradation. The thermal conductivity values (λ) are slightly higher for the nanocomposites relative to the pure PA matrix (Fig. 4) due to the formation of a more ordered structure of the polymer matrix by the addition of TiO₂ and/or the formation of so-called conductive pathway.

The results of the mechanical test indicate that the addition of TiO₂ nanofiller decreases the values of the secant modulus (E), while the values of the yield stress (σ_y) and yield elongation (ϵ_y) change slightly relative to the values obtained for the pure polymer matrix (Table 3).

In conclusion, the addition of TiO₂ nanoparticles to the PA 2200 waste powder represents a useful approach for its reuse, thus improving the economic and environmental sustainability of the SLS process. The main disadvantage of the studied systems is the inconsistent mechanical properties at break. In future studies, this problem will be solved with adequate surface modification of TiO₂ nanoparticles.

Keywords

Polyamide 2200, TiO₂, nanocomposite, thermal stability, thermal conductivity, mechanical properties

Faculty of Chemical Engineering and
Technology, University of Zagreb
Marulićev trg 19
10 000 Zagreb, Croatia

Original scientific paper
Received January 13, 2020
Accepted October 9, 2020