



# PREGLED TEHNIČKE LITERATURE I DOKUMENTACIJE

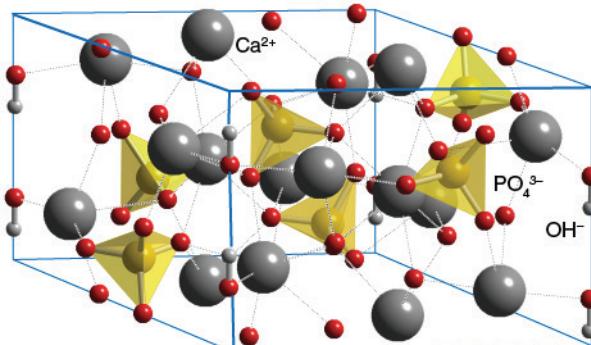
*Uređuje: Domagoj Vrsaljko*

## ANORGANSKA KEMIJSKA INDUSTRIJA

R. Neumann i sur.

**3D-ispisane poli-ε-kaprolakton-CaCO<sub>3</sub>-biokompozitne skele za regeneraciju tvrdih tkiva**  
(3D-printed poly-ε-caprolactone-CaCO<sub>3</sub>-biocomposite scaffolds for hard tissue regeneration)

Raste potreba za kirurškom rekonstrukcijom ili zamjenom kostiju u slučajevima traume, patološke degeneracije ili prirođene deformacije tkiva. U slučaju velikih oštećenja kostiju zamjena umjetnim kostima postala je uobičajena zadaća u skeletnoj ortopedskoj i kirurškoj rekonstrukciji. Postojeće mogućnosti liječenja, npr. pomoću donorskog tkiva ili umjetnih transplantata prilično su uspješne. Međutim, one ne pružaju optimalne terapije zbog svojstava umjetnih transplantata i problema ograničene opskrbe ili odbacivanja autolognog/alogennog tkiva. Kako bi se odgovorilo na prilično zahtjevu kliničku praksu, brzo razvijajući koncepti u području inženjerstva



Slika 1 – Struktura hidroksiapatita  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ , koja se obično navodi kao  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  da bi se naglasilo da se kristalna jedinična ćelija sastoji od dvije jedinice (izvor: <http://www.chemtube3d.com>)



Slika 2 – Orthopedski implantati s hidroksiapatitnim prevlakama. Hidroksiapatit (HA) se uglavnom sastoji od kalcija i fosfora. Taj sastav omogućuje HA da djeluje u biomedicinskoj industriji kao prevlaka koja potiče oseointegraciju između kosti i različitih ortopedskih implantata. HA se često upotrebljava u implantatima za kukove, koljena i drugim implantatima te kao umjetni nadomjestak za kosti jer omogućuje implantate bez cementa i pomaže u promicanju rasta koštane mase. Mnogi izvještaji sugeriraju da HA prevlake ubrzavaju fiksaciju kostiju i smanjenje boli te smanjuju vrijeme oporavka za pacijente s implantatima. Prednosti upotrebe hidroksiapatita kao prevlaka za bioimplantat u odnosu na tradicionalnije prevlake u početku se obično smatraju zanemarivim. Tijekom duljeg vremenskog razdoblja koristi hidroksiapatitnih prevlaka postaju jasnije. Kako vrijeme prolazi, zubni i ortopedski implantati obloženi hidroksiapatitom pokazuju veću uspješnost u smislu ukupne funkcije implantata. Hidroksiapatitne prevlake i titanski premazni jedinstveni su po tome što su sposobni strukturno i funkcionalno povezati ljudsku kost (izvor: <http://apsmaterials.com/biomedical/hydroxyapatite-coating/>)

tkiva pokušavaju uspostaviti biološke zamjene koje obnavljaju, održavaju ili čak poboljšavaju funkcije tkiva.

Budući da se koštano tkivo sastoji od oko 65 % anorganske tvari (uglavnom kalcija), široko su razmatrani keramički materijali za zamjenu kosti, koji pokazuju željenu kemijsku i površinsku strukturu. Za upotrebu takvih materijala zanimljive su tehnologije aditivne proizvodnje, koje nude izradu tkivnih skela uz zadržavanje povoljnih kemijskih sastava keramičkih nadomjestaka za koštane materijale. Osim toga, trodimenzionalne skele izrađene aditivnom proizvodnjom imaju definiranu otvorenu i međusobno povezanu poroznost koja podržava vaskularizaciju i urastanje tkiva.

Mnoge vrste biorazgradivih termoplastičnih polimera kao što su polilaktid (PLA), poliglikolid (PGA), polikaprolakton (PCL) i njihovi kopolimeri već se intenzivno upotrebljavaju u regenerativnim studijama. Proizvodnja kompozitnih materijala na osnovi polimera, oponašanjem kompozitne prirode prave kosti s anorganskim punilima kao što su hidroksiapatit (HA), karbonatni apatit ili kalcijev karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ), jest pokušaj prevladavanja mehaničkih ograničenja, ali je značajan i stoga jer uvodi mineralne komponente koje potiču regeneraciju kostiju.

U radu je primijenjeno nekoliko tehnologija proizvodnje za izradu visoko poroznih polimerno-keramičkih biokompozitnih skela s različitim količinama anorganske komponente  $\text{CaCO}_3$ , lijevanjem u kalup te aditivnom proizvodnjom – tehnologijom proizvodnje rastaljenim filamentom. Mehanička svojstva i karakteristike površine procijenjeni su nakon nekoliko koraka degradacije pomoću kompresijskih testova i skeniranju elektronske mikroskopije. Otpuštanje kalcija određeno je u razdoblju od četiri tjedna a formiranje faze kalcijeva fosfata na površini promatrano je i potvrđeno energetski disperzivnom rendgenskom spektroskopijom. Uspostavljeni put proizvodnje i upotreba kombinacije materijala (polikaprolakton i kalcijev karbonat) imaju ogroman potencijal za proizvodnju pojedinačnih i primjenski orijentiranih otvorenih poroznih skela za zamjenu tvrdih tkiva.

## ORGANSKA KEMIJSKA INDUSTRIJA

*K. Formela i sur.*

### Mikrovalna obrada u recikliranju otpadne gume – najnovija dostignuća i ograničenja

(Microwave treatment in waste rubber recycling – recent advances and limitations)

Trodimenzionalna mreža prisutna u umreženim polimerima poboljšava njihove performanse, uključujući mehanička svojstva, kemijsku otpornost i toplinsku stabilnost. S druge strane, te karakteristike uzrokovale su da je umrežene polimere kao što su termoreaktivne smole, umreženi poliolefini, poliuretanske pjene i vulkanizirane gume vrlo teško reciklirati. Kao posljedica toga recikliranje tih materijala još uvek je vrlo ograničeno i glavni način njihove ponovne upotrebe je uporaba energije ili odlaganje na odlagališta. Odlaganje otpada je nezakonito u Europskoj uniji i mnogim drugim zemljama.

Predviđa se da će globalna proizvodnja guma porasti za 4,1 % u 2019. godini. Razlog tome je što se potražnja za gumama kontinuirano povećava svake godine, što odgovara dinamičnom razvoju automobilske industrije. Ona raste u broju ukupnih vozila, ali se u prosjeku povećava i godišnja kilometraža vozila, povećavajući time i stope zamjene guma. Istodobno, oko 1000 milijuna otpadnih guma odbacuje se širom svijeta svake godine, a više od 50 % njih se izravno odbacuje, odlaže ili spaljuje. Osim toga, procijenjeni podatci pokazuju da će u 2030. godini taj broj doseći 1200 milijuna godišnje. Treba napomenuti da ilegalno bačene ili nagomilane otpadne gume mogu sakupljati stajaće bazene kišnice u svojim krivudavim strukturama te se iz guma mogu ispirati spojevi koji su toksični za vodene organizme. Osim toga, visoka vlažnost zraka unutar odloženih otpadnih guma stvara idealne uvjete za razmnožavanje glodavaca i komaraca, koji mogu nositi bolesti. Nekontrolirana vatra odloženih otpadnih guma još je jedna ozbiljna prijetnja koja utječe na okoliš i zdravlje ljudi. Iako su gume materijali koje je relativno teško zapaliti, njihov požar je vrlo teško ugasiti. Zabilježeni su mnogi incidenti, primjerice, 2016. godine se dogodio najveći požar na nezakonitom

odlagalištu otpadnih guma u Europskoj uniji. To se dogodilo u gradu Seseña u blizini Madrija (Španjolska), gdje se tijekom više od 15 godina nezakonito nakupilo 70 000 do 90 000 tona guma. Požar tog ilegalnog odlagališta uzrokovao je evakuaciju oko 9000 ljudi iz njihovih kuća zbog onečišćenja okoliša plinovitim proizvodima kao što su policiklički aromatski ugljikovodici i drugi opasni spojevi. Sve veći broj otpadnih guma ozbiljna je prijetnja za okoliš i trenutačno je jedan od najvećih izazova u gospodarenju otpadom u 21. stoljeću.

Iako je uporaba mikrovalne energije u recikliranju otpadne gume poznata već 40 godina, njezina industrijska primjena još uvek je vrlo ograničena. U ovom radu predstavljen je nedavni napredak u devulkanzaciji i pirolizi otpadne gume inducirane mikrovalovima, uključujući raspravu o njihovim prednostima i ograničenjima. Također je prikazan utjecaj parametara mikrovalne obrade na konačna svojstva proizvoda dobivenih recikliranjem otpadnih guma.



Slika 3 – Ilegalno odlagalište guma u blizini grada Seseña, Španjolska  
(izvor: [www.reddit.com](https://www.reddit.com))

eXPRESS Polym. Lett. **13** (6) (2019) 565–588

Julia Kiener / Norbert Dumler

### Sofisticirana procesna tehnologija za aplikatore

(Sophisticated Process Technology for Applicators)

Koja je najvažnija konkurentna prednost maskara? Često se ne radi o boji ili aktivnim sastojcima, već uglavnom o novoj vrsti četke za primjenu. Iznimno je važno da se maskara nаноси без razmazivanja ili grudanja. Geka (dio Sulzerovog aplikacijskog sustava) godinama se bavi proizvodnjom jednokomponentnih četki (aplikatora) za maskaru primjenom procesa Moltrusion®. Četke za maskaru napravljene od jednog plastičnog materijala jeftine su za proizvodnju, ali su često previše tvrde i bodljikave ili su previše mekane i ne mogu odvojiti

trepavice. Geka je izradila svoju patentiranu tehnologiju Moltrusion kako bi riješila taj problem aplikatora za maskare. Najprije, u procesu Moltrusion suplja jezgra se proizvodi pomoću tvrdog materijala. Tada se ta tvrda jezgra izbjije pod visokim tlakom iznutra prema van pomoću mekane smjese. Rezultat procesa su mekana vlakna sa stabilnom jezgrom. Četkice su stoga ne samo vrlo ugodne već i precizno odvajaju trepavice. Aplikator Moltrusion za primjenu maskare bio je jedinstven prodajni prijedlog i omogućio je Geki da sklopi ekskluzivne ugovore s definiranim količinama prodaje. Međutim, nedostatak su bili vrlo visoki troškovi alata za tehnologiju Moltrusion. Osim toga, Geka je morala pronaći rješenje za kupce bez ekskluzivnih ugovora. Velik izazov bio je stvoriti odgovarajući



Slika 4 – SoftSECRET aplikator za maskaru, proizведен pomoću sendvič tehnologije, pruža tvrdu jezgru s mekim vlaknima (izvor: <https://www.sulzer.com>)

alat za aplikatore. Stručnjaci za alate u Geki prerađili su postojeći prototipski alat tako da se sendvič-tehnologija mogla prvi put testirati.

Trebalo je neko vrijeme prije nego što su pomoću sendvič-tehnologije proizvedene prve četke. Procesni inženjeri nastavili su intenzivno raditi kao tim na stroju za injekcijsko prešanje i izradi kalupa. Izbor materijala, alat i procesni parametri morali su biti optimirani. Rezultat je bio Gekin prvi

ekstrudirani aplikator, koji je, zahvaljujući sendvič-tehnologiji, također kombinirao dvije plastike. U tom slučaju najprije se ubrizgava mekani materijal, a tvrdi noсеći materijal se preša u kalup u drugom koraku. Rezultat je također stabilna jezgra s posebno mekanim vlaknima. Suprotno tehnologiji Moltrusion, proizvodnja sendvič-konstrukcije znatno je isplativija i fleksibilnija.

Sulzer Techn. Rev. 1 (2017) 20–21

## PROCESNO INŽENJERSTVO

Simon Gassmann

Izrađeni za ekstremne uvjete

(Made to Bear Extreme Conditions)

Određene primjene, kao što su podmorske pumpe ili samopodmazive pumpe, u svojim ležajevima upotrebljavaju maziva niske viskoznosti. Tradicionalni bijeli metalni ležajevi nisu prikladni za te primjene. Nagibni ležajevi izrađeni od polimera poželjniji su za pumpe velike snage i/ili velike brzine pumpanja. Na tržištu su dostupne mnoge različite izvedbe ležajeva s nagibnom podloškom i različiti materijali od kojih se oni izrađuju. Ovisno o primjeni i konstrukcijskim karakteristikama pumpe, Sulzer kao proizvođač pumpi bira ležaj zajedno s odgovarajućim dobavljačem ležaja.

Za pumpe velike snage i/ili velike brzine pumpanja s mazivima niske viskoznosti Sulzer obično odabire polimerni ležaj s nagibom. Polimerni materijal nudi mnoge prednosti u odnosu na tradicionalne materijale.

Prednosti polimera u odnosu na metale za potisne ležajeve:

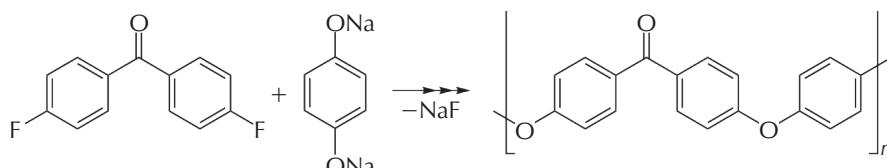
- niži faktor trenja
- veća sposobnost izjednačavanja opterećenja zbog veće fleksibilnosti materijala
- širi raspon radne temperature
- veća otpornost na koroziju i kemikalije

- veća otpornost na udar
- električna izolacija.

Ležajevi s nagibnom podloškom na osnovi polimera obično imaju ili "polimerom-obloženi" ili "čvrsti polimer" dizajn. Polimerom-obloženi dizajn kombinira izvrsna tribološka svojstva polimera s visokom strukturnom krutošću čeličnog temeljnog materijala. Međutim, metalna podloga obložena polimerom ne daje isti učinak izjednačavanja opterećenja koji nudi veća fleksibilnost čvrste polimernе podloge. Samoizjednačujući mehanizam u ležaju nije potreban kada se upotrebljavaju čvrsti poli(eter-eter-ketoniski) (PEEK) jastučići s većom fleksibilnošću. Čvrsti polimerni nagibni ležajevi osjetljivi su na deformacije, što je njihov glavni nedostatak. Na osovini podmetača, visoko Hertzovo kontaktno naprezanje može dovesti do deformacije ili puzanja polimera. S vremenom će takva deformacija rezultirati potpunim gubitkom mehanizma nagibanja i dovesti do oštećenja ležaja.

U napisu je opisan razvoj i pregled materijala na osnovi PEEK-a za podloge ležaja. Dani su podatci o vlačnoj čvrstoći čistog PEEK-a koja iznosi samo 14 % vlačne čvrstoće 16MnCr5, standardnog čelika koji se upotrebljava za proizvodnju uljem podmazanih ležajeva. Youngov modul, poznat i kao modul elastičnosti, mjeri je krutosti krutog materijala. Youngov modul PEEK-a je samo 1,7 % iznosa 16MnCr5 čelika. Stoga, čisti PEEK nije bio prikladan za tu posebnu primjenu, već su se morali proizvesti kompoziti na osnovi PEEK-a.

Sulzer Techn. Rev. 2 (2017) 13–16



**Slika 5 –** Sinteza poli(eter-eter-ketona) (PEEK) iz 4,4'-difluorobenzofenona s dinatrijevom soli hidrokinona. PEEK je bezbojan, organski, termoplastični, visokoučinkoviti polimer koji se upotrebljava za mnoge inženjerske primjene. PEEK nudi izvrsnu kemijsku otpornost i otpornost na trošenje te ima iznimno nisku apsorpciju vlage. Čak i na povišenim temperaturama PEEK zadržava vrhunska mehanička i kemijska svojstva. PEEK se tali na 343 °C, a maksimalna radna temperatura je ograničena na 250 °C. Međutim, u primjeni za ležajeve odlučeno je ograničiti maksimalnu temperaturu ležaja na 130 °C, jer sva toplinska i mehanička svojstva PEEK-a doživljavaju skokovitu promjenu kada prođu temperaturu staklastog prijelaza (143 °C).

**Tablica 1 –** Mehanička i toplinska svojstva različitih materijala ležaja

Svojstva materijala	16MnCr5	Čisti PEEK	PEEK s neorientiranim vlaknima	PEEK s orijentiranim vlaknima
udio vlakana	–	–	100 %	100 %
orientacija vlakana	–	–	Neorientirana	0/90°
gustoća	100 %	16,8 %	18,2 %	19,6 %
vlačna čvrstoća	100 %	14,3 %	19,1 %	89,6 %
Youngov modul	100 %	1,7 %	5,2 %	28,6 %
toplinska vodljivost	100 %	0,6 %	2,3 %	1,5 %
toplinsko širenje u smjeru X/Y	1	3,92	1,28	0,40
toplinsko širenje u smjeru Z	1	3,92	1,28	5,46