

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

Matic DELAK

**ZVIŠANJE ADHEZIJE PRI VEČMATERIALNI
DODAJALNI IZDELAVI Z UPORABO
DINAMIČNE KOVALENTNE KEMIJE**

Magistrsko delo

Slovenj Gradec, avgust 2025

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

**ZVIŠANJE ADHEZIJE PRI VEČMATERIALNI
DODAJALNI IZDELAVI Z UPORABO
DINAMIČNE KOVALENTNE KEMIJE**

Magistrsko delo

Študent:	Matic DELAK
Študijski program:	Tehnologija polimerov
Mentor:	doc. Dr. mont. Janez SLAPNIK
Somentorica:	asist. Rebeka LORBER

Slovenj Gradec, avgust 2025

IZJAVA

Podpisani Matic Delak izjavljam, da:

- je bilo predloženo magistrsko delo opravljeno samostojno pod mentorstvom;
- predloženo magistrsko delo v celoti ali v delih ni bilo predloženo za pridobitev kakršnekoli izobrazbe na drugi fakulteti ali univerzi;
- soglašam z javno dostopnostjo magistrskega dela v knjižnici Fakultete za tehnologijo polimerov v Slovenj Gradcu. Na Fakulteto za tehnologijo polimerov neodplačno, neizključno, prostorsko in časovno neomejeno prenašam pravico shranitve magistrskega dela v elektronski obliki, pravico reproduciranja ter pravico ponuditi magistrsko delo javnosti na svetovnem spletu preko repozitorija DiRROS.

Slovenj Gradec, _____

Podpis: _____

ZAHVALA

Iskreno se v prvi vrsti zahvaljujem svojim staršem za vso podporo, razumevanje in zaupanje, ki ste mi ga izkazovali skozi celotno obdobje študija. Posebna zahvala gre tudi mojemu mentorju, doc. dr. mont. Janezu Slapniku, za strokovno vodenje, konstruktivne nasvete in potrpežljivost pri raziskovalnem delu. Njegovo znanje, izkušnje in pripravljenost pomagati so pomembno prispevali k uspešni izvedbi magistrskega dela. Iskrena hvala tudi asistentki Rebeki Lorber za stalno pomoč, hitro odzivnost in tehnično podporo ter vsem sodelavcem Fakultete za tehnologijo polimerov, ki so mi omogočili dostop do opreme in mi stali ob strani pri eksperimentalnem delu. Vaša pomoč, znanje in spodbuda so bili ključni pri uspešni izvedbi tega dela. Hvala! Magistrska naloga je nastala v okviru raziskovalnega projekta IPPT_TWINN, ki ga je financirala Evropska unija v okviru programa Obzorje Evropa (Twinning, HORIZON-WIDERA-2021-ACCESS-03), s številko pogodbe 101079051.

POVZETEK

Zvišanje adhezije pri večmaterialni dodajalni izdelavi z uporabo dinamične kovalentne kemije

Namen magistrskega dela je proučiti, ali se lahko z uporabo dinamične kovalentne kemije (ang. dynamic covalent chemistry (DCC)) izboljša medstojno adhezijo med polipropilenom (PP) in akrilonitril butadien stirenom (ABS) v izdelkih, izdelanih z večmaterialno dodajalno izdelavo (ang. Multi-material additive manufacturing (MMAM)). PP-*g*-MAH (polipropilen graftiran z malein anhidridom) in ABS-*g*-MAH (akrilonitril butadien stiren graftiran z malein anhidridom) smo z diglicidil eter bisfenol A (DGEBA) in katalizatorjem cink acetil acetanoatom ($\text{Zn}(\text{acac})_2$) in s postopkom reakcijskega ekstrudiranja z dvopolžnim ekstruderjem pripravili njihove vitrimerne. PP-vzorke smo nadaljnje kompavndirali z 20 % dodatkom ogljikovih vlaken (ang. carbon fiber (CF)). Sledila je priprava epruvet za karakterizacijo z brizganjem in izdelava filamentov, ki so se uporabljali za MMAM (3D-tiskanje). Lastnosti osnovnih in modificiranih materialov so bile ovrednotene z vrsto analitskih tehnik. Analiza merjenja indeksa tečenja (ang. mold flow index (MFI)) je pokazala, da imajo vitrimeri nižji masni pretok taline od osnovnih graftiranih termoplastov, kar potrjuje uspešno tvorbo vitrimerne mreže, ki ovira tečenje taline in s tem znižuje MFI-vrednost. Fourierjeva infrardeča spektroskopija (FTIR) je jasno potrdila uspešnost kemijske modifikacije. Prisotnost značilnih absorpcijskih pasov pri 1609 cm^{-1} in 1256 cm^{-1} sta pokazala na prisotnost DGEBA, medtem ko je znižanje anhidridnega vrha pri 1784 cm^{-1} in nastanek estra pri 1744 cm^{-1} nakazalo na to, da se je DGEBA uspešno povezal s polimerno matrico in pri tem tvoril vitrimerno mrežo. Dinamično mehanska analiza (DMA) je pokazala pomembno izboljšanje mehanskih lastnosti v celotnem merilnem območju, kjer je dodatek 20 % ogljikovih vlaken PP-materialu znatno povečal dinamični E-modul, medtem ko so PP-vitrimeri izkazali višjo togost proti osnovnim materialom, hkrati pa je togost naraščala tudi z naraščanjem vsebnosti DGEBA do platoja pri molskem razmerju DGEBA 0,5. Enako je veljalo tudi za ABS-materiale. Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC) je razkrila vpliv DGEBA na termično obnašanje. Pri PP-vzorcih se je temperatura kristalizacije (T_c) in stopnja kristalizacije povečala z naraščajočo vsebnostjo DGEBA, kar kaže na nukleacijski učinek DGEBA. Prav tako so se povečale tudi entalpije taljenja in kristalizacije. Pri ABS-materialih je DSC-analiza zaznala temperaturo steklastega prehoda (T_g) okoli $90\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$, pri čemer je ABS-v kazal nekoliko nižjo T_g in znatno nižjo spremembo specifične toplotne kapacitete med prvim ohlajanjem v primerjavi z ABS-*g*-MAH, kar nakazuje na omejeno gibanje verig zaradi zamreženja. Termogravimetrična analiza (TGA) je pokazala izboljšano toplotno stabilnost vitrimernih vzorcev PP. PP-v so imeli višje temperature degradacije v primerjavi s PP-*g*-MAH. Mehanski testi so v splošnem potrdili izboljšanje mehanskih lastnosti vitrimernih materialov v primerjavi z osnovnim, medtem ko sta test adhezije in analiza odpovedi – mikroskopija pokazali, da je vitrimerne modifikacija obetavna za povečanje adhezije med nekompatibilnimi polimeri v 3D-tiskanih strukturah, čeprav je bila razlika majhna med vitrimeri in osnovnimi materiali. Izjema so bili nekateri

vitirmerni vzorci, ki so bistveno odstopali od povprečja in so izkazovali kovalentno vezavo med materialoma. Naknadno varjenje oz. toplotna obdelava materiala ni prinesla želenega učinka zvišanja adhezije, saj je bila temperatura prenizka oz. se je pri višjih temperaturah ABS deformiral do te stopnje, da je prišlo do delaminacije spoja obeh materialov. Trend rezultatov jasno kaže, da dinamična kovalentna kemija ne omogoča zgolj izboljšanje mehanskih in termičnih lastnosti, temveč tudi izjemno predelovalnost in reciklabilnost.

Ključne besede:

Večmaterialna dodajalna izdelava, vitrimer, dinamična kovalentna kemija, varjenje vitrimerov, adhezija.

SUMMARY

Enhancing the adhesion in multimaterial additive manufacturing through dynamic covalent chemistry

The purpose of the master's thesis is to study whether the interlayer adhesion between polypropylene (PP) and acrylonitrile butadiene styrene (ABS) in products manufactured by multi-material additive manufacturing (MMAM) can be improved by using dynamic covalent chemistry (DCC). PP-*g*-MAH (polypropylene grafted with maleic anhydride) and ABS-*g*-MAH (acrylonitrile butadiene styrene grafted with maleic anhydride) were prepared with diglycidyl ether bisphenol A (DGEBA) and the catalyst zinc acetyl acetoacetate ($\text{Zn}(\text{acac})_2$) and their vitrimers were prepared by the reaction extrusion process with a twin-screw extruder. The PP samples were further compounded with 20 % carbon fiber (CF) addition. This was followed by the preparation of standard samples for characterization by injection molding and the production of filaments that were used for MMAM (3D printing). The properties of the base and modified materials were evaluated using a range of analytical techniques. Mold flow index (MFI) analysis showed that the vitrimers had a lower melt flow rate than the base grafted polymers, confirming the successful formation of a vitrimer network that hindered melt flow and thus lowered the MFI value. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) clearly confirmed the success of the chemical modification. The presence of characteristic absorption bands at 1609 cm^{-1} and 1256 cm^{-1} indicated the presence of DGEBA, while the decrease in the anhydride peak at 1784 cm^{-1} and the formation of an ester at 1744 cm^{-1} indicated that DGEBA had successfully linked to the polymer matrix, forming a vitrimer network. Dynamic mechanical analysis (DMA) showed a significant improvement in mechanical properties over the entire measurement range, where the addition of 20 % carbon fibres to the PP material significantly increased the dynamic E modulus, while the PP vitrimers showed higher stiffness compared to the base materials, while the stiffness also increased with increasing DGEBA content up to a plateau at a DGEBA molar ratio of 0.5. The same was true for the ABS materials. Differential scanning calorimetry (DSC) revealed the influence of DGEBA on the thermal behaviour. In the PP samples, the crystallization temperature (T_c) and the crystallization rate increased with increasing DGEBA content, indicating a nucleating effect of DGEBA. The melting and crystallization enthalpies also increased. For ABS materials, DSC analysis detected a glass transition temperature (T_g) of around $90\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$, with ABS-v showing a slightly lower T_g and a significantly lower change in specific heat capacity during the first cooling compared to ABS-*g*-MAH, indicating limited chain movement due to crosslinking. Thermogravimetric analysis (TGA) showed improved thermal stability of PP vitrimer samples. PP-v had higher degradation temperatures compared to PP-*g*-MAH. Mechanical tests generally confirmed the improvement in mechanical properties of vitrimer materials compared to the base, while adhesion test and failure analysis - microscopy showed that vitrimer modification is promising for increasing adhesion

between incompatible polymers in 3D printed structures, although the difference between vitrimers and base materials was small. The exception was some vitrimer samples, which deviated significantly from the average and showed covalent bonding between the two materials. Subsequent welding or heat treatment of the material did not bring the desired effect of increasing adhesion, as the temperature was too low or at higher temperatures the ABS deformed to such an extent that the joint of the two materials delamination occurred. The trend of the results clearly shows that dynamic covalent chemistry not only enables improved mechanical and thermal properties, but also exceptional processability and recyclability.

Keywords:

Multi-material additive manufacturing, vitrimer, dynamic covalent chemistry, vitrimer welding, adhesion.

KAZALO VSEBINE

1	UVOD	1
1.1	Opis področja dela in opredelitev problema	1
1.2	Cilji in hipoteze ter omejitve pri delu	4
2	TEORETIČNI DEL	6
2.1	Ekstruzija materiala	6
2.1.1	Materiali	7
2.1.2	Poliolefini v MEX-AM	9
2.2	Večmaterialna dodajalna izdelava	14
2.2.1	Omejitve več-materialne dodajalne izdelave	15
2.3	Kovalentno prilagodljive mreže	16
2.3.1	Razvrstitev dinamične kovalentne kemije	16
2.3.2	Mehanizmi povezovanja dinamičnih vezi/mrež	17
2.3.3	Lastnosti CAN-ov	19
2.3.4	3D tisk CAN-ov	22
2.4	Varjenje vitrimerov	23
2.4.1	Mehanizmi polimerne adhezije	24
2.4.2	Mehanizmi varjenja vitrimerov	25
2.4.3	Postopki za izboljšanje lastnosti varjenih vitrimerov	27
2.4.4	Določanje lastnosti varjenih vitrimerov	29
3	EKSPERIMENTALNI DEL	33
3.1	Materiali	33
3.1.1	Reakcijska ekstruzija in priprava kompozitov	33
3.1.2	Brizganje	34
3.2	Izdelava filamenta	35
3.3	Dodajalna izdelava	35
3.4	Toplotna obdelava	38
3.5	Karakterizacija	40
3.5.1	Termogravimetrična analiza	40
3.5.2	Diferenčna dinamična kalorimetrija	40
3.5.3	Dinamična mehanska analiza	41
3.5.4	Fourierjeva infrardeča spektroskopija	41
3.5.5	Merjenje indeksa tečenja	41
3.5.6	Natezni test	41
3.5.7	Upogibni test	42
3.5.8	Test udarne žilavosti	42
3.5.9	Mikroskopija	42
4	REZULTATI IN DISKUSIJA	43
4.1	Termogravimetrična analiza	43
4.2	Diferenčna dinamična kalorimetrija	44
4.3	Dinamična mehanska analiza	45

4.4	Fourierjeva infrardeča spektroskopija	47
4.4.1	Vzorci PP	47
4.4.2	Vzorci ABS	50
4.5	Merjenje indeksa tečenja	52
4.6	Natezni test	53
4.7	Upogibni test	54
4.8	Test udarne žilavosti	56
4.9	Test MMAM-adhezije	57
4.10	Analiza odpovedi – mikroskopija	58
5	SKLEP	61
	SEZNAM SLIK	67
	SEZNAM TABEL	70
	SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV	71
	SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC	72
	PRILOGE	74
	Priloga 1: Enačbe za preračun mase posameznih komponent potrebnih za pripravo vzorcev	74
	Priloga 2: TGA termogrami	76
	Priloga 3: DSC termogrami	79
	Priloga 4: DMA termogrami	83
	Priloga 5: FTIR spektri	87
	Priloga 6: Grafi nateznega in upogibnega testa	90

1 UVOD

1.1 Opis področja dela in opredelitev problema

Dodajalna izdelava (ang. Additive Manufacturing (AM)) je splošni izraz za tehnologije, ki spajajo material plast za plastjo in s tem ustvarjajo fizičen izdelek, katerega obliko določajo podatki tridimenzijskega (3D) modela. Omogoča izdelavo kompleksnih 3D-izdelkov, ki jih ni mogoče izdelati z drugimi konvencionalnimi tehnikami izdelave. AM-tehnologije se uporabljajo za različne aplikacije na področjih kot so: medicina, arhitektura, strojništvo in umetnost. Poznamo več vrst AM tehnik [1]:

- ekstruzija materiala (ang. Material Extrusion (MEX)),
- nalaganje z usmerjeno energijo (ang. Directed Energy Deposition (DED)),
- kapljično nanašanje veziva (ang. Binder Jetting (BJT)),
- kapljično nanašanje materiala (ang. Material Jetting (MJT)),
- spajanje v praškasti postelji (ang. Powder Bed Fusion (PBF)),
- laminacija polimerov (ang. Sheet Lamination (SHL)),
- fotopolimerizacija v kadi (ang. Vat Polymerization (VPP)).

Ekstruzija materiala je najbolj razširjena tehnika AM zaradi relativno preprostega delovanja (strojna oprema je preprosta in sestavljena iz majhnega števila delov), nizkih stroškov izdelave (najpogosteje se uporablja termoplaste, ki so relativno poceni in omogočajo svobodo pri izbiri materiala) in razpoložljivost poceni tiskalnikov [2]. Več desetletij se je MEX-AM uporabljal predvsem za izdelavo estetskih in funkcionalnih prototipov zaradi hitre izdelave in posledično stroškovne učinkovitosti, vendar se z razvojem novih inovativnih materialov in metod AM pojavljajo nove aplikacije [2–4]. Namen novih materialov in metod je prehod iz izdelave zgolj prototipov v izdelavo funkcionalnih izdelkov [5,6]. Nove tehnologije AM, zlasti tehnike MMAM, lahko izboljšajo lastnosti 3D natisnjenih komponent, kot sta funkcionalnost in kompleksnost oblike z dodatkom več različnih materialov ali različne sestave istega materiala znotraj ene komponente [7,8].

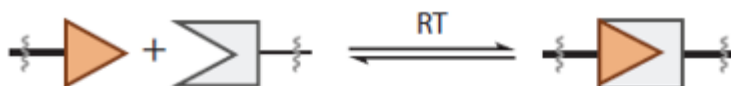
Izbira primerne metode MMAM za izdelavo večmaterialnih komponent zahteva celovito razumevanje prednosti in omejitve vsakega postopka AM. Glavni izzivi, s katerimi se srečujemo pri MMAM-postopkih, so tehnološka težavnost dodajanja različnih materialov, nizka natančnost AM-postopka (deformacije, kot so upogibanje, zvijanje in delaminacija), kar je posebej izrazito, kadar predelujemo delnokristalinične materiale, kot je npr. PP in kompatibilnost oz. adhezija med materiali različnih vrst in sestav [9].

Problem zvijanja in pojavljanja mehanskih deformacij lahko rešujemo z dodatkom polnil, kot so vlakna, steklene kroglice, mineralna polnila itd. Polnila lahko s svojo strukturo in zmožnostjo odvajanja toplote znižujejo mehanske deformacije, ki nastajajo med AM- in MMAM-procesi.

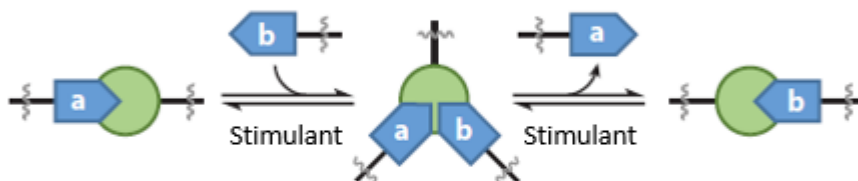
V zadnjem času pa je kompatibilnost oz. adhezija postala glavna tema MMAM-proizvodnje. Medpovršina, ki nastane med dvema materialoma in med plastmi istega materiala, predstavlja kritičen del večmaterialnega izdelka, saj se na tem mestu pojavljajo slabše mehanske lastnosti zaradi kemijske nekompatibilnosti med materiali. [10–14]. V ta namen so se v zadnjem času v proces AM vpeljali nove materiali, tako imenovane vitrimere oz. kovalentno prilagodljive mreže (ang. Covalent Adaptable Network (CAN)), ki jih s pomočjo DCC izboljšujejo adhezijo med sloji, povezljivost med različnimi materiali ter zmanjšujejo mehanske deformacije, ki se pojavljajo med 3D-tiskom [2].

CAN-i imajo za razliko od tipičnih termoplastov ali drugih kovalentno zamreženih materialov edinstveno sposobnost, kjer ob prisotnosti zunanega dražljaja oz. energije, aktivirajo eno ali več oblik odzivnih, dinamičnih kovalentnih vezi, ki služijo kot orodje za prehod iz zamrežene viskoelastične trdne snovi v material z ustreznimi reološkimi lastnostmi za preoblikovanje. Ob prisotnosti dražljaja, kot je elektromagnetno valovanje, toplota ali kemijski signal, se CAN odzove s preoblikovanjem v kratko časovno "plastično obliko" z aktivacijo reverzibilne adicije ali izmenjave vezi, kar omogoča nastanek nove oblike, funkcije in lastnosti [15].

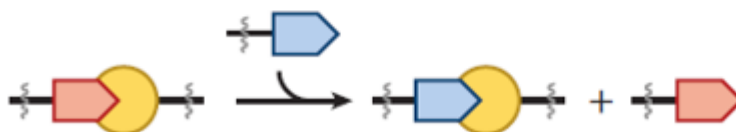
Na splošno lahko CAN-e razdelimo v tri glavne skupine glede na osnovno kemijsko sestavo in mehanizem delovanja in sicer na; disociativne, asociativne in metamorfozne CAN-e [16]. Slika 1 prikazuje tri glavne skupine CAN-ov ter njihovo kemijsko sestavo in mehanizme povezovanja.

i Disociativni CAN-i (termodinamično kontroliranje)**Kemijski primeri**

Diels-Alder **Alkoksiamini** **Uretan**
Disulfidi **Thiol-Michael**

ii Asociativni CAN-i (kinetično kontroliranje)**Kemijski primeri**

Alil sulfidi **Tiokarbonati**
Disulfidi **Transestrifikacija**

ii Metamorfosni CAN-i (termodinamično in kinetično kontroliranje)**Kemijski primeri**

Sečnina/uretan izmenjava
Tioester/alkohol izmenjava

Slika 1: Razvrstitev CAN-ov, kemija in mehanika povezovanja [16]

Disociativni CAN-i vsebujejo kovalentne vezi, ki se lahko v celoti povrnejo v svojo začetno kemijsko sestavo, s čimer se zmanjša gostota zamreženja, kar omogoča plastični tok ali depolimerizacijo (Slika 1,i). Reologija disociativnih CAN-ov je močno odvisna od termodinamike reakcijskega sistema in od izbire reaktivnih funkcionalnih skupin ter manj od izbire katalizatorja [16].

Nasprotno, asociativni CAN-i, ki vključujejo tudi tako imenovane vitrimere, ohranjajo konstantno gostoto zamreženja skozi dinamično izmenjavo z nastankom kratkoživih intermediatov, ki spontano nastanejo in razpadejo, s tem pa ohranjajo enako kemijsko funkcionalnost, vendar drugačno povezljivost (Slika 1,ii). Ker funkcionalnost mreže ostaja konstantna, je reološko vedenje asociativnih CAN-ov odvisno izključno od kinetike reakcije, ki jo je mogoče nadzorovati z izbranim katalizatorjem in koncentracijami reaktivnih snovi [16].

Medtem ko so disociativni in asociativni CAN-i v obeh primerih popolnoma reverzibilni, so metamorfozni CAN-i ireverzibilni, tako po kemijski strukturi kot zamreženosti (Slika 1,iii). Metamorfoza zajema CAN-e, pri katerih se dinamične vezi ireverzibilno pretvorijo v kemijsko drugačne vezi, s čimer se lastnosti CAN-ov bistveno spremenijo. CAN-e, ki temeljijo na metamorfozi, lahko nadzorujemo tako s termodinamiko kot kinetiko [16].

Pojav vitrimerov ponuja tudi nov način adhezije duroplastov in drugih kemično inertnih materialov. V zadnjem desetletju je bilo opravljenih veliko raziskav o varjenju vitrimerov. Da lahko dosežemo kar se da dobro adhezijo med materiali, materiale navadno lepimo ali varimo skupaj. Kadar sta dva materiala neposredno v stiku ali stisnjena skupaj z lepilom, nastane adhezija zaradi medmolekularnih interakcij, takšni adheziji pa rečemo polimerna adhezija [17].

Če pa je polimer specifičen vitrimer, se takšna adhezija imenuje vitrimerno varjenje. Varjenje vitrimerov je kompleksen proces, ki povezuje kemijo, fiziko in mehaniko. Na molekularni ravni se na stiku dveh površin omogoči nastanek novih kemijskih vezi. Poleg tega elastoplastična deformacija vitrimerov prav tako prispeva k trdnosti in žilavosti na mestu vara. Vse omenjeno, kemija in fizika, povezovanja dinamičnih vezi, nastanek in rast razpoke, energija, pri prekinitvi vezi in ostali faktorji določajo varilno trdnost in žilavost vitrimerov [18].

1.2 Cilji in hipoteze ter omejitve pri delu

Cilj magistrskega dela je bil izboljšati adhezijo in zmanjšati mehanske deformacije, ki nastanejo pri 3D-tisku med materialoma PP in ABS z uporabo dinamične kovalentne kemije, dodatkom polnila, optimizacijo procesnih parametrov 3D-tiska in naknadnega varjenja.

H1: Predpostavili smo, da bomo z uporabo dinamične kovalentne kemije izboljšali adhezijo med PP in ABS zaradi povezovanja kovalentno prilagodljivih vezi na stiku med površinama omenjenih materialov. Kovalentne vezi bodo zaradi svoje energije povezovanja omogočala višjo trdnost in žilavost adhezije.

H2: Predpostavili smo, da bomo z uporabo polnila zmanjšali deformacije, ki nastanejo pri 3D- tisku, saj bodo polnila s svojo togo strukturo in dobro sposobnostjo odvajanja toplote omogočala 3D tisk z nizko stopnjo zvijanja in deformacij.

H3: Predpostavili smo, da bodo mehanske lastnosti vitrimerov primerljive z osnovnim materialom, izboljšale se bodo predvsem termične lastnosti vitrimerov pri višjih temperaturah (dimenzijska stabilnost).

Glavne omejitve pri magistrskem delu smo pričakovali pri predelovalnih lastnosti kompozitov in vitrimerov, saj se z dodatkom polnila zviša viskoznost taline, kar lahko pripomore k slabšemu tečenju in aglomeraciji med procesom 3D tiska, prav tako se

slabšajo predelovalne lastnosti vitrimerov v primerjavi z osnovnim materialom zaradi zamreževanja taline med predelavo oz. med 3D-tiskom.

Med pripravo magistrskega dela smo:

- preštudirali literaturo na temo dinamičnih kovalentnih vezi, mehanizmi povezovanja polimernih materialov, aditivne in več-materialne aditivne proizvodnje ter varjenja polimernih materialov,
- pripravili vitrimere na osnovi PP-*g*-MAH in ABS-*g*-MAH, ter kompozitne materiale PP-*g*-MAH in PP-*v* z ogljikovimi vlakni
- pripravili filamente za 3D tisk,
- brizgali PP-*g*-MAH in ABS-*g*-MAH, vitrimere PP in ABS ter vitrimere kompozite z ogljikovimi vlakni,
- 3D tiskali in varili ABS-*g*-MAH in ABS vitrimer ter PP-*g*-MAH in PP vitrimer z ogljikovimi vlakni,
- določili mehanske, kemijske in termične lastnosti osnovnih in vitrificiranih materialov.

Vsa strojna oprema za predelavo in oprema za karakterizacijo, ki smo jo uporabljali med pripravo magistrskega dela, je bila v lasti Fakultete za tehnologijo polimerov. Za pripravo vitrimerov in kompozitov ter njihovo predelavo smo uporabili naslednjo strojno opremo za predelavo:

- dvopolžni ekstruder LABTECH – LTE 20-44,
- enopolžni ekstruder AIFUER – FE28,
- stroj za brizganje Krauss Maffei CX 50-180,
- 3D-tiskalnik Tumaker BIGFOOT 500 PRO DUAL HR-PL.

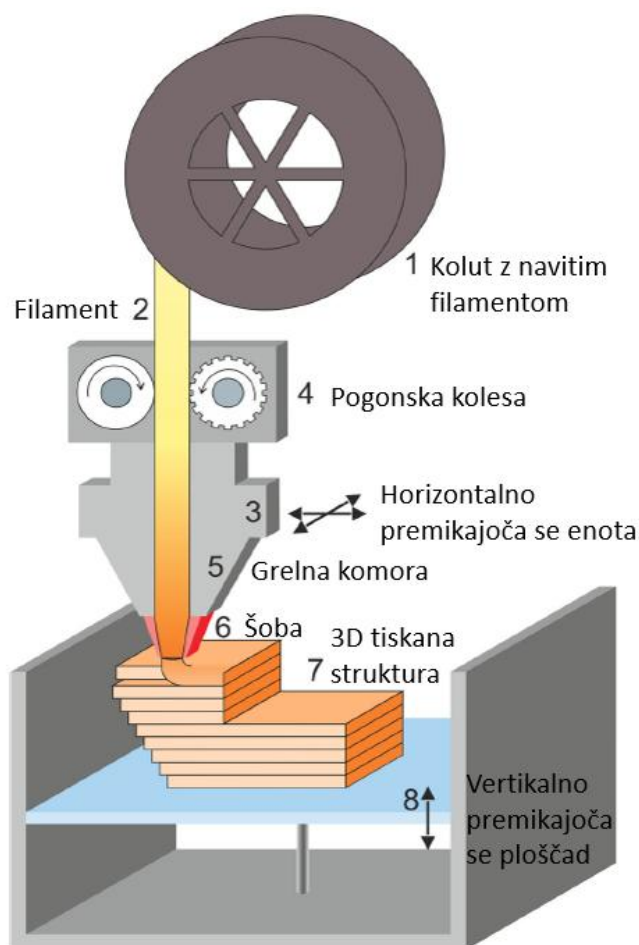
Za karakterizacijo osnovnih in vitrificiranih materialov smo uporabili naslednjo opremo za toplotno, mehansko in kemijsko karakterizacijo:

- diferenčni dinamični kalorimeter Metler Toledo DSC 2,
- dinamični mehanski analizator Perkin Elmer DMA 8000,
- termogravimetrični analizator Perkin Elmer TGA 4000,
- infrardeč spektrometer s Fourierjevo transformacijo Perkin Elmer Spectrum 65,
- trgalni stroj Shimadzu AG-X plus 10 kN,
- napravo za merjenje udarne žilavosti CHARPY LY-XJJD5,
- napravo za merjenje indeksa tečenja taline LIYI MFI LY-RR,
- mikroskop Keyence VHX 7000.

2 TEORETIČNI DEL

2.1 Ekstruzija materiala

Ekstruzija materiala, znana tudi kot MEX-AM, je postopek dodajalne izdelave, ki jo je konec 80. let prejšnjega stoletja razvilo podjetje Stratasys Inc. pod imenom ciljno nalaganje taline (ang. Fused Deposition Modeling (FDM)) [19]. Med samim procesom MEX-AM se termoplastičen filament vstavi v grelno komoro s šobo ter dvema nasprotno vrtečima se pogonskima kolesoma. Navit filament na kolutu se transportira skozi vročo šobo, s premikajočo se enoto za nanašanje, na ogrevano ploščad, na katero se plast za plastjo nalaga material v skladu s konturami izdelka, predhodno določenimi v sistemu za računalniško podprto konstruiranje (ang. Computer Aided Design (CAD)) sistemu. Da se lahko filament ekstrudira skozi šobo, se ta segreje v grelni komori s šobo do temperature tališča, pri kateri lahko zlahka teče. Po izstopu iz šobe se ekstrudirani material ohladi in ponovno strdi. Ko se nanos ene višine plasti konča, se nato ploščad zniža za višino prejšnje plasti, da se lahko natisne naslednja plast na že obstoječo. Postopek se ponavlja, dokler ne pridemo do zadnje, najvišje plasti izdelka [19,20]. Celotni proces MEX-AM je prikazan na spodnji Slika 2.



Slika 2: Shematski prikaz delovanja postopka MEX-AM [21]

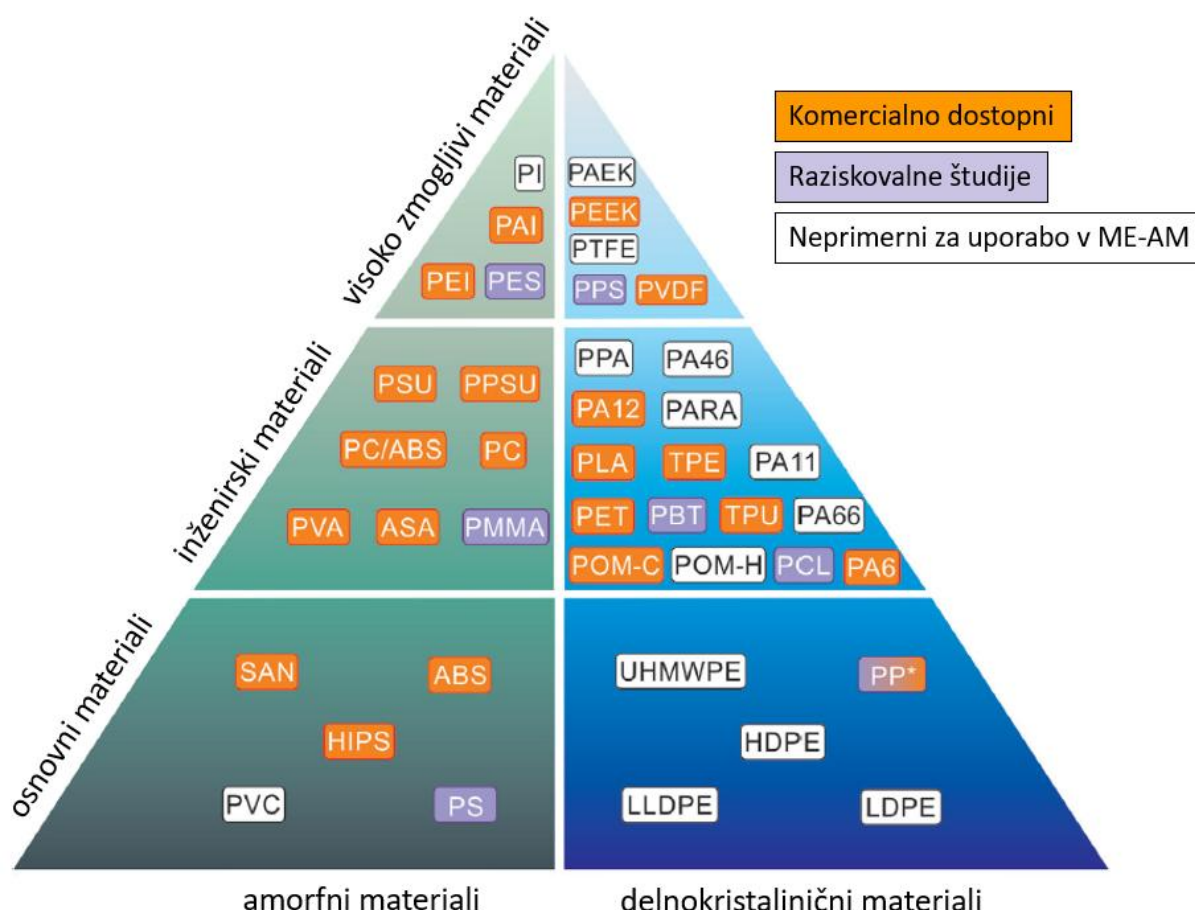
2.1.1 Materiali

Materiali, ki se uporabljajo za MEX-AM, morajo izpolnjevati določene zahteve, da se jih lahko predeluje. Filament mora biti izdelan iz polimera ali drugega materiala, ki ga je mogoče ekstrudirati znotraj tolerančnega območja premera in ovalnosti, da je mogoče 3D tiskati s konstantno hitrostjo skozi čas [22,23]. Poleg tega mora biti filament tog, a hkrati dovolj prožen, da se lahko navija na tuljavo med proizvodnjo filameta in odvija med procesom 3D-tiskanja. Slednje predstavlja izziv za kompozitne materiale, ki vsebujejo visoke odstotke polnil [24,25].

Po drugi strani pa je pri kompozitnih materialih močna adhezija med polnilom in matrico predpogoj za visoko trdnost in togost filameta. Da se lahko material odlaga oz. nanaša nadzorovano brez kapljanja, viskoznost materiala ne sme biti prenizka in hkrati ne previsoka. Pri kompozitih se zelo viskozni materiali nagibajo k aglomeraciji, kar lahko povzroči mašenje šobe oz. nekonstantnost pri nanašanju taline. Posledično je za zanesljivo predelavo nujna homogena porazdelitev polnila znotraj filameta [25]. Višjo viskoznost taline lahko dosežemo z dodatki v materialu, zvišanjem temperature šobe ali z uporabo dodatne strojne opreme, kot je ultrazvočna naprava na šobi, ki omogoča lažje nanašanje taline [26].

V nasprotju s tehnikami AM na osnovi fotopolimerizacije in prahu, MEX-AM omogoča uporabo širokega nabora termoplastov, ki izpolnjujejo vse predhodno omenjene zahteve glede materialov in je v primerjavi z drugimi tehnikami AM cenovno ugodna tehnika. Do leta 2012 so bili materiali za MEX-AM, zlasti tisti za nizkocenovne 3D-tiskalnice, večinoma omejeni na dva amorfna materiala, in sicer polimlečno kislino (PLA) in ABS, zaradi preproste obdelave tako pri pripravi filamentov kot tudi pri samem MEX-AM procesu. Do zdaj sta ta dva materiala še vedno najboljše prodajana med portfeljem materialov MEX-AM [21].

V zadnjem času se je število alternativnih materialov znatno povečalo, kar je privedlo do uporabe različnih komercialno dostopnih termoplastov. Slika 3 povzema trenutno stanje glede uporabe najpomembnejših in najpogostejših vrst polimerov za izdelavo filamentov za MEX-AM [21].



Slika 3: Piramida polimernih materialov in njihova uporabnost v ME-AM [21]

Poleg PLA in ABS se lahko zlasti polietilen tereftalat (PET) in polikarbonat (PC) danes že deklarirata kot standardna materiala v MEX-AM [27]. Večine drugih materialov, tudi tistih, ki so komercialno dostopni, pa ni vedno mogoče uporabljati brez težav, saj zahtevajo veliko praktičnih izkušenj pri predelavi in zato še vedno potrebujejo izboljšave v smislu obdelovalnosti in stabilnosti procesa. Rast znanstvenih študij (prikazane z vijolično barvo na Slika 3) o polistirenu (PS), polieter sulfonu (PES), polibutilen tereftalatu (PBT) in drugih poliestrih predstavlja naraščajočo potrebo po širjenju portfelja materialov. S Slika 3 je prav tako razvidno, da je velik delež amorfni polimerov široko komercializiran, kar lahko pripisujemo nizkemu koeficientu toplotnega raztezanja, kar olajša njihovo predelavo, zlasti v smislu krčenja, upogibanja in deformacije. Vendar pa večina amorfni filamentov izkazuje nizko žilavost, majhen razpon delovne temperature in zelo šibko kemično odpornost [21].

Nasprotno pa Slika 3 prikazuje, da je na voljo le omejena količina delnokristaliničnih termoplastov, ki so komercialno dostopni. Predvsem polimeri z visoko stopnjo kristaliničnosti (>40 %), kot so na primer polietilen nizke gostote (LDPE), linearni LDPE, polietilen visoke gostote (HDPE), polietilen ultra visoke molekulske mase (UHMWPE), polipropilen, politetrafluoroetilen (PTFE) ali nekatere vrste poliamidov, se zdijo še posebej zahtevni za obdelavo z MEX-AM [21]. Med delnokristaliničnimi termoplasti se navadno uporablja materiale z nizko stopnjo kristaliničnosti in nizko

hitrostjo kristalizacije, saj se nagnjenost materiala h krčenju in upogibanju s tem znatno zmanjša, hkrati pa se zmanjša tudi toplotni raztezek, kar ima za posledico večjo dimenzijsko natančnost 3D tiskanega izdelka [26].

2.1.2 Poliolefini v MEX-AM

Poliolefini so skupina delnokristaliničnih termoplastičnih polimerov, proizvedenih s polimerizacijo preprostih olefinov, kot so etilen, propilen ali izopreni. Ti olefini se običajno pridobivajo iz naravnih virov ogljika, kot sta surova nafta in naravni plin. Postopek polimerizacije in vrsta monomera sta ključna dejavnika, ki vplivata na molsko maso in stopnjo kristaliničnosti, kar bistveno določa lastnosti polimera. Na splošno poliolefini ponujajo dobre mehanske in fizikalne lastnosti ob relativno cenovno ugodni ceni na kilogram, zaradi česar so postali najbolj proizvedena plastika vseh časov [28].

Kemijska odpornost

Na splošno imajo poliolefini visoko kemijsko odpornost v primerjavi s številnimi drugimi komercialnimi polimeri. Tako npr. PP kot polietilen (PE) sta odporna na različne neoksidirajoče kisline, vodne raztopine soli, baze in polarna topila [28,29]. Vendar pa PP in PE lažje absorbirata nepolarna topila, kot so klorirana topila in ogljikovodiki, kot polarna topila. Oba sta prav tako manj odporna na oksidacijska sredstva, kot so dušikova in žveplova kislina ter halogeni [28].

Kljub nekaj manjšim omejitvam sta PP in PE odlična materiala za uporabo v okoljih, kjer so prisotne kisline, baze in topila. Visoka kemijska odpornost odpira nove možnosti na področju MEX-AM, saj številni trenutno komercialni materiali ne izkazujejo kemijske odpornosti na korozivne učinke prej omenjenih kemikalij, s tem pa je področje uporabe takšnih materialov omejeno [30]. Možnost izdelave kemijsko in okoljsko inertnih izdelkov na podlagi 3D-modela v nekaj urah predstavlja prednost za mnoga področja v industriji [28].

Nizka stopnja absorpcije vlage

Absorpcija vlage v polimerih, ki se uporabljajo v MEX-AM, predstavlja težavo predvsem v smislu kakovosti končnih izdelkov. Namreč, ko se filament, ki ima absorbirano vlago, ekstrudira skozi šobo, voda v materialu izhlapi in tvori praznine v polimeru. Notranje praznine znižujejo mehanske lastnosti končnega izdelka, prav tako pa slabšajo površinski izgled oz. estetiko končnega izdelka. Poleg tega lahko absorbirana vlaga med postopkom hidrolize razgradi polimerne verige, kar lahko privede do degradacije samega materiala [28].

Ena od prednosti poliolefinov je njihova nizka absorpcija vlage. Absorpcija vlage pri PP in PE je za nekaj razredov nižja kot pri nekaterih komercialno dostopnih polimerih (glej Tabela 1). Medtem ko ostali polimeri zahtevajo posebne pogoje skladiščenja in

predpisan postopek sušenja pred predelavo, se lahko PP in PE predelujeta brez sušenja, če sta skladiščena v relativno suhem prostoru pri sobni temperaturi [28].

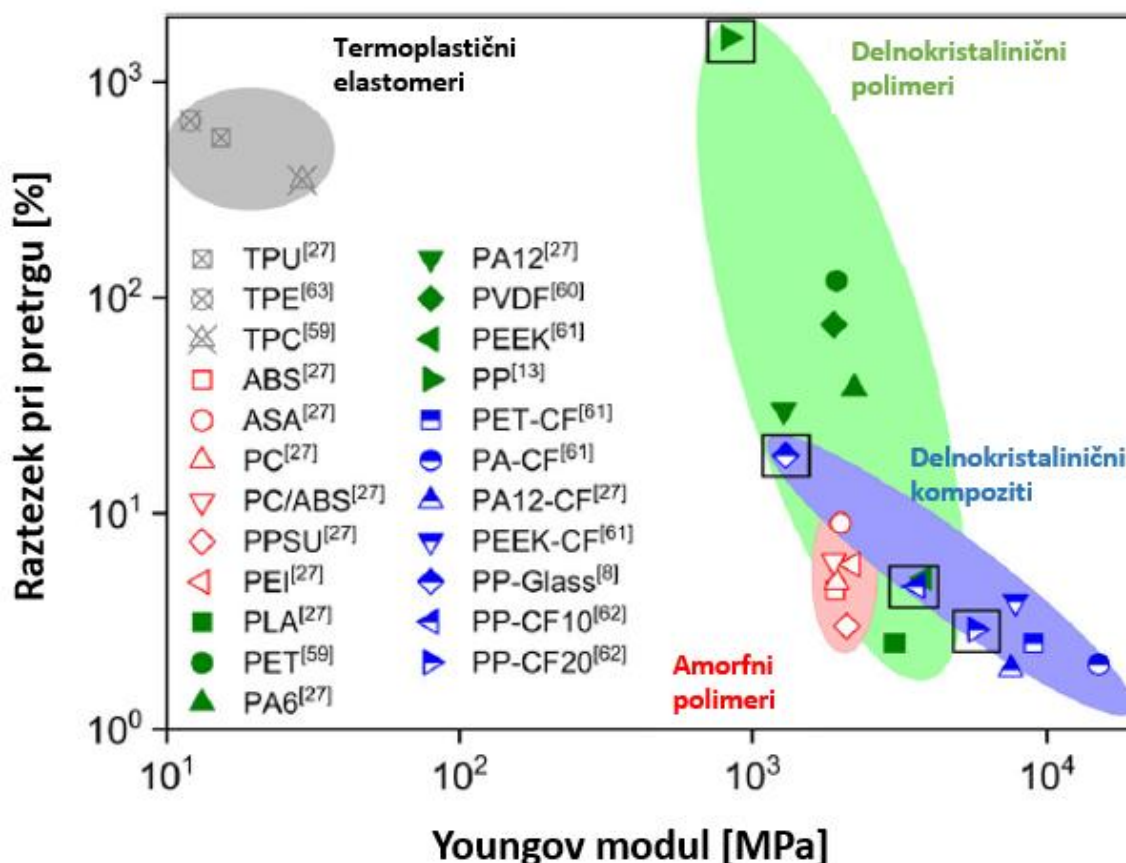
Tabela 1: Primerjava absorpcije vode in vlage pri 23 °C med različnimi komercialno dostopnimi polimeri [31]

Material	Absorpcija vode pri 23 °C (%)	Absorpcija vlage pri 23 °C / 50 % RV (%)
HDPE	0,005–0,01	-
PP	0,02–0,04	-
PET	0,04–0,6	0,035
PC	0,12–0,40	0,09–0,3
PLA	0,5	3,9
PEI	0,65–1,75	0,15–0,76
ABS	0,7–1,03	0,21–0,35
PA12	0,8–1,5	0,4–0,8
PA66	4,7–9,0	1,4–3,4

Nizka absorpcija vlage pa ni le koristna zgolj za predelovalne lastnosti, ampak omogoča tudi izdelavo izdelkov, ki so izpostavljeni vlažnim ali mokrim pogojem, kot so npr. cevi, izdelki za vodne aktivnosti itd. Uporaba običajnih materialov za takšne namene morda ni primerna, saj se lahko med uporabo oz. življenjsko dobo izdelka pojavita čezmerno nabrekanje in razgradnja [28].

Mehanske lastnosti

Kot je že bilo omenjeno, delnokristalinični polimeri še vedno predstavljajo izziv pri sami predelavi s procesom MEX-AM, vendar je želja po implementaciji slednjih v vsakodnevno uporabo velika zaradi njihovih prednosti napram amorfnim materialom [21]. Za ponazoritev potenciala delnokristaliničnih materialov prikazuje Slika 4 razmerje med žilavostjo in togostjo različnih komercialno dostopnih vrst polimerov. Amorfní polimeri so v primerjavi z delnokristaliničnim polimerom preprosti za obdelavo, vendar so njihove mehanske lastnosti omejene na relativno majhno območje žilavosti (raztezek pri pretrgu med 3 in 9 %) in togosti (Youngov modul med 1900 MPa in 2400 MPa). Delnokristalinični termoplasti pa kažejo veliko širši razpon žilavosti in togosti. Youngov modul delnokristaliničnih materialov je v območju 800 in 4000 MPa, njihov raztezek pri pretrgu pa med 2,5 in 1600 % [21].



Slika 4: Primerjava razmerja Youngovega modula in raztezka pri pretrgu za različne komercialno dostopne polimere [21]

Če dodamo polnila v delnokristalinične materiale (na Slika 4 poimenovani delnokristalinični kompoziti), se njihova togost močno poveča (npr. do 15 GPa za PA, polnjen z ogljikovimi vlakni), kar pomeni, da s tem presežemo vrednosti togosti amorfnih polimerov, hkrati pa žilavost kompozitov ostane v območju, primerljivem z žilavostjo amorfnih polimerov. Zato imajo delnokristalinični polimeri, zlasti kompoziti, velik potencial za uporabo v MEX-AM. Med omenjenimi delnokristaliničnimi polimeri izstopa PP, ki ima običajno bistveno višjo prilagodljivost kot drugi delnokristalinični polimeri [21].

Adhezijske lastnosti poliolefinov

Poliolefini predstavljajo polimere z dobrim ravnovesjem različnih lastnosti za uporabo v številnih aplikacijah, vendar pa je pogosta težava večine poliolefinov slaba adhezija z drugimi materiali. Nizka adhezija predstavlja problem pri premazovanju ali združevanju poliolefinov z drugimi materiali, kar pomeni, da se adhezija ne vzpostavi oz. lahko čez čas pride do delaminacije [28].

Pogosto je razlog za slabo adhezijo onesnažena površina. Pred spajanjem je treba kontaminirano površino z nečistočami očistiti, npr. s topilom. V primeru poliolefinov

samo brisanje s topilom običajno ni dovolj za zagotovitev učinkovite adhezije med dvema površinama. Poliolefini imajo nizko površinsko prosto energijo, nizko polarnost in nimajo funkcionalnih skupin na površini, rezultat naštetega pa je slaba adhezija. Zato v pakirni, avtomobilski, gradbeni in drugih industrijah uporabljajo različne metode površinske modifikacije za izboljšanje adhezije. Med običajne metode spadajo kemijska modifikacija in plazemska ali koronska obdelava. Cilj teh obdelav je ustvariti funkcionalne skupine na stičišču obeh površin materiala, da se poveča polarnost površine. Višja polarnost omogoča nastanek več molekularnih sil med površinama, kar izboljša adhezijsko trdnost in žilavost [32].

Adhezijske lastnosti so enako pomembne tudi v MEX-AM in MMAM. Zadostna adhezija med prvo tiskano plastjo in delovno površino ter adhezija med tiskanimi plastmi polimera sta ključnega pomena za doseg željenih rezultatov. Za običajne komercialne polimere v MEX-AM, npr. ABS, PLA in PETG, je na voljo več različnih lepil in delovnih površin, ki spodbujajo adhezijo. Vendar je adhezija poliolefinov tudi na te površine nezadostna, kar predstavlja velik izziv. V tem primeru se za doseg zadostne stopnje adhezije med prvo plastjo in delovno površino uporablja namesto steklene delovne površine isti material oz. drug poliolefin. Adhezija na delovno površino je še posebej pomembna v primeru predelave delnokristaliničnih materialov, saj lahko krčenje med hlajenjem povzroči deformacije že nanešenih plasti, kar lahko privede do delne ali popolne delaminacije od delovne površine [28].

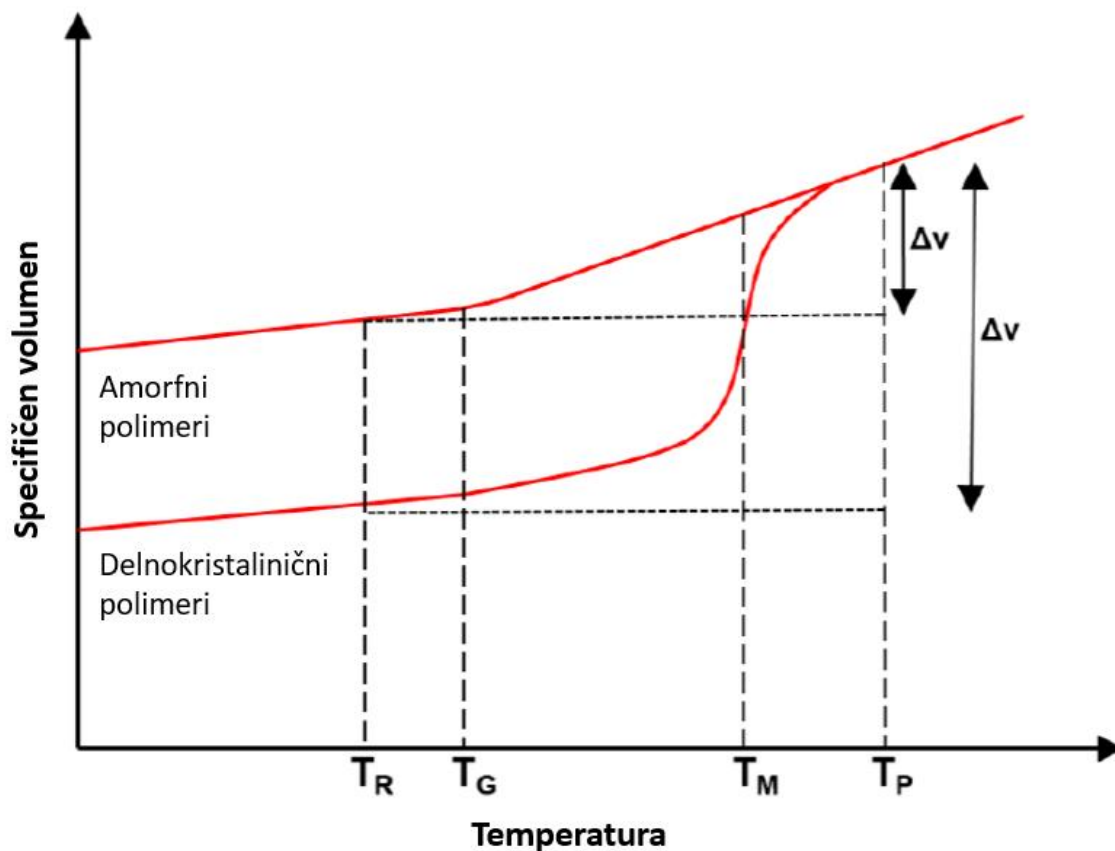
Dimenzijska stabilnost

Mnogi poliolefini so zaradi visoke stopnje kristaliničnosti podvrženi dimenzijski nestabilnosti med ohlajanjem. Kombinacija toplotnih razlik in krčenja pri ohlajanju ustvarja sile med nanešenimi plastmi, kar lahko privede do deformacije, delaminacije oz. zvijanja [28].

Čeprav popolnoma amorfni polimeri ne preidejo skozi fazni prehod prvega reda, se koeficient linearnega toplotnega raztezanja pri segrevanju nekoliko poveča okoli temperature steklastega prehoda. Morfologija ostane praktično nespremenjena, medtem ko se polimer preoblikuje iz togega steklastega stanja v gumijasto in nato v tekoče stanje. Z naraščanjem temperature se dodatna toplotna energija porabi za gibanje večjih segmentov polimernih verig, zaradi česar zasedejo večji volumen [29].

Specifični volumen amorfne delne v delnokristaliničnih polimerih je prav tako temperaturno odvisen, vendar pa je sprememba specifičnega volumna zaradi kristalizacije veliko večja. Slika 5 shematsko prikazuje korelacijo med temperaturo in specifičnim volumenom za amorfne in delnokristalinične polimere. Pod temperaturo taljenja je morfologija delnokristaliničnih polimerov sestavljena iz kristalnih struktur, obdanih z amorfno fazo. Urejanje in zlaganje polimernih verig v kristalnih območjih je učinkovitejše kot v amorfni deli, kar se kaže kot velika sprememba specifičnega volumna [29]. Ravno ta proces kristalizacije, ki je povezan s spremembo specifičnega

volumna, razlikuje delnokristalinične polimere od amorfni in s tem močno vpliva na dimenzijsko stabilnost končnih izdelkov [28].



Slika 5: Specifičen volumen delnokristaliničnih in amorfni polimerov kot funkcija temperature [28]

Obseg, vzpostavitev kristalne mreže in proces krčenja delnokristaliničnih polimerov je odvisen tako od lastnosti materiala kot od pogojev predelave. Glavni lastnosti materiala, ki vplivata na krčenje, sta stopnja kristaliničnosti in hitrost kristalizacije. Stopnja kristaliničnosti je v grobem odvisna od taktičnosti polimera in se giblje vse od 10 %–80 %, odvisno od molekularnih značilnosti (npr. stopnja kristaliničnosti izotaktičnih poliolefinov leži na zgornjem koncu spektra in povzroča znatno krčenje, saj se večina ekspandiranega staljenega materiala ob ohlajanju razporedi v kristalno strukturo visoke gostote) [28].

Krčenje delnokristaliničnih polimerov pa je odvisno tudi od hitrosti kristalizacije, tj. kinetike nukleacije in hitrosti rasti kristalov ob ohlajanju. Nižja kot je hitrost kristalizacije, nižja je vsebnost kristalne faze. Če med predelavo zaradi nizke hitrosti kristalizacije ni dosežena ravnotežna stopnja kristaliničnosti, delnokristalinični polimeri še naprej postopoma povečujejo svoj odstotek kristaliničnosti, tudi pri sobni temperaturi. Takšno krčenje po predelavi lahko pri sobni temperaturi traja nekaj dni, preden končni izdelek doseže svojo končno dimenzijsko stabilnost [33].

Krčenje materiala med postopkom MEX-AM ostaja glavni vzrok za dimenzijske napake. Vendar pa samo krčenje ne pojasni celotne dimenzijske netočnosti. Volumetrično krčenje v kombinaciji z različnimi toplotnimi gradienti med nalaganjem materiala povzroča, da se v nanesenem izdelku kopičijo notranje napetosti. Različne hitrosti hlajenja povzročajo razlike v krčenju, kar lahko privede do odstopanja od prvotnih dimenzij modela. Plastika je slab toplotni prevodnik, zato je pri dimenzijsko debelejših kosih hitrost ohlajanja manjša v primerjavi s tanjšimi kosi. Ta sprememba hitrosti ohlajanja, lahko povzroči dodatne notranje napetosti in s tem deformacijo končnega izdelka [33].

2.2 Večmaterialna dodajalna izdelava

Narava nam ponuja odlične funkcionalnosti in zmogljivosti z izkoriščanjem kombinacij različnih struktur in sestav materialov. Predmeti in izdelki, zasnovani s pomočjo človeka, kažejo bolj preproste strukture in so po navadi izdelani z uporabo enega samega materiala, zato je na tem področju še ogromno prostora za optimizacijo izdelkov za specifične aplikacije. Največje omejitve za doseg večmaterialnih struktur predstavljajo omejitve pri proizvodnji s konvencionalnimi metodami. AM zagotavlja neomejeno svobodo oblikovanja in velja za najbolj potencialno metodo za reševanje zgoraj omenjenih izzivov. Poleg tega so nedavni napredki v AM-tehnologiji omogočili izdelavo večmaterialnih izdelkov in kompozicij s kompleksnejšimi strukturami, s čimer je postala AM-proizvodnja najprimernejša metoda za izdelavo večmaterialnih izdelkov in struktur, ki jih je navdihnila narava [9].

Tako MMAM ponuja več možnosti za oblikovanje kompleksnih, funkcionalnih, visoko personaliziranih in cenovno dražjih izdelkov z izboljšanimi lastnostmi, vključno z električnimi, toplotnimi, mehanskimi, optičnimi lastnostmi. V MMAM se uporabljajo skoraj vse vrste in kombinacije materialov, ki se nanašajo bodisi na isto kategorijo (npr. polimer-polimer) bodisi na dve različni kategoriji materialov (npr. polimer-kovina). Glede na analizirano literaturo sta dve najpogostejši raziskani kategoriji materialov polimeri in kovine. Med polimeri so najpogostejši raziskani PLA, ABS in PET, medtem ko so elastomeri in hidrogeli praktično neraziskani zaradi težav oz. izzivov, ki jih predstavljajo pri predelavi. Zato večina teh materialov zahteva nadaljnje raziskave. Izbira primerne metode MMAM za izdelavo večmaterialnih komponent zahteva celovito razumevanje prednosti in omejitev vsakega postopka AM. Dva glavna problema v MMAM vključujeta transport dveh ali več materialov v AM-napravo in zagotavljanje adhezije med različnimi materiali [9].

V kontekstu MEX-AM je bilo raziskanih večje število materialov za izdelavo večmaterialnih izdelkov. Postopek MMAM lahko ustvari gradientne funkcionalne strukture z različnimi optičnimi, mehanskimi, toplotnimi in električnimi lastnostmi. Adhezija, ki se tvori med različnimi materiali na njihovi stični površini predstavlja kritični del pri večmaterialnih 3D-natisnjenih izdelkih. Pomanjkanje informacij o več-materialnem 3D-

tiskanju na osnovi MEX-AM ostaja neraziskano področje, zlasti glede omejitev opreme, zasnove izdelka in uporabljenih materialih [9].

2.2.1 Omejitve več-materialne dodajalne izdelave

Oprema

Omejitvi MMAM, povezani z opremo, sta predvsem dve; zmanjšanje razpoložljivega območja tiskanja in kalibracija ekstruzijskih glav. Omejitev razpoložljivega območja tiskanja je neposredna posledica zmanjšanja prostora, ki je potreben za namestitev dodatnih ekstruzijskih glav, ki so običajno nameščene druga ob drugi. Brez spremembe delovne ploščadi in s tem povečanjem površine tiskalnika se tej omejitvi ni mogoče izogniti, njen obseg pa je odvisen od dimenzij in postavitve uporabljenih ekstruzijskih glav. Kot alternativa, nekaj večmaterialnih tiskalnikov temelji na različici Bowdenove ekstruzije, kjer je pogon za dovajanje filamenta ločen od šobe. To prihrani težo in prostor pri glavi tiskalnika, vendar običajno ni združljivo s fleksibilnimi materiali, ki se navadno mehansko deformirajo, še predno pridejo v šobo [34]. Dodatna težava na ravni opreme je potreba po zagotavljanju/vzdrževanju natančne poravnave dveh ali več ekstruzijskih glav med postopkom tiskanja. Proces poravnave je predvsem časovno zamuden, saj lahko vključuje nekaj ciklov poskusov in napak pozicioniranja, tiskanja in ocenjevanja, da se zagotovi ustrezna kontinuiteta tiskanega predmeta vsakič, ko se aktivna ekstruzijska glava preklopi [34].

Zasnova izdelka

Pri zasnovi izdelka je največja težava pomanjkanje nadzora nad časom zadrževanja filamenta znotraj šobe. V nasprotju pri tiskanju izdelkov iz enega materiala ima zasnova oz. geometrija izdelka pri večmaterialnem izdelku veliko vlogo, saj ta narekuje čas zadrževanja filamenta v šobi. Časa zadrževanja ni mogoče optimizirati s pretokom, kot pri tiskanju z eno samo ekstruzijsko glavo, zato lahko posledično prihaja do nenadzorovanega tečenja filamenta skozi šobo, kar lahko negativno vpliva na kakovost ekstrudiranja. Težavi se je težko izogniti, vendar jo je mogoče zmanjšati z [34]:

- izogibanjem uporabe zgornje meje temperaturnega območja ekstrudiranja,
- izogibanjem uporabe filamentov z nizko molekulsko maso,
- umikanjem filamenta, kadar ekstruzijska glava ni aktivna, da se skrajša čas njegovega zadrževanja v vroči šobi,
- ročnim menjavanjem filamenta, vendar je slednje časovno zamuden proces.

Materiali

Najtežje težave v MMAM-proizvodnji predstavljajo materiali, in sicer njihova kemijska kompatibilnost oz. pomanjkanje. Kadar predelujemo materiale z različnimi koeficienti toplotnega raztezanja in s tem različnimi vrednostmi krčenja pri hlajenju, lahko slednje

vodi do nizke dimenzijske natančnosti, nastanka praznin na stiku materialov, delaminacije ali slabe adhezije, zaradi notranjih napetosti. Druga težava je zmanjšana trdnost in žilavost na mestu stika dveh materialov, kadar so ti kemijsko nekompatibilni. Glede na to je treba biti pri izbiri materialov pozoren, da izberemo materiale, ki so kemijsko združljivi. Kadar koli je mogoče, je treba uporabiti isti osnovni material, tj. isti material z različnimi barvami ali kompoziti, ki ima skupno polimerno matrico. Če slednje ni mogoče oz. je želja po združevanju kemijsko nekompatibilnih materialov, pa je v tem primeru treba dodatno modificirati enega ali oba materiala, da postane vsaj delno kompatibilna, da lahko MMAM sploh deluje. V tem primeru so CAN-i še posebno zanimivi, saj lahko združujejo med seboj materiale, ki predhodno niso bili kompatibilni [34].

2.3 Kovalentno prilagodljive mreže

2.3.1 Razvrstitev dinamične kovalentne kemije

CAN-i so v splošnem zasnovani na dva načina, ki v bistvu predstavljata, ali se DCC uporablja za omogočanje polimerizacije in zamreženja ali pa skupine, ki omogočajo vzpostavitev dinamične kovalentne vezi, polimerizirajo in s tem vzpostavijo dinamično kovalentno mrežo. Pri prvem načinu se mreža tvori z reakcijo funkcionalnih skupin, ki med polimerizacijo in situ ustvarijo dinamične povezave. V drugem načinu pa se mreža tvori iz monomerov, ki vsebujejo dinamične enote, vendar polimerizirajo v nedinamičnem procesu, običajno prek funkcionalnih monomerov. Tako stopenjske kot verižne polimerizacije se zlahka uporabljajo za tvorbo CAN-ov, tipični primeri pa vključujejo radikalne polimerizacije akrilatov, epoksi-aminske polimerizacije, izocianat-alkoholne reakcije itd. Ker narava in hitrost dinamične kovalentne kemije določata preureditev mreže, se bo odvisno od načina, v katerem poteka dinamična kovalentna kemija, ta razlikovala [16].

Običajno temelji klasifikacija CAN-ov na mehanizmu reverzibilnosti dinamične reakcije. Dva najpogostejša DCC-mehanizma sta razvrščena glede na mehanizem povezovanja, to sta reverzibilna adicija (disociacija) in reverzibilna izmenjava (asociacija). Čeprav ta klasifikacija zajema večino DCC, glede na število možnih reakcij izmenjave, večina DCC deluje preko hibridnih ali mešanih mehanizmov izmenjave, pri čemer je dejanski mehanizem odvisen od pogojev, pod katerimi se DCC aktivira in dražljaja, s katerim se aktivira. Poleg reverzibilne adicije in izmenjave DCC obstaja še heterogena izmenjava oz. metamorfoza, ki spremeni mrežo ter njeno povezljivost reakcija pa ni reverzibilna [16].

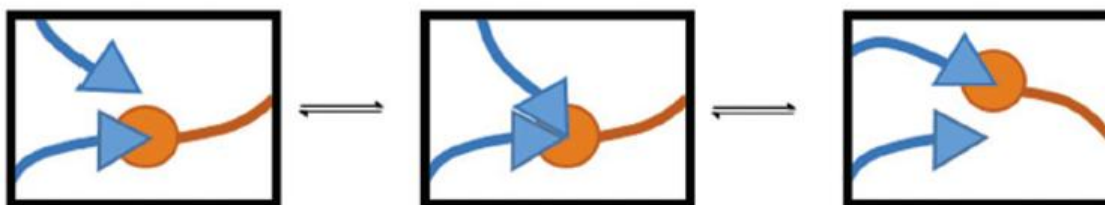
2.3.2 Mehanizmi povezovanja dinamičnih vezi/mrež

Reverzibilna izmenjava (asociacija)

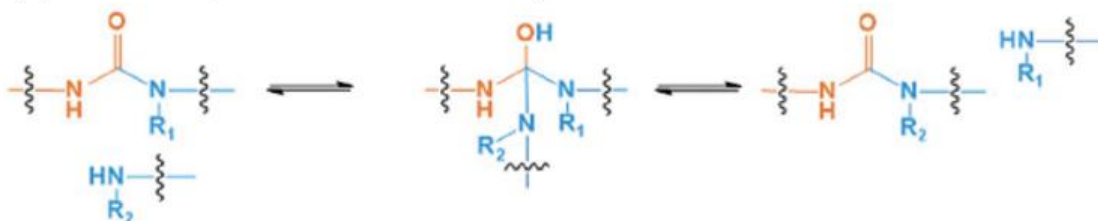
Asociativni CAN-i oz. pogosteje imenovani tudi vitrimeri med izmenjavo ohranjajo kemijsko sestavo mreže in gostoto zamreženja, zato se med reakcijo spreminja le topologija mreže, kar vodi do vidne plastične deformacije. Preprost način za nadzor kinetike dane kemijske reakcije je dodatek katalizatorja, zato je eden od pristopov za začetek izmenjave vezi v asociativnih CAN-ih in situ generiranje katalizatorja za spodbujanje DCC, ki se sicer zaradi potrebne začetne energije (>30 kcal/mol) ne bi zgodil.

Npr. nekateri asociativni CAN-i temeljijo na radikalnih dinamičnih reakcijah, pri katerih se v sistem vnese katalizator, s katerim je mogoče generirati radikale s pomočjo toplote ali svetlobe, s tem pa se lahko začne proces izmenjave. Primeri takšnih asociativnih izmenjav, ki jih spodbujajo radikali, so disulfidne izmenjave, ki potekajo, le ko je prisoten zunanji dražljaj in jih lahko preprosto časovno nadzorujemo. Ko se dražljaj odstrani ali se porabi katalizator, ki ustvarja radikale, se DCC ustavi in mreža se obnaša kot termoset [16]. Na spodnji Slika 6 je shematsko prikazan proces povezovanja ter hipotetičen in praktičen primer povezovanja.

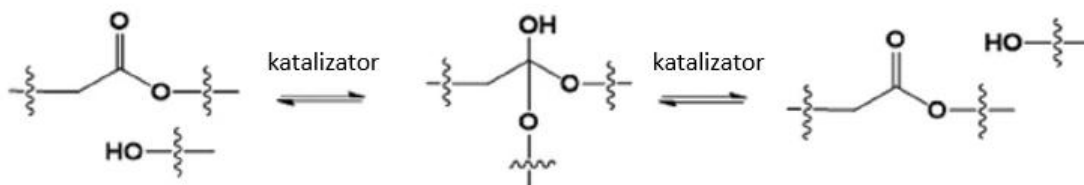
(a) Shematski prikaz reverzibilne izmenjave



(b) Teoretičen primer: reverzibilna izmenjava sečnina – amin



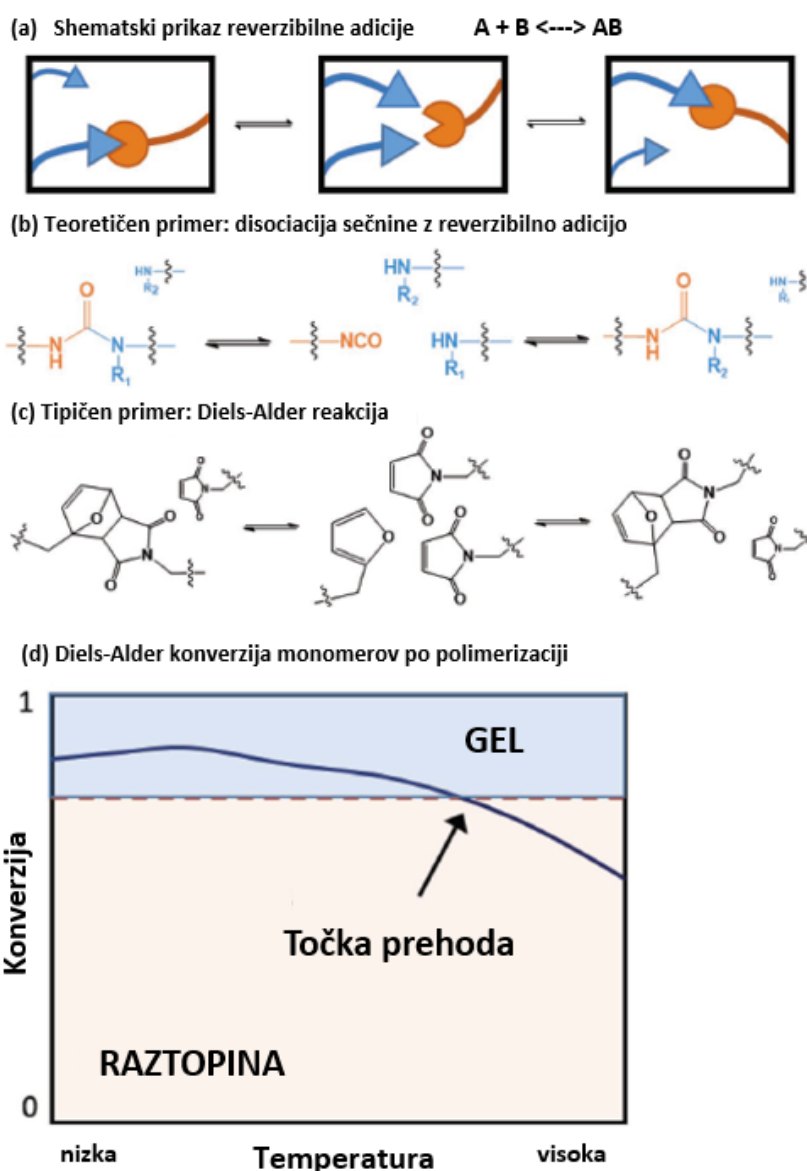
(c) Tipičen primer: transestrifikacija



Slika 6: Shematski prikaz reakcije reverzibilne izmenjave [15]

Reverzibilna adicija (disociacija)

Disociativni CAN-i temeljijo na ravnotežni kemijski reakciji, kjer se reakcijski produkti, vrnejo v reaktante, ko se z uporabo dražljaja premakne termodinamično ravnotežje. Posledično se polimerna mreža reverzibilno pretvori nazaj v monomere z nizko viskoznostjo, če je ravnotežna pretvorba dovolj visoka. Številne reakcije so reverzibilne v območju od 50 °C do 200 °C, kar omogoča popolno ali skoraj popolno depolimerizacijo mreže. Na primer, Diels-Alderjeva (DA) reakcija med furanom in maleimidom je ena izmed najbolj znanih reakcij reverzibilne adicije. V tem primeru je ravnotežna pretvorba odvisna od temperature, pri čemer se med segrevanjem pojavi proces reverzibilnosti, ko se reakcija premakne nazaj proti nezreagiranim furanskim in maleimidnim vrstam [16]. Na spodnji Slika 7 je shematsko prikazan proces povezovanja ter hipotetičen in praktičen primer povezovanja

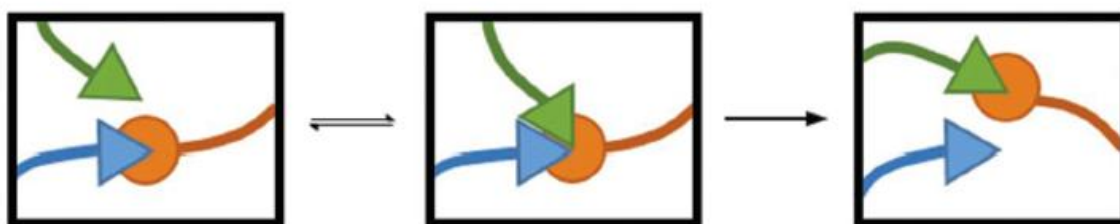


Slika 7: Shematski prikaz reakcije reverzibilne adicije [15]

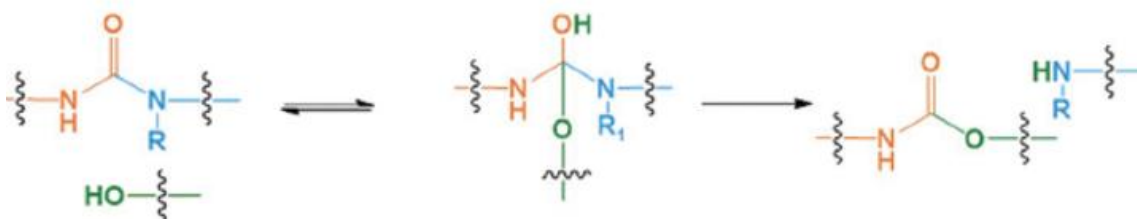
Ireverzibilna izmenjava (metamorfoza)

Ireverzibilna izmenjava imenovana tudi metamorfoza omogoča trajno spremembo strukture in mehanskih lastnosti. V mnogih primerih je dinamičnost verig oz. reverzibilnost zaželen le enkrat med življenjsko dobo polimera, npr. med polimerizacijo (za zmanjšanje napetosti), po polimerizaciji (samopopravljivost) ali na koncu življenjskega cikla (recikliranje). Kemijska sestava polimera narekuje lastnosti materiala, metamorfoza pa omogoča trajne spremembe lastnosti in oblike tudi po polimerizaciji [16]. Na spodnji Slika 8 je shematsko prikazan potek ireverzibilne izmenjave.

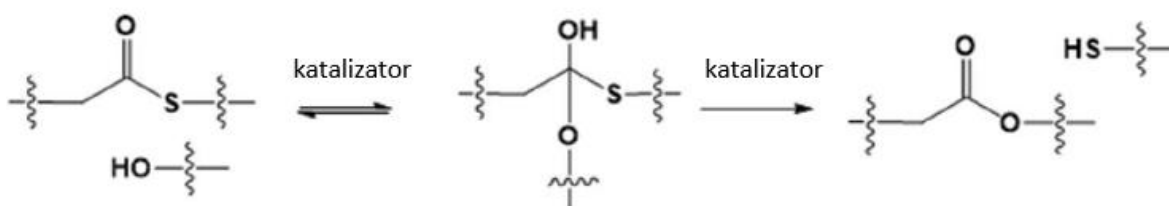
(a) Shematski prikaz ireverzibilne izmenjave



(b) Teoretičen primer: izmenjava sečnina – alkohol



(c) Tipičen primer: tioester – alkohol reakcija



Slika 8: Shematski prikaz reakcije ireverzibilne izmenjave

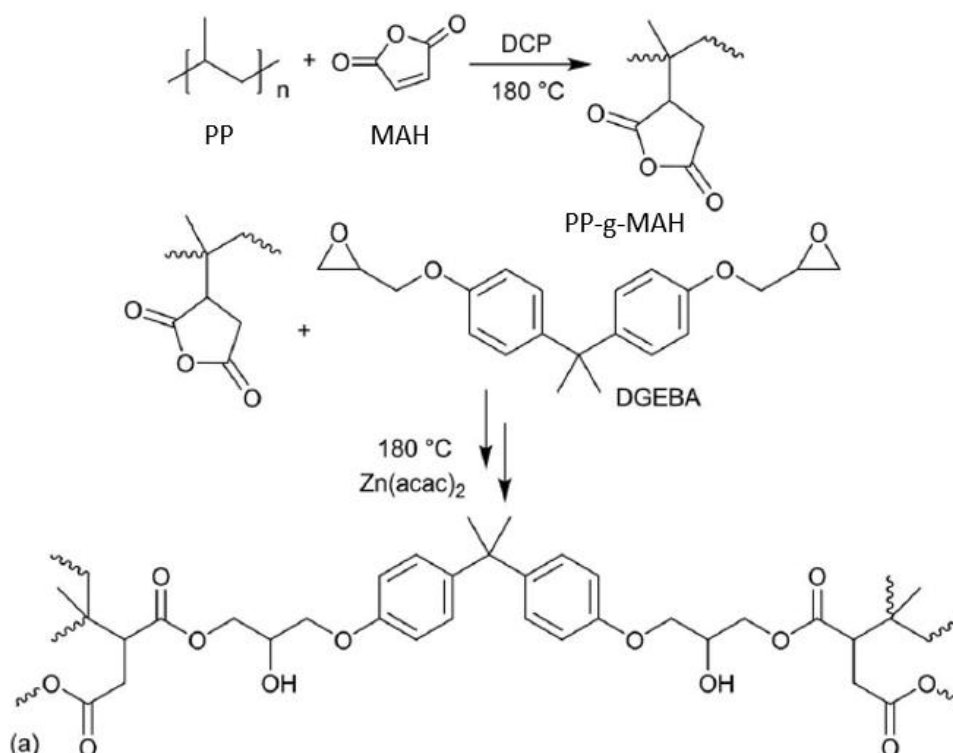
2.3.3 Lastnosti CAN-ov

Kovalentno prilagodljive mreže predstavljajo razred materialov, ki jih lahko uvrstimo med duroplaste in termoplaste, hkrati pa združujejo želene lastnosti termoplastov in duroplastov. Njihova glavna lastnost oz. sposobnost leži v sposobnosti aktiviranja dinamične kovalentne kemije, ki s pomočjo zunanjega dražljaja omogoča prehod iz viskoelastične trdne snovi v material s sposobnostjo tečenja oz. preoblikovanja.

To pomeni, da so CAN-i prvotno sintetizirani kot trdni, zamreženi materiali, podobni termoplastom oz. duroplastom, vendar lahko pod vplivom določenega zunanje dražljaja, kot so svetloba, toplota ali kemijski signal, reverzibilno aktivirajo kovalentne vezi znotraj svoje mreže. Ponovna aktivacija kovalentnih vezi omogoča materialu, da lahko preoblikuje prvotno mrežo, kar omogoča, da dobi material novo obliko, funkcijo ali značilnost [15].

Proces vitrifikacije

Na primeru PP je prikazan kemijski proces vitrifikacije na spodnji Slika 9. Reakcija poteka v dveh korakih, in sicer se v prvem koraku pripravi graftiran polimer (PP-g-MAH) z uporabo DCP (dikumil peroksid) kot iniciatorja prostih radikalov, v naslednjem koraku pa se izvede zamreženje PP-g-MAH z DGEBA v prisotnosti katalizatorja $\text{Zn}(\text{acac})_2$.



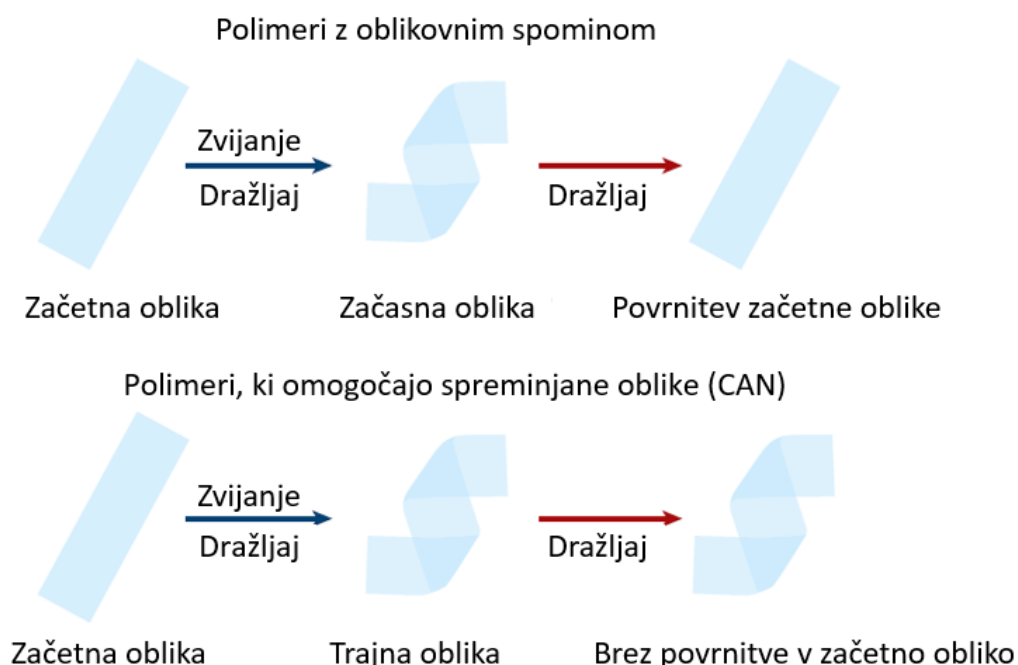
Slika 9: Sinteza PP-vitrimera z reaktivno ekstruzijo [35]

Reguliranje lastnosti

Sposobnost reguliranja lastnosti je ena izmed največjih prednosti CAN-ov, ki jih loči od konvencionalnih polimerov. Ob uporabi zunanje dražljaja se CAN odzove s preoblikovanjem v stanje začasne plastičnosti z aktivacijo reverzibilne adicije ali reverzibilne izmenjave kovalentnih vezi [15]. Medtem ko je duroplaste po predelavi in zamreženju praktično nemogoče preoblikovati, predelovati ali reciklirati brez

mehanskega uničenja materiala, CAN-i omogočajo, da se z zunanjim dražljajem (npr. segrevanjem do določene temperature) aktivira reverzibilna izmenjava ali adicija kovalentnih vezi, kar zmanjša viskoznost materiala in mu omogoči, da teče in se oblikuje, podobno kot termoplasti. Ta proces ne predstavlja razgradnje materiala, temveč nadzorovano in reverzibilno spreminjanje njegove notranje kovalentne strukture. Z uravnavanjem vrste in intenzivnosti dražljaja je mogoče natančno nadzorovati hitrost in vrsto dinamike v materialu, kar omogoča reguliranje lastnosti kot so mehanska trdnost, viskoznost, elastičnost ali celo električna in optična prevodnost [16].

Na primer, material, ki je prvotno trd in tog, se lahko s segrevanjem spremeni v duktilno stanje, kar omogoča preoblikovanje, nato pa se ob ohladih povrne v trdno stanje z novimi dimenzijami ali povsem novo obliko. Zmožnost prehoda iz kovalentno zamrežene mreže v duktilen material, ki ga je mogoče ponovno obdelati, medtem ko ohranja svojo zamreženo strukturo, omogoča priložnost za reševanje izzivov, povezanih s tradicionalnimi termoseti in ponuja platformo za materiale z nastavljivimi lastnostmi in naprednimi funkcionalnostmi. Slednje odpira možnosti za razvoj "pametnih" materialov, ki se lahko dinamično prilagajajo spreminjajočim se pogojem v okolju ali specifičnim zahtevam aplikacije, na primer v medicini (prilagodljivi implantati), elektroniki (samopopravljiva vezja) ali robotiki (mehka robotika z nastavljivo togostjo) [16]. Na spodnji Slika 10 je prikazan primer, kako lahko s pomočjo toplote spreminjamo "spomin" materiala oz. izdelka.



Slika 10: Grafični prikaz razlike med polimeri z oblikovnim spominom v primerjavi z polimeri, ki omogočajo spreminjanje oblike (CAN) [16]

Samopopravljivost

Lastnost samopopravljivosti, ki jo izkazujejo CAN-i, je izjemno pomembna za podaljšanje življenjske dobe izdelkov ter zmanjšanje potrebe po zamenjavi. DCC, ki omogoča aktivacijo in reverzibilno izmenjavo kovalentnih vezi, da polimernim materialom sposobnost samopopravljanja makroskopskih poškodb. V primeru duroplastov, ki so kovalentno zamreženi z ireverzibilnimi vezmi, nastala razpoka ali poškodba pomeni trajno okvaro, ki lahko sčasoma privede do popolne odpovedi materiala. Ko pride do poškodbe CAN-ov (npr. razpoke ali praske), lahko z dražljajem aktiviramo dinamične kovalentne vezi ob stiku poškodovanih površin. Z aplikacijo zunanjega stimulusa (npr. lokalnega segrevanja ali svetlobe) se te vezi lahko ponovno vzpostavijo čez prekinjeno površino, kar učinkovito "zaceli" poškodbo. Ta proces poteka na molekularni ravni in omogoča, da se material ponovno poveže in povrne svojo mehansko celovitost ter funkcionalnost. To bistveno izboljša zanesljivost in vzdržljivost izdelkov, saj se lahko sami popravijo med uporabo, kar zmanjšuje stroške vzdrževanja in odpada. Poleg tega lastnost samopopravljivosti odpira nove možnosti za razvoj materialov, ki so odpornejši na utrujanje in obrabo, kar je ključno za aplikacije v zahtevnih okoljih, kot so letalska in avtomobilska industrija ter medicina [16].

Recikliranje

Ena izmed predelovalnih lastnosti CAN-ov je tudi njihova možnost za recikliranje, kar predstavlja velik korak naprej v smeri bolj trajnostne polimerne industrije. Sposobnost ponovne obdelave in predelave teh materialov je ključna prednost, saj CAN-i omogočajo popravilo poškodovanih delov, preoblikovanje in recikliranje. Za razliko od običajnih duroplastov, ki jih po koncu življenjske dobe običajno sežigajo ali odlagajo na odlagališča, ker jih ni mogoče enostavno razgraditi in ponovno uporabiti, CAN-i omogočajo pristop "od zibelke do zibelke". Materiali, izdelani iz CAN-ov, se lahko po uporabi zberejo, nato pa se z uporabo ustreznega dražljaja (npr. toplote ali svetlobe) ponovno predelajo v povsem nove izdelke. Ta proces recikliranja omogoča, da polimerni viri neprestano krožijo v gospodarstvu, kar zmanjšuje potrebo po novih surovinah in bistveno zmanjšuje količino odpadkov. S tem se zmanjšuje tudi okoljski odtis polimernih materialov, prispeva k varovanju naravnih virov in zmanjšuje onesnaževanje. Recikliranje CAN-ov je ključnega pomena za uresničitev načel krožnega gospodarstva v industriji polimerov in ponuja realno rešitev za problem plastičnih odpadkov [16].

2.3.4 3D tisk CAN-ov

Manj raziskana uporaba CAN-ov so materiali, primerni za dodajalno izdelavo. 3D-natisnjeni izdelki pogosto kažejo slabše mehanske lastnosti, predvsem zaradi anizotropne narave nanašanja plast za plastjo ter slabe adhezije med plastmi materiala. Vključitev CAN-ov v materiale za 3D-tisk omogoča "blažitev" oz. odpravo nekaterih negativnih učinkov obdelave [21].

Adhezija

V MEX-AM je adhezija med plastmi kritična za mehansko trdnost in žilavost končnega izdelka, še posebej v primeru kombiniranja različnih materialov v enem izdelku. Eden izmed učinkovitih načinov za izboljšanje adhezije je toplotna obdelava izdelkov. Med procesom toplota aktivira izmenjavo kovalentnih vezi med plastmi, kar ustvari močnejšo, bolj homogeno strukturo in s tem bistveno izboljša tako medplastno adhezijo kot adhezijo na stiku različnih materialov. Prav tako CAN-i omogočajo boljše povezovanje med plastmi že med samim 3D-tiskom zaradi uporabe DCC [21].

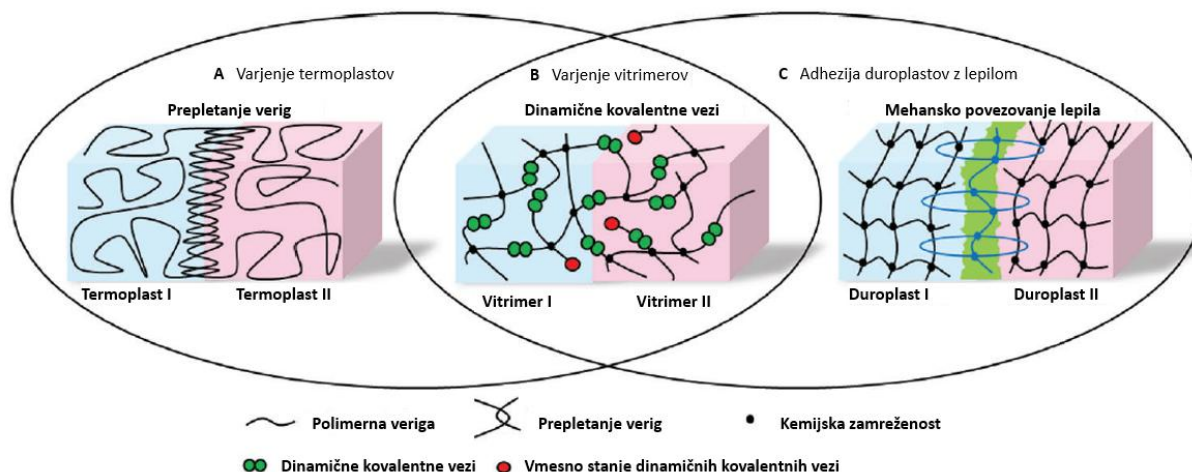
Krčenje in dimenzijska natančnost

Med procesom 3D-tiska prihaja do krčenja materiala pri ohlajanju nanesenih plasti, kar je še posebej razvidno pri delnokristaliničnih materialih, pri katerih je skrček bistveno večji v primerjavi z amorfnim materialom. Visoko krčenje pa vodi do slabše dimenzijske natančnosti, zvijanja in deformacij. Kemijska struktura CAN-ov omogoča, da prihaja do manjšega krčenja in posledično deformacij v primerjavi z osnovnimi materiali. Višja stopnja zamreženosti jim omogoča nižjo stopnjo kristaliničnosti, posledično se s tem manjša tudi skrček, kar omogoča večjo dimenzijsko kontrolo nad končnim izdelkom [21].

2.4 Varjenje vitrimerov

Kadar sta dva materiala neposredno v stiku ali sta medsebojno stisnjena z lepilom, se adhezija med njima omogoči z medmolekularnimi interakcijami. Ko je vsaj eden, lepilo ali substrat polimerni material, se takšna adhezija imenuje polimerna adhezija, če pa je polimer specifičen vitrimer, se takšna adhezija imenuje vitrimerno varjenje (Slika 11), kar je analogno varjenju kovin, pri katerem sta dva dela spojena s pomočjo toplote, tlaka ali obojega [32].

Kadar govorimo o varjenju termoplastov, govorimo o postopku medsebojne difuzije in prepletanja linearnih verig, rezultat tega pa je močan spoj dveh površin na stičišču letih (Slika 11A), medtem ko je za dosego adhezije dveh duroplastov potrebno tekoče lepilo, ki združuje površini dveh duroplastov skupaj (Slika 11C). Tekoče lepilo lahko do neke mere difundira pod površino duroplastov, po strjevanju lepila pa se tvori mehansko prepletanje verig med tekočim lepilom in duroplastom, ki omogočajo adhezijo med dvema površinama duroplastov. Med lepilom in duroplasti je mogoče vzpostaviti tudi kovalentne vezi, kar pogosto zahteva promotorje adhezije, kot sta laserska ali plazemska obdelava, da se lahko tvorijo reaktivne skupine na površini duroplastov [36]. Raznolikost materialov, ki omogočajo izmenjavo dinamičnih kovalentnih vezi, ponuja novo možnost adhezije dveh vitrimerov prek DCC (Slika 11B), kar se bistveno razlikuje od varjenja termoplastov in lepljenja duroplastov [18]. Na spodnji Slika 11 so prikazni vsi trije mehanizmi varjenja termoplastov, duroplastov in vitrimerov ter razlike povezovanja med njimi.



Slika 11: Mehanizmi varjenja termoplastov, duroplastov in vitrimerov [18]

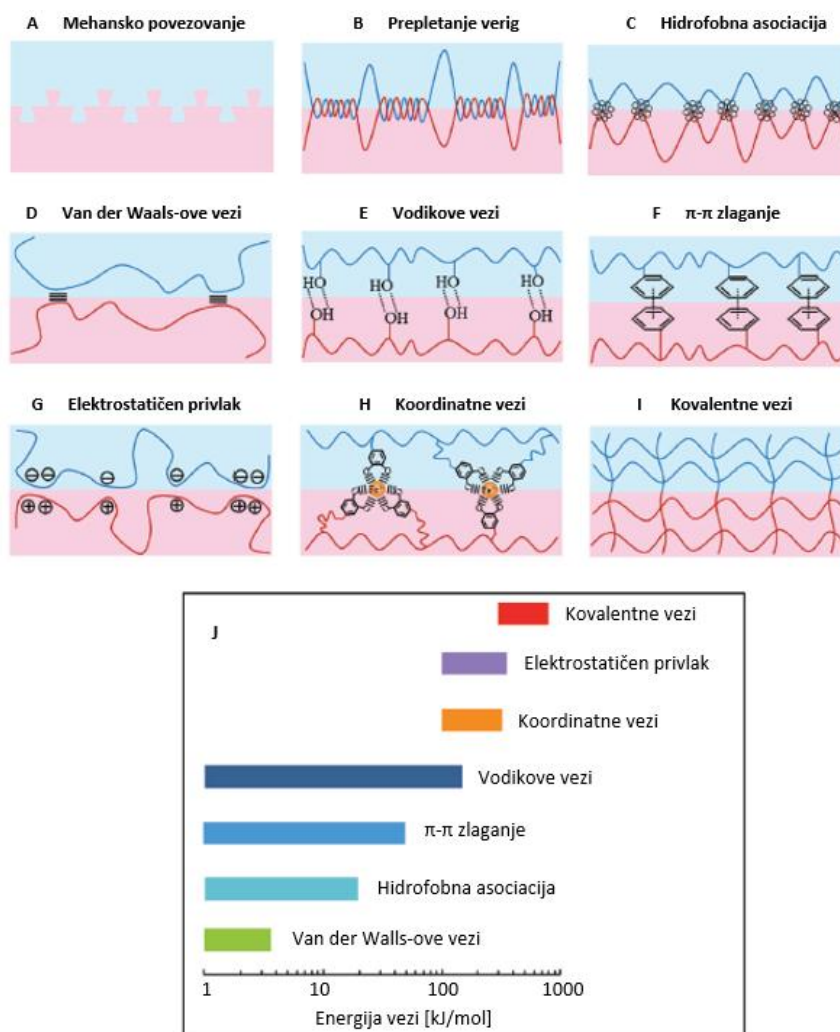
Adhezija ima vse pomembnejšo vlogo v naprednih tehnologijah, vendar kompleksnost povezovanja in vrste načinov povezovanja še vedno predstavlja velik izziv, zlasti na področju adhezije kemično inertnih materialov [18].

2.4.1 Mehanizmi polimerne adhezije

Za doseganje močne adhezije je ključno součinkovanje kemijskih, fizikalnih in mehanskih procesov. Adhezija polimerov ali polimernih kompozitov je bila široko preučevana mnoga leta, zato je slednje področje relativno dobro raziskano. Obstaja več osnovnih medfaznih povezovanj, ki jih lahko razdelimo v tri glavne skupine [18]:

- fizično povezovanje,
- povezovanje z nekovalentnimi vezmi,
- povezovanje s kovalentnimi vezmi.

Fizično povezovanje vključuje predvsem mehansko spajanje in prepletanje polimernih verig. Nekovalentne vezi vključujejo širok spekter kemije vključno s hidrofobno asociacijo, Van der Waalove vezi, vodikove vezi, zlaganje $\pi - \pi$, elektrostatično privlačnost in koordinatne vezi. Kovalentne vezi pa se nanašajo, kot že ime samo pove, na kovalentne vezi [18]. Na Slika 12 so prikazani načini povezovanja ter energija posameznih vezi.



Slika 12: Osnovne medfazne interakcije polimerov (A-I) in energije posameznih vezi (J) [18]

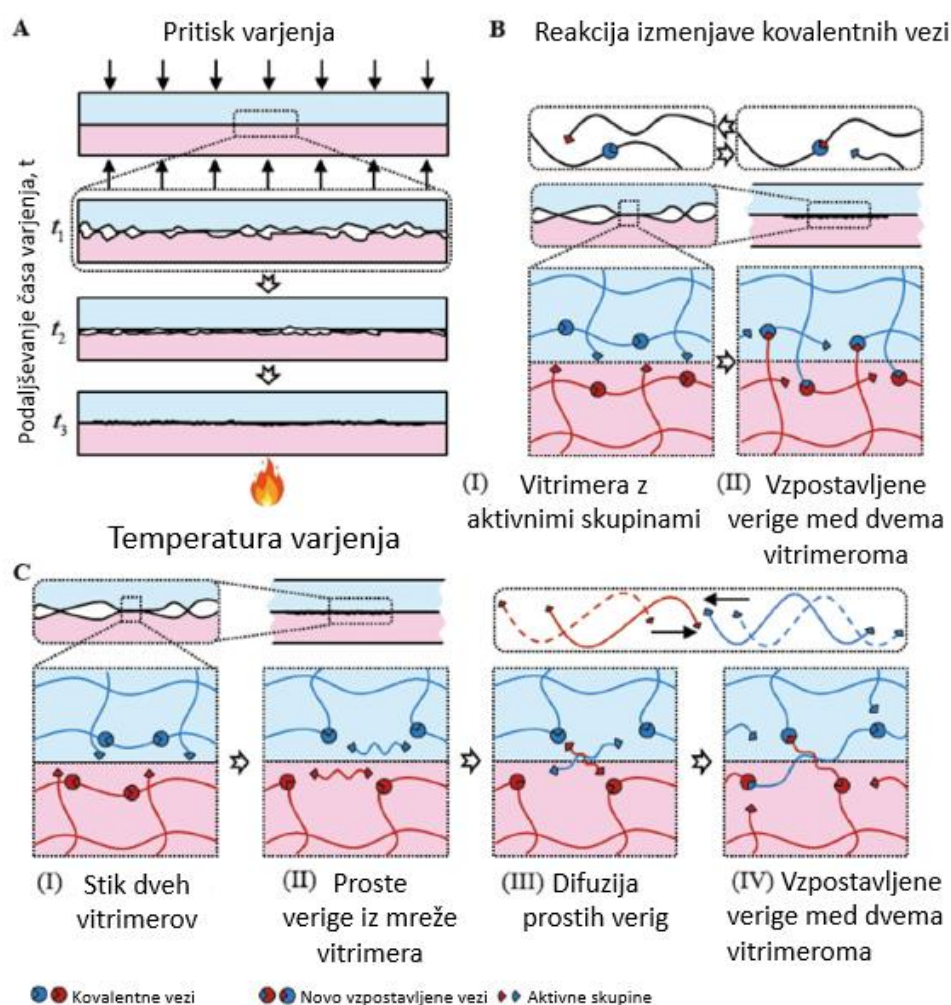
Kot je razvidno iz energij posameznih vezi, je povezovanje s kovalentnimi vezmi (za mehanskim povezovanjem in molekularnim prepletanjem) najmočnejše, zato je v zadnjem času prav na področju povezovanja kovalentnih vezi opravljenega veliko raziskovalnega dela in študij, med katere spadajo tudi vitrimeri in njihov edinstven način povezovanja [18].

2.4.2 Mehanizmi varjenja vitrimerov

V zadnjem desetletju je bil dosežen velik napredek pri varjenju vitrimerov in vitrimernih kompozitov. Varjenje vitrimerov v glavnem vključuje tri procese; lezenja materiala, difuzijo verig in izmenjavo kovalentnih vezi. Močno varjenje se doseže z nastankom zadostne količine kovalentnih vezi na stični površini med dvema materialoma oz. obratno, nezadosten razvoj kovalentnih vezi na površini vodi do šibkega vara [18].

Primer varjenja vitrimerov na osnovi transesterifikacije (tipični predstavnik vitrimerov) je shematsko prikazan na Slika 13. Varjenje vitrimerov poteka v trdnem stanju, pri

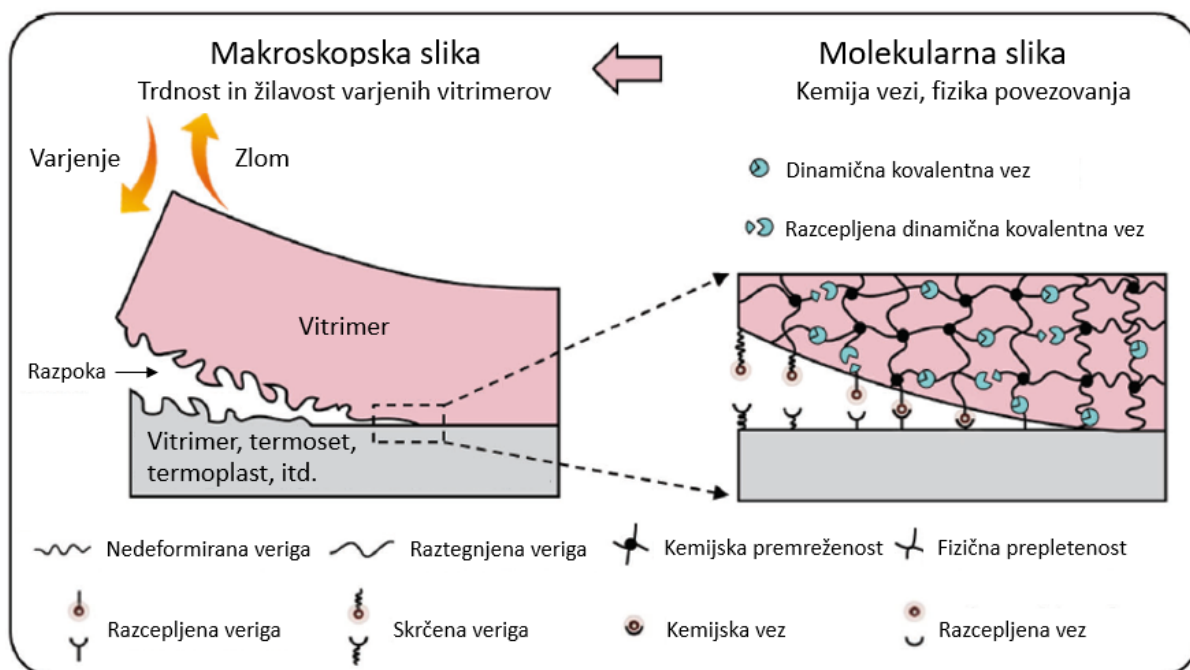
čemer se med postopkom ohranja konstantna gostota zamreženja. Pomemben faktor, ki vpliva na končne adhezijske lastnosti, je hrapavost površine, ki s svojo obliko pomembno vpliva na varjenje vitrimerov, zato je navadno potreben tudi dodaten tlak na površini, da se zblížata, če prevelika hrapavost tega ne omogoča. Kontaktna površina se med segrevanjem postopoma povečuje zaradi lezenja vitrimerov (Slika 13A). Za tesen stik med dvema površinama mora biti razdalja med njima enaka ali manjša od konformacijske dolžine verig v vitrimernih mrežah. Ob takšnem stiku je omogočeno povezovanje in izmenjava funkcionalnih skupin med dvema vitrimeroma z uporabo DCC, kar vodi do nastanka kovalentnih vezi (Slika 13B). Segmenti verige, ki so bili prvotno pritrjeni v bližini površine vitrimera, lahko disociirajo in zapustijo vitrimerno mrežo ter se s procesom difuzije ponovno pritrdijo na drug vitrimer in tvorijo "most" med obema vitrimeroma (Slika 13C) [18].



Slika 13: Postopek in mehanizem varjenja vitrimerov na osnovi transestrifikacije [18]

Poznavanje proces varjenja vitrimerov je le en del razumevanje procesa, drug del, ki ga je treba razumeti, pa je mehanika loma oz. cepitev dveh vitrimerov. Kadar varimo vitrimer, navadno pričakujemo, da bodo sile med uporabo izdelka delovale ravno v nasprotni smeri, v smeri cepitve. Mehanika loma je zapleten pojav, ki vključuje

poznavanje atomski in molekularni vezi, cepitev verige, nastajanja razpoke ter makroskopske deformacije. Primer loma vitrimerov ter prikaz cepljenja ter povezovanja verig na makroskopskem in molekularnem nivoju je prikazan na Slika 14 [18].



Slika 14: Kemija, fizika in mehanika loma varjenih vitrimerov [18]

2.4.3 Postopki za izboljšanje lastnosti varjenih vitrimerov

Ali bo adhezija varjenih vitrimerov zadostna in učinkovita, je slednje odvisno od vrste vitrimera oz. vitrimerne kompozita ter od načina varjenja. V nadaljevanju so opisani trije najpogostejši načini za izboljšanje lastnosti varjenja vitrimerov in njihovih kompozitov [18]:

- varjenje s pomočjo vročega stiskanja,
- varjenje s pomočjo svetlobe,
- varjenje s pomočjo topila.

Varjenje s pomočjo vročega stiskanja

Ko sta substrata izpostavljena toploti in tlaku, se ta združita skupaj s kovalentnimi vezmi (Slika 15 (A,B)), kar imenujemo varjenje s pomočjo vročega stiskanja. Ta metoda je najpogostejši način varjenja, saj vključuje dve preprosti operaciji: stiskanje in segrevanje. Ker je za vzpostavitev kovalentnih vezi potreben čim boljši stik med dvema površinama vitrimerov, lahko sledenje najlažje dosežemo s procesom segrevanja, ki omogoči lezenje ter procesom stiskanja, ki dodatno pripomore k hitrejšemu in učinkovitejšemu stiku. Prav tako pa v primerjavi z običajnim lepljenjem ni potrebe po dodatnih heterogenih materialih (lepila) zato debelina varjenih sklopov ostane nespremenjena [18].

Varjenje s pomočjo svetlobe

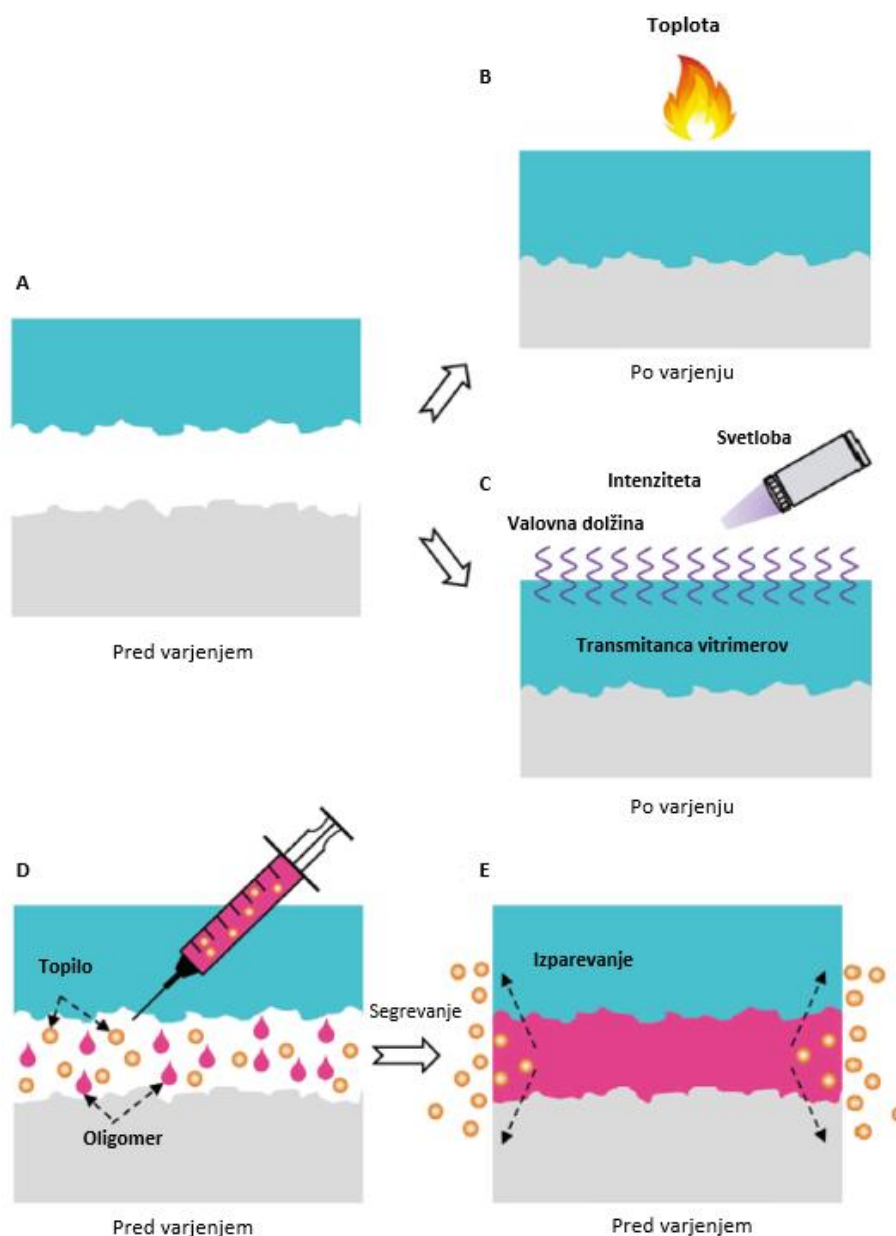
Metoda varjenja s pomočjo vročega stiskanja je navadno učinkovita, vendar ne omogoča lokalnega segrevanja in varjenja, ki pa je včasih potrebno. V ta namen je bila razvita metoda varjenja s pomočjo svetlobe (Slika 15 C). Ta metoda omogoča lokalni nadzor varjenja zaradi usmerjenega vira energije svetlobe. Postopek varjenja je podoben varjenju s pomočjo vročega stiskanja, le da vir toplote v tem primeru nadomesti vir svetlobe. Varjenje s pomočjo svetlobe pa je občutljivo na prepustnost vitrimerov, valovno dolžino in intenziteto svetlobe, vse našteto pa deloma omejuje njegovo uporabo. Na primer, za učinkovito varjenje nanokompozitov z ogljikovimi nanocevkami (ang. carbon nano tubes (CNT)) je potrebna svetloba z valovno dolžino 808 nm in intenziteta svetlobe $0,84 \text{ W/cm}^2$, kar predstavlja zelo specifične pogoje, ki jih je v vsakdanji uporabi včasih težko doseči [18].

Varjenje s pomočjo topila

Številne aplikacije, kot so mehka robotika, elektronske prevleke in fleksibilna elektronika, zahtevajo komponente, ki se med svojo življenjsko dobo raztezajo, upogibajo in zvijajo, kar posledično vodi do utrujanja material in posledično do zloma. Zato je varjenje in popravilo takšnih naprav za obnovitev njihovih funkcij v zadnjih letih deležno večje pozornosti. V ta namen vitrimeri ponujajo možnost, kjer lahko reaktivno topilo prodre v vitrimerno mrežo in reagira z njim prek DCC, pri tem pa kovalentno poveže razpokane substrate, slednje pa imenujemo varjenje s pomočjo topila (Slika 15 (D,E)). Obstaja veliko topil in kemijskih reakcij, ki delujejo na podlagi DCC, med njimi so [18]:

- transesterifikacija med alkoholnimi topili in estrskimi vezmi,
- izmenjava iminov med aminskimi topili in poliiminom,
- hidratacijo imina ter hidratacijo boroksina itd.

Topilo zaradi svoje nizke viskoznosti zlahka prodre v gosto zamreženo strukturo, kjer nato sproži in pospeši DCC. Poleg tega topilo omogoča delno depolimerizacijo polimernih površin, kar vodi do bolj gladke površine, to pa izboljša stik med površinama substratov. Skratka, varjenje s pomočjo topil je koristno za tiste gosto zamrežene vitrimerne, v katerih so gibanja polimernih verig omejena zaradi majhnih velikosti mrež, hkrati pa omogoča, da se lahko takšna varjenja izvajajo na terenu brez posebne opreme [18].



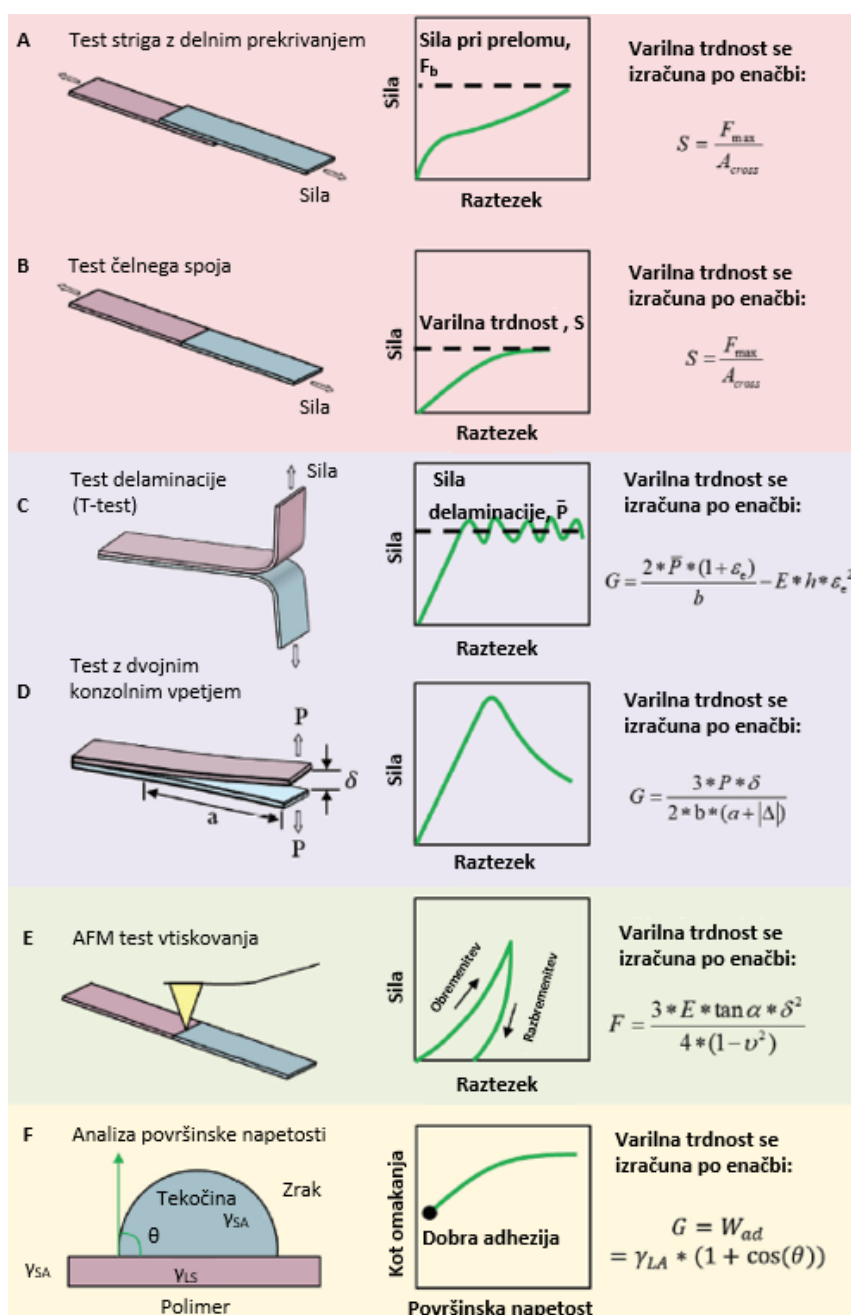
Slika 15: Postopki za izboljšanje lastnosti varjenih vitrimerov [18]

2.4.4 Določanje lastnosti varjenih vitrimerov

Kako analizirati in oceniti lastnosti in zanesljivost varjenih vitrimerov, je odvisno od teorije in izbrane metode. Obstaja šest metod, ki se najpogosteje uporabljajo za oceno trdnosti in/ali žilavosti lepljenih oz. varjenih polimerov, in sicer [18]:

- test striga z delnim prekrivanjem (Slika 16A),
- test čelnega spoja (Slika 16B),
- test delaminacije oz. T-test (Slika 16C)
- test z dvojnim konzolnim vpetjem (Slika 16D),
- AFM vtiskovanja z mikroskopijo na atomsko silo (ang. Atomic Force Microscopy (AFM)) (Slika 16E),
- analiza površinske napetosti (Slika 16F).

Tako test striga z delnim prekrivanjem kot test čelnega spoja nam podata merilo trdnosti vara. Primeren je tako za elastomere kot za trde materiale. Test delaminacije (T-test) in test z dvojnimi konzolnim vpetjem nam podata podatke o žilavosti vara. Test delaminacije (T-test) se navadno izvaja pri različnih kotih delaminiranja, običajno v obliki črke T (zato se tudi imenuje T-test). Kot 90° je uporabljen za osnovne materiale, medtem ko je kot 180° , uporabljen za testiranje adhezije trakov in hidrogelov. AFM-test vtiskovanja je merilo modula, ki je izmerjen na spoju materialov in se ga lahko izmeri tako za mehke kot trde materiale. Analiza površinske napetosti pa je analiza površinske energije, ki kaže potencial adhezije s termodinamičnega vidika. Vse našete metode zgoraj so shematsko prikazane na Slika 16 [18].



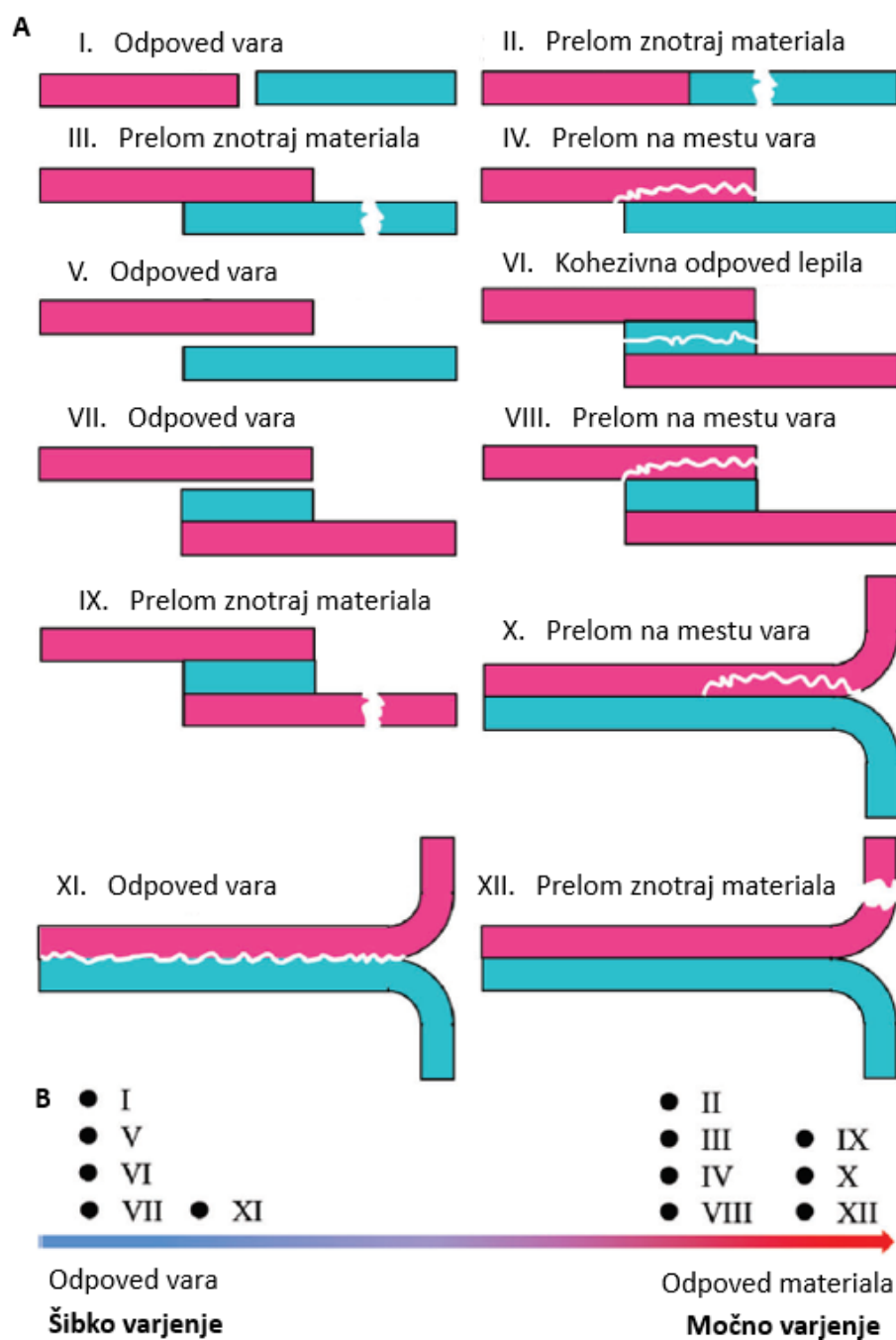
Slika 16: Metode preskušanja za oceno trdnosti in/ali žilavosti varjenih vitrimerov [18]

Običajno izmerjene vrednosti trdnosti in žilavosti na Slika 16 (A-D) ne morejo dobro opredeliti kakovosti varjenja vitrimerov oz. je treba razumeti tudi način odpovedi. Kljub istim vrednostim varilne trdnosti ali varilne žilavosti so lahko načini odpovedi varjenih vitrimerov popolnoma različni [18].

Pri varjenju čelnega spoja se navadno pojavi odpoved na mestu vara (tip I. na Slika 17A) ali znotraj enega od materialov (tip II. na Slika 17A), kar pomeni šibko varjenje oziroma močno varjenje. Pri varjenju z delnim prekrivanjem obstajajo trije tipični načini odpovedi: prelom znotraj materiala (tip III. na Slika 17A), prelom na mestu vara (tip IV. na Slika 17A) in odpoved samega vara (tip V. na Slika 17A). Tipa III. in IV. pomenita močno varjenje, medtem ko tip V. šibko varjenje.

Pri lepljenju obstajajo štirje tipični načini odpovedi: kohezivna odpoved lepila (tip VI. na Slika 17A), odpoved samega vara (tip VII. na Slika 17A), prelom na mestu vara (tip VIII. na Slika 17A) in prelom znotraj materiala (tip IX. na Slika 17A). Še posebej, odpoved tipa VI. kaže, da lepilo ni dovolj močno v primerjavi z ostalimi postopki varjenja. Pri testu delaminacije (T-test) se pojavijo podobni načini odpovedi (tipi X, XI in XII na Slika 17A) v primerjavi s tistimi pri varjenju z delnim prekrivanjem. Predvsem lahko mesta preloma tipa X. in XII. povzročijo nepričakovane vibracije med izpisovanjem krivulje nateznega preizkusa (Slika 16C), kar lahko privede do neustreznih rezultatov meritev [18].

Na splošno se odpoved adhezije tipa IV., VIII. in X. pogosto opaža v kompozitih, ojačenih s tkanino, kjer je adhezijska trdnost med plastmi laminata običajno šibkejša od mesta vara. Glede na načine odpovedi lahko kakovost varjenja v grobem razdelimo na šibko in močno varjenje (Slika 17B). Če se odpoved pojavi na varu oz. stičišču dveh materialov ali v lepilu je varjenje šibko, če pa se odpoved pojavi znotraj enega od materialov, pa je varjenje močno [18].



Slika 17: Načini odpovedi varjenih vitrimerov [18]

3 EKSPERIMENTALNI DEL

Celoten eksperimentalni del je bil opravljen v prostorih Fakultete za tehnologijo polimerov. V magistrskem delu smo se osredotočali predvsem na pripravo vitrimerov na osnovi PP (in njihovih kompozitov s CF) ter na MM-AM kombinacije modificiranih PP in ABS, zato smo karakteristične podatke o ABS pridobili v magistrskem delu Valentina Kotnika z naslovom »*Priprava vitrimerov s transesterifikacijo termoplastov grafitiranih z malein anhidridom: vpliv vrste in koncentracije katalizatorja*« [37], kjer je že bila narejena poglobljena študija o različnih katalizatorjih in njihovem deležu na lastnosti vitrimerov na osnovi PP in ABS.

3.1 Materiali

ABS-g-MAH (Graftabond™ ABS-MAH 05025 CA) in (PP-g-MAH Graftabond™ PO 01 505M CA) smo dobili iz podjetja Graft Polymer d.o.o. (Emonska cesta 2, 1000 Ljubljana), kjer razvijajo in pridelujejo grafitirane polimerne materiale. Stopnja grafitiranja za ABS je znašala 2,5 do 3 % in 0,75 % za PP. Za pripravo vitrimerov smo uporabili DGEBA in $\text{Zn}(\text{acac})_2$ proizvajalca Sigma-Aldrich. Ogljikova vlakna (PX30MF0150) dolžine 150 μm smo pridobili s strani podjetja Zoltek (Varga Jozef Ter 1., 2537 Nyergesujfalu, Hungary).

3.1.1 Reakcijska ekstruzija in priprava kompozitov

Za pripravo vitrimerov smo določili razmerje MAH proti DGEBA na dva načina. V primeru ABS smo izbrali razmerje med DGEBA in MAH 1 : 1, na podlagi rezultatov predhodnih raziskav, v primeru PP pa smo prišli do najboljšega razmerja na eksperimentalen način, in sicer tako, da smo najprej pripravili tri različna molska razmerja DGEBA/MAH (0,25 : 1, 0,5 : 1 in 1 : 1) pri čemer je bilo molsko razmerje DGEBA/ $\text{Zn}(\text{acac})_2$ konstantno, in sicer 0,15 : 1. Na podlagi vhodnih podatkov (masa granulata, razmerje DGEBA:MAH in $\text{Zn}(\text{acac})_2$:MAH, stopnja grafitiranja in procent ogljikovih vlaken) smo nato s pomočjo enačb izračunali mase posameznih komponent potrebnih za pripravo vzorcev. Enačbe so predstavljene v prilogi 1, medtem ko so oznake in sestava vzorcev opisane v Tabela 2, recepture in mase komponent za pripravo vzorcev pa so prikazane v Tabela 3.

Tabela 2: Oznaka vzorcev ter njihova kemijska sestava

Oznaka vzorca	Kemijska sestava vzorca
ABS-g-MAH	ABS grafitiran z malein anhidridom
ABS-v	ABS vitrimer (molsko razmerje DGEBA proti MAH 1:1)
PP-g-MAH	PP grafitiran z malein anhidridom
PP-v (0,25 DGEBA)	PP vitrimer (molsko razmerje DGEBA proti MAH 0,25:1)
PP-v (0,5 DGEBA)	PP vitrimer (molsko razmerje DGEBA proti MAH 0,5:1)
PP-v (1,0 DGEBA)	PP vitrimer (molsko razmerje DGEBA proti MAH 1:1)
PP-g-MAH + 20 % CF	PP grafitiran z malein anhidridom z 20 % ogljikovih vlaken
PP-v + 20 % CF	PP vitrimer (molsko razmerje DGEBA proti MAH 0,5:1) z 20 % ogljikovih vlaken

Tabela 3: Recepture vzorcev

Oznaka vzorca	m (granulat) [g]	m (MAH) [g]	m (DGEBA) [g]	m (Zn(acac) ₂) [g]	m (CF) [g]
ABS-v	2000	50	173,62	20,16	-
PP-v (0,25 DGEBA)	1500	11,25	9,77	4,54	-
PP-v (0,5 DGEBA)	1500	11,25	19,53	4,54	-
PP-v (1,0 DGEBA)	1500	11,25	39,06	4,54	-
PP-g-MAH + 20 % CF	1800	-	-	-	360
PP-v + 20 % CF	2000	11,25	26,04	6,05	400

Vzorci so bili pripravljeni v dvopolžnem ekstruderju LTE 20-44 (Labtech) s polžema premera 20 mm ter L/D razmerjem 44 : 1, kar je omogočalo dovolj dolgo mešalno in transportno pot za učinkovito disperzijo in homogenizacijo komponent znotraj polimerne matrice. ABS-v in PP-v smo predhodno ročno zmešali in jih ročno dovajali v ekstruder skozi glavni lijak. PP-g-MAH in PP-v z dodatkom 20 % CF smo prav tako predhodno ročno zmešali in ju dovajali s pomočjo enopolžnega gravimetričnega dozirnika MCBalance (Movacolor).

Ekstrudiran material smo vodili skozi vodno kopel, ki je bila na sobni temperaturi, kjer se je material ohladil in strdil. Ohlajen material smo nato vodili v granulador Scheer, kjer smo iz ekstrudiranega materiala pripravili granulat za nadaljnjo predelavo. Na podlagi eksperimentalnega dela in preizkušanja parametrov ekstrudiranja smo dobili primerne temperaturne profile in obrate polža za vsak posamezen vzorec, ki so povzeti v spodnji Tabela 4.

Tabela 4: Parametri ekstrudiranja

Vzorec	Temperaturni profil (od lijaka proti šobi) [°C]	Obrati polža [min ⁻¹]
ABS-v	205, 210, 210, 215, 215, 220, 220, 225, 225, 230, 230	50
PP-v (0,25 DGEBA)	165, 170, 170, 175, 175, 180, 180, 185, 185, 190, 190	50
PP-v (0,5 DGEBA)	165, 170, 170, 175, 175, 180, 180, 185, 185, 190, 190	50
PP-v (1,0 DGEBA)	165, 170, 170, 175, 175, 180, 180, 185, 185, 190, 190	50
PP-g-MAH + 20 % CF	165, 170, 170, 175, 175, 180, 180, 185, 185, 190, 190	400
PP-v + 20 % CF	165, 170, 170, 175, 175, 180, 180, 185, 185, 190, 190	400

3.1.2 Brizganje

Preizkušanci za natezni test, upogibni test in test udarne žilavosti so bili izdelani s postopkom brizganja na stroju CX 50-180 (Krauss Maffei). Stroj je imel zapiralno silo 500 kN, z L/D razmerjem 23,3 ter premerom polža 30 mm. Brizgani preizkušanci so bili narejeni skladno s standardom ISO 527, ISO 178 in ISO 179 (z in brez zareze). Pred procesom brizganja je bil material sušen 4 h v sušilni komori 100-800 (Mettler) pri temperaturi 80 °C oz. dokler ni bila dosežena vsebnost vlage pod 0,1 %. Vsebnost vlage smo preverili na analizatorju vlage HX204 (Mettler Toledo). Vsi procesni parametri brizganja, za vsak posamezen vzorec, so povzeti v spodnji

Tabela 5.

Tabela 5: Parametri brizganja

Parameter	PP-g-MAH	PP-v (0,25 DGEBA)	PP-v (0,5 DGEBA)	PP-v (1,0 DGEBA)	PP-g-MAH + 20 % CF	PP-v + 20 % CF
Tlak brizganja [bar]	260	260	260	260	240	240
Naknadni tlak [bar]	210	210	210	210	190	190
Profil hitrosti brizganja	50 m/s; zadnja 2 mm 20 m/s					
Temperaturni profil (od lijaka proti šobi) [°C]	165, 170, 175, 180, 175					
Točka preklopa naknadnega tlaka [mm]	7,0					
Čas delovanja naknadnega tlaka [s]	10					
Protitlak plastificiranja [bar]	20					
Obrati plastificiranja [min ⁻¹]	60					
Pot plastificiranja [mm]	19					
Čas hlajenja [s]	10					
Temperatura orodja [°C]	40					

3.2 Izdelava filameta

Filament smo pripravili na liniji za ekstrudiranje filameta AFE-28 (Suzhou Aifuer Machinery Co., ki je sestavljena iz enopolžnega ekstrudorja, vodne kopeli, naprave za merjenje premera ekstrudiranega filameta ter naprave za navijanje filameta na kolut. Enopolžni ekstruder je bil opremljen s polžem premera 25 mm in L/D razmerjem 28:1. Predhodno pripravljen granulat smo ekstrudirali v filament, ki smo ga nato vodili najprej skozi dve vodni kopeli (prva vodna kopel je imela 60 °C, druga vodna kopel pa 20 °C) do vlečne in navijalne naprave, na kateri smo uravnali hitrost vlečenja tako, da smo dosegli premer filameta $1,75 \pm 0,1$ mm. Procesni parametri priprave filameta, tako za ekstrudirno napravo kot za navijalno napravo, za različne vzorce, so zbrani v Tabela 6.

Tabela 6: Procesni parametri za pripravo filameta

Vzorec	Temperaturni profil (od lijaka do šobe) [°C]	Obrati polža [min ⁻¹]	Obrati vlečne enote [min ⁻¹]	Obrati navijalne enote [min ⁻¹]	Navor navijanja filameta [Nm]
ABS-g-MAH	170, 180, 190, 180	30	31,5	26	310
ABS-v	170, 180, 190, 180	30	31,5	26	310
PP-g-MAH + 20 %	155, 175, 185, 173	30	27	26	310
PP-v + 20 % CF	155, 175, 185, 173	30	27	26	310

3.3 Dodajalna izdelava

Vzorci smo izdelali na 3D-tiskalniku BIGFOOT 500 PRO DUAL HR-PL (Tumaker). Predhodno izdelan filament s premerom 1,75 mm ($\pm 0,1$ mm) smo dovajali v grelno komoro s šobo premera 0,4 mm. Za pripravo G-kode smo uporabili program Simplify 3D. Parametre smo določili empirično, in sicer na način, da smo preizkušali različne temperature taline in temperaturo delovne površine ter hitrosti tiska, da smo nato

vizualno (izgled tiskane epruvete) ter s preprostim testom adhezije epruvete na podlago določili optimalne parametre, ki so ustrezali posameznemu materialu. Pred začetkom smo prav tako na delovno površino nalepili lepilni trak, saj je ta omogočal boljšo adhezijo med prvo plastjo in delovno površino s tem pa smo zmanjšali možnost delaminacije med procesom 3D-tiska. V primeru ABS smo na delovno površino nalepili zaščitni delovni trak, medtem ko smo v primeru PP nalepili trak za pakiranje. Za osnovno karakterizacijo 3D natisnjenih materialov smo natisnili:

- epruvete za upogibni test po standardu ISO 178,
- epruvete za natezni test po standardu ISO 527,
- epruvete za DMA test oz. test staranja.

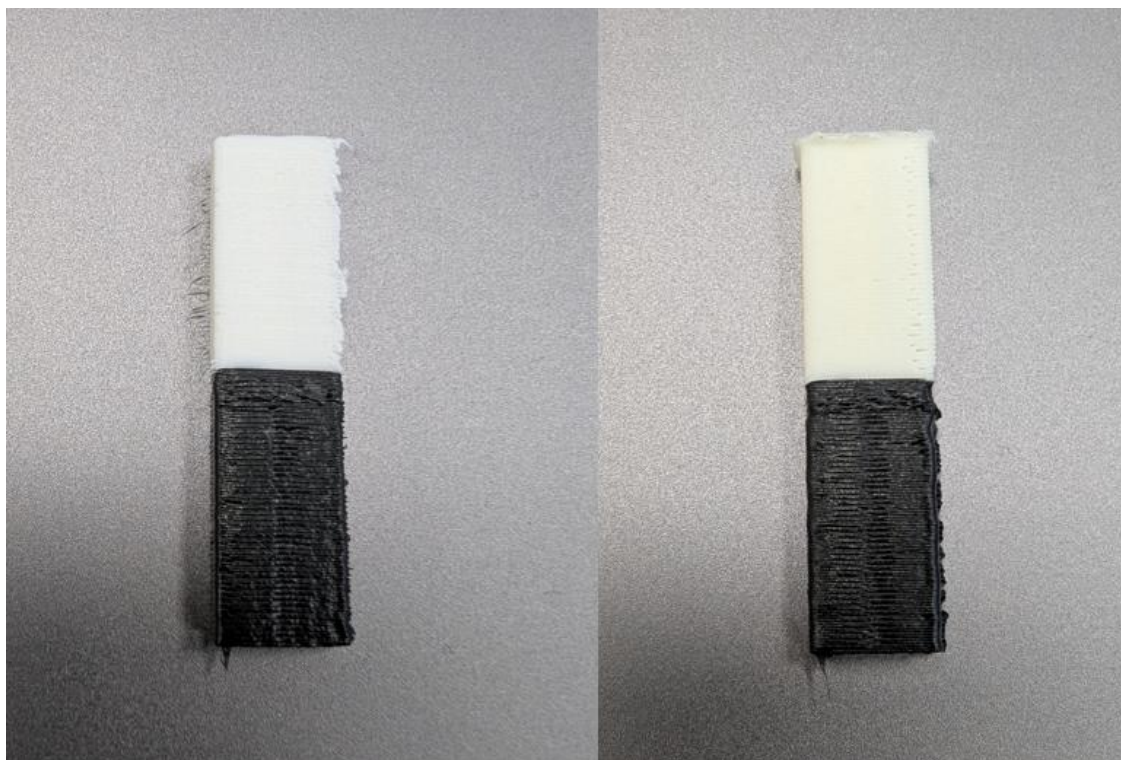
Procesni parametri 3D tiska za posamezne materiale so zbrani v Tabela 7.

Tabela 7: Procesni parametri 3D-tiska za izdelavo standardnih epruvet

Vzorec	Temperatura šobe [°C]	Temperature delovne mize [°C]	Hitrost tiska [mm/s]	Višina plasti [mm]	Zapolnjenost [%]
ABS-g-MAH	230	100	20	0,2	100
ABS-v	230	100	20	0,2	100
PP-g-MAH + 20	180	60	10	0,2	100
PP-v + 20 %	180	60	10	0,2	100

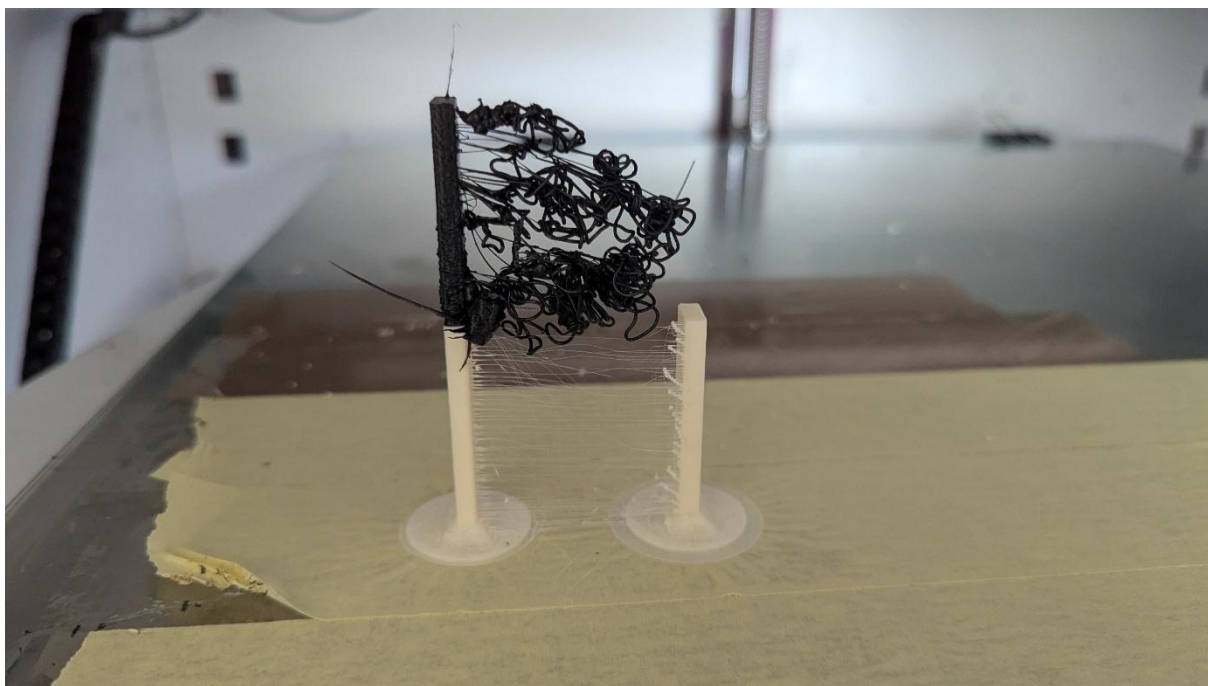
Prav tako smo pripravili vzorce za test adhezije 3D-tiskanih MMAM-epruvet med materialoma ABS in PP in sicer tako, da smo natisnili vertikalno epruveto za upogibni test, pri čemer je bila skupna višina epruvete 40 mm, pri tem pa smo prvo polovico (20 mm) le te natisnili iz ABS, drugo polovico pa iz PP, kot je prikazano na Slika 18.

Epruveta je bila natisnjena na način, da je bila zapolnjenost epruvete 15 % z izjemo prvih in zadnjih 15 plasti med procesom tiskanja posameznega materiala. Z zmanjšanjem zapolnjenosti smo zagotovili dobro odvajanje toplote in s tem zmanjšali krčenje materiala in posledično deformacije, ki bi se lahko zaradi tega pojavile. Na stiku obeh materialov pa smo uporabili tisk s 100 % zapolnjenostjo, da se je zagotovila kar se da dobra adhezija med obema materialoma. Med tiskanjem MMAM-epruvet je bila moč ventilatorja nastavljena na 10 %, da smo zmanjšali hitrost ohlajanja in s tem zmanjšali možnost nastanka delaminacije. Izjemo je predstavljal le prvi sloj PP, ki se je tiskal brez ventilatorja pri temperaturi 200 °C, s čimer smo zagotovili, da je bil stik na mestu med materialoma kar se da dober. Vsi ostali parametri tiska so bili enaki kot pri tisku standardnih epruvet. Natisnili smo po 10 MMAM-epruvet, ki so bile sestavljene iz ABS-g-MAH in PP-g-MAH + 20 % CF ter ABS-v in PP-v + 20 % CF.



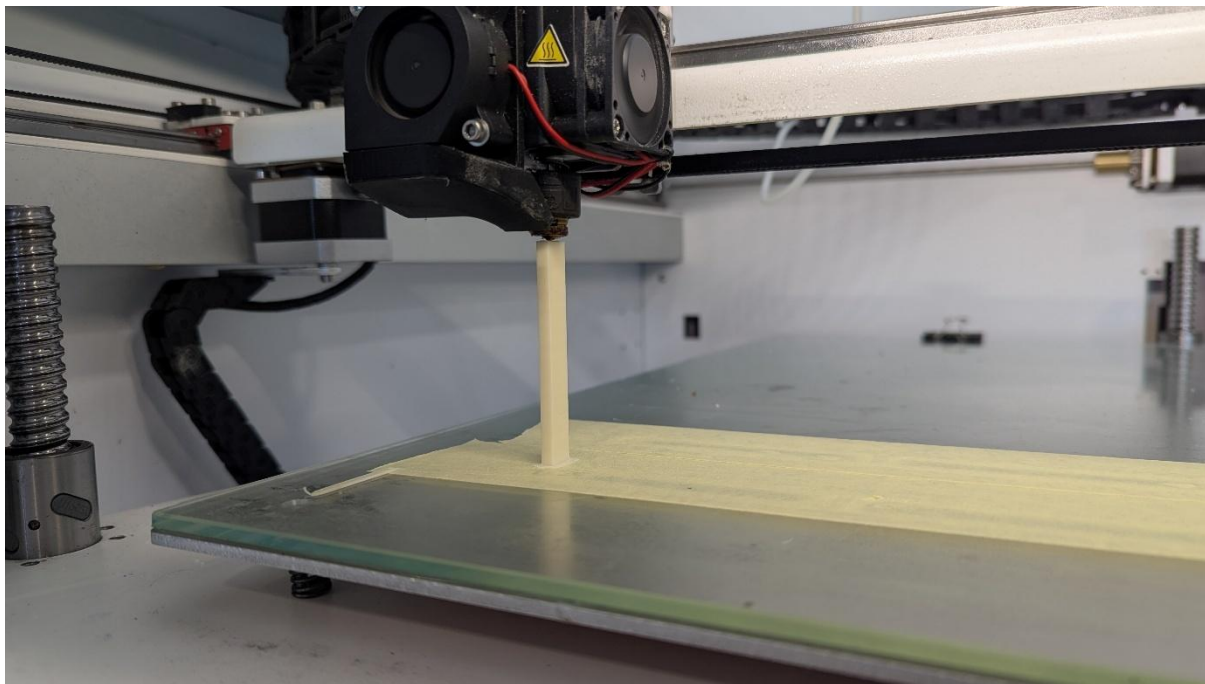
Slika 18: MMAM epruveta PP-g-MAH + 20 % CF in ABS-g-MAH (levo) ter PP-v + 20 % CF in ABS-v (desno)

Med samim 3D-tiskom MMAM-epruget smo imeli pri tem kar nekaj težav, še posebej z zagotovitvijo zadostne adhezije prve plasti na podlagi ter adhezije PP na ABS. Na spodnji Slika 19 je prikazana nezadostna adhezija PP na desno epruveto ABS, medtem ko je bila adhezija na levo epruveto ABS zadostna.



Slika 19: Nezadostna adhezija PP na ABS (desna epruveta)

Kadar se ni zagotovila zadostna adhezija ABS na delovno podlago, se je po nekaj slojih epruveta začela nagibati, nakar se je na koncu epruveta popolnoma odlepila od podlage in padla. Da smo dosegli kar se da dobro adhezijo, smo za to na delovno mizo nalepili lepilni trak ter nanj nanесли lak za lase, da smo ustvarili substrat, bolj primeren za tiskanje ABS. Na Slika 20 je prikazan proces 3D-tiskanja epruvete za upogibni test na lepilni trak.



Slika 20: 3D-tisk epruvete za upogibni test na podlogo z lepilnim trakom

V primeru adhezije PP na ABS se je ob nezadostni adheziji prvi sloj PP po nekaj slojih odlepil in s tem je bilo treba proces 3D-tiskanja ustaviti, saj so se naslednji sloji tiskali v zrak in ne na prejšnji sloj, saj tega ni bilo. Zadostno adhezijo smo zagotovili na način, da smo spreminjali parametre, kot so hitrost tiska, temperatura taline in zapolnjenost, da smo dobili optimalne parametre, ki so nam omogočali kar se da konstantne rezultate.

3.4 Toplotna obdelava

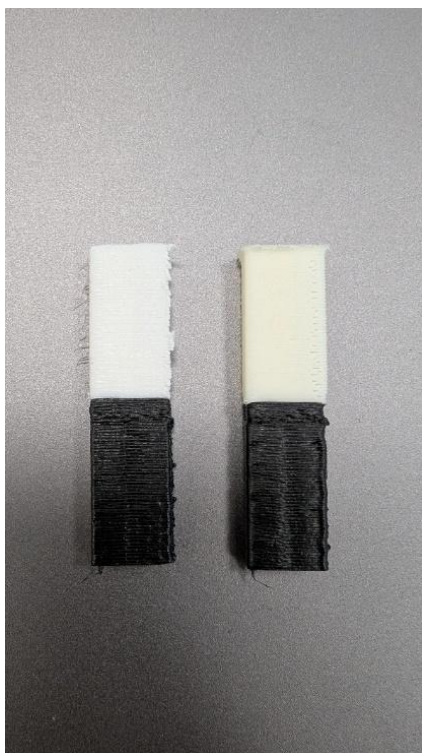
Toplotno obdelavo materiala smo izvedli v vakuumski grelni komori DZF (Huanghua Baoyifeng) z namenom, da smo ugotovili, pri kateri temperaturi in kolikšen čas lahko varimo večmaterialne 3D natisnjene epruvete, da z naknadnim varjenjem izboljšamo adhezijske lastnosti tako na spoju kot med plastmi istega materiala in pri tem ne deformiramo same epruvete. Vakuumsko grelno komoro smo najprej segreti na želeno temperaturo, nato pa smo postavili epruvete v grelno komoro za 24 ur pri temperaturi 100 °C, 8 ur pri 120 °C in 4 ure pri 150 °C, pri tem pa smo spremljali spremembo adhezije in mehanske deformacije, ki so se pojavljale na epruvetah. V primeru toplotne obdelave štirih ur pri temperaturi 150 °C in osmih ur pri temperaturi 120 °C je bila

stopnja mehanske deformacije ABS prevelika, zato je na spoju med materialom prišlo do delaminacije, s tem pa se je drastično poslabšala adhezija na stiku materialov. Razlog za visoko stopnjo mehanske deformacije ABS je bila v tem, da je bila v obeh primerih temperatura 150 in 120 °C nad temperaturo steklastega prehoda ABS (okoli 105 °C), kar je pomenilo, da so se lahko verige v tem času dodatno uredile. Za razliko od ABS se PP ni drastično odzval oz. mehansko deformiral pri prej omenjenih temperaturah, saj je njegova temperatura steklastega prehoda okoli – 20 °C oz. temperatura tališča okoli 163 °C. Na spodnji Slika 21 je prikazana epruveta za test adhezije pred in po toplotni obdelavi. Rezultat po toplotni obdelavi štirih ur pri temperaturi 150 °C in osmih ur pri temperaturi 120 °C je bil enak.



Slika 21: Epruveta za test adhezije pred toplotno obdelavo (levo) in po toplotni obdelavi (desno) štirih ur pri temperaturi 150 °C in osmih ur pri temperaturi 120 °C

Pri toplotni obdelavi 24 ur pri temperaturi 100 °C pa ni prišlo do večjih mehanskih deformacij ABS, saj je bila temperatura 100 °C pod temperaturo steklastega prehoda ABS, ki je okoli 101–103 °C, s čimer mobilnost verig ni bila zadostna, da bi se te lahko uredile v večjem obsegu. Primerjava epruvete pred in po toplotni obdelavi po 24 urah pri 100 °C je prikazana na Slika 22.



Slika 22: Epruveta za test adhezije pred toplotno obdelavo (levo) in po toplotni obdelavi (desno) 24 ur pri temperaturi 100 °C

3.5 Karakterizacija

3.5.1 Termogravimetrična analiza

Termična razgradnja vzorcev je bila preučena z uporabo simultane TGA/DSC instrumenta TGA/DSC 3+ (Mettler Toledo). Meritve so bile izvedene v 40 μL aluminijastih lončkih. Vzorci za analizo so bili pripravljeni iz brizganih preizkušancev za natezni preizkus, masa posameznega vzorca pa je znašala med 5,0 in 15,0 mg. Analizo smo izvedli s temperaturnim programom segrevanja vzorcev z začetnim 1 minutnim izotermnim segmentom pri temperaturi 25 °C, nato pa smo začeli s segrevanjem od 25 °C do 550 °C, s hitrostjo 10 K/min in prepihanjem inertne dušikove (N_2) atmosfere s pretokom 20 mL/min. Po končanem segrevanju je sledil 10-minutni izotermni segment pri končni temperaturi v oksidativni atmosferi kisika (O_2) z enakim pretokom plina (20 mL/min).

3.5.2 Diferenčna dinamična kalorimetrija

Toplotne lastnosti materiala so bile določene z uporabo diferenčne dinamične kalorimetrije (DSC) na instrumentu DSC 2 (Mettler Toledo). Meritve so bile izvedene v 40 μL aluminijastih lončkih. Vzorci za analizo so bili pripravljeni iz brizganih preizkušancev za natezni preizkus, masa posameznega vzorca pa je znašala med 5,0 in 15,0 mg. Meritve so potekale z začetnim minutnim izotermnim segmentom pri

temperaturi 25 °C, nato pa smo začeli s segrevanjem od 25 °C do 200 °C s hitrostjo 10 K/min in prepihovanjem inertne dušikove atmosfere s pretokom 20 mL/min. Nato je sledil 5 min izotermni segment pri temperaturi 200 °C in ohlajanje na začetno temperaturo 25 °C s hitrostjo ohlajanja 10 K/min. Celoten postopek smo ponovili dvakrat.

3.5.3 Dinamična mehanska analiza

Dinamične mehanske lastnosti materiala so bile določene z uporabo dinamičnega mehanskega analizatorja DMA 8000 (Perkin Elmer), v skladu s standardom ASTM D5418, ki določa pogoje za merjenje frekvenčno in temperaturno odvisnih mehanskih lastnosti polimernih materialov. Preizkušanci za dinamično mehansko analizo so bili pripravljeni iz brizganih preizkušancev za natezni preizkus. Meritve so bile izvedene na upogib z uporabo dvotočkovnega konzolnega nosilca. Razdalja med podporama je znašala 12,6 mm, uporabljena pa je bila frekvenca 1 Hz z amplitudo 0,02 mm. Temperaturni program je z začetnim minutnim izotermnim segmentom pri temperaturi 25 °C, nato pa je sledilo segrevanje od 25 °C do 160 °C pri analizi PP oz. od 25 °C do 180 °C pri analizi ABS, s hitrostjo 2 K/min. Z DMA-analizo smo pridobili podatke o temperaturno odvisnih mehanskih lastnostih materiala, kot so dinamični E-modul (E'), modul izgub (E'') in faktor dušenja ($\tan \delta$), ki opisujejo viskoelastično obnašanje materiala.

3.5.4 Fourierjeva infrardeča spektroskopija

Infrardeči FTIR-spektri so bili posneti na brizganih vzorcih z uporabo spektrometra Spectrum 65 (Perkin Elmer), pri čemer je bila uporabljena metoda oslabljenega popolnega odboja (ang. Attenuated Total Reflection (ATR)). Meritve so bile izvedene v valovnem območju od 4000 cm^{-1} do 600 cm^{-1} . Spektralna ločljivost je znašala 4 cm^{-1} . Za povečanje razmerja signal/šum in izboljšanje ponovljivosti je bil končen spekter rezultat povprečja 10 zaporednih posnetkov.

3.5.5 Merjenje indeksa tečenja

MFI-test je bil opravljen z napravo za merjenje indeksa tečenja taline LY-RP (LIYI MFI). Meritve so bile opravljene v skladu s standardom ISO 1133. Predhodno pripravljen granulat smo sušili v analizatorju vlage HX204 (Mettler Toledo). Meritve MFI za vzorce ABS smo testirali pri temperaturi 230 °C s 5 kg utežjo, medtem ko smo PP testirali pri temperaturi 190 °C z 1,2 kg utežjo. Končen rezultat MFI je izražen v merski enoti g/10 min in je prikazan kot povprečje 5 meritev.

3.5.6 Natezni test

Natezne lastnosti brizganih in tiskanih vzorcev so bile izmerjene z uporabo naprave AG-X plus 10 kN (Shimadzu), v skladu s standardom ISO 527-1. Razdalja med čeljusti

je znašala 50 mm, pred obremenitev pa je bila nastavljena na 2 N, da se zagotovi ustrezen stik med vzorcem in vpenjali brez začetnih napetosti. Vsi vzorci so bili testirani pri sobni pogojih (23 °C, 50 % r.v.). Preizkus je potekal z dvostopenjsko hitrostjo obremenjevanja; do 0,25 % raztezka z 1 mm/min, nato pa s 50 mm/min do preloma. Rezultati nateznega testa so prikazani kot povprečje 5 meritev, s čimer se je zagotavljala ustrezna zanesljivost in ponovljivost podatkov.

3.5.7 Upogibni test

Tritočkovni upogibni test brizganih in tiskanih vzorcev je bil izveden na napravi AG-X plus 10 kN (Shimadzu), v skladu s standardom ISO 178. V primeru brizganih vzorcev je bila razdalja med podporama 64 mm, pred obremenitev pa je bila nastavljena na 1 N. Preizkus je potekal s hitrostjo obremenjevanja 2 mm/min do preloma. V primeru MMAM-vzorcev, pa je bila nastavljena razdalja med podporama 30 mm, hitrost pred obremenitve je bila 0,5 mm/min in sila 0,1 N. Rezultati upogibnega testa so prikazani kot povprečje 5 meritev, s čimer se je zagotavljala ustrezna zanesljivost in ponovljivost podatkov. Vsi vzorci so bili testirani pri sobni pogojih (23 °C, 50 % r.v.)

3.5.8 Test udarne žilavosti

Udarne žilavost po Charpy-u brizganih vzorcev je bila izmerjena na napravi LY-XJJDS (LIYI), v skladu s standardom ISO 179-1. Test udarne žilavosti smo izvedli na preizkušancih z zarezo, test zarezne udarne žilavosti pa na vzorcih brez zareze. Vzorce z zarezo smo testirali z uporabo 1 J nihajne uteži, medtem ko smo vzorce brez zareze testirali z uporabo 2 J nihajne uteži za vzorce PP oz. 5 J nihajne uteži za vzorce ABS. Vsi vzorci so bili testirani pri sobni pogojih (23 °C, 50 % r.v.) Razdalja med opornima točkama je znašala 60 mm. Za zmanjšanje vpliva variabilnosti materiala in ponovljivosti rezultatov so ti izraženi kot povprečje desetih ponovitev.

3.5.9 Mikroskopija

Adhezijo med 3D-tiskom PP in ABS smo analizirali na napravi VHX 7000 (Keyence). Po preizkusu trdnosti in žilavosti adhezije na upogibnem stroju smo prelomljen vzorec opazovali pri 30-, 100- in 1000-kratni povečavi s pomočjo "ring" svetlobe, kjer smo opazovali vrsto adhezije in koliko je je bilo med materialoma. Fokus smo nastavili ročno, pri čemer smo glavo mikroskopa premikali v Z-osi (navzgor ali navzdol), dokler ni bila slika merjenega področja popolnoma izostrena. Ko smo dosegli ustrezen fokus, smo začeli z zajemanjem slik, pri tem pa je mikroskop postopoma premikal svojo glavo po Z-osi in zajemal serijo slik, vsaka slika pa je bila posneta na drugačni višini, tako da smo na koncu naredili eno sliko, ki je bila sestavljena iz več posameznih slik na različnih višinah. S tem smo dobili izostreno sliko po celotni višini opazovanega območja.

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

4.1 Termogravimetrična analiza

V Tabela 8 so zbrani rezultati analize TGA za posamezne vzorce, v prilogi 2 pa so zbrani vsi termogrami TGA-meritev posameznih vzorcev. Primerjava PP brez dodatka CF kaže na njihovo dobro toplotno stabilnost ter popoln razpad (ΔY), brez ostanka po žarjenju. Vitrimeri kažejo trend višje temperature degradacije (T_d) (od 458,1 °C do 463,7 °C) v primerjavi z PP-g-MAH (449,2 °C), kar je lahko posledica zamreženja, ki vpliva na gibanje verig ter temperaturno odpornost. Prav tako lahko opazimo, da se z naraščanjem koncentracije DGEBA dviguje tudi temperatura degradacije, saj z višjo koncentracijo DGEBA nastane bolj gosta mreža, ki ovira gibanje vezi in molekul. Dodatno je mogoče opaziti, da je razpad vitrimerov bolj ozek oz. se zgodi v ožjem temperaturnem območju napram PP-g-MAH. Sestava vzorcev ne izkazuje jasnega vpliva na vsebnost saj.

Dodatek 20 % CF k PP-g-MAH znatno zviša temperaturo degradacije iz 449,2 °C na 461,5 °C, saj CF ovirajo gibanje molekul in s tem zvišujejo temperaturo degradacije. Pri PP-v + 20 % CF je trend enak kot pri PP-g-MAH + 20 % CF, kar pomeni, da se temperatura degradacije zviša (465,8 °C). Ostanek po žarjenju je viden pri obeh PP-jih s CF, kar nakazuje na ostanek anorganske snovi, v tem primeru ogljikovih vlaken. Ostanek po žarjenju je malenkost nižji, kot bi pričakovali glede na začetno koncentracijo (20 %), in je znašal med 16 % in 17 %, kar lahko pripišemo nehomogenosti oz. slabši disperziji CF v matrici in/ali delnemu razpadu CF med meritvijo.

V primerjavi s PP je pri ABS-u mogoče opaziti višjo vsebnost, saj (4,2 % oz. 4,8 %), kar je značilno za ABS, saj ta pri termični degradaciji tvori saje, ki jih prispevajo posamezne kemijske komponente v ABS. Temperatura degradacije se pri ABS-v rahlo zniža napram ABS-g-MAH, kar pomeni, da vitrimerna modifikacija v tem primeru ne izboljša toplotne stabilnosti oz. jo celo rahlo zniža ali pa so bile med predelavo vključene nečistoče, ki so lahko vplivale na rezultate. Ostanek po žarjenju ABS-v (1,0 %) je malenkost višji kot pri ABS-g-MAH (0,2 %), kar lahko nakazuje na prisotnost nečistoč.

Tabela 8: Rezultati TGA-analize

Vzorec	T_d [°C]	ΔY [%]	Saje [%]	Ostanek po žarjenju [%]
PP-g-MAH	449,2	99,9	0,2	-
PP-v (0,25 DGEBA)	458,1	99,8	0,2	-
PP-v (0,5 DGEBA)	463,2	99,9	0,1	-
PP-v (1,0 DGEBA)	463,7	99,6	0,4	-
PP-g-MAH + 20 % CF	461,5	84,1	0,3	15,7
PP-v + 20 % CF	465,8	83,0	0,3	16,7
ABS-g-MAH	417,3	95,6	4,2	0,2
ABS-v	415,0	94,2	4,8	1,0

4.2 Diferenčna dinamična kalorimetrija

Termične lastnosti PP vzorcev, ki smo jih dobili z DSC-analizo (prikazane v Tabela 9) kažejo na to, da so nastale pomembne razlike med osnovnimi in vitrificiranimi materiali, ki nakazujejo na trend izboljšanja termičnih lastnosti vitrimernih materialov.

Temperatura taljenja (T_m) vitrimernih materialov z različnimi koncentracijami DGEBA je pri 2. segrevanju praktično enaka. Glede na to, da ni bilo bistvenih sprememb, lahko sklepamo, da vsebnost DGEBA znotraj tega razpona nima pomembnega vpliva na temperaturo taljenja. Temperatura taljenja PP-g-MAH je primerljiva s temperaturami vitrimernih materialov, kar potrjuje že prej opisano dejstvo, da DGEBA ne vpliva na temperaturo taljenja.

Temperatura kristalizacije (T_c) ter širina vrha kristalizacije rahlo narašča z višanjem koncentracije DGEBA (od 126,2 °C za PP-v (0,25 DGEBA) do 129,0 °C za PP-v (1,0 DGEBA)), prav tako je začetek kristalizacije (onset) višji proti osnovnemu PP-g-MAH, kar nakazuje, da prisotnost DGEBA in nastanek vitrimerne mreže deluje kot sredstvo za nukleacijo, ki podaljša proces kristalizacije in jo premika k višjim temperaturam. Temperatura kristalizacije PP-g-MAH je najnižja med vsemi PP-vzorci, kar kaže, da se PP-g-MAH kristalizira pri nižji temperaturi v primerjavi z vitrimernimi vzorci. To potrjuje hipotezo, da DGEBA v vitrimernih deluje kot nukleacijsko sredstvo. Entalpije taljenja (ΔH_m) in kristalizacije (ΔH_c) so pri PP-v vzorcih višje, kar nakazuje, da vsebnost DGEBA zviša stopnjo kristaliničnosti PP.

Dodatek 20 % CF k vzorcu PP-g-MAH zviša temperaturo kristalizacije, medtem ko pri PP-v zniža temperaturo kristalizacije. Hkrati pa dodatek CF zmanjša entalpijo taljenja in kristalizacije, kar nakazuje na manjšo stopnjo kristaliničnosti. Posledica tega je manjši delež polimerne matrice ter omejevanje oz. oviranje rasti kristalov zaradi dodatka CF, saj vlakna onemogočajo preprosto ureditev polimernih verig.

Tabela 9: Rezultati DSC analize za materiale PP

Vzorec	1. segrevanje		2. segrevanje		1. ohlajanje			
	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]	T_c [°C]	ΔH_c	Širina vrha [°C]	Onset
PP-g-MAH	168,5	65,29	163,1	71,72	124,7	71,66	5,20	128,2
PP-v (0,25 DGEBA)	168,3	72,41	163,6	79,67	126,2	79,69	7,50	131,4
PP-v (0,5 DGEBA)	168,0	69,24	163,9	77,29	127,5	77,64	7,25	132,8
PP-v (1,0 DGEBA)	166,7	73,75	163,1	78,67	129,0	78,58	6,79	133,4
PP-g-MAH + 20 % CF	165,8	67,66	161,1	67,06	125,8	67,12	4,44	130,3
PP-v + 20 % CF	165,4	60,21	161,9	65,03	126,7	65,02	5,79	131,2

Tabela 10 prikazuje rezultate DSC-analize za vzorca ABS-*g*-MAH in ABS-*v*. Pri ABS-vzorcih se osredotočamo predvsem na določitev temperature steklastega prehoda (T_g) in spremembo specifične toplotne kapacitete (ΔC_p) pri tem prehodu, saj amorfni polimeri ne kažejo znakov taljenja. V obeh primerih je treba dodati še dva vrhova, in sicer pri 126,8 °C za ABS-*v* in 124,8 za ABS-*g*-MAH, ki nakazujeta na taljenje SAN-faze ali taljenje morebitnih dodatkov ali nečistoč.

Sprememba toplotne kapacitete pri 1. ohlajanju kaže, da ima ABS-*g*-MAH znatno višjo ΔC_p (0,243 J/gK) v primerjavi z ABS-*v* (0,138 J/gK). Nižja ΔC_p za ABS-*v* lahko pomeni, da je manj verig ali segmentov na voljo za konformacijske spremembe v območju steklenega prehoda. To je pogosta značilnost zamreženih materialov, kjer zamreženje omejuje premikanje in urejanje verig.

Med 2. segrevanjem so si vrednosti T_g za oba vzorca zelo blizu: 103,0 °C za ABS-*g*-MAH in 101,8 °C za ABS-*v*. To kaže, da so se termične lastnosti po prvem ciklu stabilizirale in s tem so razlike v T_g med vzorcema manj izrazite. Vrednosti ΔC_p so pri 2. segrevanju bolj podobne kot pri 1. ohlajanju, in sicer 0,164 J/gK za ABS-*g*-MAH in 0,169 J/gK za ABS-*v*. To nadalje potrjuje, da se po prvem ciklu termično obnašanje stabilizira. Termogrami DSC meritev posameznih vzorcev so prikazani v prilogi 3. Na vseh grafih so prikazane zgolj dve krivulji, in sicer krivulja 2. segrevanja in 1. ohlajanja.

Tabela 10: Rezultati DSC-analize za materiale ABS

Vzorec	1.ohlajanje		2. segrevanje	
	T_g [°C]	ΔC_p [J/gK]	T_g [°C]	ΔC_p [J/gK]
ABS- <i>g</i> -MAH	94,3	0,243	103,0	0,164
ABS- <i>v</i>	90,3	0,138	101,8	0,169

4.3 Dinamična mehanska analiza

Rezultati DMA-analize, zbrani v Tabela 11, kažejo na to, da je dinamični E-modul vzorcev PP-*v* višji v primerjavi PP-*g*-MAH v celotnem območju, kar nakazuje, da zamreženje z DGEBA vzpostavi gosto vitrimerno mrežo, ki učinkovito poveča togost samega materiala. Z višanjem vsebnosti DGEBA se posledično gosti vitrimerna mreža in povečuje togost PP do platoja pri 0,5 DGEBA (1709 MPa) oz. je mogoče nasičenost opaziti že pri 0,25 DGEBA (dinamični E modul je pri 80 °C in 130 °C za PP-*v* (0,25 DGEBA) in PP-*v* (0,5 DGEBA praktično enak). Pomemben podatek je prav tako znižanje modula pri molskem razmerju DGEBA 1,0, kar nakazuje na to, da nezreagiran DGEBA deluje kot plastifikator. Podobno je tudi, ko primerjamo modul izgub v celotnem območju, kjer se z višanjem dodatka DGEBA prav tako povečuje modul izgub. Tan delta se v celotnem območju bistveno ne razlikuje med osnovnim PP-*g*-MAH vzorcem in PP-*v* vzorci. Prav tako tudi sama koncentracija DGEBA nima izrazitega linearnega vpliva na Tan delta pri posameznih temperaturah, saj so razlike zelo majhne.

Ogljikova vlakna delujejo kot učinkovito polnilo, ki ojača polimerno matrico, s tem pa se drastično izboljša trdnost in togost PP-matrike pri vseh temperaturah. Za

primerjavo, dinamični E modul pri 30 °C za PP-g-MAH je 1443 MPa, medtem ko je dinamični E-modul PP-g-MAH + 20 % CF 2171 MPa. Enak trend je opazen tudi pri primerjavi vitrimerov brez (1709 MPa) in s CF (3171 MPa). Padec dinamičnega E-modula PP-vzorcev z naraščanjem temperature je pričakovan, vendar je padec manj izrazit pri ojačanih vzorcih, ki ohranijo razmeroma visoko togost tudi pri višjih temperaturah (npr. PP-v + 20 % CF ima še vedno 1484 MPa pri 80 °C, medtem ko neojačani PP-v (0,5 DGEBA) pade na 600 MPa). To pomeni, da dodatek CF izboljša tudi temperaturno stabilnost materiala. Dodatek CF prav tako izkazuje višje vrednosti modula izgub v primerjavi z neojačanimi materiali (npr. 197 MPa za PP-v + 20 % CF proti 111 MPa za PP-v (0,5 DGEBA) pri 30 °C). To je lahko posledica povečane disipacije energije zaradi trenja na vmesniku vlakno-matrica ali spremenjene morfologije polimerne matrike okoli vlaken, kar poveča sposobnost dušenja materiala. Vrednosti Tan delta so pri ojačanih vzorcih (npr. PP-g-MAH + 20% CF) nekoliko nižje kot pri neojačanih (npr. 0,071 proti 0,086 za PP-g-MAH pri 30 °C).

Vrednosti dinamičnega E-modula ABS-v proti ABS-g-MAH se minimalno povečajo pri sobni temperaturi, vendar se obnašanje pri višjih temperaturah ne spremeni bistveno. Izguba togosti pri 130 °C je ekstremna za oba, kar kaže na prehod celotne amorfnе faze stirena. Modul izgub je pri obeh vzorcih zelo nizek (32 MPa), medtem ko se pri 80 °C modul izgub za ABS-g-MAH poveča na 83 MPa, za ABS-v pa na 97 MPa. To nakazuje, da se lahko s procesom vitrifikacije poveča sposobnost dušenja pri temperaturah okoli T_g butadienske faze. Pri 130 °C sta modula izgub za oba materiala zelo nizka (2 MPa), saj sta materiala že v gumastem stanju, kjer je dušenje omejeno. Vrednosti $\tan \delta$ sta pri obeh materialih prav tako zelo podobni. Pri 30 °C sta vrednosti $\tan \delta$ zelo nizki (0,020–0,021), kar kaže na prevladujoče elastično obnašanje, medtem ko se vrednosti pri 80 °C znatno povečajo (0,074 za ABS-g-MAH in 0,084 za ABS-v). To nakazuje na prehod skozi temperaturo steklastega prehoda butadienske faze. ABS-v kaže rahlo višji $\tan \delta$, kar spet kaže na večje viskozno dušenje. Pri 114 °C se $\tan \delta$ drastično poveča na 1,814 za ABS-g-MAH oz. pri 113 °C na 1,542 za ABS-v. To je tipično za glavni steklasti prehod stirenske komponente ABS. ABS-v ima nekoliko nižjo vrednost $\tan \delta$ pri 130 °C v primerjavi z ABS-g-MAH, kar bi lahko kazalo na to, da zamreženje z DGEBA nekoliko omejuje gibanje verig tudi v gumastem območju in s tem zmanjša vrh T_g . Vsi termogrami DMA-analize so zbrani v prilogi 4.

Tabela 11: Rezultati DMA-analize

Vzorec	Dinamični E modul [MPa]			Modul izgub [MPa]			Tan delta [-]		
	30 °C	80 °C	130 °C	30 °C	80 °C	130 °C	30 °C	80 °C	130 °C
PP-g-MAH	1443	465	180	90	56	23	0,064	0,121	0,131
PP-v (0,25 DGEBA)	1629	615	205	104	72	24	0,064	0,117	0,118
PP-v (0,5 DGEBA)	1709	600	201	111	67	25	0,066	0,112	0,123
PP-v (1,0 DGEBA)	1567	481	166	108	42	23	0,071	0,129	0,139
PP-g-MAH + 20 % CF	2171	851	373	125	90	45	0,058	0,106	0,119
PP-v + 20 % CF	3171	1484	598	197	150	59	0,064	0,101	0,101
ABS-g-MAH	1498	1120	4	32	83	2	0,021	0,074	0,484
ABS-v	1580	1160	4	32	97	2	0,020	0,084	0,399

4.4 Fourierjeva infrardeča spektroskopija

4.4.1 Vzorci PP

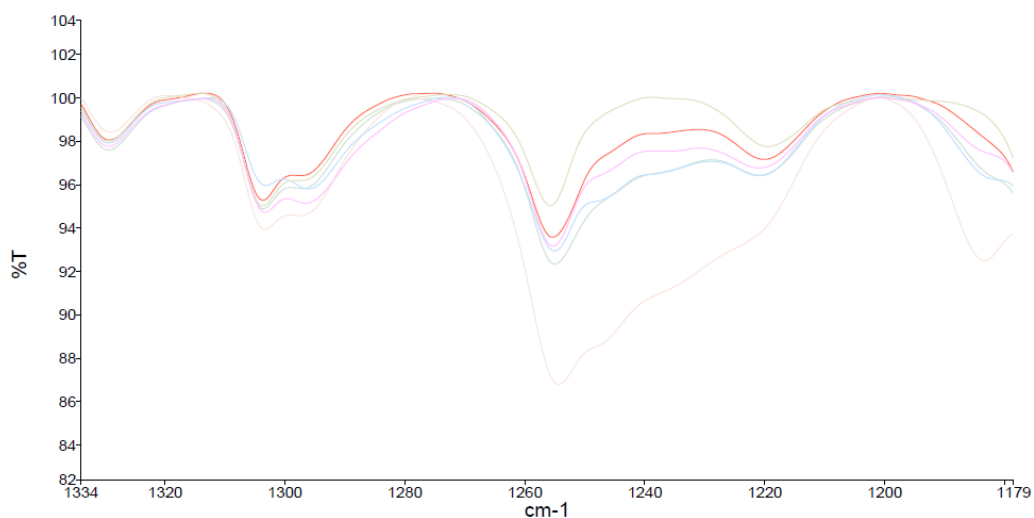
Vsi analizirani vzorci PP kažejo značilne absorpcijske vrhove PP, ki predstavljajo naslednje:

- 3399 cm^{-1} : Širok in šibek absorpcijski pas, ki predstavlja raztezni nihaj O-H vezi (hidroksilne skupine). To je lahko posledica prisotnosti vlage v vzorcu ali nastanka hidroksilnih skupin kot stranskih produktov pri cepljenju MAH, npr. s hidrolizo anhidridne skupine.
- 2951 cm^{-1} : Močan absorpcijski pas, ki predstavlja asimetrični raztezni nihaj C-H vezi v metilnih skupinah ($-\text{CH}_3$) PP.
- 2919 cm^{-1} : Najmočnejši absorpcijski pas v spektru, ki predstavlja asimetrični raztezni nihaj C-H vezi v metilenskih skupinah ($-\text{CH}_2$) polipropilena.
- 2874 cm^{-1} : Srednje močan absorpcijski pas, ki predstavlja simetrični raztezni nihaj C-H vezi v metilnih skupinah ($-\text{CH}_3$) PP.
- 2837 cm^{-1} : Srednje močan absorpcijski pas, ki predstavlja simetrični raztezni nihaj C-H vezi v metilenskih skupinah ($-\text{CH}_2$) PP. Vrhovi od 2951 do 2837 cm^{-1} so značilni za organske spojine, ki vsebujejo nasičene C-H vezi, in so značilni za polimere, kot je PP.
- 1784 cm^{-1} : Zelo šibek absorpcijski pas, ki predstavlja asimetrični raztezni nihaj karbonilne skupine ($\text{C}=\text{O}$) v anhidridnem obroču.
- 1744 cm^{-1} : Zelo šibek absorpcijski pas, ki najverjetneje predstavlja simetrični raztezni nihaj karbonilne skupine ($\text{C}=\text{O}$) v anhidridnem obroču, lahko pa kaže na nastanek estrske skupine med stranskimi reakcijami cepljenja MAH.
- 1595 cm^{-1} : Zelo šibek absorpcijski pas, ki predstavlja raztezni nihaj $\text{C}=\text{C}$ vezi v aromatskih obročih.
- 1455 cm^{-1} : Močan absorpcijski pas, ki predstavlja upogibni nihaj CH_2 skupine v PP.
- 1375 cm^{-1} : Močan absorpcijski pas, ki predstavlja simetrični upogibni nihaj CH_3 skupine v PP.
- 1168 cm^{-1} , 999 cm^{-1} , 972 cm^{-1} , 901 cm^{-1} , 842 cm^{-1} , 808 cm^{-1} : Več absorpcijskih pasov v območju "prstnega odtisa". To območje je kompleksno in specifično za določevanje molekulskih struktur. Piki v tem območju predstavljajo kombinacijo raztezni nihajev C-C vezi in različnih upogibnih nihajev C-H vezi, ki so značilni za PP in njegovo specifično taktičnost[35].

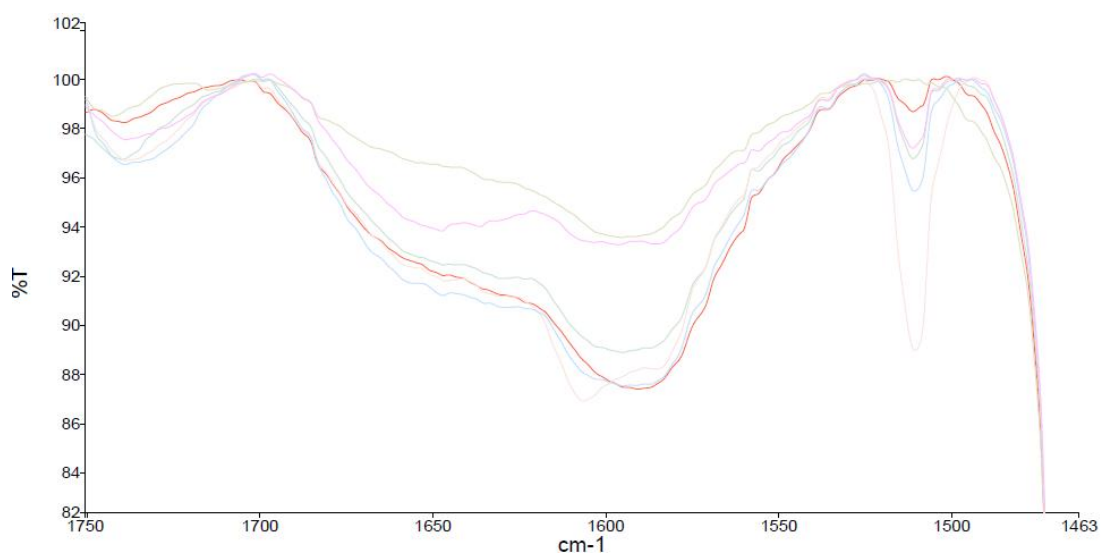
Vrh pri 1784 cm^{-1} je ključni indikator uspešnega povezovanja oz. graftiranja MAH na verigo PP, vendar vrha pri 1784 in 1744 cm^{-1} , z visokim procentom transmittance oz. nizko stopnjo absorbance, kažeta na to, da je vezava MAH na PP verigo relativno nizka. Vrh pri 1595 cm^{-1} v čistem PP-*g*-MAH ni pričakovan in bi lahko bil posledica zelo majhnih nečistot ali morebitnih stranskih reakcij. Pomembno je omeniti tudi ključna vrha, ki jih izkazujejo PP-v materiali zaradi dodatka DGEBA in predstavljajo bistveno razliko v primerjavi s PP-*g*-MAH [35]. Ta vrha sta sledeča:

- 1609 cm^{-1} : Srednje močan absorpcijski pas, ki predstavlja raztezni nihaj C=C vezi v aromatskih obročih, ki so prisotni v molekulah DGEBA.
- 1256 cm^{-1} : Srednje močan absorpcijski pas, ki predstavlja raztezni nihaj C-O-C vezi v aromatskih etrih, kar je prav tako značilna funkcionalna skupina znotraj strukture DGEBA[35].

Oba vrha tako pri 1609 cm^{-1} kot pri 1256 cm^{-1} kažeta na prisotnost DGEBA, medtem ko znižanje anhidridnega vrha pri 1784 cm^{-1} in nastanek estra pri 1744 cm^{-1} nakazuje na to, da se je DGEBA uspešno povezal s polimerno matrico in pri tem tvoril vitrimerno mrežo [35]. Podrobnejša primerjava spektrov na prej omenjenih področjih je prikazana na Slika 23 in Slika 24.

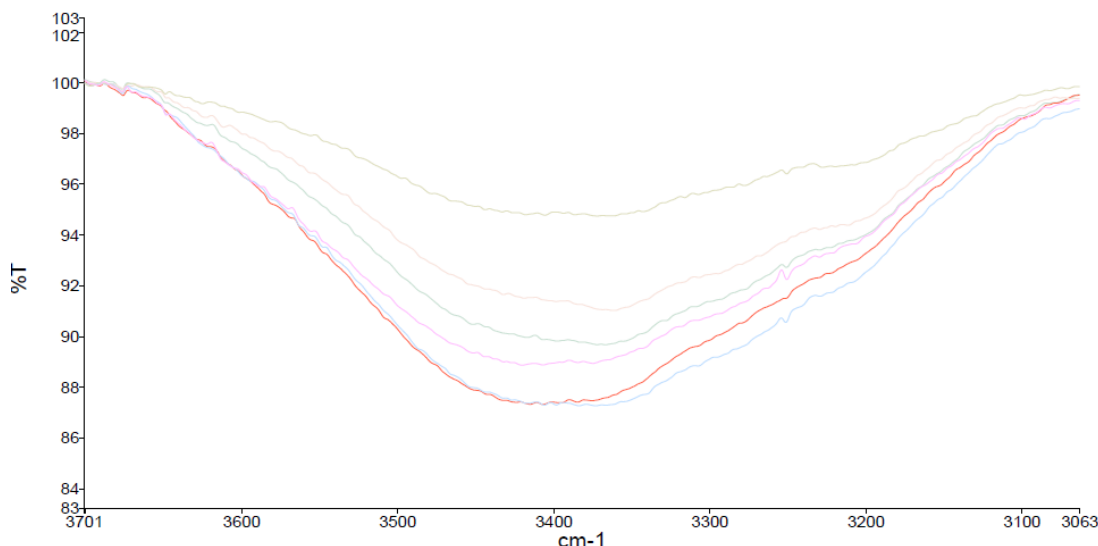


Slika 23: Podrobnejša primerjava spektrov v območju 1256 cm^{-1}



Slika 24: Podrobnejša primerjava spektrov v območju 1609 cm^{-1}

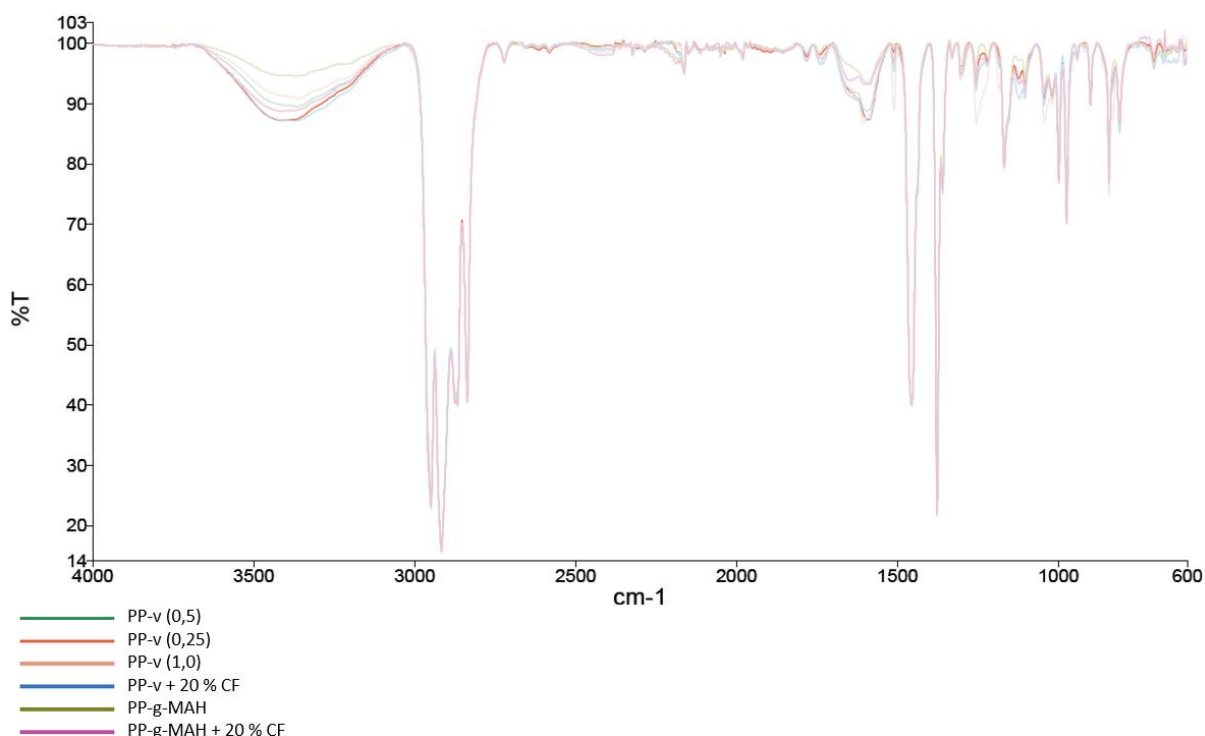
Dodatno je pomemben tudi vrh pri $3360\text{--}3396\text{ cm}^{-1}$, ki je intenzivnejši kot pri PP-*g*-MAH, saj je ta pričakovan zaradi odpiranja epoksidnih obročev DGEBA med zamreženjem [35]. Podrobnejša primerjava spektrov v tem področju je prikazana na Slika 25.



Slika 25: Podrobnejša primerjava spektrov v območju $3360\text{--}3396\text{ cm}^{-1}$

Ko primerjamo med sabo vzorce z različnimi koncentracijami DGEBA, so razlike med spektri subtilne. Pri višjih koncentracijah DGEBA (npr. 1,0 DGEBA) se zdi, da so vrhovi, povezani z DGEBA (npr. aromatski C=C pri 1609 cm^{-1} in -OH pri 3360 cm^{-1}), nekoliko intenzivnejši (nižji %T), kar je v skladu z večjo količino dodanega zamreževala. Pik pri $1256,4\text{ cm}^{-1}$ je jasno viden pri PP-*v* (1,0 DGEBA). Trend kaže na to, da se z večjo koncentracijo DGEBA pojavi večja količina funkcionalnih skupin, povezanih z DGEBA, kar prispeva k gostejši vitrimerni mreži.

Dodatek CF ne vpliva ne sam spekter, kar potrjuje primerjava PP-*g*-MAH in PP-*g*-MAH + 20% CF, kjer sta si spektra skoraj identična. Ogljikova vlakna so nereaktivna na IR sevanje, kar pomeni, da v FTIR-spektromu ne absorbirajo sevanja in ne vplivajo na spekter polimera. To pomeni, da ogljikova vlakna delujejo kot inertno polnilo in ne vplivajo na kemijsko strukturo polimerne matrice ampak zgolj na fizikalne in mehanske lastnosti materiala. Primerjava spektrov posameznih PP-vzorcev je prikazana na Slika 26, medtem ko je mogoče opazovati posamezne vrhove vzorcev in njihove lastnosti na spektrih v prilogi 5.



Slika 26: Primerjava FTIR-spektrov vzorcev PP

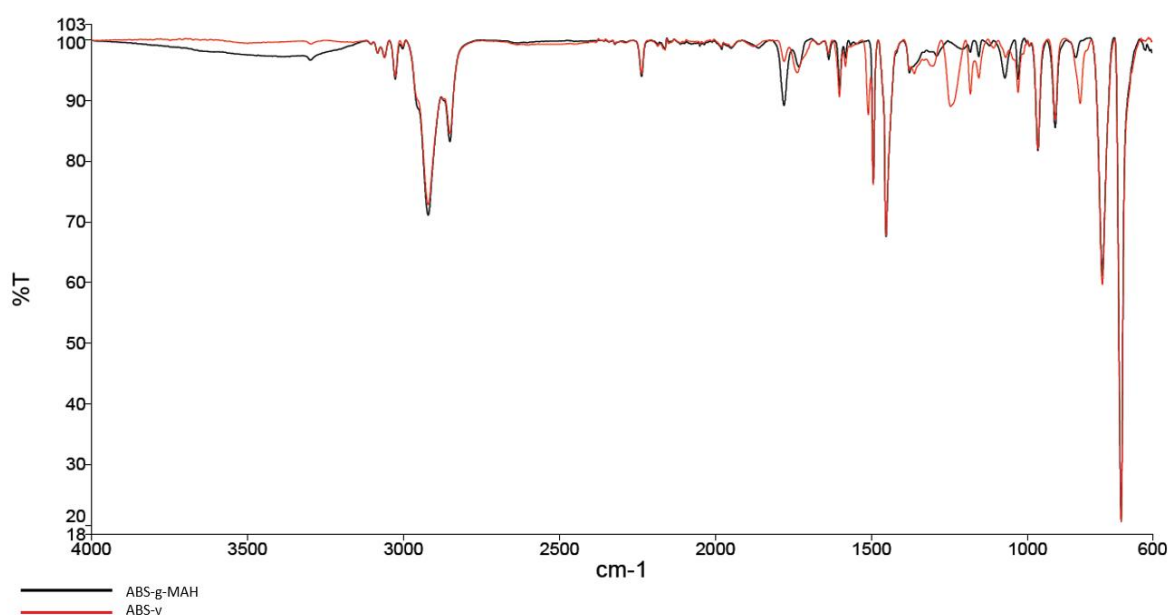
4.4.2 Vzorci ABS

Podobno kot pri PP-vzorcih tudi vzorca ABS kažeta značilne absorpcijske vrhove, ki so naslednji:

- 3298 cm^{-1} : Zelo šibek, širok absorpcijski pas, ki predstavlja raztezni nihaj O-H vezi (hidroksilne skupine).
- 3028 cm^{-1} : Šibek do srednje močan absorpcijski pas, ki predstavlja raztezni nihaj C-H vezi v aromatskih obročih (iz stirenske komponente).
- 2919 cm^{-1} : Močan absorpcijski pas, ki predstavlja asimetrični raztezni nihaj C-H vezi v metilenskih skupinah ($-\text{CH}_2-$) (iz butadienske komponente).
- 2850 cm^{-1} : Srednje močan absorpcijski pas, ki predstavlja simetrični raztezni nihaj C-H vezi v metilenskih skupinah ($-\text{CH}_2-$).
- 2235 cm^{-1} : Srednje močan, oster absorpcijski pas, ki predstavlja raztezni nihaj $\text{C}\equiv\text{N}$ (nitrilne) vezi.
- 1781 cm^{-1} : Srednje močan absorpcijski pas, ki predstavlja asimetrični raztezni nihaj $\text{C}=\text{O}$ (karbonilne) vezi v anhidridnem obroču.
- 1736 cm^{-1} : Šibkejši absorpcijski pas, ki predstavlja simetrični raztezni nihaj $\text{C}=\text{O}$ (karbonilne) vezi v anhidridnem obroču ali pa lahko kaže na nastanek estrske skupine ($\text{R}-\text{COO}-\text{R}'$) kot stranskega produkta.
- 1601 cm^{-1} : Šibek do srednje močan absorpcijski pas, ki predstavlja raztezni nihaj $\text{C}=\text{C}$ vezi v aromatskih obročih (iz stirenske komponente).
- 1492 cm^{-1} : Močan absorpcijski pas, ki predstavlja raztezni nihaj $\text{C}=\text{C}$ vezi v aromatskih obročih (iz stirenske komponente).

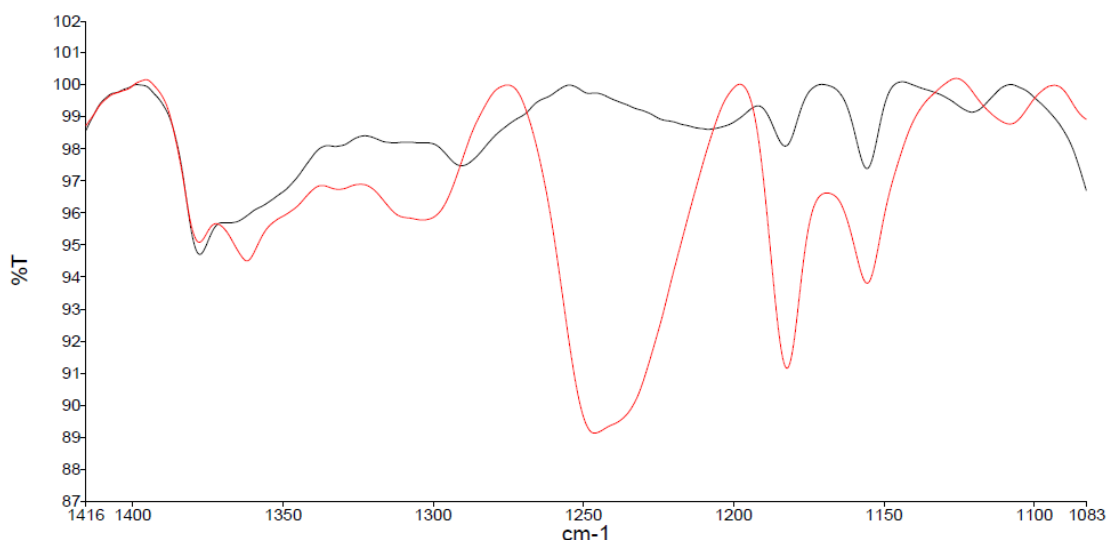
- 1452 cm^{-1} : Močan absorpcijski pas, ki predstavlja upogibni nihaj CH_2 skupine.
- 1378 cm^{-1} : Šibek absorpcijski pas, ki predstavlja simetrični upogibni nihaj CH_3 skupine.
- 964 cm^{-1} : Srednje močan absorpcijski pas, ki predstavlja upogibni nihaj C-H vezi trans-1,4-dvojnih vezi v polibutadienski komponenti.
- 760 cm^{-1} : Močan absorpcijski pas, ki predstavlja upogibni nihaj C-H vezi v monosubstituiranem benzenskem obroču.
- 699 cm^{-1} : Zelo močan in širok absorpcijski pas, ki predstavlja upogibni nihaj C-H vezi v monosubstituiranem benzenskem obroču[35].

Na spodnji Slika 27 je predstavljena primerjava spektrov vzorca ABS-g-MAH in ABS-v. Posamezni vrhovi so označeni na posameznih spektrih v prilogi 5.



Slika 27: Primerjava FTIR spektrov vzorca ABS-g-MAH in ABS-v

Enako kot pri PP tudi v tem primeru vrha pri 1601 cm^{-1} in 1245 cm^{-1} kažeta na prisotnost DGEBA, medtem ko znižanje anhidridnega vrha pri 1781 cm^{-1} in nastanek estra pri 1736 cm^{-1} nakazuje na to, da se je DGEBA uspešno povezal s polimerno matrico in pri tem tvoril vitrimerno mrežo. Podrobnejši prikaz primerjave spektrov v tem območju je prikazan na spodnji Slika 28.



Slika 28: Podrobnejša primerjava spektrov v območju 1245 cm^{-1}

V obeh spektrih je mogoče zaznati prisotnost hidroksilne skupine pri 3298-3301 cm^{-1} , kar je v primeru ABS-*g*-MAH lahko posledica vlage, nečistoč ali stranskih reakcij, medtem ko v primeru ABS-*v* lahko ta vrh nakazuje na nastanek hidroksilnih skupin med reakcijo odpiranja epoksidnih obročev DGEBA pri procesu zamreževanja. Vrh pri 1781 cm^{-1} predstavlja ključni dokaz za vezavo MAH na ABS in s tem potrjuje uspešnost oz. kakovost graftiranja MAH na polimerno matrico. V tem primeru je stopnja transmittance 89,43 %T za vzorec ABS-*g*-MAH, kar je bistveno nižje od stopnje transmittance pri istem vrhu pri PP-*g*-MAH vzorcu, ki pa je okoli 79,31 %T [35]. Glede na vhodne podatke materialov, kjer je predstavljena stopnja graftiranja MAH na polimerno matrico, ki je za PP 0,75 % in za ABS 2,5 do 3 %, so rezultati spektrov v skladu s stopnjo graftiranja posameznega materiala.

4.5 Merjenje indeksa tečenja

Tabela 12 povzema rezultate meritev MFI za posamezne vzorce. PP-*g*-MAH ima zelo visoko vrednost MFI, kar kaže na to, da je imel izhodiščni PP zelo nizko molekulsko maso. Zaradi relativno visokega MFI je tudi standardna deviacija visoka (5,3), saj je proces merjenja pri visokih vrednostih MFI težje izvedljiv, kar pomeni, da lahko prihaja do napak oz. deviacij pri merjenju. Ko primerjamo MFI-vrednosti PP-*g*-MAH (32,3 g/10 min) s PP-*v* (od 29,6 do 14,3 g/10 min) lahko opazimo, da se MFI-vrednost znižuje z višanjem koncentracije DGEBA, dokler ne pridemo do platoja pri molskem razmerju DGEBA 0,5. To pomeni, da je pri molskem razmerju 0,5 DGEBA dosežena optimalna koncentracija, pri kateri se vzpostavi maksimalna gostota vitrimerne mreže. Razlog za nižje vrednosti je vzpostavitev goste vitrimerne mreže, ki znižuje sposobnost tečenja. Enako velja tudi za ABS-*g*-MAH in ABS-*v*, le da je v tem primeru MFI vrednost ABS-*v* (2,64 g/10 min) bistveno nižja od ABS-*g*-MAH (23,1 g/10 min).

MFI PP-*g*-MAH + 20 % CF (30,2 g/10 min) je še vedno zelo visok v primerjavi s PP-*g*-MAH (32,3 g/10 min), kar kaže na dobro predelovalnost kljub prisotnosti vlaken.

Pomembno je poudariti tudi, da je standardna deviacija bistveno nižja (0,5) kot pri čistemu PP-g-MAH (5,3), kar nakazuje, da prisotnost vlaken dodatno stabilizira pretok taline. Podobne lastnosti izkazuje tudi material PP-v + 20 % CF, kjer je njegov MFI (14,4 g/10 min) praktično enak MFI-ju PP-v (0,5 DGEBA) brez vlaken (14,4 g/10 min), kar pomeni, da dodatek 20 % CF ne vpliva bistveno na viskoznost taline.

Tabela 12: Rezultati meritev MFI

Vzorec	MFI [g/10 min]	Standardna deviacija
PP-g-MAH	32,3	5,3
PP-v (0,25 DGEBA)	29,6	1,8
PP-v (0,5 DGEBA)	14,4	0,3
PP-v (1,0 DGEBA)	15,9	0,4
PP-g-MAH + 20 % CF	30,2	0,5
PP-v + 20 % CF	14,4	0,2
ABS-g-MAH	23,1	0,4
ABS-v	2,6	0,4

4.6 Natezni test

Rezultati nateznega testa so zbrani v spodnji Tabela 13, medtem ko so grafi posameznih meritev zbrani v prilogi 6. PP-v vitrimeri na splošno kažejo boljše natezne lastnosti kot PP-g-MAH, saj imajo višji tako natezni E-modul (za približno 26 %) kot trdnost (za približno 15 %) in kar je najpomembneje, visok raztezek pri natezni trdnosti oz. pri pretrgu, ki sta v tem primeru enaka ter primerljiva oz. boljša s PP-g-MAH. To kaže, da dinamična mreža vitrimerov omogoča gibanje in preurejanje verig, kar učinkovito izboljšuje trdnost in žilavost pod natezno obremenitvijo, hkrati pa ne poslabša same žilavosti materiala. Lastnosti ABS-g-MAH in ABS-v niso popolnoma enake, saj se v tem primeru natezni E-modul ABS-v zniža (iz 2,09 GPa na 1,64 GPa), medtem ko se natezna trdnost in raztezek pri natezni trdnosti zviša. Slednje ne kaže enakega trenda kot pri PP, kot bi načeloma pričakovali. Posledica takšnih rezultatov so lahko napake pri ročnem popravljanju tangente na grafu, ki nam določa E-modul. Ogljikova vlakna v obeh primerih bistveno zvišajo natezni E-modul in natezno trdnost, vendar se v tem primeru zniža raztezek pri pretrgu, kar je posledica dodatka ogljikovih vlaken, katerih žilavost je bistveno nižja od žilavosti polimerne matrice. Med vsemi PP materiali PP-v + 20 % CF izkazuje najboljše natezne mehanske lastnosti (najvišja togost in trdnost).

Rezultati 3D natisnjenih vzorcev ABS-g-MAH in ABS-v kažejo enak trend, le da so v tem primeru standardne deviacije bistveno višje zaradi nekonstantnosti procesa tiskanja. Ko primerjamo rezultate 3D natisnjenih vzorcev v primerjavi brizganim, lahko ugotovimo, da so mehanske lastnosti 3D natisnjenih vzorcev slabše v skoraj vseh pogledih. Razlog za to je deloma zaradi nekonstantnosti procesa ter deloma zaradi nepopolne 3D tiskane strukture, ki vsebuje manjše praznine znotraj epruvete, ki vplivajo na slabše mehanske lastnosti. 3D natisnjenih epruvet iz materiala PP-g-MAH

+ 20 % CF in PP-v + 20 % CF nam ni uspelo natisniti, saj so bile deformacije prevelike, da bi lahko izvedli ponovljive meritve.

Tabela 13: Rezultati nateznega testa

Vzorec	Natezni E-modul [GPa]	Natezna trdnost [MPa]	Raztezek pri natezni trdnosti [%]	Raztezek pri pretrgu [%]
PP-g-MAH	1,03	33,0	8,0	8,5
PP-g-MAH - STD	0,10	0,30	1,10	1,5
PP-v (0,25 DGEBA)	1,32	37,1	7,8	11,0
PP-v (0,25 DGEBA) -	0,12	0,73	0,12	1,7
PP-v (0,5 DGEBA)	1,30	38,7	7,6	10,5
PP-v (0,5 DGEBA) - STD	0,08	0,29	0,25	1,0
PP-v (1,0 DGEBA)	1,29	38,2	8,3	11,3
PP-v (1,0 DGEBA) - STD	0,15	0,80	0,16	1,1
PP-g-MAH + 20 % CF	2,78	35,5	3,3	3,4
PP-g-MAH + 20 % CF -	0,17	0,36	0,13	0,2
PP-v + 20 % CF	3,94	47,8	3,6	3,6
PP-v + 20 % CF - STD	0,09	0,29	0,07	0,1
ABS-g-MAH	2,09	33,9	2,9	6,7
ABS-g-MAH - STD	0,10	0,20	0,20	1,4
ABS-v	1,64	36,6	3,1	6,0
ABS-v - STD	0,10	0,10	0,10	0,1
ABS-g-MAH (3D tiskan)	1,72	25,4	3,00	4,6
ABS-g-MAH (3D tiskan) -	0,10	0,36	0,14	1,0
ABS-v (3D tiskan)	1,85	29,2	2,82	4,4
ABS-v (3D tiskan) - STD	0,08	1,89	2,91	0,8

4.7 Upogibni test

V spodnji Tabela 14 so prikazani rezultati upogibnega testa brizganih vzorcev, medtem ko so grafi posameznih meritev zbrani v prilogi 6. Podobno kot pri nateznem testu tudi pri upogibnem testu vitrimeri na osnovi PP-v kažejo višjo upogibno togost in trdnost kot PP-g-MAH. Upogibna trdnost in upogibni E-modul PP-v sta dokaj konstantna s spreminjanjem razmerja DGEBA, medtem ko raztezek pri upogibni trdnosti z višanjem deleža DGEBA raste. Še posebno je visok raztezek vzorca PP-v z razmerjem DGEBA 1,0 (7,0 %), kar je primerljivo s PP-g-MAH (7,0 %). Slednje nakazuje, da vitrimerna mreža omogoča preureditev in premikanje verig, kar omogoča nižje stopnje deformacij, kljub zamreženi strukturi. Rezultati prav tako kažejo, da se sistem nasiči pri molskem razmerju DGEBA 0,5. Pri višjih molskih koncentracijah DGEBA deluje kot plastifikator in ne kot zamreževalo. Lastnosti vitrimerov kažejo na to, da lahko s procesom vitrifikacije izboljšamo togost oz. odpornost (npr. upogibna trdnost PP-g-MAH je bila 40,1 MPa, medtem ko je bila upogibna trdnost PP-v od 43,0 MPa do 45,3 MPa) na upogibanje brez bistvenega zmanjšanja sposobnosti deformacije (raztezek pri upogibni trdnosti za PP-g-MAH je bila 7,0 %, medtem ko je bil raztezek pri upogibni trdnosti PP-v od 4,8 % do 7,0 %). Podobni oz. še boljši rezultati so, ko primerjamo ABS-g-MAH in ABS-v, kjer so lastnosti ABS-v v vseh pogledih boljši od ABS-g-MAH.

Dodatek ogljikovih vlaken h graftiranemu PP izboljša njegovo upogibno togost in trdnost (upogibni E-modul se zviša iz 1,33 GPa na 2,14 GPa, medtem ko se upogibna trdnost zviša iz 40,1 MPa na 44,4 MPa), vendar zmanjša njegov raztezek pri upogibni trdnosti (raztezek se zmanjša iz 7,0 % na 5,1 %). Slednje je skoraj da pravilo v kompozitnih materialih, saj vlakna zaradi svoje trdnosti in togosti prevzamejo sile pri obremenjevanju. Ko primerjamo PP-v in PP-g-MAH oba z 20 % CF je razvidno, da ima PP-v + 20 % CF bistveno višjo natezno trdnost in togost, kar lahko pripisujemo gosti vitrimerni mreži.

Tabela 14: Rezultati upogibnega testa – brizgani vzorci

Vzorec	Upogibni E- modul [GPa]	Upogibna trdnost [MPa]	Raztezek pri upogibni trdnosti [%]
PP-g-MAH	1,33	40,1	7,0
PP-g-MAH - STD	0,01	0,23	0,3
PP-v (0,25 DGEBA)	1,57	43,0	4,8
PP-v (0,25 DGEBA) - STD	0,01	0,64	0,2
PP-v (0,5 DGEBA)	1,65	46,0	5,3
PP-v (0,5 DGEBA) - STD	0,01	0,55	0,3
PP-v (1,0 DGEBA)	1,56	45,3	7,0
PP-v (1,0 DGEBA) - STD	0,02	0,62	0,2
PP-g-MAH + 20 % CF	2,14	44,4	5,1
PP-g-MAH + 20 % CF - STD	0,06	0,15	0,0
PP-v + 20 % CF	3,36	57,4	4,1
PP-v + 20 % CF - STD	0,10	0,16	0,1
ABS-g-MAH	1,42	47,8	4,7
ABS-g-MAH - STD	0,30	0,3	0,1
ABS-v	1,70	51,4	5,2
ABS-v - STD	0,10	0,3	0,1

Rezultati upogibnega testa 3D tiskanih vzorcev so zbrani v spodnji Tabela 15. Podobne lastnosti se odražajo tudi v primeru 3D tiskanih epruvet, vendar nam tudi v tem primeru ni uspelo 3D natisniti epruvet iz materiala PP-g-MAH + 20 % CF in PP-v + 20 % CF, saj so bile deformacije prevelike, da bi lahko izvedli ponovljive meritve. V tem primeru je glavna razlika med rezultati v tem ali so bile epruvete tiskane horizontalno (*H*) ali vertikalno (*V*). V primeru, ko so bile epruvete 3D tiskane vertikalno pomeni, da je bila sila pri upogibnem testu aplicirana pravokotno na smer tiska, zato so bile upogibne lastnosti bistveno slabše od tistih epruvet, ki so se 3D tiskale horizontalno in je bila aplicirana sila vzpostavljena vzdolžno v smeri tiska. Npr. maksimalna upogibna trdnost ABS-g-MAH (*V*) je bila 10,2 MPa, medtem ko je bila maksimalna upogibna trdnost ABS-g-MAH (*H*) 40,4 MPa.

Tabela 15: Rezultati upogibnega testa – 3D tiskani vzorci

Vzorec	Upogibni E- modul [GPa]	Maksimalna upogibna trdnost [MPa]	Raztezek pri maksimalni upogibni trdnosti [%]
ABS-g-MAH (V)	1,24	10,2	0,90
ABS-g-MAH (V) - STD	0,03	1,61	0,11
ABS-g-MAH (H)	1,41	40,4	4,87
ABS-g-MAH (H) - STD	0,02	1,06	0,06
ABS-v (V)	1,45	12,1	0,82
ABS-v (V) - STD	0,07	0,91	0,07
ABS-v (H)	1,80	53,2	4,46
ABS-v (H) - STD	0,10	1,76	0,21

4.8 Test udarne žilavosti

V Tabela 16 so zbrani vsi rezultati udarne in zarezne udarne žilavosti po Charpyju. Ko primerjamo vse vzorce PP z in brez dodatka ogljikovih vlaken ima PP-g-MAH najvišjo udarno žilavost med vsemi vzorci. Vitrimeri PP kažejo naraščajočo udarno žilavost z višanjem koncentracije DGEBA, kar pomeni, da gostejša dinamična mreža izboljšuje absorpcijo energije pri testu udarne žilavosti, vendar so vrednosti napram PP-g-MAH bistveno nižje, kar pomeni, da zamreženje negativno vpliva na mehanske lastnosti. Glede na prejšnje rezultate, kjer smo dokazali, da se sistem nasiči pri molskem razmerju DGEBA 0,5 lahko sklepamo, da naraščanje udarne in zarezne udarne žilavosti pri molskem razmerju DGEBA 1,0 omogoča nezreagiran DGEBA, ki lahko deluje kot plastifikator. Nižja udarna žilavost napram osnovnemu PP je lahko tudi posledica dodatnega koraka pri predelavi. Pri zarezni udarni žilavosti pa se kažejo drugačne lastnosti. Vitimeri PP-v imajo višje povprečne vrednosti zarezne udarne žilavosti (okoli 2,0 kJ/m²) ter zelo nizko standardno deviacijo v primerjavi s PP-g-MAH (1,6 kJ/m²). Razlog za višjo zarezno udarno žilavost vitrimerov je posledica zamreženja in s tem višje molske mase polimera. Slednje preprečuje hitro širjenje razpoke na molekularni ravni, kar se odraža v visoki zarezni udarni žilavosti.

Dodatek 20 % CF k PP-v in PP-g-MAH bistveno poslabša udarno žilavost v primerjavi z istimi materiali, brez ogljikovih vlaken, kar kaže na to, da sam dodatek CF v tem primeru ni tako učinkovit kot kemijska modifikacija. Z dodatkom CF v polimerno matrico se poveča togost materiala, s tem pa se njegova žilavost zmanjša. Kratka CF delujejo kot koncentradorji napetosti in s tem povzročajo mesta za nastanek razpok, saj vlakna niso ustrezno vezana v polimerno matrico. Kljub vsemu, dodatek vlaken znatno zmanjša standardno deviacijo, saj le ta pade s 4,0 na 0,9 za PP-v oz. iz 5,2 na 1,3 za PP-g-MAH. Zarezna udarna žilavost se pri obeh materialih s CF poslabša, kar je pogost pojav pri vlaknatih kompozitih, saj vlakna delujejo kot pot za širjenje razpoke v prisotnosti zareze.

Primerjava ABS-g-MAH in ABS-v je podobna kot pri PP-g-MAH in PP-v saj se udarna žilavost pri vitrimeru zmanjša (iz 49,6 kJ/m² na 34,8 kJ/m²), v primeru zarezne udarne žilavosti pa se ta ne poveča ampak prav tako poslabša (iz 6,7 kJ/m² na 3,9 kJ/m²), kar

ne nakazuje enakega trenda kot pri PP-vitrimerih. Zamreženje lahko zviša udarno žilavost, saj sistem izgubi sposobnost absorpcije energije, kar je dokaj pogost pojav pri podobnih sistemih. Poleg tega lahko dodaten korak predelave povzroči degradacijo butadienske faze, ki doprinese k žilavosti samega materiala. Eden izmed razlogov pa bi lahko bile tudi nečistoče pri predelavi, ki lahko vplivajo na mehanske lastnosti in stopnjo zamreženja vitrimera.

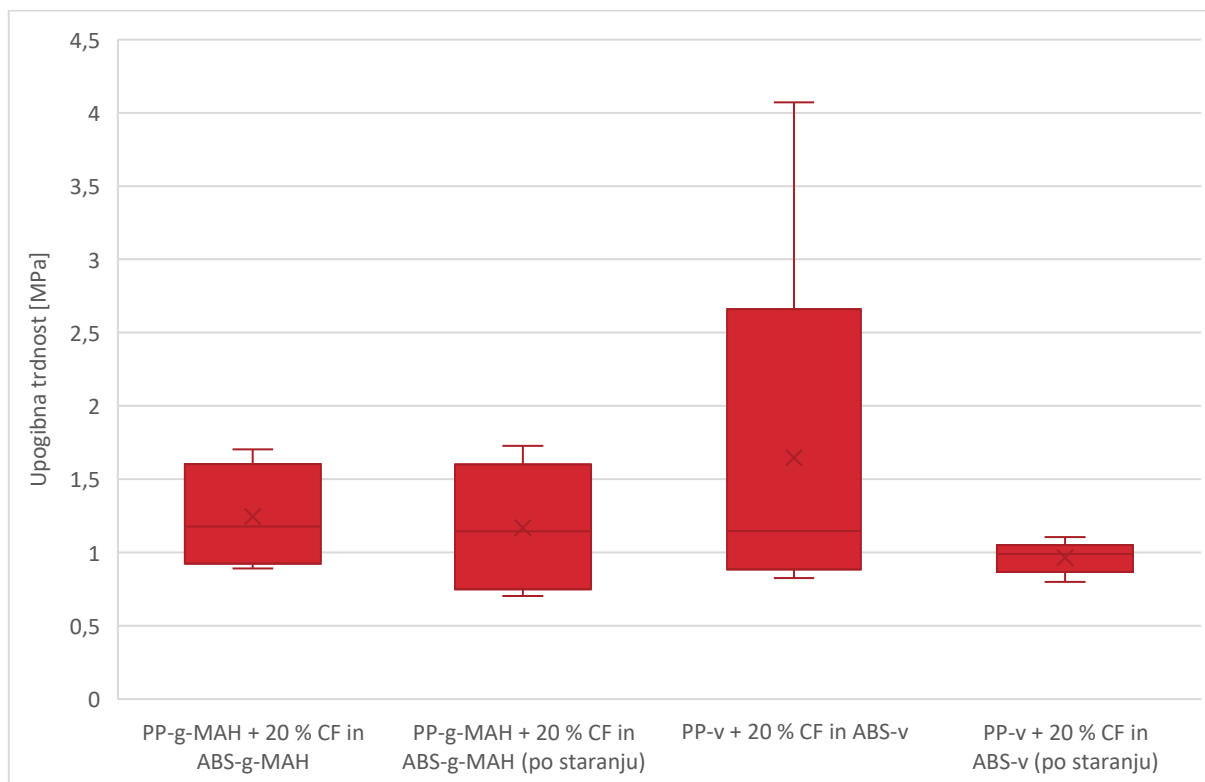
Tabela 16: Rezultati testa udarne in zarezne udarne žilavosti po Charpyju

Vzorec	Udarne žilavost [kJ/m ²]	Zarezna udarne žilavost [kJ/m ²]
PP-g-MAH	36,0	1,6
PP-g-MAH - STD	5,2	0,2
PP-v (0,25 DGEBA)	19,3	2,0
PP-v (0,25 DGEBA) - STD	1,4	0,1
PP-v (0,5 DGEBA)	21,9	2,0
PP-v (0,5 DGEBA) - STD	4,0	0,1
PP-v (1,0 DGEBA)	29,3	2,0
PP-v (1,0 DGEBA) - STD	7,5	0,1
PP-g-MAH + 20 % CF	17,9	1,8
PP-g-MAH + 20 % CF - STD	1,3	0,2
PP-v + 20 % CF	17,0	2,4
PP-v + 20 % CF - STD	0,9	0,2
ABS-g-MAH	49,6	6,7
ABS-g-MAH - STD	12,2	0,2
ABS-v	34,8	3,9
ABS-v - STD	7,4	0,2

4.9 Test MMAM-adhezije

Na spodnji Slika 29 so prikazani rezultati meritev upogibne trdnosti MMAM epruvet, in sicer za materiale PP-g-MAH + 20 % CF in ABS-g-MAH ter PP-v + 20 % CF in ABS-v. Iz rezultatov je mogoče opaziti, da so povprečne vrednosti upogibne trdnosti (označene z x) pri vseh vzorcih zelo podobne vendar so vrednosti med prvim kvartalom (25 %) in tretjim kvartalom (75 %) zelo velike, še posebno v primeru PP-v + 20 % CF in ABS-v. Ko pogledamo rezultate PP-g-MAH + 20 % CF in ABS-g-MAH ter PP-v + 20 % CF in ABS-v, lahko opazimo, da so bile povprečne vrednosti upogibne trdnosti vitrimerov malce višje od osnovnih materialov, kar lahko nakazuje, da se je aktivirala dinamična kovalentna kemija in se je s pomočjo te ustvarila malce boljša adhezija. Da bi lahko to zagotovo trdili, bi morala biti ta razlika večja, vendar je bila adhezija pri nekaterih vitrimernih vzorcih bistveno višja, kar nakazuje na to, da je prišlo do nastanka DCC in povezovanje kovalentnih vezi. Eden izmed razlogov, da je adhezija na spoju enaka bi lahko bila tudi že prej omenjena višja viskoznost vitrimerne taline, ki je onemogočala, da bi PP bolje prodrl v ABS in s tem ustvaril mehansko prepletanje in kovalentno povezovanje verig.

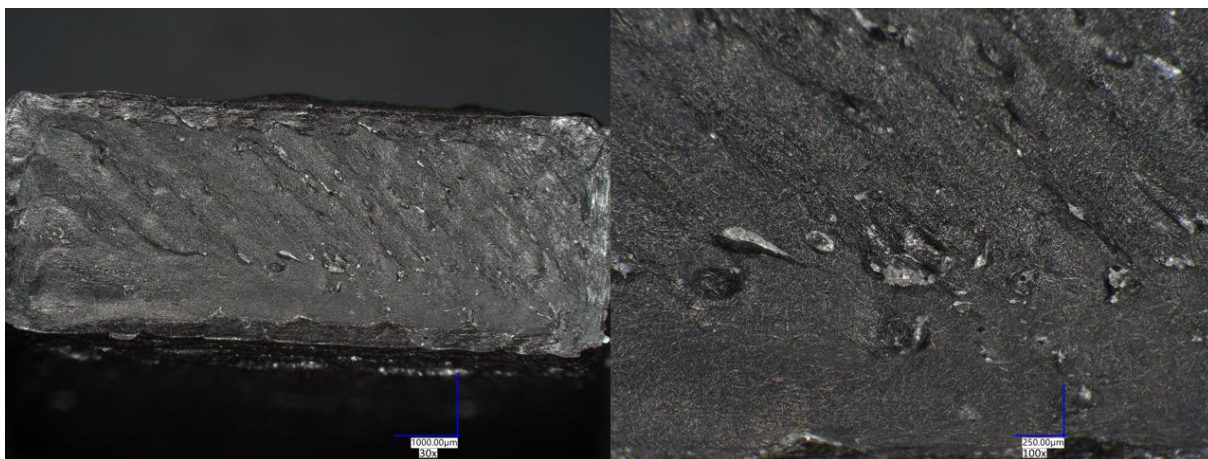
Ko primerjamo nestarane in starane vzorce 24 ur pri temperaturi 100 °C, lahko ugotovimo, da ni prišlo do nobenih sprememb z izjemo vzorca PP-v + 20 % CF in ABS-v, kjer so bile vrednosti med prvim in tretjim kvartalom merjenih vzorcev zelo nizke oz. so bili rezultati ponovljivi. Kot je bilo vidno že iz analize, opravljene z mikroskopijo, je bila temperatura staranja prenizka, da bi se lahko aktivirala dinamična kovalentna kemija. S tem se ni omogočilo, da bi prišlo do urejanja in povezovanja verig, kar pomeni, da so lastnosti ostale enake kot pri nestaranih vzorcih.



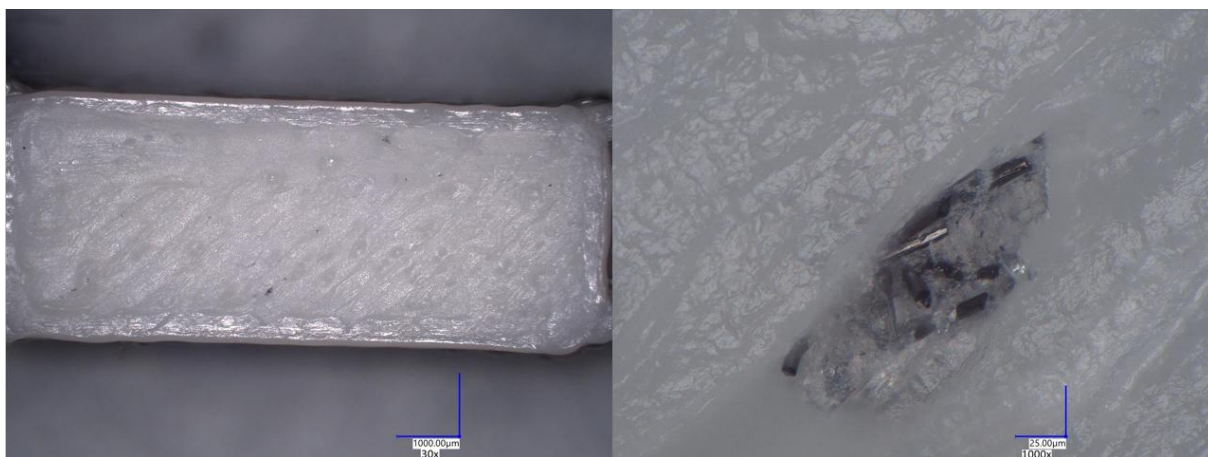
Slika 29: Rezultati upogibne trdnosti adhezije med PP in ABS

4.10 Analiza odpovedi – mikroskopija

Po izvedenih testih adhezije smo nato prelomljene vzorce, tako ne starane kot starane, opazovali pod mikroskopom z namenom ugotavljanja stopnje in vrste adhezije. Stopnja adhezije je bila pri vseh vzorcih zelo nizka, kar je bilo deloma pričakovano glede na nekompatibilnost teh dveh materialov. Glavna vrsta adhezije, ki jo je bilo mogoče opaziti, je bilo mehansko prepletanje polimernih verig, prikazano na Slika 30 in Slika 31.



Slika 30: Ostanki ABS na PP po testu adhezije pri 30-kratni povečavi (levo) in 100-kratni povečavi (desno)

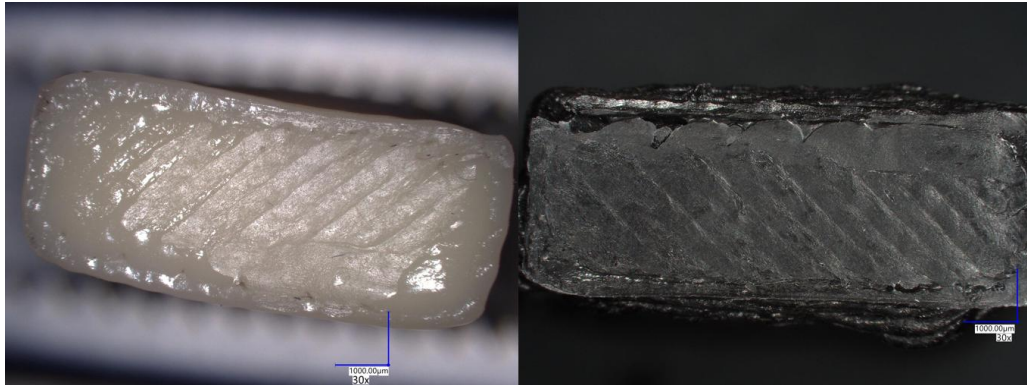


Slika 31: Ostanki PP na ABS po testu adhezije pri 30-kratni povečavi (levo) in 1000-kratni povečavi (desno)

Prav tako je mogoče iz zgornjih slik opaziti tudi manjše praznine v strukturi 3D tiskanih kosov, še posebno v PP-v vzorcih, kar pomeni, da so bili parametri 3D-tiska relativno dobro nastavljeni, vendar bi bilo potrebno za odpravo teh praznin še dodatno optimizirati parametre. Eden izmed razlogov za manjše praznine v PP-v + 20 % CF lahko leži tudi v zvišanju viskoznosti vitrimerne taline in nehomogenost taline, ki je onemogočala enakomerno nalaganje materiala. Ugotovljeno je bilo, da je bila adhezija med PP-g-MAH + 20 % CF in ABS-g-MAH ter PP-v + 20 % CF in ABS-v praktično enaka oz. ni bilo zaznati bistvenih razlik med njima. Isti razlog za nastanek praznin lahko vpliva tudi na enako stopnjo adhezije med graftiranimi in vitrimernimi kompoziti, saj se z zvišanjem viskoznosti vitrimerne taline onemogoča, da bi lahko verige preprosto prodrle v praznine in med verige ABS in s tem izboljšale adhezijo kljub vzpostavitvi kovalentnih vezi, zato ni zaznati bistvene spremembe med vzorci.

Vzorci po staranju 24 ur pri temperaturi 100 °C, prikazani na Slika 32 so po testu adhezije izkazali bolj homogeno strukturo ob zunanjih stenah po prerezu, s čimer smo deloma zmanjšali praznine v strukturi vendar, kot je bilo že omenjeno predhodno, se

adhezija med njima ni izboljšala, saj je bila temperatura prenizka, da bi lahko prišlo do prepletanja verig oz. izmenjave kovalentne kemije. Prav tako se je delno taljenje pojavilo le ob stenah vzorcev, kar seveda ni idealno, saj bi si želeli homogeno strukturo po celotnem prerezu in ne le ob straneh.



Slika 32: Stična površina PP in ABS po staranju 24 ur pri temperaturi 100 °C (30-kratna povečava)

5 SKLEP

MMAM-tehnologija odpira vrsto novih priložnosti za načrtovanje, kompleksnost in funkcionalnost izdelkov z izboljšanimi lastnostmi. S tiskanje različnih materialov v različnih razmerjih lahko prilagajamo toplotne, električne, mehanske, optične in ostale lastnosti izdelkov. Izzivi, s katerimi se srečujejo raziskovalci, so povezani predvsem s procesom in materiali, kot sta npr. dimenzijska natančnost in adhezija med njimi. Pomanjkanje informacij o 3D-tiskanju MMAM na osnovi MEX še vedno ostaja relativno neraziskano področje, še posebej je mogoče opaziti pomanjkanje informacij zlasti o opremi, načrtovanju tiskanja in uporabljenih materialih.

Predelava termoplastičnih materialov z MEX-AM tehnologijo je v zadnjem desetletju deležna znatne pozornosti zaradi svoje preproste uporabe, nizkih stroškov in možnosti izdelave kompleksnih izdelkov. Med številnimi termoplastičnimi polimeri imajo delnokristalinični materiali številne privlačne lastnosti, zaradi česar so zelo zaželeni material za izdelavo edinstvenih izdelkov s kompleksnimi geometrijami. Še posebej je zanimiv material PP, vendar je njegova predelava z ME-AM zaradi njegove delnokristalinične strukture zahtevna. Za doseg boljših predelovalnih lastnosti PP-filamentov se lahko slednje kemijsko modificira s procesom vitrifikacije, uporabi različne materiale za delovno mizo, da se zagotovi idealen oprijem med postopkom tiskanja ali pa se dodaja polnila, zlasti toplotno prevodna, da se prepreči krčenje med postopkom izdelave in skrajša čas za doseganje toplotnega ravnovesja v nanosenih slojih.

Cilj magistrskega dela je bil izvesti kemijsko modifikacijo materialov PP in ABS z dinamično kovalentno kemijo tvorbo vitrimerov. Razlog za kemijsko modifikacijo obeh materialov je ležal v izboljšanju adhezije med tem dvema materialoma, kar predstavlja ključni pomen za uspešnost procesa MMAM. Brez kemijske ali druge modifikacije teh dveh materialov ni mogoče doseči adhezije zaradi različnih polaritet, ki jih izkazuje materiala (PP je polaren medtem ko je ABS nepolaren). Dodatno smo v magistrskem delu skušali izboljšati adhezijo tudi z naknadnim varjenjem vitrimerov oz. v našem primeru s toplotno obdelavo pri višjih temperaturah.

Rezultati FTIR-spektroskopije so jasno potrdili prisotnost vseh predvidenih funkcionalnih skupin v modificiranih polimerih. V vitrimernih vzorcih ABS-v in PP-v so bili zaznani specifični vrhovi, ki so dokazali uspešno vgradnjo DGEBA in s tem tvorbo dinamične kovalentne mreže. Z DSC-analizo smo določili termično obnašanje modificiranih polimerov, pri čemer smo odkrili, da so bile temperature taljenja in entalpije pri vzorcih PP razmeroma stabilne ne glede na vsebnost DGEBA, vendar je vzpostavljena vitrimerna mreža imela pomemben vpliv na temperaturo kristalizacije in stopnjo kristalizacije, ki se je z naraščajočo vsebnostjo DGEBA povečala. To kaže, da je vitrimerna mreža vplivala na kinetiko kristalizacije, potencialno z delovanjem DGEBA kot nukleacijskega sredstva, kar je pripomoglo k izboljšanju termičnih lastnosti vitrimerov, s čimer smo potrdili hipotezo H3, podano v uvodu.

Mehanske lastnosti, pridobljene s testom udarne žilavosti in zarezne udarne žilavosti po Charpyju, nateznim in upogibnim testom ter dinamično mehansko analizo, so v splošnem pokazale, da se s procesom vitrifikacije izboljšajo mehanske lastnosti na praktično vseh področjih, s čimer lahko prav tako potrjujemo hipotezo H3.

Dodatek CF k PP-vzorcem je dokazal, da se je bistveno povečala sama togost in trdnost kompozita, hkrati pa se viskoznost same taline ni bistveno povečala, kar je pokazala analiza MFI, kjer je bila viskoznost taline praktično enaka v primerjavi z vzorcem, brez CF, pri tem pa je treba dodati še, da so ogljikova vlakna pripomogla tudi k bolj stabilnemu tečenju. MFI-vrednosti vitrimerov v primerjavi osnovnim materialom so se sicer zmanjšale, kar je bilo v skladu s pričakovanji. Prav tako je dodatek CF omogočal nižje stopnje deformacije tiskanja oz. je sploh omogočal, da smo lahko tiskali PP, saj v nasprotnem primeru 3D-tiskanje ni bilo mogoče, kar potrjuje hipotezo H2.

Glavni test adhezije z upogibnim testom med materialoma je pokazal zvišanje adhezije vitrimernih materialov v primerjavi osnovnim materialom, s čimer smo delno potrdili hipotezo H1, podano v uvodu, saj je bilo zvišanje zelo majhno proti adheziji osnovnih materialov z izjemo posameznih vzorcev, ki so bistveno odstopali. S procesom toplotne obdelave nismo dosegli željenih rezultatov, s katerimi bi izboljšali adhezijo na mestu stika obeh materialov. Da bi dosegli boljšo adhezijo, bi morali izvesti staranje nad T_g ABS, kar pa v našem primeru ni mogoče, saj materialna sistema ne delujeta enako, zato je prišlo do prevelike deformacije ABS in posledično delaminacije na spoju.

Skratka, izvedene analize so potrdile, da so bile kemične modifikacije polimerov uspešne. Prisotnost vitrimerne mreže v PP in ABS vpliva na njihove mehanske in termične lastnosti, predvsem na togost, dušenje in proces kristalizacije. Ti rezultati predstavljajo pomemben korak k razumevanju, kako dinamična kovalentna kemija prispeva k izboljšanju termičnih in mehanskih lastnosti materialov, kar je ključno za razvoj novih rešitev na področju večmaterialnih kompozitov.

SEZNAM LITERATURE IN VIROV

- [1] ISO/ASTM International, Additive manufacturing - General principles - Fundamentals and vocabulary ISO/ASTM 52900:2021, Geneva, 2021.
- [2] M.C. Montoya-Ospina, J. Zeng, X. Tan, T.A. Osswald, Material Extrusion Additive Manufacturing with Polyethylene Vitrimers, *Polymers (Basel)* 15 (2023) 1–14. <https://doi.org/10.3390/polym15061332>.
- [3] L. Love, B. Post, M. Noakes, A. Nycz, V. Kunc, There's plenty of room at the top, *Addit Manuf* 39 (2021) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101727>.
- [4] Z. Jiang, B. Diggle, M.L. Tan, J. Viktorova, C.W. Bennett, L.A. Connal, Extrusion 3D Printing of Polymeric Materials with Advanced Properties, *Advanced Science* 7 (2020) 1–32. <https://doi.org/10.1002/adv.202001379>.
- [5] E. Sanchez-Rexach, T.G. Johnston, C. Jehanno, H. Sardon, A. Nelson, Sustainable Materials and Chemical Processes for Additive Manufacturing, *Chemistry of Materials* 32 (2020) 7105–7119. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c02008>.
- [6] T.D. Ngo, A. Kashani, G. Imbalzano, K.T.Q. Nguyen, D. Hui, Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges, *Compos B Eng* 143 (2018) 172–196. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.02.012>.
- [7] X. Zheng, C. Williams, C.M. Spadaccini, K. Shea, Perspectives on Multi-Material Additive Manufacturing, *J Mater Res* 36 (2021) 3549–3557. <https://doi.org/10.1557/s43578-021-00388-y>.
- [8] C. Yuan, F. Wang, B. Qi, Z. Ding, D.W. Rosen, Q. Ge, 3D Printing of Multi-Material Composites with Tunable Shape Memory Behavior, *Mater Des* 193 (2020) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108785>.
- [9] A. Nazir, O. Gokcekaya, K. Md Masum Billah, O. Ertugrul, J. Jiang, J. Sun, S. Hussain, Multi-Material Additive Manufacturing: A systematic review of design, properties, applications, challenges, and 3D printing of materials and cellular metamaterials, *Mater Des* 226 (2023) 1–36. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2023.111661>.
- [10] A. Abbott, T. Gibson, G.P. Tandon, L. Hu, R. Avakian, J. Baur, H. Koerner, Melt extrusion and additive manufacturing of a thermosetting polyimide, *Addit Manuf* 37 (2021) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101636>.
- [11] S. Kim, H. Baid, A.A. Hassen, A. Kumar, J. Lindahl, D. Hoskins, C. Ajinjeru, C. Duty, P. Yeole, U. Vaidya, F. Abdi, L. Love, S. Simunovic, V. Kunc, Part Distortion and Residual Stress in Big Area Additive Manufacturing with Carbon Fiber-Reinforced Thermoplastic Using Dehomogenization Technique, 2019. <http://energy.gov/downloads/doe-public-access-plan>.

-
- [12] M. Jin, R. Giesa, C. Neuber, H.W. Schmidt, Filament Materials Screening for FDM 3D Printing by Means of Injection-Molded Short Rods, *Macromol Mater Eng* 303 (2018) 1–7. <https://doi.org/10.1002/mame.201800507>.
- [13] A. Koffi, L. Toubal, M. Jin, D. Koffi, F. Döpper, H. Schmidt, C. Neuber, Extrusion-based 3D Printing with High-density Polyethylene Birch-fiber Composites, *Applied Polymer* 139 (2022) 1–12.
- [14] A. Gudadhe, N. Bachhar, A. Kumar, P. Andrade, G. Kumaraswamy, Three-dimensional printing with waste high-density polyethylene, *ACS Appl Polym Mater* 1 (2019) 3157–3164. <https://doi.org/10.1021/acsapm.9b00813>.
- [15] M. Podgórski, B.D. Fairbanks, B.E. Kirkpatrick, M. McBride, A. Martinez, A. Dobson, N.J. Bongiardina, C.N. Bowman, Toward Stimuli-Responsive Dynamic Thermosets through Continuous Development and Improvements in Covalent Adaptable Networks (CANs), *Advanced Materials* 32 (2020) 1–26. <https://doi.org/10.1002/adma.201906876>.
- [16] M.K. McBride, B.T. Worrell, T. Brown, L.M. Cox, N. Sowan, C. Wang, M. Podgorski, A.M. Martinez, C.N. Bowman, Enabling Applications of Covalent Adaptable Networks, *Chemical and Biomolecular Engineering* (2019) 1–24. <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng>.
- [17] J. Kruszynski, W. Nowicka, F.A. Pasha, L. Yang, A. Rozanski, M. Bouyahyi, R. Kleppinger, L. Jasinska-Walc, R. Duchateau, Tuning the Adhesive Strength of Functionalized Polyolefin-Based Hot Melt Adhesives: Unexpected Results Leading to New Opportunities, *Macromolecules* (2025) 2894–2904. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.4c02945>.
- [18] Q. Shi, C. Jin, Z. Chen, L. An, T. Wang, On the Welding of Vitrimers: Chemistry, Mechanics and Applications, *Adv Funct Mater* 33 (2023) 1–32. <https://doi.org/10.1002/adfm.202300288>.
- [19] J. Edgar, S. Tint, Additive Manufacturing Technologies: 3D Printing, Rapid Prototyping, and Direct Digital Manufacturing, *Johnson Matthey Technology Review* 59 (2015) 193–198. <https://doi.org/10.1595/205651315x688406>.
- [20] M. Spoerk, J. Gonzalez-Gutierrez, C. Lichal, H. Cajner, G.R. Berger, S. Schuschnigg, L. Cardon, C. Holzer, Optimisation of the adhesion of polypropylene-based materials during extrusion-based additive manufacturing, *Polymers (Basel)* 10 (2018) 1–16. <https://doi.org/10.3390/polym10050490>.
- [21] M. Spoerk, C. Holzer, J. Gonzalez-Gutierrez, Material extrusion-based additive manufacturing of polypropylene: A review on how to improve dimensional inaccuracy and warpage, *J Appl Polym Sci* 137 (2020) 1–16. <https://doi.org/10.1002/app.48545>.
- [22] M. Spoerk, F. Arbeiter, I. Raguž, C. Holzer, J. Gonzalez-Gutierrez, Mechanical recyclability of polypropylene composites produced by material extrusion-based

- additive manufacturing, *Polymers* (Basel) 11 (2019) 1–8. <https://doi.org/10.3390/polym11081318>.
- [23] M. Matúš, J. Beniak, P. Križan, L. Šooš, Mathematical design theory of screw extruder used for additive manufacturing, *Global Journal of Engineering and Technology Advances* 2020 (2020) 59–68. <https://doi.org/10.30574/gjeta>.
- [24] M. Spoerk, C. Holzer, J. Gonzalez-Gutierrez, Material extrusion-based additive manufacturing of polypropylene: A review on how to improve dimensional inaccuracy and warpage, *J Appl Polym Sci* 137 (2020) 1–16. <https://doi.org/10.1002/app.48545>.
- [25] M. Spoerk, C. Savandaiah, F. Arbeiter, J. Sapkota, C. Holzer, Optimization of mechanical properties of glass-spheres-filled polypropylene composites for extrusion-based additive manufacturing, *Polym Compos* 40 (2019) 638–651. <https://doi.org/10.1002/pc.24701>.
- [26] W. Zhong, F. Li, Z. Zhang, L. Song, Z. Li, Short fiber reinforced composites for fused deposition modeling, *Materials Science and Engineering* 301 (2001) 125–130. www.elsevier.com/locate/msea.
- [27] Ian Campbell, Olaf Diegel, Joseph Kowen, Terry Wohlers, 3D Printing and Additive Manufacturing State of the Industry - Annual Worldwide Progress Report, 2nd ed., Wohler, Fort Collins, 2017.
- [28] Janne Hämäläinen, Semi-Crystalline Polyolefiens in Fused Deposition Modeling, Tampere University of Technology, 2017.
- [29] W.D.. Callister, D.G.. Rethwisch, *Materials science and engineering: An introduction*, 7th ed., John Wiley, 2009.
- [30] J. Safka, M. Ackermann, D. Martis, Chemical resistance of materials used in additive manufacturing, *MM Science Journal* 2016 (2016) 1573–1578. https://doi.org/10.17973/MMSJ.2016_12_2016185.
- [31] George Wypych, *Handbook of Polymers*, 2nd ed., Elsevier, 2016.
- [32] F. Awaja, M. Gilbert, G. Kelly, B. Fox, P.J. Pigram, Adhesion of polymers, *Progress in Polymer Science* (Oxford) 34 (2009) 948–968. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.04.007>.
- [33] Jerry Fischer, *Handbook of molded part shrinkage and warpage*, 2nd ed., Elsevier, 2012.
- [34] L.R. Lopes, A.F. Silva, O.S. Carneiro, Multi-material 3D printing: The relevance of materials affinity on the boundary interface performance, *Addit Manuf* 23 (2018) 45–52. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.06.027>.
- [35] G.P. Kar, M.O. Saed, E.M. Terentjev, Scalable upcycling of thermoplastic polyolefins into vitrimers through transesterification, *J Mater Chem A Mater* 8 (2020) 24137–24147. <https://doi.org/10.1039/d0ta07339c>.

-
- [36] H. Wu, W.P. Fahy, S. Kim, H. Kim, N. Zhao, L. Pilato, A. Kafi, S. Bateman, J.H. Koo, Recent developments in polymers/polymer nanocomposites for additive manufacturing, *Prog Mater Sci* 111 (2020) 1–47. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100638>.
- [37] Valentin Kotnik, Priprava vitrimerov s transesterifikacijo termoplastov graftiranih z malein anhidridom: vpliv vrste in koncentracije katalizatorja, Slovenj Gradec, 2025.

SEZNAM SLIK

Slika 1: Razvrstitev CAN-ov, kemija in mehanika povezovanja [16]	3
Slika 2: Shematski prikaz delovanja postopka MEX-AM [21]	6
Slika 3: Piramida polimernih materialov in njihova uporabnost v ME-AM [21]	8
Slika 4: Primerjava razmerja Youngovega modula in raztezka pri pretrgu za različne komercialno dostopne polimere [21]	11
Slika 5: Specifičen volumen delnokristaliničnih in amorfni polimerov kot funkcija temperature [28]	13
Slika 6: Shematski prikaz reakcije reverzibilne izmenjave [15]	17
Slika 7: Shematski prikaz reakcije reverzibilne adicije [15]	18
Slika 8: Shematski prikaz reakcije ireverzibilne izmenjave	19
Slika 9: Sinteza PP-vitrimerov z reaktivno ekstruzijo [35]	20
Slika 10: Grafični prikaz razlike med polimeri z oblikovnim spominom v primerjavi z polimeri, ki omogočajo spreminjanje oblike (CAN) [16]	21
Slika 11: Mehanizmi varjenja termoplastov, duroplastov in vitrimerov [18]	24
Slika 12: Osnovne medfazne interakcije polimerov (A-I) in energije posameznih vezi (J) [18]	25
Slika 13: Postopek in mehanizem varjenja vitrimerov na osnovi transestrifikacije [18]	26
Slika 14: Kemija, fizika in mehanika loma varjenih vitrimerov [18]	27
Slika 15: Postopki za izboljšanje lastnosti varjenih vitrimerov [18]	29
Slika 16: Metode preskušanja za oceno trdnosti in/ali žilavosti varjenih vitrimerov [18]	30
Slika 17: Načini odpovedi varjenih vitrimerov [18]	32
Slika 18: MMAM epruveta PP-g-MAH + 20 % CF in ABS-g-MAH (levo) ter PP-v + 20 % CF in ABS-v (desno)	37
Slika 19: Nezdostna adhezija PP na ABS (desna epruveta)	37
Slika 20: 3D-tisk epruvete za upogibni test na podlogo z lepilnim trakom	38
Slika 21: Epruveta za test adhezije pred toplotno obdelavo (levo) in po toplotni obdelavi (desno) štirih ur pri temperaturi 150 °C in osmih ur pri temperaturi 120 °C	39
Slika 22: Epruveta za test adhezije pred toplotno obdelavo (levo) in po toplotni obdelavi (desno) 24 ur pri temperaturi 100 °C	40
Slika 23: Podrobnejša primerjava spektrov v območju 1256 cm ⁻¹	48
Slika 24: Podrobnejša primerjava spektrov v območju 1609 cm ⁻¹	48
Slika 25: Podrobnejša primerjava spektrov v območju 3360–3396 cm ⁻¹	49
Slika 26: Primerjava FTIR-spektrov vzorcev PP	50
Slika 27: Primerjava FTIR spektrov vzorca ABS-g-MAH in ABS-v	51
Slika 28: Podrobnejša primerjava spektrov v območju 1245 cm ⁻¹	52
Slika 29: Rezultati upogibne trdnosti adhezije med PP in ABS	58
Slika 30: Ostanki ABS na PP po testu adhezije pri 30-kratni povečavi (levo) in 100-kratni povečavi (desno)	59
Slika 31: Ostanki PP na ABS po testu adhezije pri 30-kratni povečavi (levo) in 1000-kratni povečavi (desno)	59

Slika 32: Stična površina PP in ABS po staranju 24 ur pri temperaturi 100 °C (30-kratna povečava)	60
Slika 33: TGA termogram vzorca PP-g-MAH	76
Slika 34: TGA termogram vzorca PP-v (0,25 DGEBA)	76
Slika 35: TGA termogram vzorca PP-v (0,5 DGEBA)	77
Slika 36: TGA termogram vzorca PP-v (1,0 DGEBA)	77
Slika 37: TGA termogram vzorca PP-g-MAH + 20 % CF	77
Slika 38: TGA termogram vzorca PP-v + 20 % CF	78
Slika 39: TGA termogram vzorca ABS-g-MAH	78
Slika 40: TGA termogram vzorca ABS-v	78
Slika 41: DSC termogram vzorca PP-g-MAH	79
Slika 42: DSC termogram vzorca PP-v (0,25 DGEBA)	79
Slika 43: DSC termogram vzorca PP-v (0,5 DGEBA)	80
Slika 44: DSC termogram vzorca PP-v (1,0 DGEBA)	80
Slika 45: DSC termogram vzorca PP-g-MAH + 20 % CF	81
Slika 46: DSC termogram vzorca PP-v + 20 % CF	81
Slika 47: DSC termogram vzorca ABS-g-MAH	82
Slika 48: DSC termogram vzorca ABS-v	82
Slika 49: DMA termogram vzorca PP-g-MAH	83
Slika 50: DMA termogram vzorca PP-v (0,25 DGEBA)	83
Slika 51: DMA termogram vzorca PP-v (0,5 DGEBA)	84
Slika 52: DMA termogram vzorca PP-v (1,0 DGEBA)	84
Slika 53: DMA termogram vzorca PP-g-MAH + 20 % CF	85
Slika 54: DMA termogram vzorca PP-v + 20 % CF	85
Slika 55: DMA termogram vzorca ABS-g-MAH	86
Slika 56: DMA termogram vzorca ABS-v	86
Slika 57: FTIR spekter vzorca PP-g-MAH	87
Slika 58: FTIR spekter vzorca PP-v (0,25 DGEBA)	87
Slika 59: FTIR spekter vzorca PP-v (0,5 DGEBA)	87
Slika 60: FTIR spekter vzorca PP-v (1,0 DGEBA)	88
Slika 61: FTIR spekter vzorca PP-g-MAH + 20 % CF	88
Slika 62: FTIR spekter vzorca PP-v + 20 % CF	88
Slika 63: FTIR spekter vzorca ABS-g-MAH	89
Slika 64: FTIR spekter vzorca ABS-v	89
Slika 65: Graf nateznega testa (levo) in upogibnega testa (desno) za brizgan vzorec PP-g-MAH	90
Slika 66: Graf nateznega testa (levo) in upogibnega testa (desno) za brizgan vzorec PP-v (0,25 DGEBA)	90
Slika 67: Graf nateznega testa (levo) in upogibnega testa (desno) za brizgan vzorec PP-v (0,5 DGEBA)	91
Slika 68: Graf nateznega testa (levo) in upogibnega testa (desno) za brizgan vzorec PP-v (1,0 DGEBA)	91
Slika 69: Graf nateznega testa (levo) in upogibnega testa (desno) za brizgan vzorec PP-g-MAH + 20 % CF	92

Slika 70: Graf nateznega testa (levo) in upogibnega testa (desno) za brizgan vzorec PP-v + 20 % CF	92
Slika 71: Graf upogibnega testa za namen vrednotenja adhezije na spoju 3D tiskanega materiala PP-g-MAH + 20 % CF in ABS-g-MAH pred staranjem (levo) in po staranju (desno)	93
Slika 72: Graf upogibnega testa za namen vrednotenja adhezije na spoju 3D tiskanega materiala PP-v + 20 % CF in ABS-v pred staranjem (levo) in po staranju (desno)	93
Slika 73: Graf upogibnega testa 3D tiskanega vzorca ABS-g-MAH, kjer prvih 5 meritev od leve proti desni predstavljajo vertikalno tiskane epruvete, ostalih 5 meritev pa predstavlja horizontalno tiskane epruvete	94
Slika 74: Graf upogibnega testa 3D tiskanega vzorca ABS-v horizontalno tiskanih epruvet (levo) in vertikalno tiskanih epruvet (desno)	94
Slika 75: Graf nateznega testa 3D tiskanega vzorca ABS-g-MAH (prvih 5 meritev od leve proti desni) in ABS-v (ostalih 5 meritev)	95

SEZNAM TABEL

Tabela 1: Primerjava absorpcije vode in vlage pri 23 °C med različnimi komercialno dostopnimi polimeri [31]	10
Tabela 2: Oznaka vzorcev ter njihova kemijska sestava	33
Tabela 3: Recepture vzorcev	34
Tabela 4: Parametri ekstrudiranja	34
Tabela 5: Parametri brizganja	35
Tabela 6: Procesni parametri za pripravo filamenta	35
Tabela 7: Procesni parametri 3D-tiska za izdelavo standardnih epruвет	36
Tabela 8: Rezultati TGA-analize	43
Tabela 9: Rezultati DSC analize za materiale PP	44
Tabela 10: Rezultati DSC-analize za materiale ABS	45
Tabela 11: Rezultati DMA-analize	46
Tabela 12: Rezultati meritev MFI	53
Tabela 13: Rezultati nateznega testa	54
Tabela 14: Rezultati upogibnega testa – brizgani vzorci	55
Tabela 15: Rezultati upogibnega testa – 3D tiskani vzorci	56
Tabela 16: Rezultati testa udarne in zarezne udarne žilavosti po Charpyju	57

SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV

% - odstotek
°C - stopinj celzija
 $Zn(acac)_2$ - cink acetil acetanoat
 N_2 - dušik
 O_2 - kisik
 E' - dinamični E modul
 E'' - modul izgub
 $\tan \delta$ - faktor dušenja
 m - masa (g)
 GD - stopnja graftiranja (%)
 n - množina (mol)
 M - molska masa (g/mol)
 x - razmerje (l)
 T_d - temperatura degradacije (°C)
 ΔY - ostanek po razpadu (%)
 T_m - temperatura taljenja (°C)
 T_c - temperatura kristalizacije (°C)
 T_g - temperatura steklastega prehoda (°C)
 ΔH_m - entalpija taljenja (J/g)
 ΔH_c - entalpija kristalizacije (J/g)
 ΔC_p - specifična toplotna kapaciteta (J/gK)
C-H - vez ogljik-vodik
O-H - vez kisik-vodik
C=O - karbonilna vez ogljik-kisik
C=C - karbonilna vez ogljik-ogljik
C-C - vez ogljik-ogljik
C-O-C - etrska skupina
 $C\equiv N$ - nitrilna vez
R-COO-R' - estrska skupina

SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC

PP - Polipropilen
ABS - Akrilonitril butadien stiren
AM - Dodajalna izdelava (ang. Additive Manufacturing)
MMAM - Več-materialna dodajalna izdelava (ang. Multi-material Additive Manufacturing)
CF - Ogljikova vlakna (ang. Carbon Fiber)
DCC - Dinamična kovalentna kemija (ang. Dynamic Covalent Chemistry)
MEX - Ekstruzija materiala (ang. Material Extrusion)
MEX-AM - Dodajalna izdelava z ekstruzijo materiala (ang. Material Extrusion Additive Manufacturing)
3D - Tridimenzionalno
DED - Nalaganje z usmerjeno energijo (ang. Directed Energy Deposition)
BJT - Kapljično nanašanje veziva (ang. Binder Jetting)
MJT - Kapljično nanašanje materiala (ang. Material Jetting)
PBF - Spajanje v praškasti postelji (ang. Powder Bed Fusion)
SHL - Laminacija polimerov (ang. Sheet Lamination)
VPP - Fotopolimerizacija v kadi (ang. Vat Polymerization)
CAN - Kovalentno prilagodljiva mreža (ang. Covalent Adaptable Network)
MAH - Malein anhidrid
PP-g-MAH - Polipropilen graftiran z malein anhidridom
ABS-g-MAH - Akrilonitril butadien stiren graftiran z malein anhidridom
PP-v - Vitrimer polipropilena
ABS-v - Vitrimer akrilonitril butadien stirena
DSC - Diferenčna dinamična kalorimetrija (ang. Dynamic Scanning Calorimetry)
DMA - Dinamična mehanska analiza (ang. Dynamic Mechanical Analysis)
TGA - Termogravimetrična analiza (ang. Thermogravimetric Analysis)
FTIR - Fourierjeva infrardeča spektroskopija (ang. Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
MFI - Mejenje indeksa tečenja (ang. Melt Flow Index)
FDM - Ciljno nalaganje taline (ang. Fused Deposition Modeling)
CAD - Računalniško generiran dizajn (ang. Computer Aided Design)
PLA - Polimlečna kislina
PET - Polietilen teraftalat
PC - Polikarbonat
PS - Polistiren
PES - Polietersulfon
PBT - Polibutilen teraftalat
PE - Polietilen
LDPE - Polietilen nizke gostote
HDPE - Polietilen visoke gostote
UHMWPE - Polietilen ultra visoke molekulske mase (ang. Ultra High Molecular Weight Polyethylene)

PTFE - politetrafluoroetilen

DA - Diels-Alder

CNT - Ogljikova nanocjevka (ang. Carbon Nanotube)

AFM - Mikroskopija z atomsko silo (ang. Atomic Force Microscopy)

DGEBA - Bisfenol A diglicidil eter

L/D - Razmerje med dolžino in premerom (ang. Length to Diameter ratio)

DCP - Dikumil peroksid

ISO - International Standard Organisation

ASTM - American Society for Testing and Materials

ATR - Metoda oslabiljenega popolnega odboja (ang. Attenuated Total Reflection)

FTPO - Fakulteta za tehnologijo polimerov

PRILOGE

Priloga 1: Enačbe za preračun mase posameznih komponent potrebnih za pripravo vzorcev

Izračun mase MAH:

$$m(MAH) = \frac{m(\text{granulat})}{100} \times GD \quad (1),$$

pri čemer je:

- $m(MAH)$ - masa malein anhidrida (g),
- $m(\text{granulat})$ - masa granulata (g),
- GD - stopnja graftiranja (%).

Izračun množine MAH:

$$n(MAH) = \frac{m(MAH)}{M(MAH)} \quad (2),$$

pri čemer je:

- $n(MAH)$ - množina malein anhidrida (mol),
- $m(MAH)$ - masa malein anhidrida (g),
- $M(MAH)$ - molska masa malein anhidrida (g/mol).

Izračun množine DGEBA:

$$n(DGEBA) = n(MAH) \times x(DGEBA) \quad (3),$$

pri čemer je:

- $n(DGEBA)$ - množina bisfenol A diglicidil etra (mol),
- $n(MAH)$ - množina malein anhidrida (mol),
- $x(DGEBA)$ - razmerje DGEBA:MAH (/).

Izračun množine $Zn(acac)_2$:

$$n(Zn(acac)_2) = n(MAH) \times x(Zn(acac)_2) \quad (4),$$

pri čemer je:

- $n(Zn(acac)_2)$ - množina cink acetil acetanoata (mol),
- $n(MAH)$ - množina malein anhidrida (mol),
- $x(Zn(acac)_2)$ - razmerje $Zn(acac)_2$:MAH (/).

Izračun mase DGEBA:

$$m(DGEBA) = n(DGEBA) \times M(DGEBA) \quad (5),$$

pri čemer je:

- m (DGEBA) - masa malein anhidrida (g),
- n (DGEBA) - množina malein anhidrida (mol),
- M (DGEBA) - molska masa malein anhidrida (g/mol).

Izračun mase $Zn(acac)_2$:

$$m(Zn(acac)_2) = n(Zn(acac)_2) \times M(Zn(acac)_2) \quad (6),$$

pri čemer je:

- m ($Zn(acac)_2$) - masa cink acetil acetanoata (g),
- n ($Zn(acac)_2$) - množina cink acetil acetanoata (mol),
- M ($Zn(acac)_2$) - molska masa cink acetil acetanoata (g/mol).

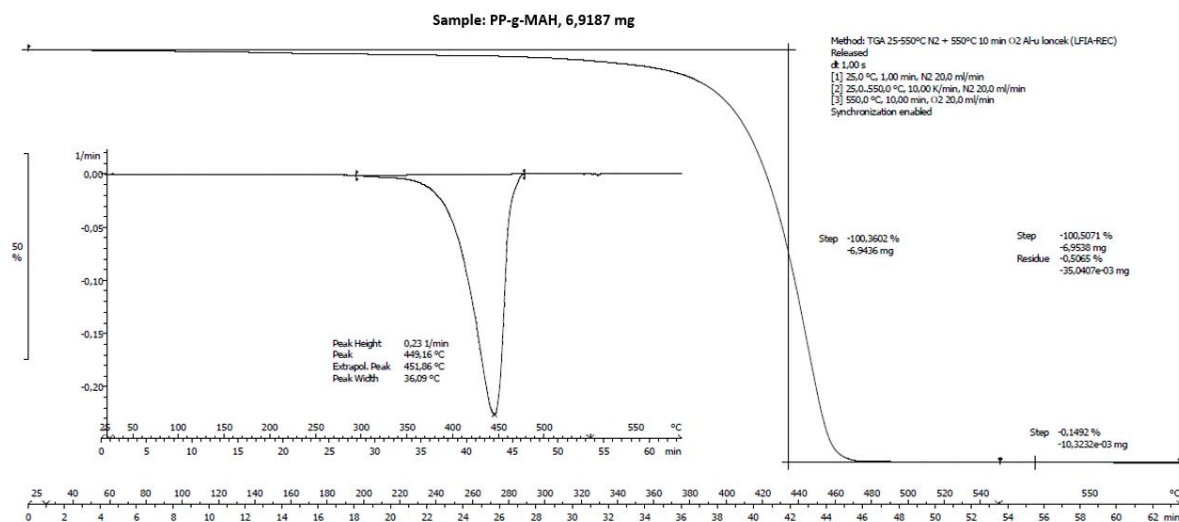
Izračun mase CF:

$$m(CF) = m(\text{granulat}) \times x(CF) \quad (7),$$

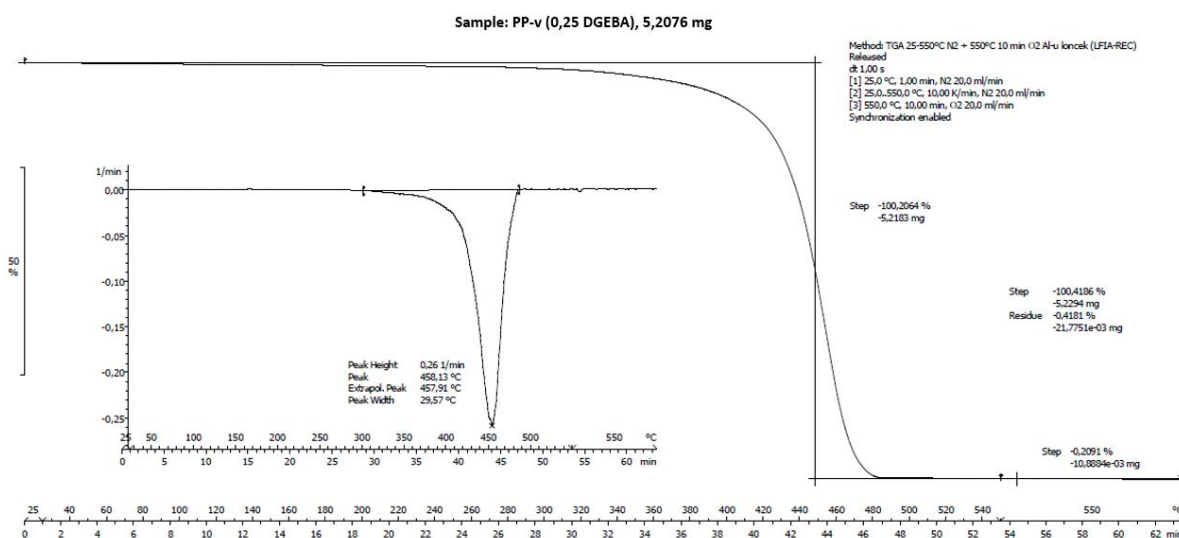
pri čemer je:

- m (CF) - masa ogljikovih vlaken (g),
- m (granulat) - masa granulata (g),
- x (CF) - delež ogljikovih vlaken (%).

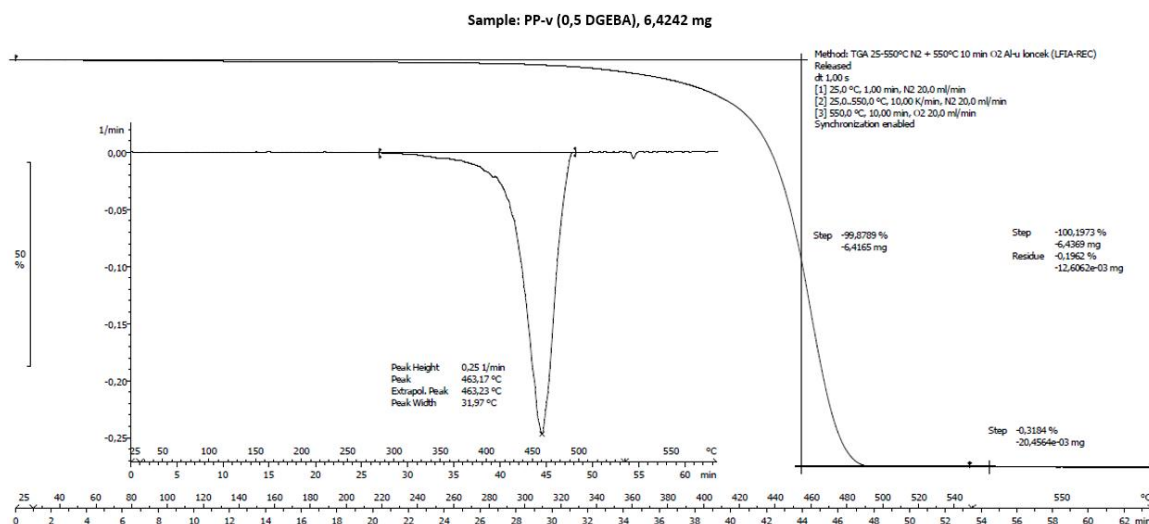
Priloga 2: TGA termogrami



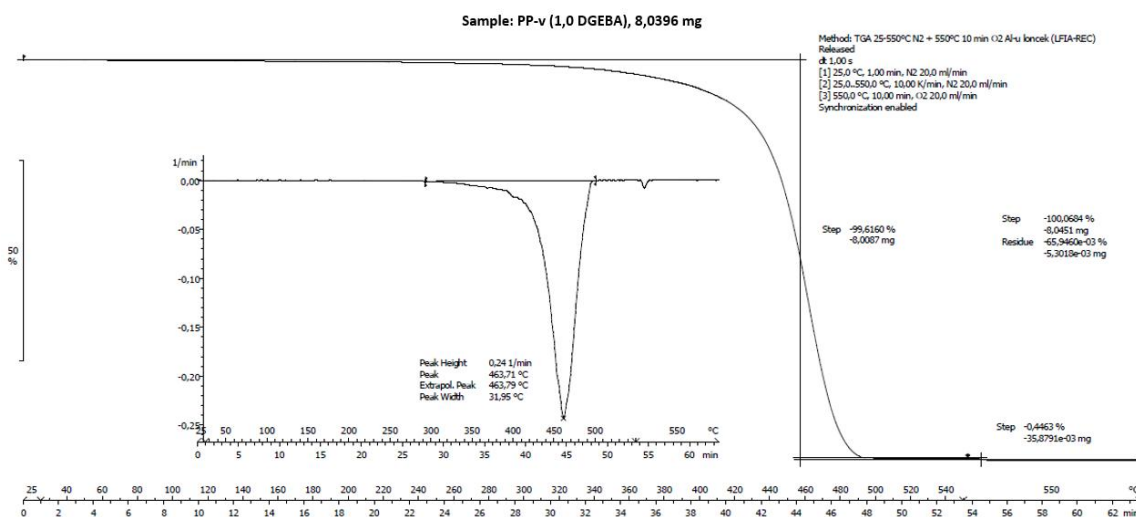
Slika 33: TGA termogram vzorca PP-g-MAH



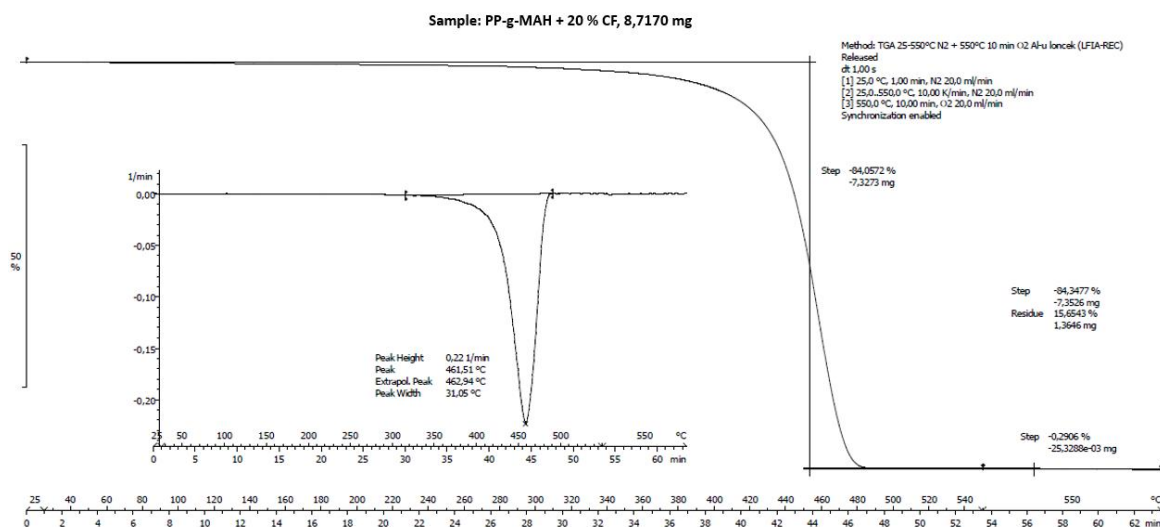
Slika 34: TGA termogram vzorca PP-v (0,25 DGEBA)



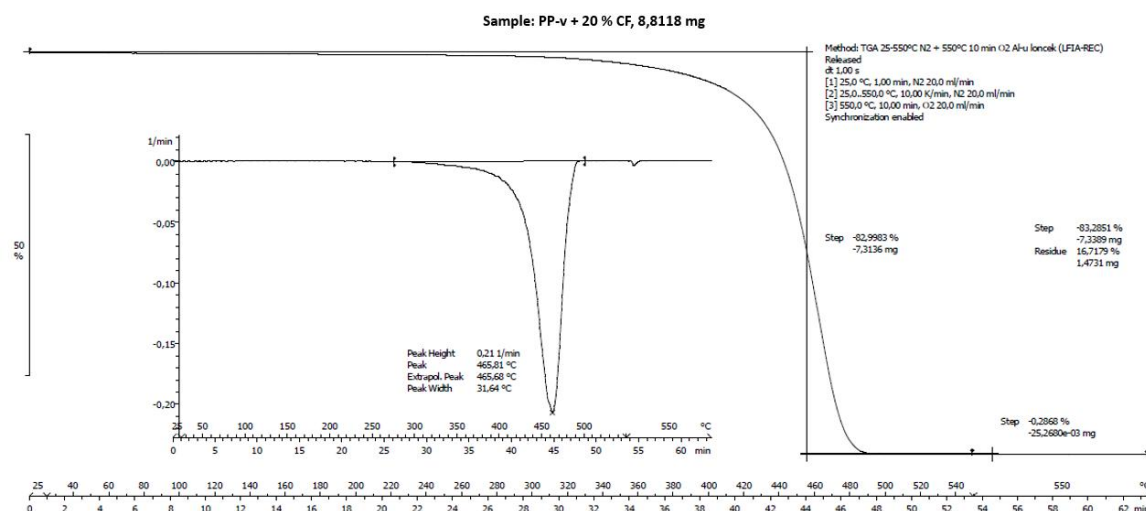
Slika 35: TGA termogram vzorca PP-v (0,5 DGEBA)



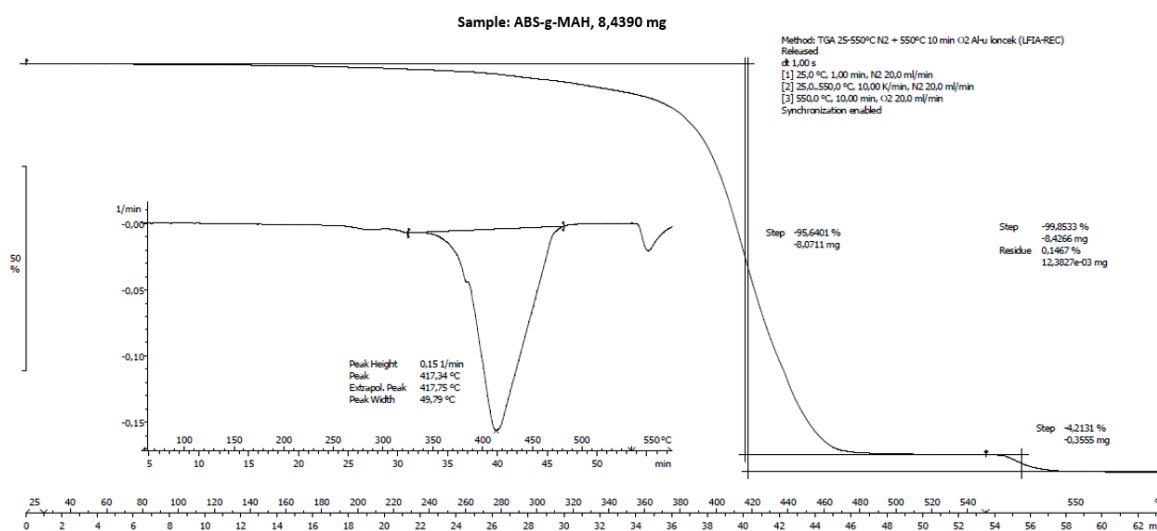
Slika 36: TGA termogram vzorca PP-v (1,0 DGEBA)



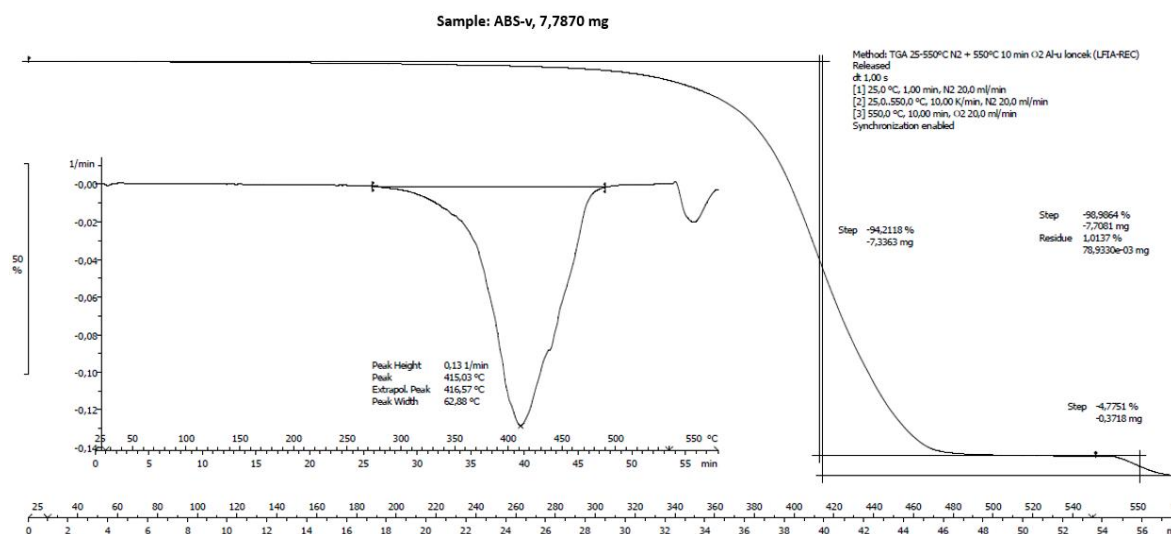
Slika 37: TGA termogram vzorca PP-g-MAH + 20 % CF



Slika 38: TGA termogram vzorca PP-v + 20 % CF

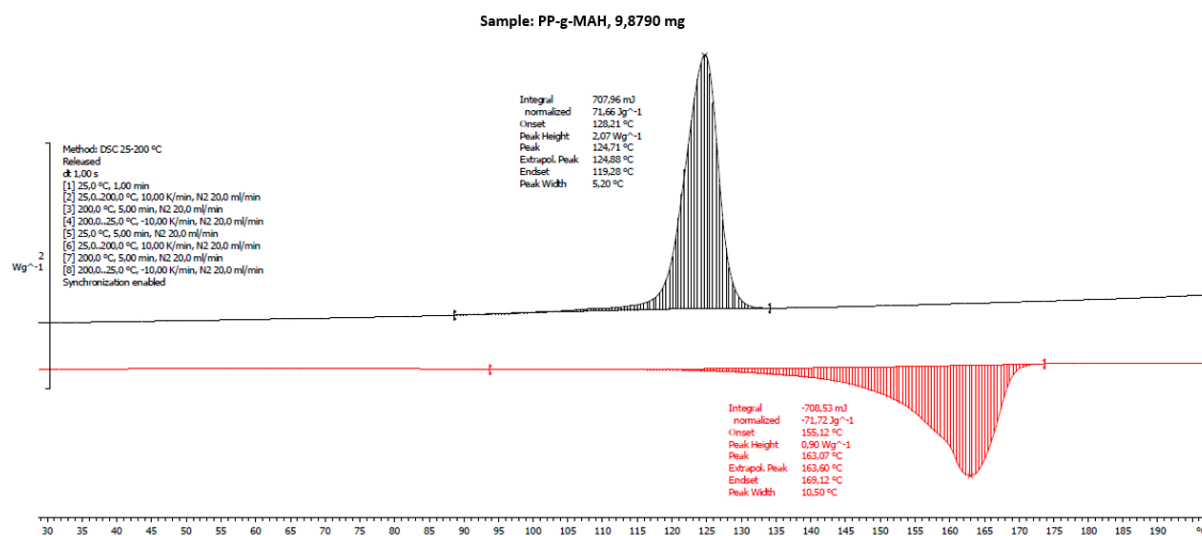


Slika 39: TGA termogram vzorca ABS-g-MAH

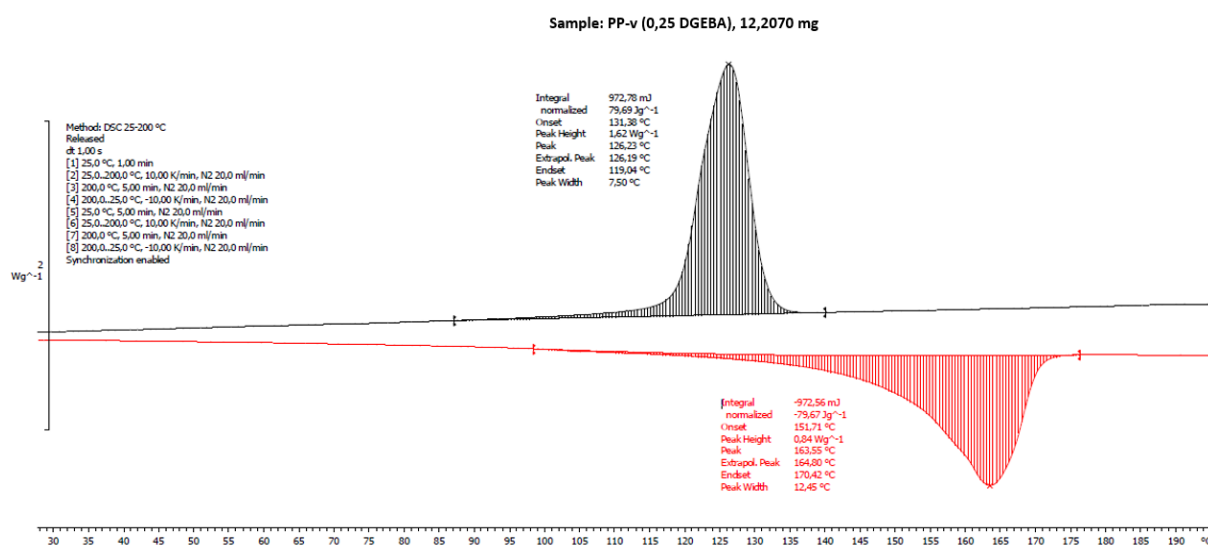


Slika 40: TGA termogram vzorca ABS-v

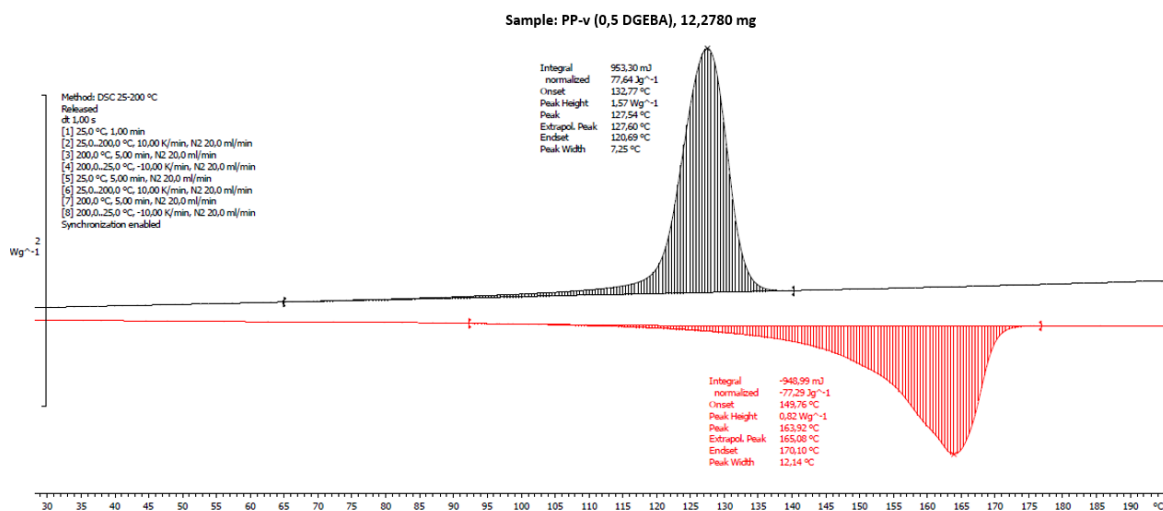
Priloga 3: DSC termogrami



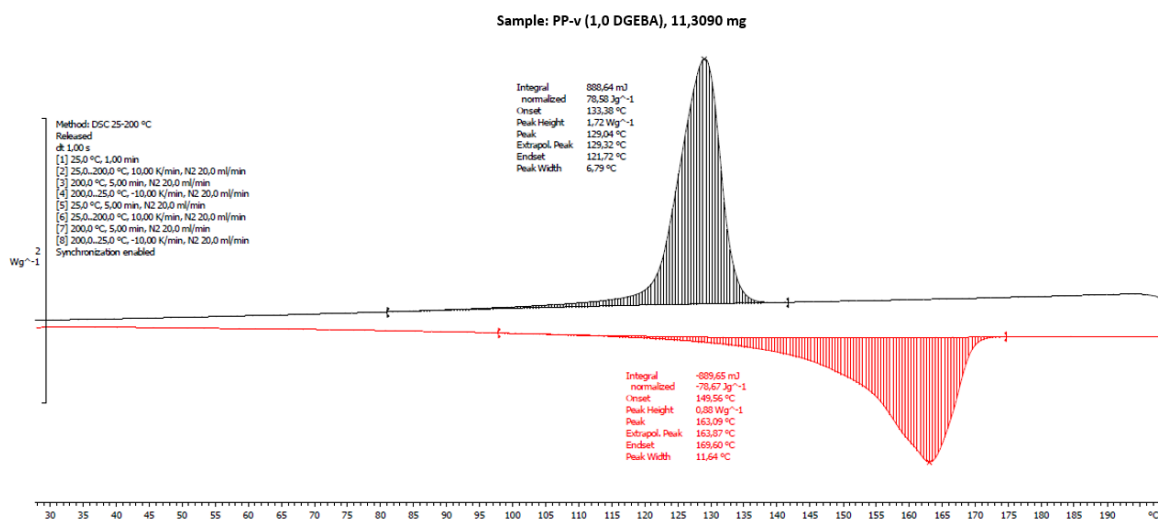
Slika 41: DSC termogram vzorca PP-g-MAH



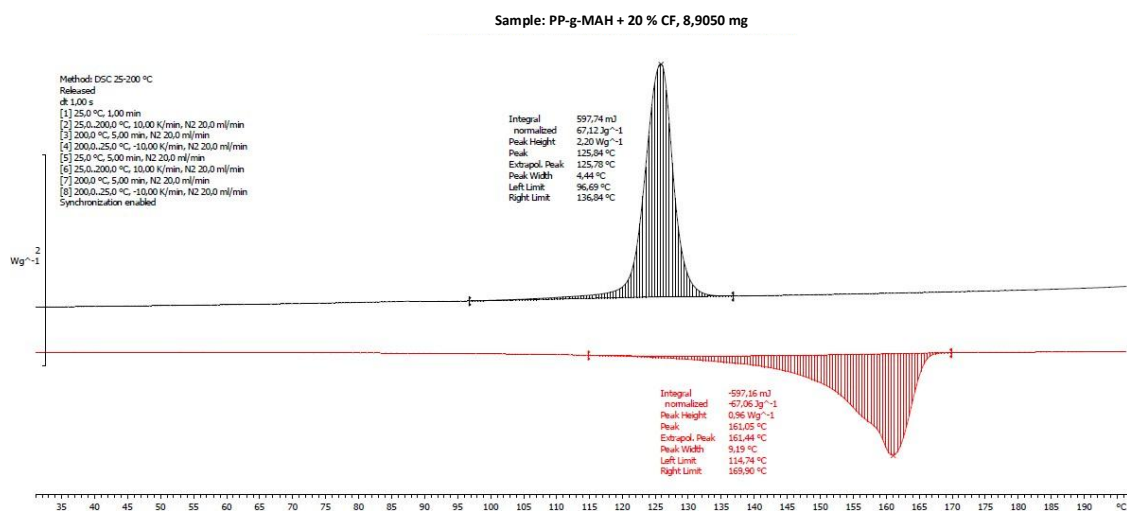
Slika 42: DSC termogram vzorca PP-v (0,25 DGEBA)



Slika 43: DSC termogram vzorca PP-v (0,5 DGEBA)

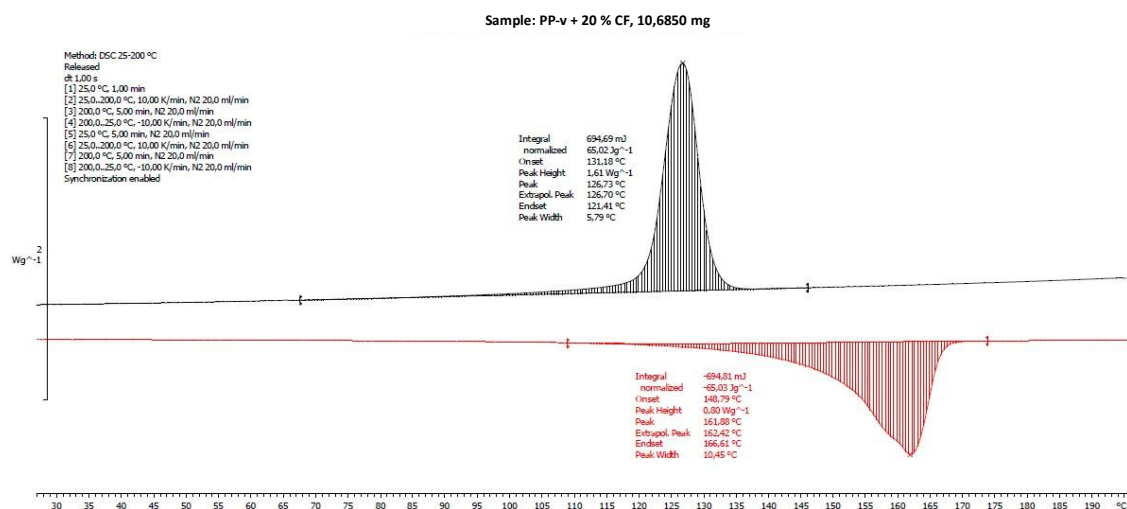


Slika 44: DSC termogram vzorca PP-v (1,0 DGEBA)



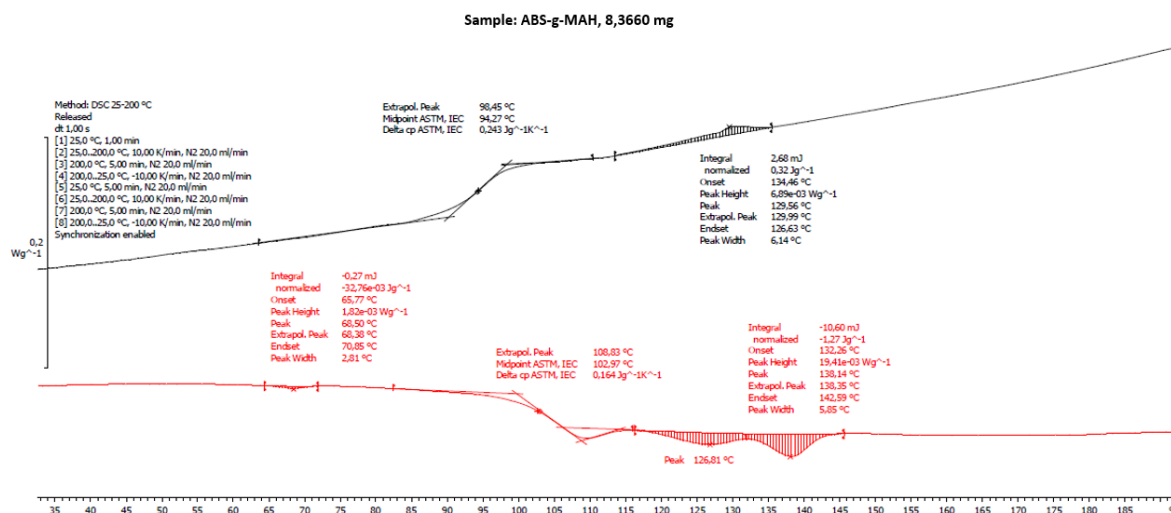
60

Slika 45: DSC termogram vzorca PP-g-MAH + 20 % CF

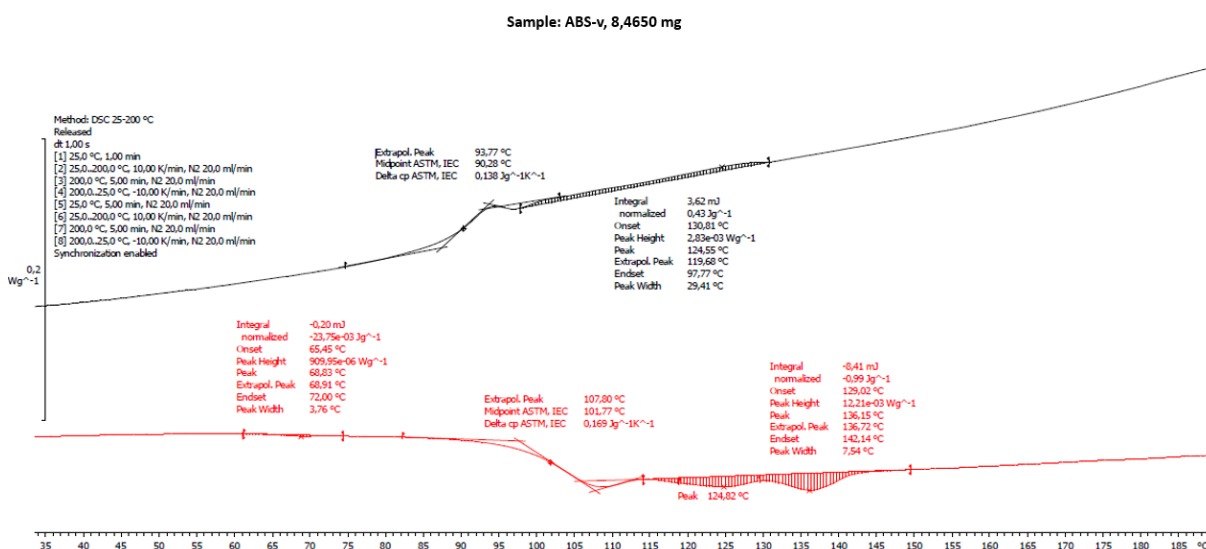


59

Slika 46: DSC termogram vzorca PP-v + 20 % CF

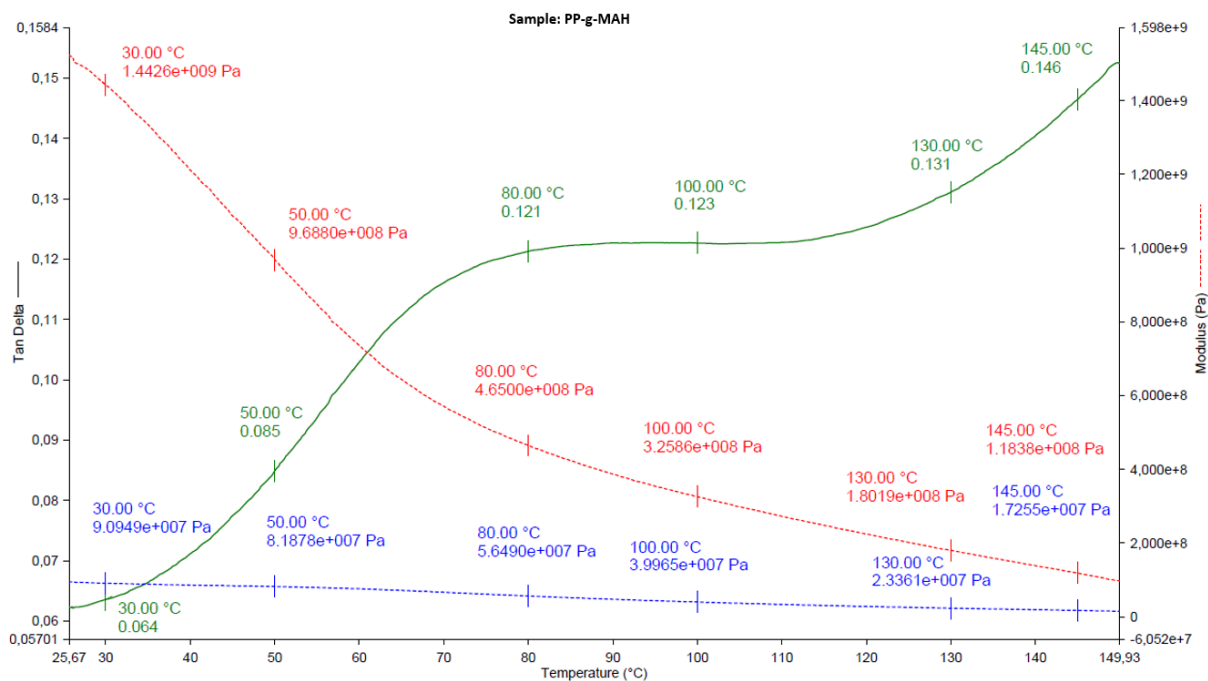


Slika 47: DSC termogram vzorca ABS-g-MAH

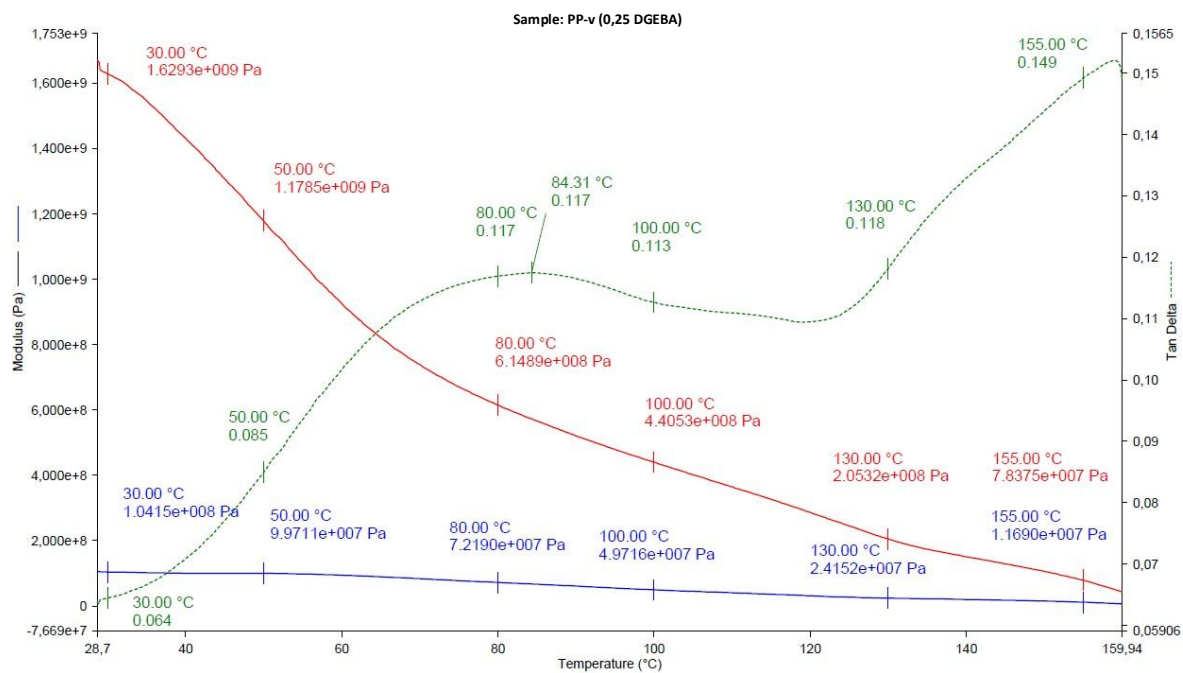


Slika 48: DSC termogram vzorca ABS-v

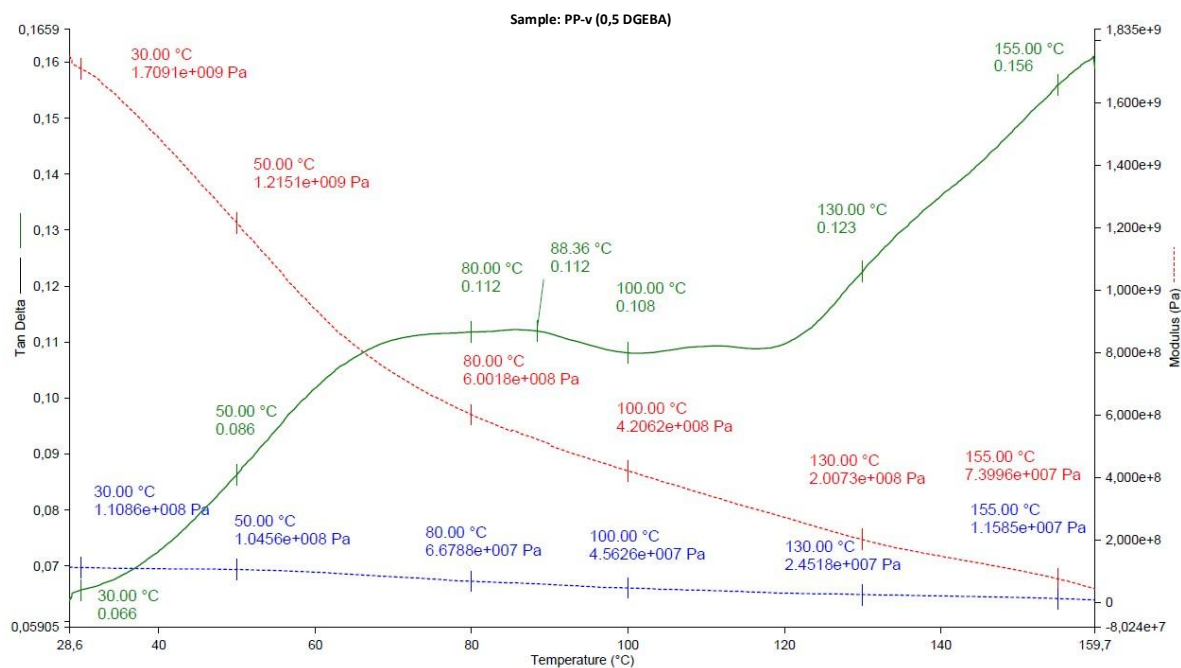
Priloga 4: DMA termogrami



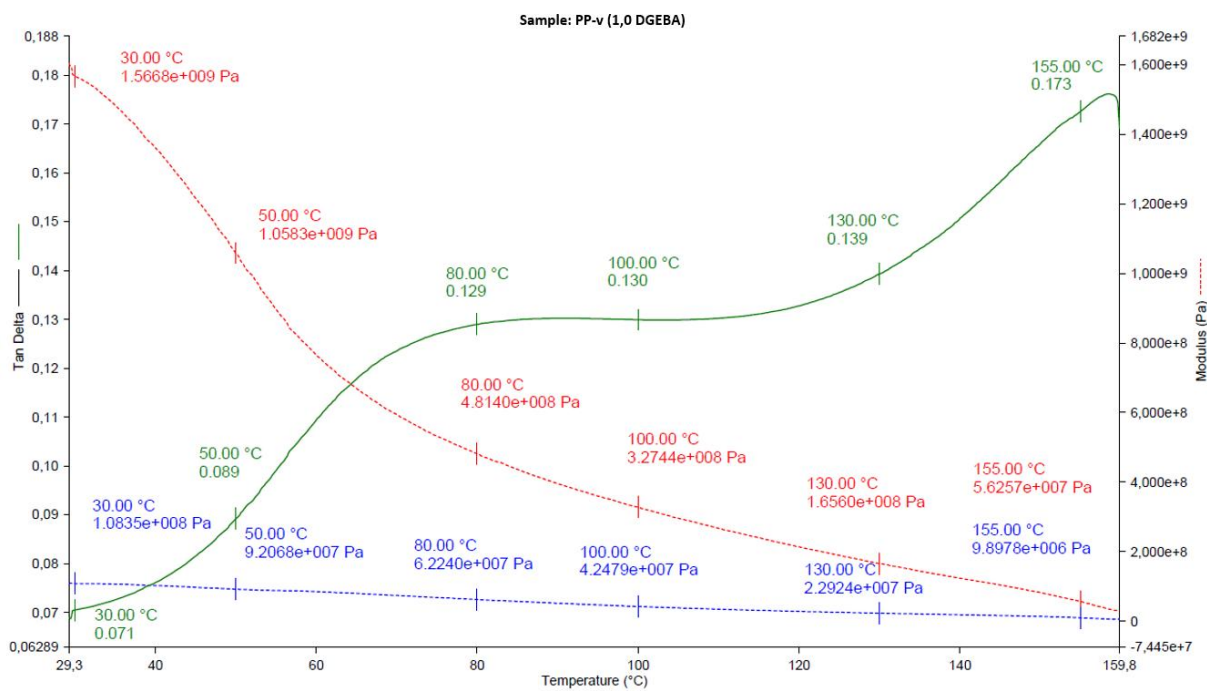
Slika 49: DMA termogram vzorca PP-g-MAH



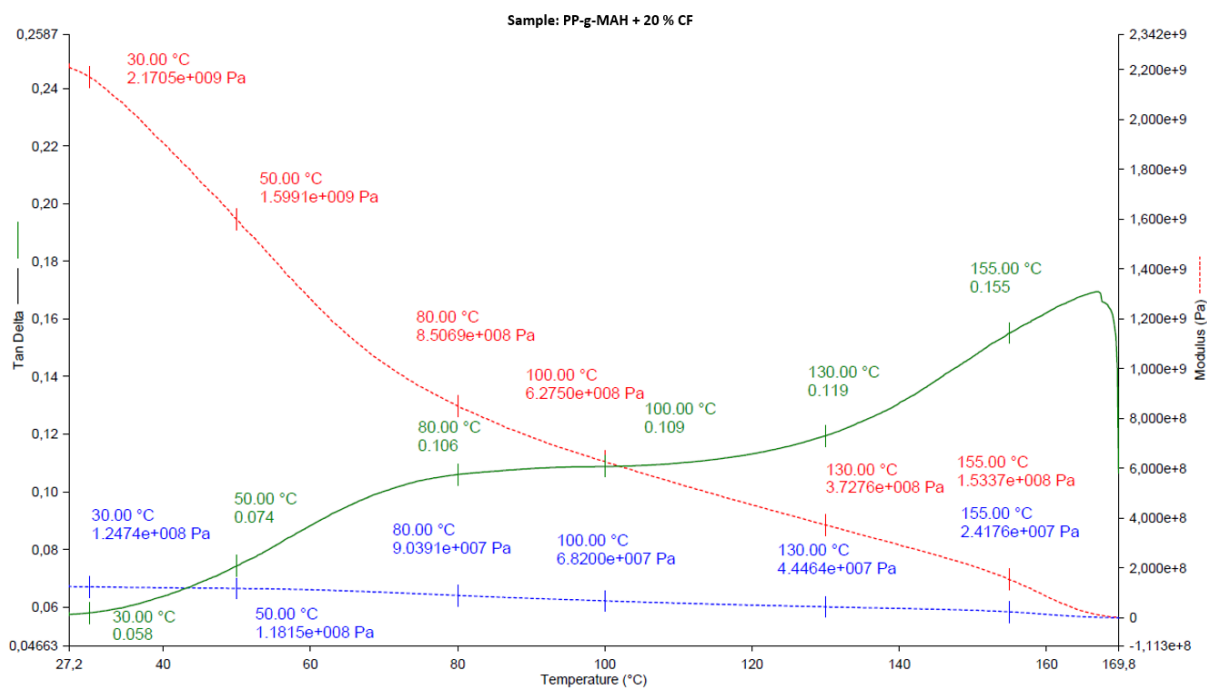
Slika 50: DMA termogram vzorca PP-v (0,25 DGEBA)



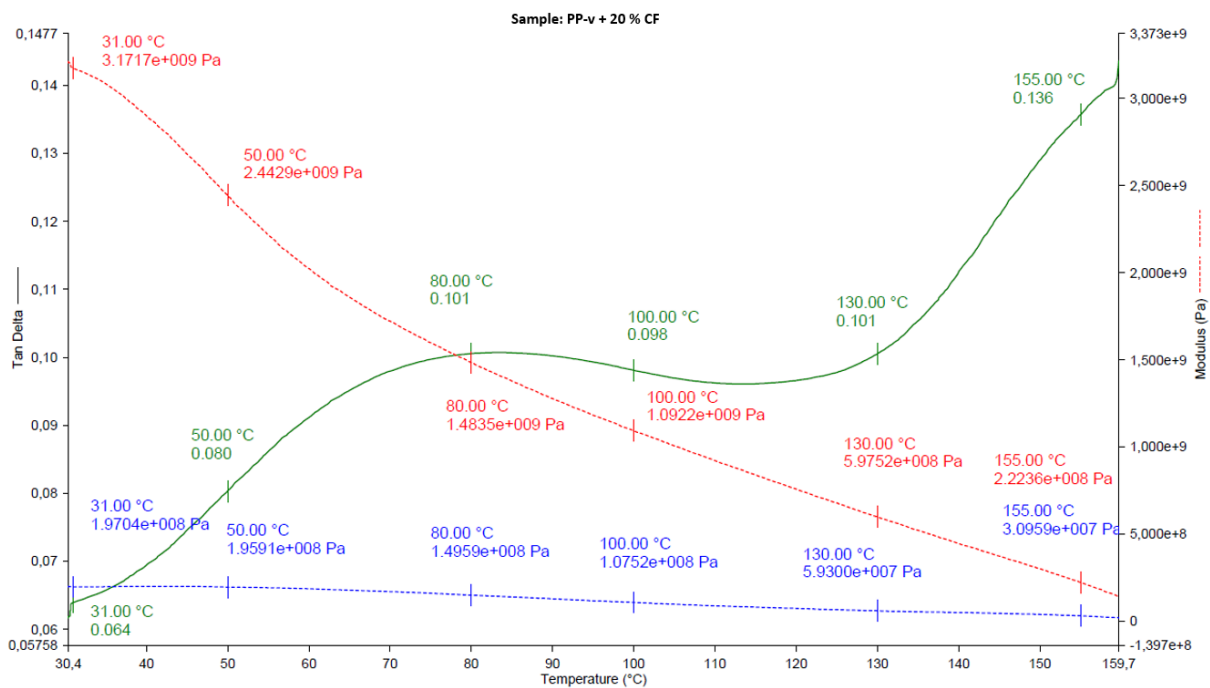
Slika 51: DMA termogram vzorca PP-v (0,5 DGEBA)



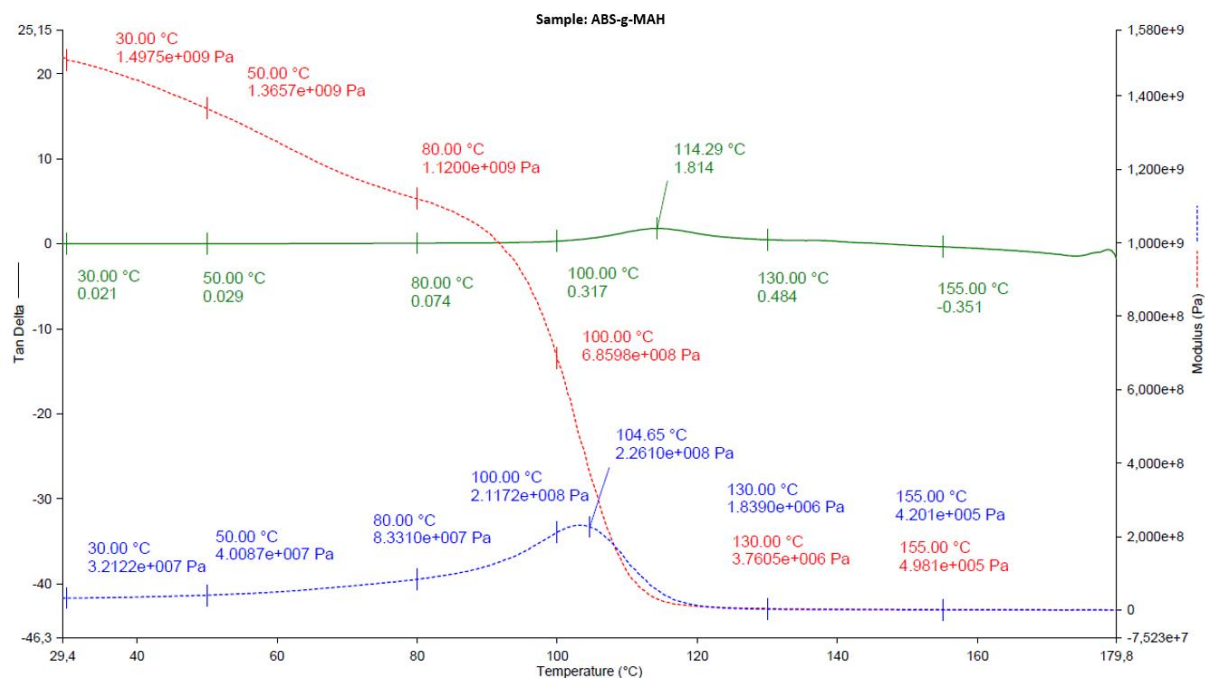
Slika 52: DMA termogram vzorca PP-v (1,0 DGEBA)



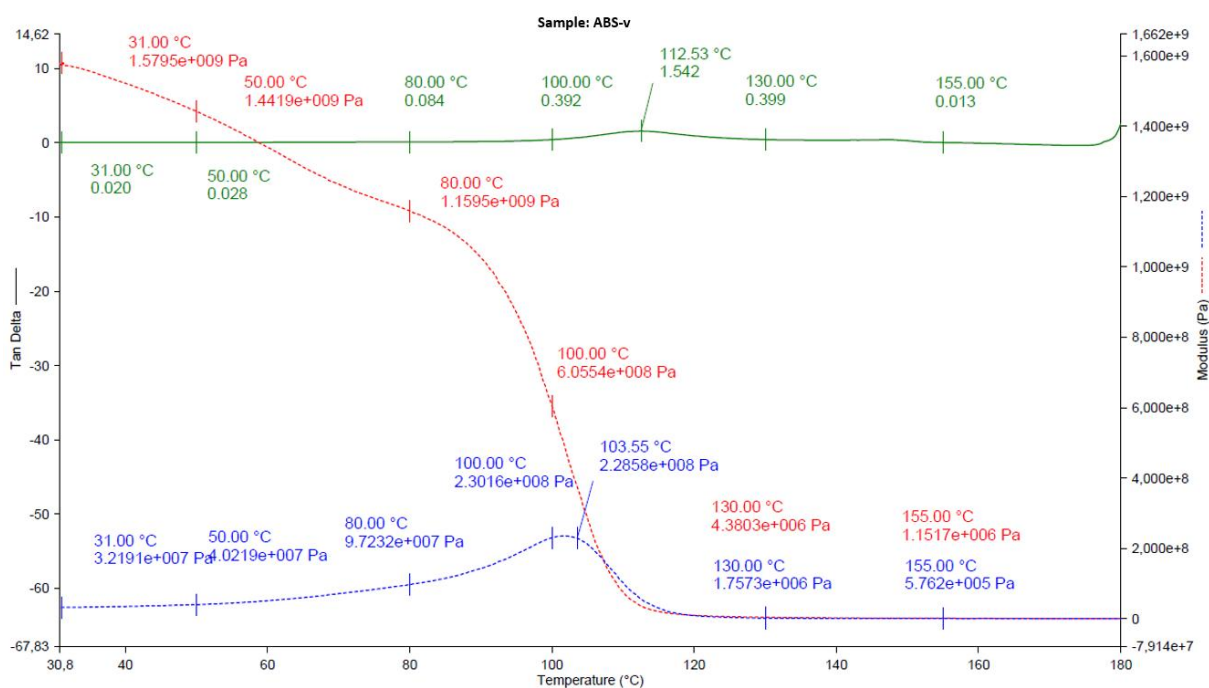
Slika 53: DMA termogram vzorca PP-g-MAH + 20 % CF



Slika 54: DMA termogram vzorca PP-v + 20 % CF

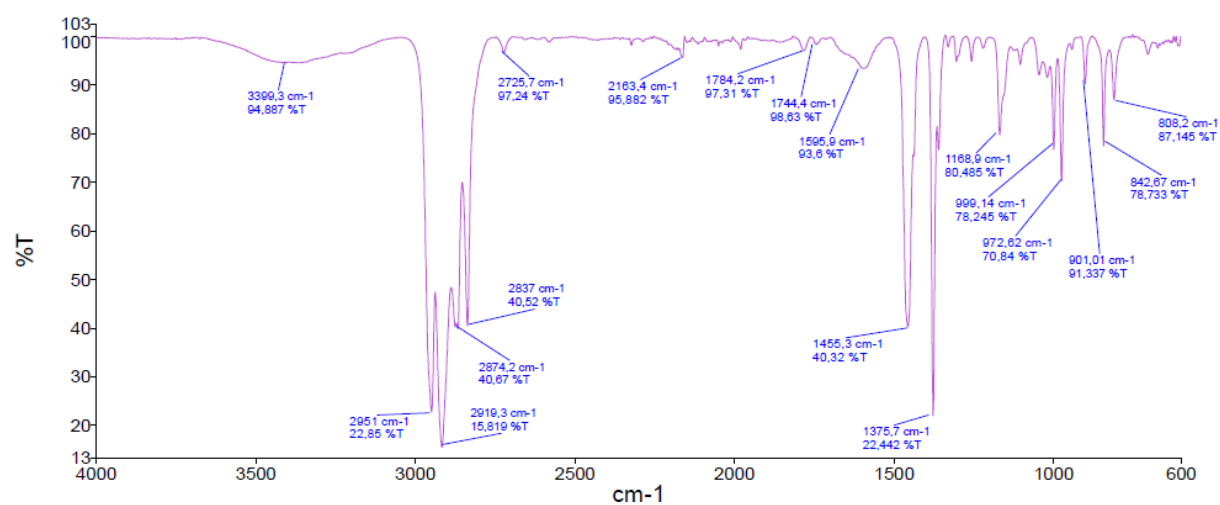


Slika 55: DMA termogram vzorca ABS-g-MAH

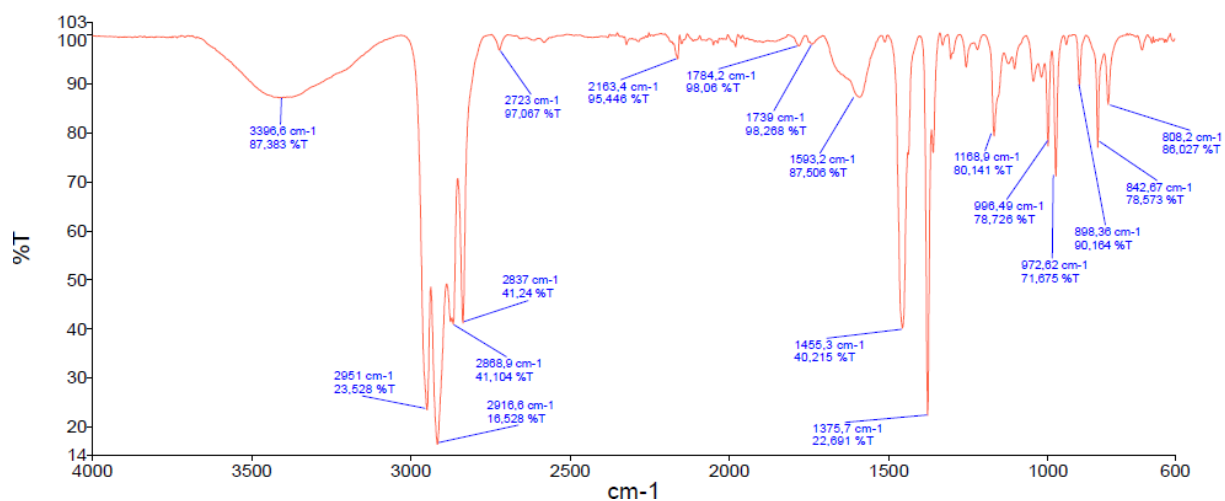


Slika 56: DMA termogram vzorca ABS-v

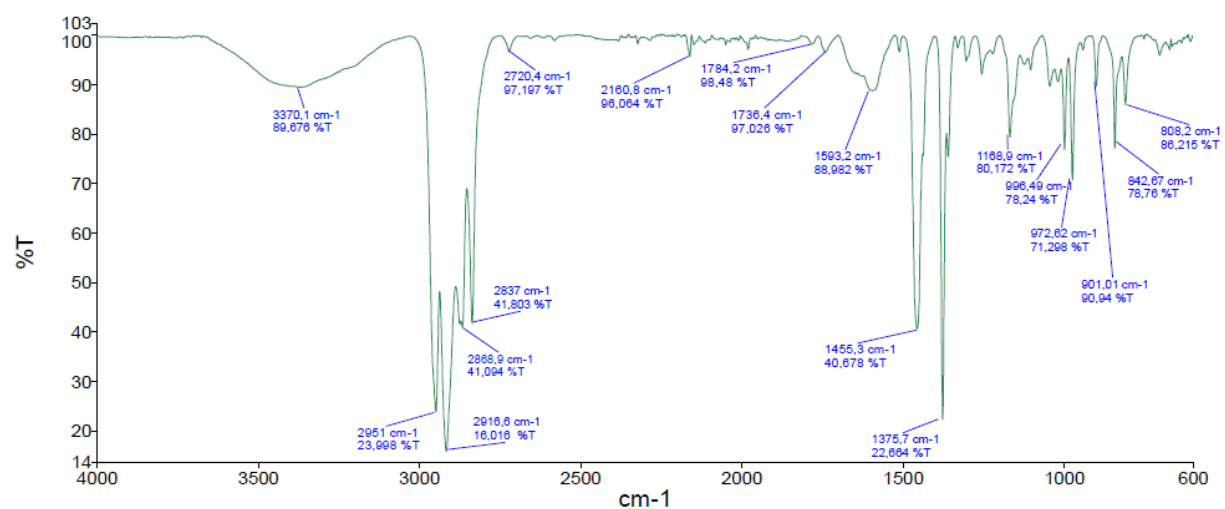
Priloga 5: FTIR spektri



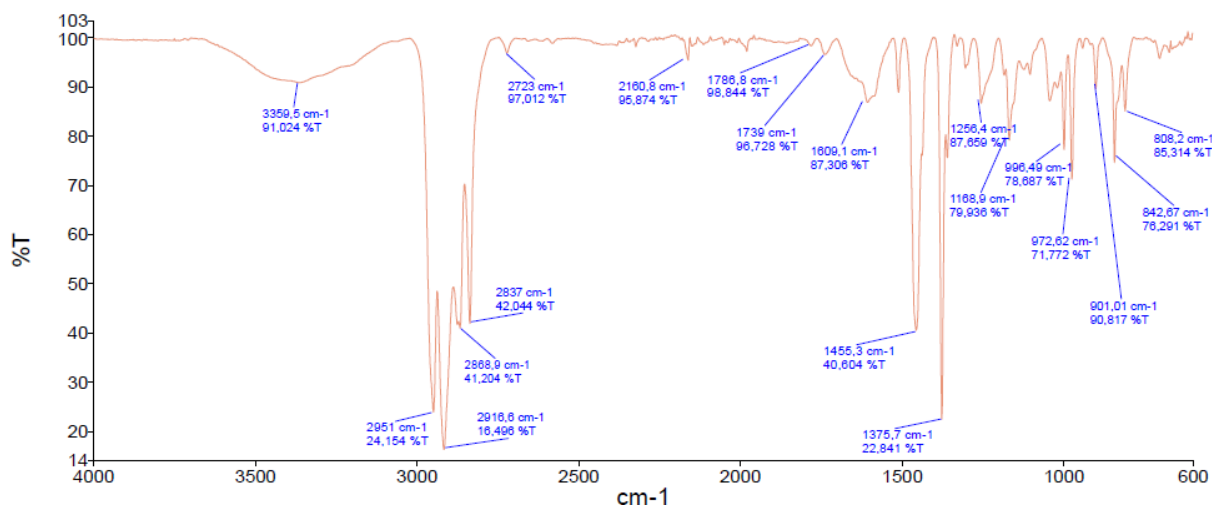
Slika 57: FTIR spekter vzorca PP-g-MAH



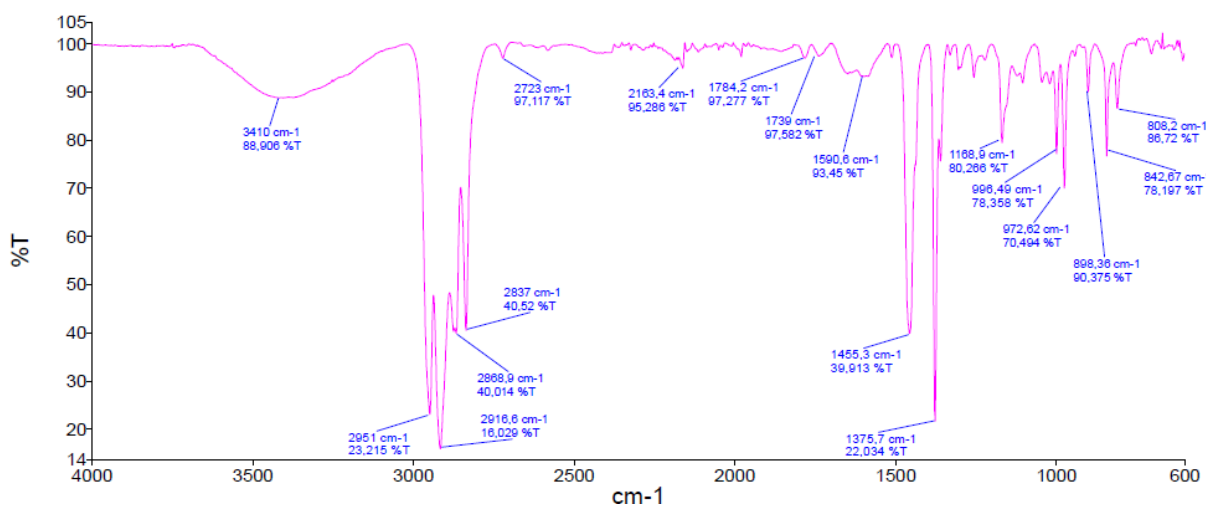
Slika 58: FTIR spekter vzorca PP-v (0,25 DGEBA)



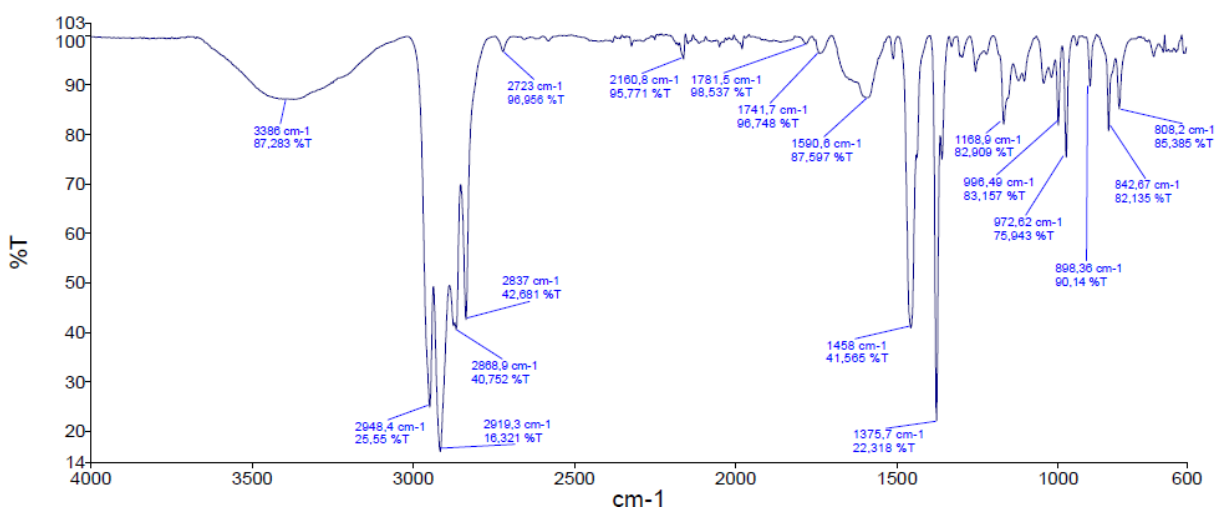
Slika 59: FTIR spekter vzorca PP-v (0,5 DGEBA)



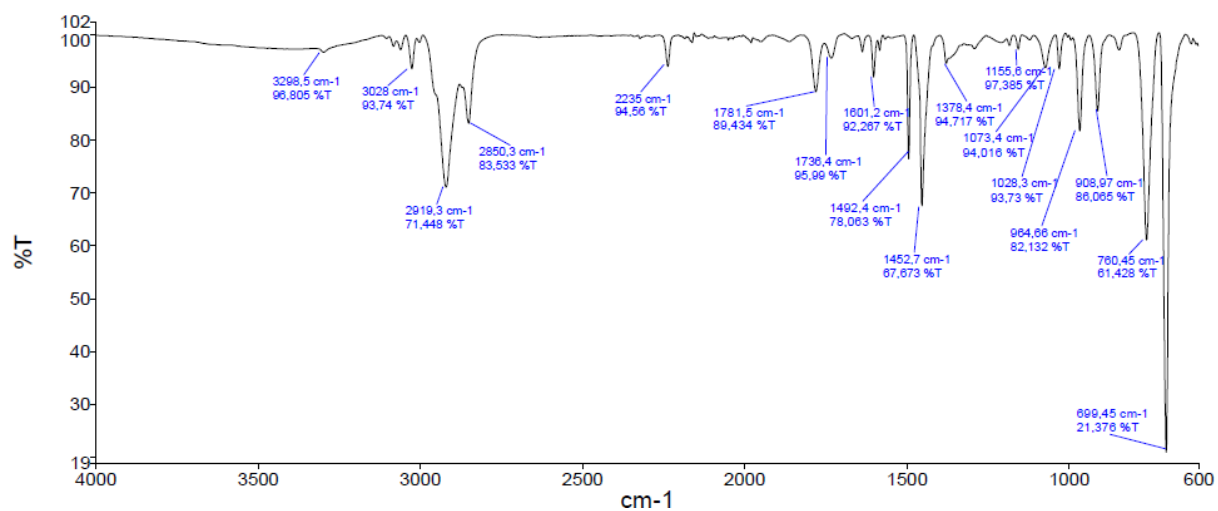
Slika 60: FTIR spekter vzorca PP-v (1,0 DGEBA)



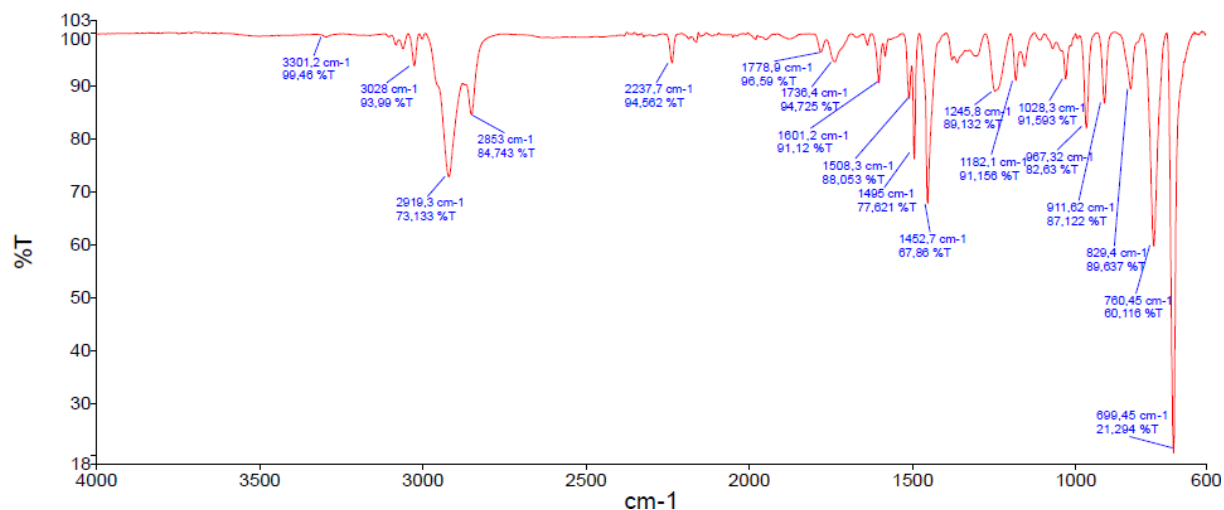
Slika 61: FTIR spekter vzorca PP-g-MAH + 20 % CF



Slika 62: FTIR spekter vzorca PP-v + 20 % CF

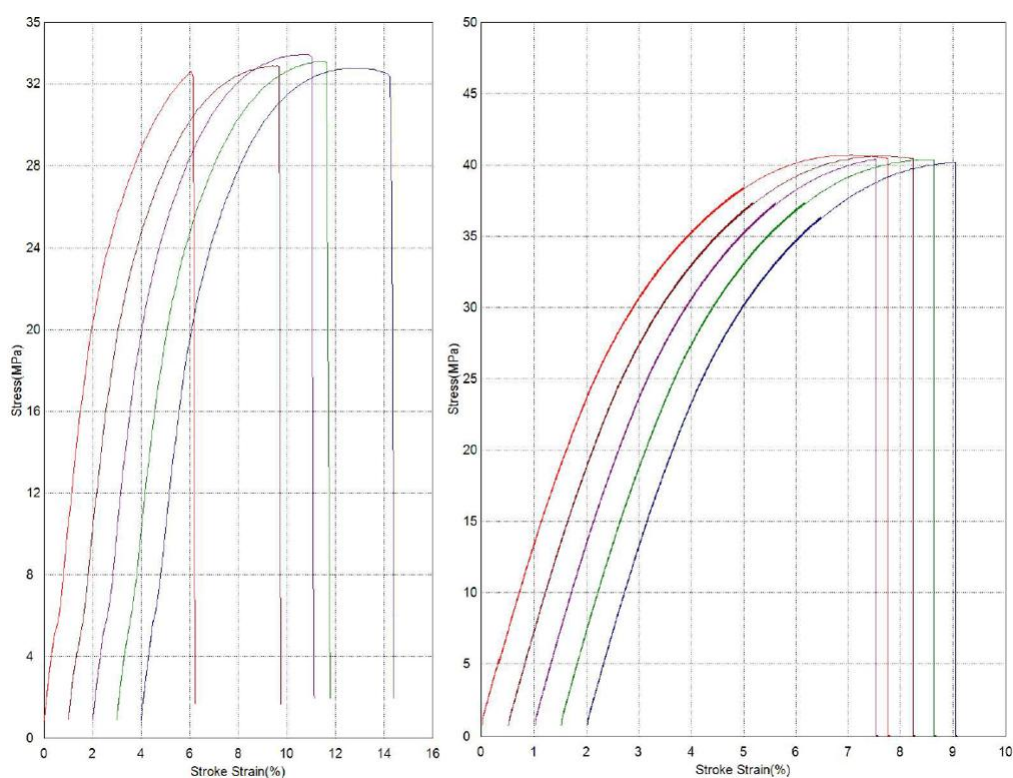


Slika 63: FTIR spekter vzorca ABS-g-MAH

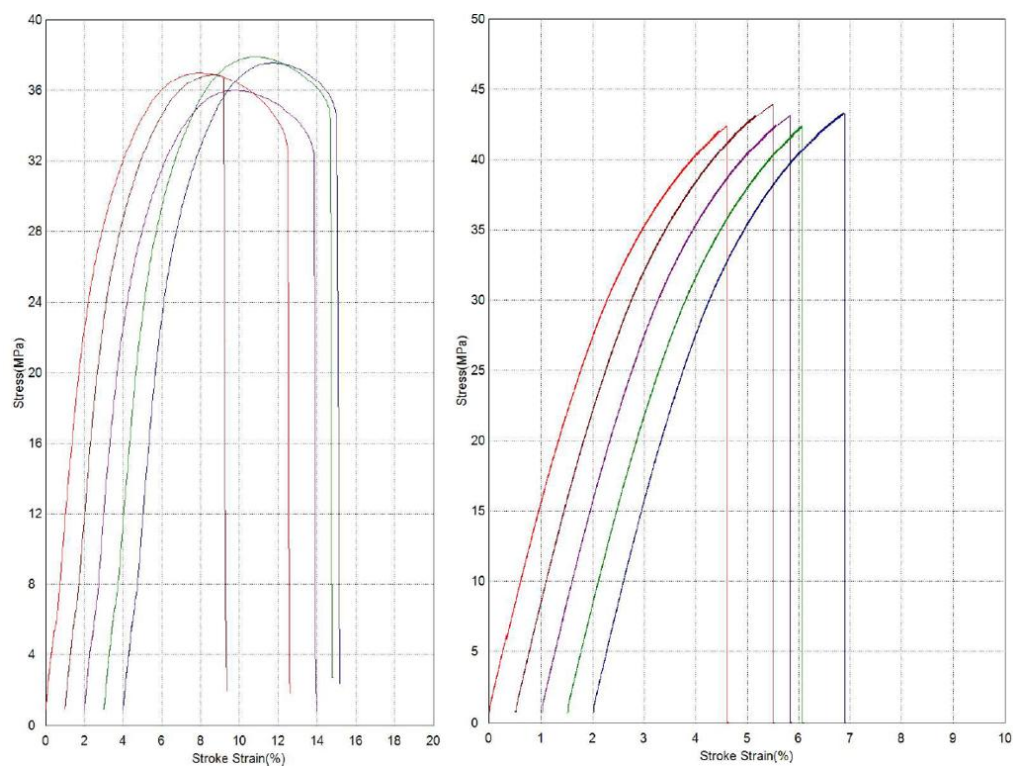


Slika 64: FTIR spekter vzorca ABS-v

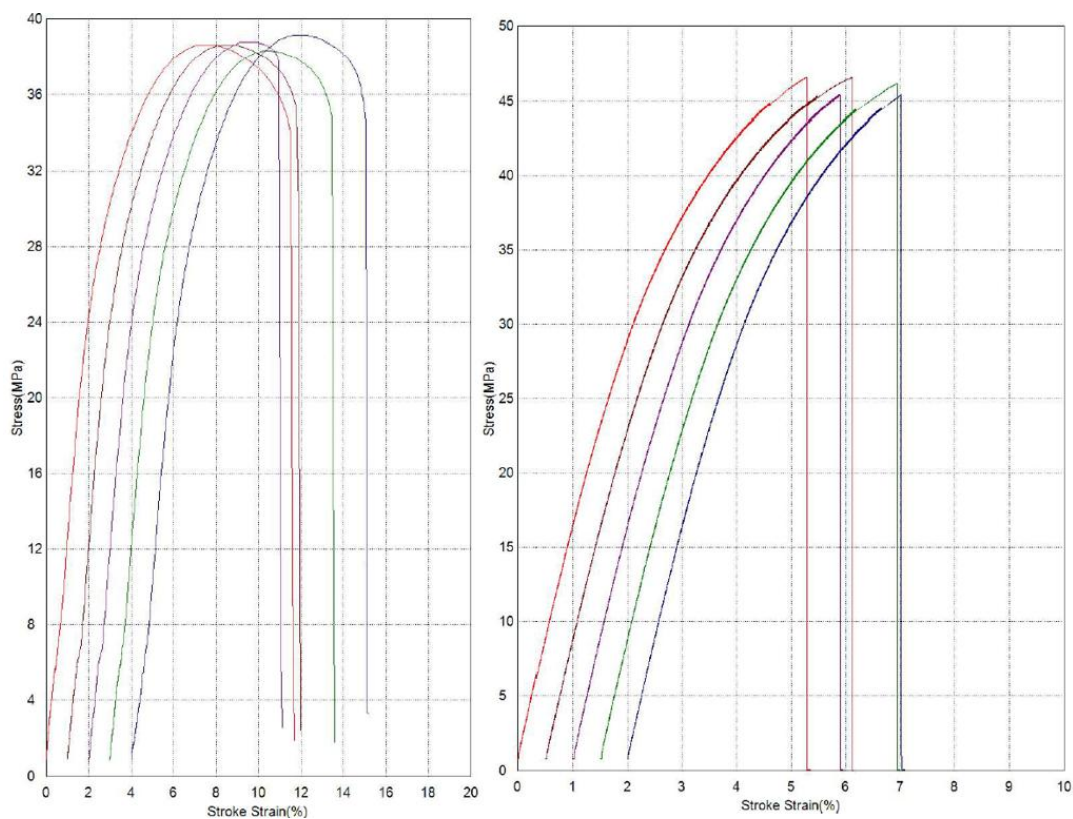
Priloga 6: Grafi nateznega in upogibnega testa



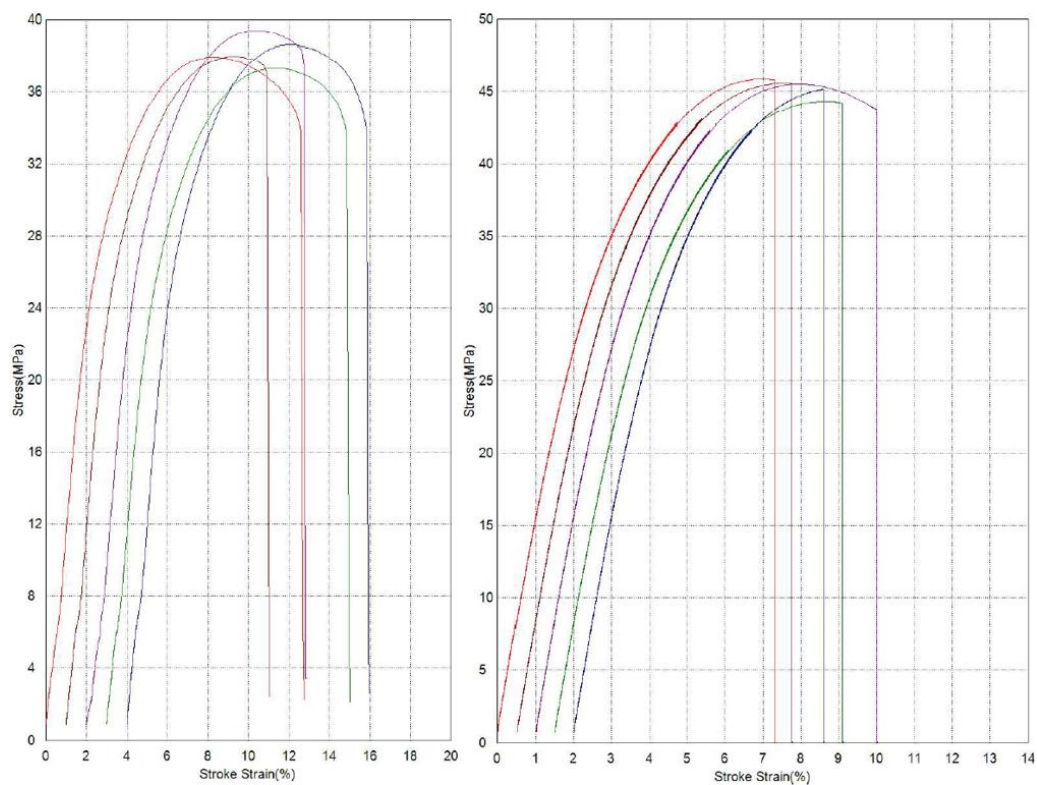
Slika 65: Graf nateznega testa (levo) in upogibnega testa (desno) za brizgan vzorec PP-g-MAH



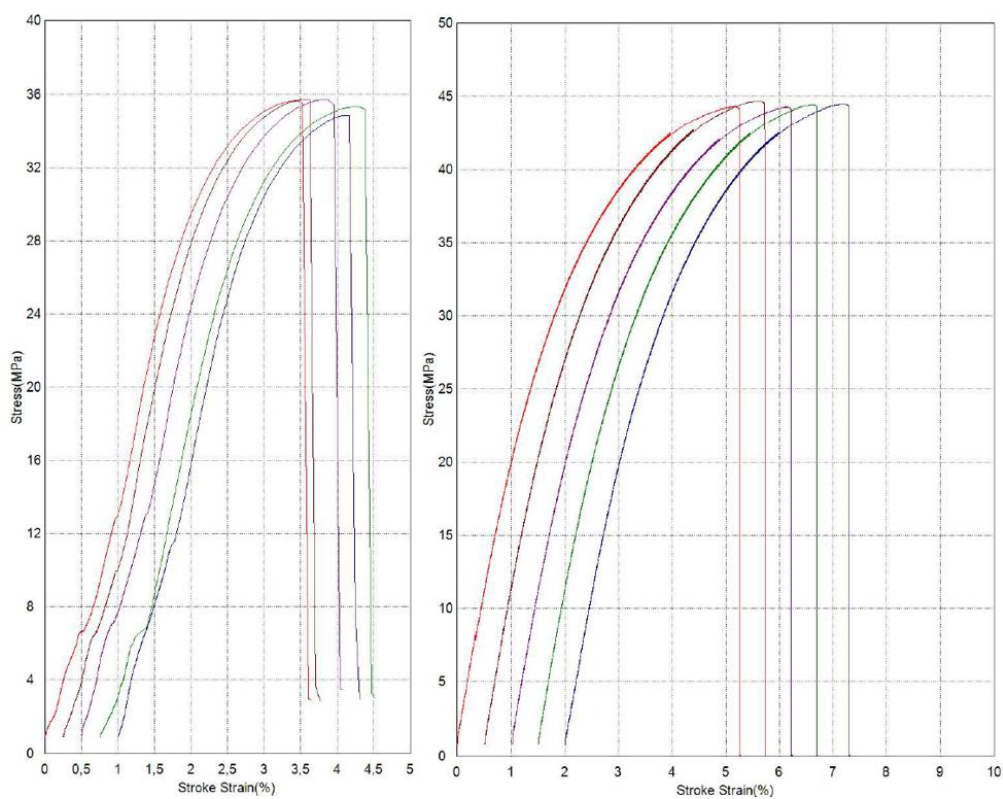
Slika 66: Graf nateznega testa (levo) in upogibnega testa (desno) za brizgan vzorec PP-v (0,25 DGEBA)



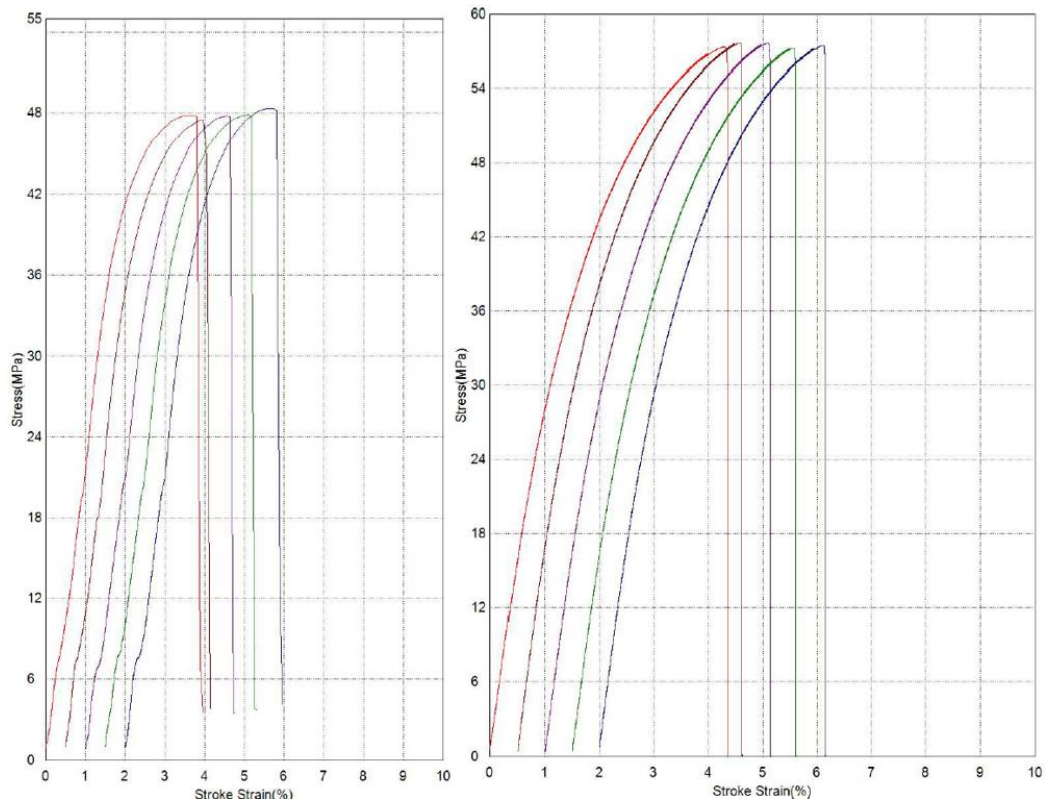
Slika 67: Graf nateznega testa (levo) in upogibnega testa (desno) za brizgan vzorec PP-v (0,5 DGEBA)



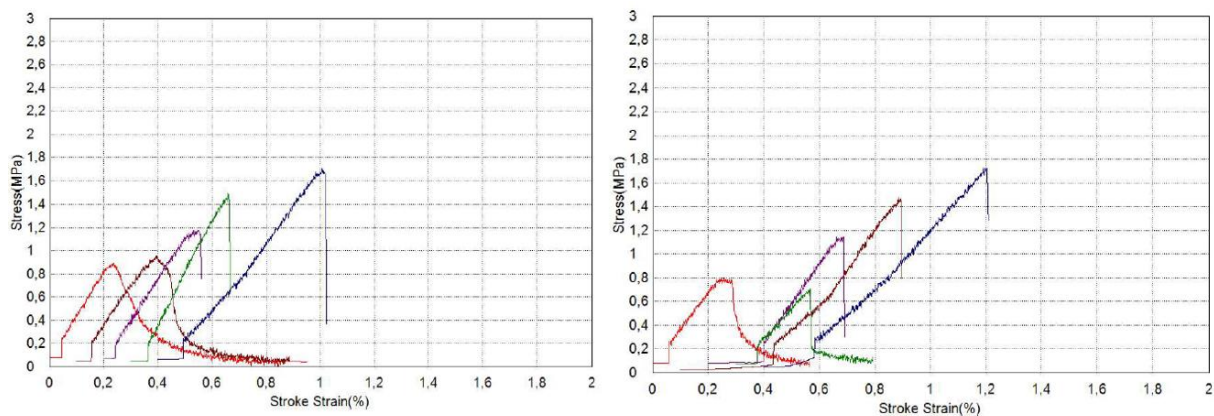
Slika 68: Graf nateznega testa (levo) in upogibnega testa (desno) za brizgan vzorec PP-v (1,0 DGEBA)



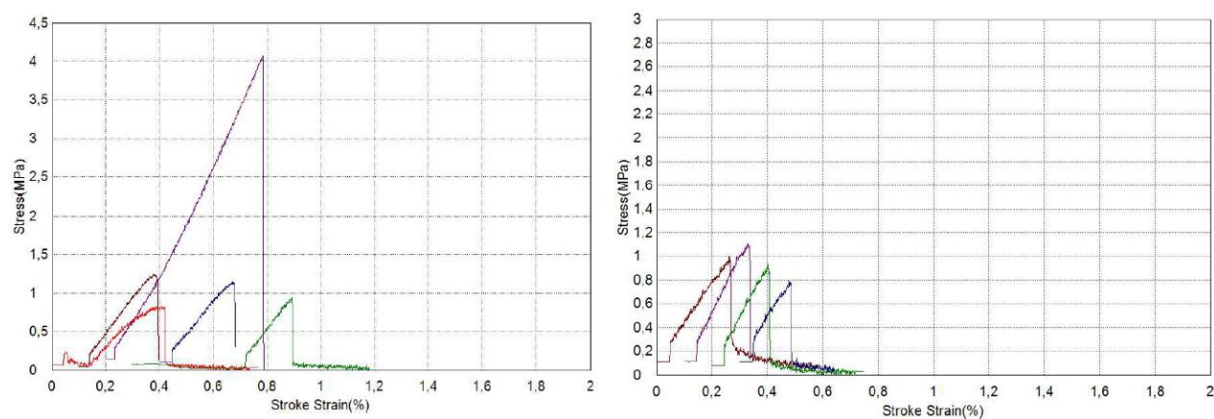
Slika 69: Graf nateznega testa (levo) in upogibnega testa (desno) za brizgan vzorec PP-g-MAH + 20 % CF



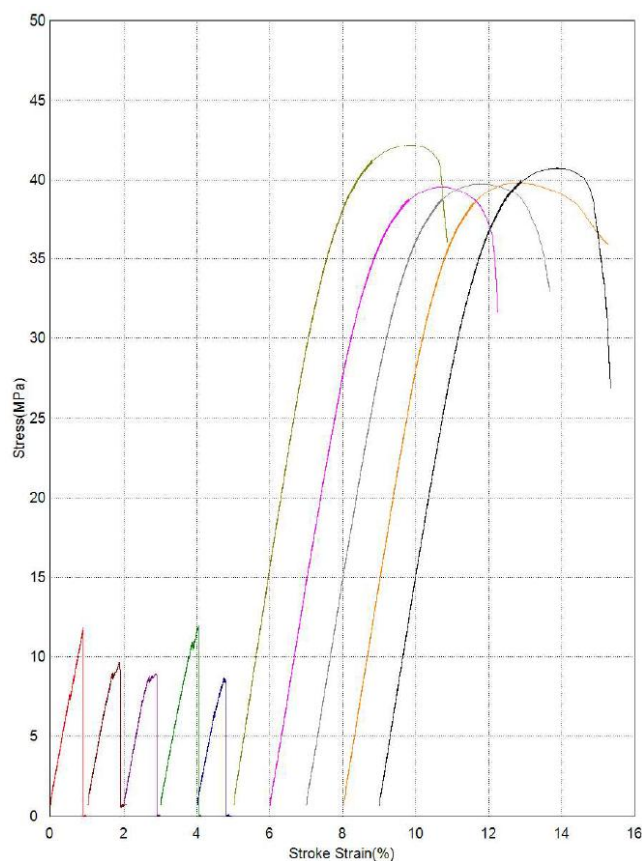
Slika 70: Graf nateznega testa (levo) in upogibnega testa (desno) za brizgan vzorec PP-v + 20 % CF



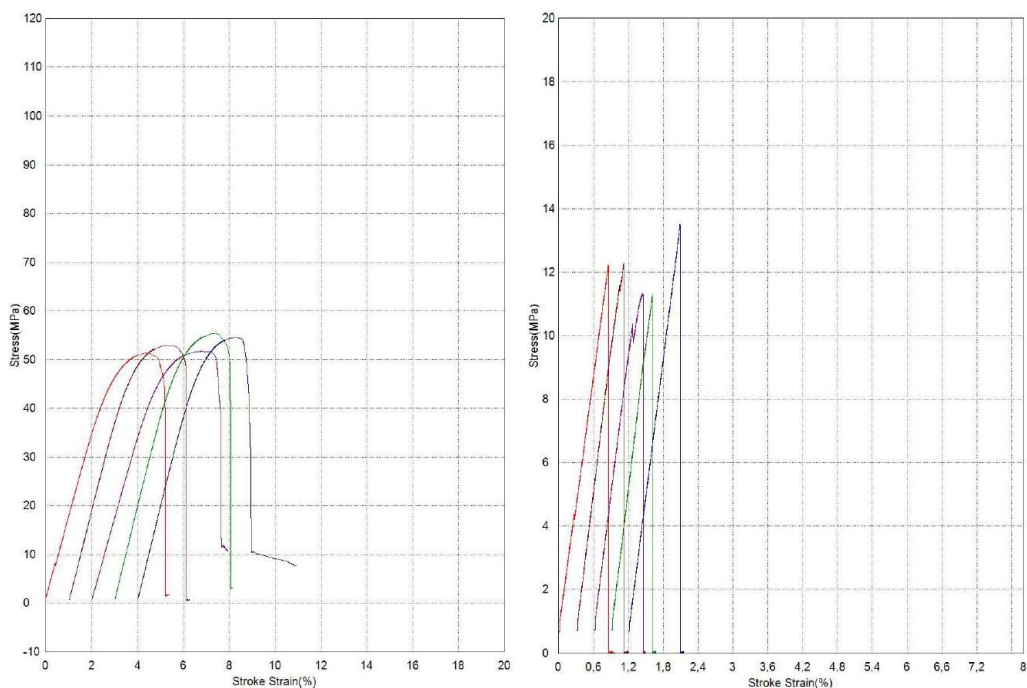
Slika 71: Graf upogibnega testa za namen vrednotenja adhezije na spoju 3D tiskanega materiala PP-g-MAH + 20 % CF in ABS-g-MAH pred staranjem (levo) in po staranju (desno)



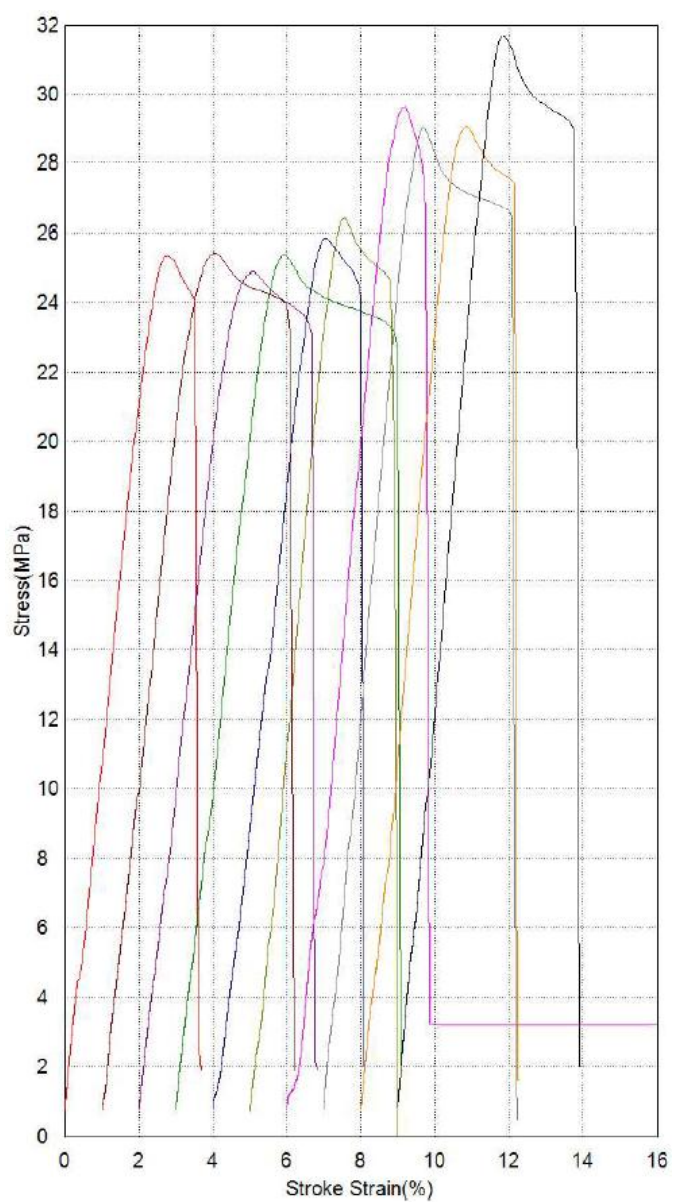
Slika 72: Graf upogibnega testa za namen vrednotenja adhezije na spoju 3D tiskanega materiala PP-v + 20 % CF in ABS-v pred staranjem (levo) in po staranju (desno)



Slika 73: Graf upogibnega testa 3D tiskanega vzorca ABS-g-MAH, kjer prvih 5 meritev od leve proti desni predstavljajo vertikalno tiskane epruvete, ostalih 5 meritev pa predstavlja horizontalno tiskane epruvete



Slika 74: Graf upogibnega testa 3D tiskanega vzorca ABS-v horizontalno tiskanih epruvet (levo) in vertikalno tiskanih epruvet (desno)



Slika 75: Graf nateznega testa 3D tiskanega vzorca ABS-g-MAH (prvih 5 meritev od leve proti desni) in ABS-v (ostalih 5 meritev)